



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

*ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΤΥΠΟΥ WASPALΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ 3.5 % κ.β. NaCl.
Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΕ ΥΨΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ*

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΑΤΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΤΣΑΚΙΡΙΔΗΣ ΠΕΤΡΟΣ,
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ**

*ΑΘΗΝΑ,
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021*



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

*ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΤΥΠΟΥ WASPALΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ 3.5 % κ.β. NaCl.
Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΕ ΥΨΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ*

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΑΤΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΤΣΑΚΙΡΙΔΗΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΧΑΛΙΚΙΑ ΗΛΙΑΝΑ

*ΑΘΗΝΑ,
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της είναι η μελέτη της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς οξειδωμένου σε υψηλές θερμοκρασίες, υπερκράματος Νικελίου Waspaloy.

Για την αποτίμηση της διάβρωσης μελετήθηκε η συμπεριφορά ομογενοποιημένων και θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων, τα οποία οξειδώθηκαν σε θερμοκρασίες 750 °C και 950 °C. Συγκεκριμένα το μισό πλήθος των θερμικά κατεργασμένων και αντίστοιχα το μισό των ομογενοποιημένων δοκιμίων, υπεβλήθησαν οξείδωση στην μία θερμοκρασία, ενώ το άλλο μισό στην άλλη. Η μελέτη της διάβρωσης πραγματοποιήθηκε μέσω δοκιμών Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (Potentiodynamic Polarization), χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου σταθερής συγκέντρωσης 3.5% κβ. (σε 2 L απιονισμένου νερού 70 g NaCl προσθήκη αραιού υδροχλωρικού οξέος) με pH=3. Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση της διάβρωσης στην επιφάνεια του υλικού και η μορφολογία των προϊόντων διάβρωσης μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), ενώ τα προϊόντα της διάβρωσης ταυτοποιήθηκαν μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD). Συνεπώς για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της συμπεριφοράς των δοκιμίων αναλύθηκαν οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, η μικροδομή του υλικού και η φύση των προϊόντων διάβρωσης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Τσακiriδη Πέτρο, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος καθώς, για τις καθοριστικές συμβουλές του, την καθοδήγηση και γενικότερα τις γνώσεις που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστώ και τον κ. Καλδέλλη Άγγελο για την στήριξη, την καθοδήγηση και την βοήθεια όσο κατά την διάρκεια της εκπόνησης των πειραματικών δοκιμών όσο και κατά την συγγραφή της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον κ. Μακρή Νικόλαο ο οποίος βοήθησε στην εύκολη προσαρμογή μου στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα υπερκράματα νικελίου είναι μεταλλικά υλικά υψηλών επιδόσεων, τα οποία συνδυάζουν αυξημένη μηχανική αντοχή, αντοχή σε ερπυσμό και κόπωση και αντίσταση στη διάβρωση σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες. Βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον τομέα της αεροναυπηγικής, της πυρηνικής, της χημικής και πετροχημικής βιομηχανίας. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της απόκρισης δοκιμίων ενός οξειδωμένου εμπορικού τύπου υπερκράματος νικελίου (Waspaloy) σε απαιτητικές συνθήκες διάβρωσης.

Το Waspaloy αποτελεί ένα πολυκρυσταλλικό υπερκράμα νικελίου, σκληρυνόμενο μέσω κατακρήμνισης της ενδομεταλλικής φάσης γ' το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή μηχανική αντοχή, συνδυασμένη αντοχή έναντι ερπυσμού και κόπωσης σε δυσμενείς συνθήκες λειτουργίας και υψηλή αντίσταση σε διάβρωση και οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών. Τα δοκίμια του υπερκράματος Ni αρχικά υπήρξαν σε ομογενοποιημένη κατάσταση (As Received, Solution Treated) και στα μισά από αυτά πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία ομογενοποίησης και γήρανσης (Heat Treatment). Στη συνέχεια τα μισά δοκίμια υποβλήθηκαν σε οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε 750 °C, είτε 950 °C και σε αυτά πραγματοποιήθηκαν δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (Potentiodynamic Polarization) με τη χρήση υδατικού διαλύματος NaCl σταθερής συγκέντρωσης 3.5% κβ. (σε 2 L απιονισμένου νερού 70 g NaCl προσθήκη αραιού υδροχλωρικού οξέος) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 25, 50, 80 °C.

Ο μικρογραφικός χαρακτηρισμός της επίδρασης της διάβρωσης στην επιφάνεια του μητρικού υλικού των δοκιμίων και ο μορφολογικός προσδιορισμός των προϊόντων διάβρωσης τους πραγματοποιήθηκε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Η ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης διεκπεραιώθηκε μέσω της χρήσης της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD).

ABSTRACT

Nickel-based superalloys are metallic high-performance materials which combine excellent mechanical strength, creep, fatigue and corrosion resistance at elevated temperatures. They are widely used in aerospace, nuclear, chemical and petrochemical industry. The purpose of this thesis is to study the response of an oxidized commercial type of a nickel-based superalloy, namely Waspaloy, under demanding corrosive conditions.

Waspaloy is a polycrystalline nickel-based superalloy, strengthened by the precipitation of the intermetallic phase γ' that exhibits high mechanical strength, creep and fatigue resistance under severe operating conditions. The Ni superalloy specimens were originally received in a solution treated condition and half of them underwent heat treatment (solution stabilization, ageing). Subsequently half of each specimens were oxidized in high temperatures namely 750 °C or 950 °C and were evaluated for corrosion with Potentiodynamic Polarization performed in sodium chloride (NaCl) aqueous solution (3.5% wt.) in three different temperatures (25, 50, 80 °C).

The micrographic characterization of the corrosion effect on specimens' microstructure surface and the morphological determination of their corrosion products were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The identification of corrosion products was achieved through the use of X-Ray Diffraction (XRD).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xvii
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1.1. Νικέλιο	1
1.2. Υπερκράματα	2
1.2.1. Υπερκράματα σιδήρου-νικελίου (Fe-Ni).....	3
1.2.2. Υπερκράματα κοβαλτίου (Co).....	4
1.2.3. Υπερκράματα νικελίου (Ni).....	5
1.2.4. Ιστορική αναδρομή υπερκραμάτων Ni	6
1.2.5. Εφαρμογές υπερκραμάτων	7
1.3. Φυσική Μεταλλουργία Υπερκραμάτων Ni.....	8
1.3.1. Κραματικές προσθήκες.....	8
1.3.2. Φάση γ'	13
1.3.3. Φάση γ''	14
1.3.4. Φάση δ	15
1.3.5. Καρβίδια	16
1.3.6. Φάσεις TCP (Topologically Close Packed).....	18
1.4. Waspaloy.....	18
1.5. Διάβρωση	20

1.5.1.	Εισαγωγή	20
1.5.2.	Μηχανισμός διάβρωσης.....	22
1.5.3.	Είδη διάβρωσης	24
1.5.3.1.	Γενική διάβρωση (General/Uniform Corrosion).....	26
1.5.3.2.	Σημειακή διάβρωση ή διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion).....	27
1.5.3.3.	Διάβρωση χαραγής (Crevice Corrosion).....	28
1.5.3.4.	Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion)	29
1.5.3.5.	Διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)	31
1.5.4.	Ηλεκτροχημικές μέθοδοι μελέτης διάβρωσης	33
1.5.4.1.	Ποτενσιοδυναμική Πόλωση (Potentiodynamic Polarization).....	34
1.5.5.	Ρόλος των κραματικών στοιχείων στην διάβρωση των υπερκραμάτων Ni.....	36
1.5.6.	Ρόλος της οξείδωσης στην διάβρωση	38
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	40
2.1.	Περιγραφή υλικού.....	40
2.2.	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	41
2.3.	Θερμική κατεργασία (Heat Treatment).....	42
2.3.1.	Οξείδωση δοκιμίων.....	45
2.4.	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις	46
2.4.1.	Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων	48
2.5.	Προετοιμασία δοκιμίων	51
2.6.	Μέθοδοι μελέτης μικροδομής	53
2.6.1.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	53
2.6.2.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	55
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	58
3.1.	Εκτίμηση αρχικής κατάστασης δοκιμίων	58

3.2.	Μετρήσεις βάρους οξειδωμένων δοκιμίων	60
3.3.	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός διάβρωσης - Δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης	63
3.3.1.	Συμπεριφορά στη διάβρωση ομογενοποιημένων ST δοκιμίων στους 25 °C ...	63
3.3.2.	Συμπεριφορά στη διάβρωση θερμικά κατεργασμένων HT δοκιμίων στους 25 °C	66
3.3.3.	Συμπεριφορά στη διάβρωση ομογενοποιημένων ST δοκιμίων στους 50 °C ...	68
3.3.4.	Συμπεριφορά στη διάβρωση θερμικά κατεργασμένων HT δοκιμίων στους 50 °C	69
3.3.5.	Συμπεριφορά στη διάβρωση ομογενοποιημένων ST δοκιμίων στους 80 °C ...	71
3.3.6.	Συμπεριφορά στη διάβρωση θερμικά κατεργασμένων HT δοκιμίων στους 80 °C	72
3.4.	Χαρακτηρισμός Μικροδομής με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) μη διαβρωμένων δοκιμίων	75
3.4.1.	Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C	75
3.4.2.	Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C	77
3.4.3.	Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C	79
3.4.4.	Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C	80
3.5.	Χαρακτηρισμός Μικροδομής με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) διαβρωμένων δοκιμίων	82
3.5.1.	Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο 1).....	82
3.5.2.	Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο 3).....	84
3.5.3.	Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο Α)	86
3.5.4.	Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο C).....	88

3.5.5.	Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο 4).....	90
3.5.6.	Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο 6).....	92
3.5.7.	Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο D)	94
3.5.8.	Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο F)	96
3.5.9.	Σύγκριση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....	98
3.6.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X	99
3.6.1.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που οξειδώθηκαν.....	100
3.6.2.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που οξειδώθηκαν.....	101
3.6.3.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	102
3.6.4.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	103
3.6.5.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	104
3.6.6.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	105
3.6.7.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	106
3.6.8.	Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	107
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	108
4.1.	Μέθοδος Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης.....	108

4.2. Χαρακτηρισμός μικροδομής	109
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τομή στροβιλοκινητήρα Trent 800. Με χρωματισμούς διακρίνονται τα είδη υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτή την εφαρμογή. Το μεγαλύτερο ποσοστό υλικών ανήκει στα κράματα Ti και Ni. Εύκολα παρατηρείται ότι στα ψυχρά τμήματα του κινητήρα χρησιμοποιούνται κράματα Ti και στα θερμά μέρη υπερκράματα Ni [Πηγή: Rolls-Royce] [πηγή 34].....	7
Εικόνα 2: Αναλογία ατομικής ακτίνας κραματικών προσθηκών / μηχανισμού σκλήρωσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα στοιχεία της 1ης ομάδας έχουν παραπλήσιες ατομικές ακτίνες με του Ni (1-13% μεγαλύτερες) και της 2ης ομάδας ξεκάθαρα μεγαλύτερες (6-18% μεγαλύτερες). Όσον αφορά την 3 ^η ομάδα παρατηρούνται πολύ μεγαλύτερες διαφορές ανεξαρτήτως μικρότερων η μεγαλύτερων τιμών (+28, +29%, -21%, -27%). [πηγή 34]	9
Εικόνα 3: Διατεταγμένη υπερδομή: Ordered FCC (L12) [πηγή 34]	13
Εικόνα 4: Μορφολογική ανάπτυξη της γ'. Αναλυτικότερα παρατηρείται η ακόλουθη σειρά : σφαίρες, κύβοι, συστοιχίες κύβων και τελικά δενδριτικές αναπτύξεις σε στερεή κατάσταση [πηγή 34].....	14
Εικόνα 5: Κρυσταλλική δομή Ni ₃ Nb (διατεταγμένη χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή)..	15
Εικόνα 6: Απεικονίζεται η συστηματική εξέλιξη από αριστερά προς τα δεξιά ενός υπερκράματος Ni τύπου alloy 600 (Ni/Cr/Fe). Παρατηρείται ξεκάθαρα η περικρυσταλλική κατακρήμνιση των καρβιδίων M ₂₃ C ₆ , η ενδοκρυσταλλική ανάπτυξη των MC καθώς και η αύξηση του μεγέθους της φάσης γ'. [45].....	17
Εικόνα 7: Με καλύτερη λεπτομέρεια παρατηρείται η περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων τύπου M ₂₃ C ₆ . Η μορφολογία τους είναι ασυνεχής και λεπτομερής. [62]	17
Εικόνα 8: Η μηχανολογική διάταξη και τα μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε μια στροβιλομηχανή. Σημειωμένα σε μαύρη έλλειψη είναι τα μηχανολογικά εξαρτήματα που χρησιμοποιείται το Waspaloy [πηγή ATI Aerospace].....	19
Εικόνα 9: Απεικονίζονται οι έντονα διαβρωτικές ιδιότητες σε θαλάσσιο περιβάλλον, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη πρόκληση σε μεταλλικά και όχι μόνο υλικά.	20
Εικόνα 10: Σύνηθες αστοχίες λόγω διάβρωσης παρατηρούνται σε γέφυρες, με την κατάρρευση των οποίων παρουσιάζεται και πολύ μεγάλη επικινδυνότητα	21
Εικόνα 11: Άλλο ένα παράδειγμα κατάρρευσης γέφυρας αυτήν την φορά κοντά σε υδατικό περιβάλλον, στην οποία παρατηρούνται σπασμένα μεταλλικά στηρίγματα	21
Εικόνα 12: Αναπαράσταση της κίνησης ιόντων ηλεκτρικού κυκλώματος κατά την διάβρωση Zn σε υδατικό διάλυμα HCl.....	23
Εικόνα 13: Απεικονίζονται οι μορφολογίες των τύπων διάβρωσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως.....	25

Εικόνα 14: Παράδειγμα γενικής διάβρωσης σε επιφάνεια χάλυβα [πηγή Steel Fabrication Services].....	26
Εικόνα 15: Διαφορετικές περιπτώσεις μορφολογίας σημειακής διάβρωσης [πηγή WEBCORR].	28
Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της διάβρωσης χαραγής	29
Εικόνα 17: Απεικονίζεται ο μηχανισμός περικρυσταλλικής διάβρωσης. Παρουσιάζονται καρβίδια τύπου Cr ₂₃ C ₆ στα όρια των κόκκων κατά την ευαισθητοποίηση ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα (Fe–18 wt% Cr–8 wt% Ni (AISI Type 304)).	30
Εικόνα 18: Τρεις κύριοι παράγοντες της SCC.....	31
Εικόνα 19: Απεικόνιση των θραυσιγενών επιφανειών λόγω SCC. Αριστερά παρατηρούνται και οι δύο μορφές ενώ δεξιά μόνο η ενδοκρυσταλλική.	32
Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων, 1: εργασίας, 2: βοηθητικό, 3: αναφοράς.	34
Εικόνα 21: Διάγραμμα Tafel, όπως αναφέρθηκε, στον άξονα y είναι το δυναμικό και στον x ο απόλυτος λογάριθμος της έντασης του ρεύματος.	35
Εικόνα 22: Απεικόνιση παραδείγματος σχηματισμού και της λειτουργίας ενός προστατευτικού οξειδίου του πυριτίου (SiO ₂).	39
Εικόνα 23: Απεικόνιση διαγράμματος ροής σχεδιασμού και οργάνωσης της πειραματικής διαδικασίας.	42
Εικόνα 24: Διάγραμμα διαδικασίας θερμικής κατεργασίας SAE AMS 5544J, τριών σταδίων: ομογενοποίησης, σταθεροποίησης και γήρανσης δοκιμίων Waspaloy.	43
Εικόνα 25: Οι φούρνοι Thermawatt στους οποίους πραγματοποιήθηκε η οξείδωση των δοκιμίων.	45
Εικόνα 26: Διαγράμματα παραμέτρων θερμοκρασίας στους δύο φούρνους.....	46
Εικόνα 27: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης[68]	46
Εικόνα 28: Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης. Απαρτίζεται από το ηλεκτρολυτικό κελί, τον ποτενσιοστάτη και έναν υπολογιστή (μέρος του φαίνεται στα δεξιά) για την καταγραφή των διαγραμμάτων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Για την προσαρμογή της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας που επιτρέπει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη (hotplate stirrer).	49
Εικόνα 29: Φωτογραφία της συνδεσμολογίας του ηλεκτροχημικού κελιού. Διακρίνονται το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο εργασίας (δεξιά), το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (αριστερά) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (κέντρο).	49
Εικόνα 30: Φωτογραφία της προετοιμασίας των δοκιμίων για την ηλεκτροχημική εξέταση (ηλεκτρόδια εργασίας). Πάνω είναι όλα τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 750 οC και κάτω	

στους 950 οC (δεν απεικονίζονται τα δοκίμια αναφοράς). Όπως αναφέρθηκε η στρογγυλή επιφάνεια.....	52
Εικόνα 31: Αριστερά παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με το υπό εξέταση δοκίμιο, ενώ δεξιά εμφανίζεται η λειτουργική διάταξη του SEM [62, 29].	55
Εικόνα 32: Σχέση κίνησης πηγής και ανιχνευτή ακτίνων X [62, 29].	57
Εικόνα 33: Μελέτη με οπτικό μικροσκόπιο του ST δοκιμίου	59
Εικόνα 34: Μελέτη με οπτικό μικροσκόπιο του HT δοκιμίου	59
Εικόνα 35: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των ομογενοποιημένων δοκιμίων Waspaloy, As received, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο 1] και στους 950 °C [δοκίμιο 4], σε υδατικό διάλυμα 3,5% wt. NaCl, pH=3	64
Εικόνα 36: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των HT δοκιμίων Waspaloy, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο A] και στους 950 °C [δοκίμιο D], σε υδατικό διάλυμα 3,5%wt. NaCl, pH=3	66
Εικόνα 37: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των ομογενοποιημένων δοκιμίων Waspaloy, As received, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο 2] και στους 950 °C [δοκίμιο 5], σε υδατικό διάλυμα 3,5%wt. NaCl, pH=3	68
Εικόνα 38: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των HT δοκιμίων Waspaloy, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο B] και στους 950 °C [δοκίμιο E], σε υδατικό διάλυμα 3,5%wt. NaCl, pH=3	70
Εικόνα 39: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των ομογενοποιημένων δοκιμίων Waspaloy, As received, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο 3] και στους 950 °C [δοκίμιο 6], σε υδατικό διάλυμα 3,5%wt. NaCl, pH=3	71
Εικόνα 40: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των HT δοκιμίων Waspaloy, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο C] και στους 950 °C [δοκίμιο F], σε υδατικό διάλυμα 3,5%wt. NaCl, pH=3	73
Εικόνα 41: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x800 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Παρατηρείται μικρό επιφανειακό στρώμα οξειδίων και διάσπαρτες κατακρημνίσει.....	75
Εικόνα 42: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x800 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Διακρίνεται η παρουσία των κατακρημνισμένων προϊόντων στο υλικό. Το μέγεθος τους διακυμαίνεται σημαντικά με το ένα να είναι μέχρι και 10 φορές μεγαλύτερο από το άλλο. Φαίνεται η θερμοκρασία οξείδωσης να μην ήταν αρκετή ώστε να προσφέρει τη δυνατότητα στα οξείδια να μεγαλώσουν.	76
Εικόνα 43: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x250 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Τα όρια των κόκκων της μητρικής φάσης δεν είναι ξεκάθαρα λόγω της	

οξειδωσης σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Το στρώμα του οξειδίου που έχει σχηματιστεί επισκιάζει το μητρικό υλικό.76

Εικόνα 44: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x150 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Το υλικό έχει οξειδωθεί πλήρως, η εξεταζόμενη επιφάνεια του περιέχει μόνο οξείδια Ti και Cr αντιθέτως με πριν που εμφανιζόντουσαν και άλλα κραματικά στοιχεία. Τα προϊόντα της οξειδωσης φαίνεται να δημιουργούνται κυρίως περικρυσταλλικά καθώς παρατηρούνται τα όρια των κόκκων της μητρικής δομής, λόγω του πιο συμπαγούς χαρακτήρα των εν λόγω οξειδίων.....77

Εικόνα 45: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x600 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Εμφανίζονται περικρυσταλλικά οξείδια Ti και Cr, ενώ ενδοκρυσταλλικά περιέχεται και ποσότητα Ni (πιθανώς προωθούνται TCP φάσεις λόγω της έκθεσης σε μεγάλη θερμοκρασία ή το στρώμα οξειδίου στο συγκεκριμένο σημείο είναι πιο λεπτό και δεν “κρύβει” τελείως το Ni της μητρικής φάσης).78

Εικόνα 46: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x900 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Αναδεικνύονται και πάλι οι περικρυσταλλικές κατακρημνίσεις οξειδίων, αλλά δεν εμφανίζεται Ni αυτή τη φορά.78

Εικόνα 47: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x200 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Παρατηρείται λεπτό επιφανειακό στρώμα προϊόντων οξειδωσης. Οι μητρικοί ωστενιτικοί κόκκοι δεν φαίνονται με ευκολία καθώς το στρώμα των προϊόντων οξειδωσης τους κρύβει, όπως και στην περίπτωση του ομογενοποιημένου δοκιμίου στους 750 °C.79

Εικόνα 48: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x1200 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Διακρίνονται διάσπαρτα προϊόντα οξειδωσης μικρής κοκκομετρίας.79

Εικόνα 49: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x200 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Παρατηρείται η έντονη οξείδωση του υλικού καθώς έχει δημιουργηθεί συμπαγές στρώμα οξειδίων, ενώ παρατηρούνται και μερικές κοιλότητες προϊόντων οξειδωσης. Τα όρια των κόκκων διακρίνονται κάτω από την επιφάνεια των οξειδίων, αλλά με διαφορετικό τρόπο από το αντίστοιχο ομογενοποιημένο δοκίμιο. Σε εκείνο φαινόταν τα οξείδια στα όρια των κόκκων να ήταν πιο συμπαγή, ενώ σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να είναι το αντίθετο.....80

Εικόνα 50: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x650 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_950 °C) το οποίο

δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Περικρυσταλλικά έχουν κατακρημνιστεί ομοιόμορφα λεπτά οξείδια.....	81
Εικόνα 51: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 1). Παρατηρείται έντονη διάβρωση σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Το δημιουργημένο στρώμα οξειδίων από προηγούμενως υπάρχει ακόμα και φαίνεται σε κάποιο βαθμό να προστατεύει το υλικό, αλλά σημειακά παρατηρείται και ολοκληρωτική απολέπιση του στρώματος και διάβρωση του βασικού υλικού (λευκός ‘‘κόκκος’’.....	82
Εικόνα 52: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x250 από το SEM του δοκιμίου 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 1). Διακρίνονται τα προϊόντα της διάβρωσης τα οποία φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα σε Ti και Al και το εν μέρη αποκολλημένο στρώμα οξειδίων.	82
Εικόνα 53: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x700 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 1). Παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης με μεγάλη διακύμανση κατανομής μεγέθους.....	83
Εικόνα 54: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 3). Το στρώμα των οξειδίων φαίνεται να έχει καταστραφεί σχεδόν ολοκληρωτικά, αντίθετα με την διάβρωση στους 25 °C κατά την οποία μεγάλο μέρος του υπήρχε ακόμα. Το Cl έχει εισχωρήσει και στο βασικό υλικό, το οποίο έχει διαβρωθεί πλήρως και πάλι παρουσιάζει αυξημένες τιμές Ti.	84
Εικόνα 55: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x300 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 3). Μερικά προϊόντα διάβρωσης φαίνεται να έχουν σχηματιστεί προς το τέλος πάνω από το προηγούμενο στρώμα οξειδίων και περιέχουν μόνο Na και Cl.	84
Εικόνα 56: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x1000 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 3). Ενδοκρυσταλλικά των κόκκων του υλικού παρατηρούνται πολλές μικρές κοιλότητες από την διαδικασία της διάβρωσης.	85
Εικόνα 57: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο A). Διακρίνεται γενική διάβρωση σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Το μεγαλύτερο μέρος του στρώματος των οξειδίων έχει απολεπιστεί ή περιέχει Cl και είναι εμπλουτισμένο σε Ti. Παρατηρείται και μικρή ποσότητα διάσπαρτων κοιλοτήτων οι οποίες περιέχουν πολύ μεγάλες ποσότητες Ni, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχει πραγματοποιηθεί εκτός από γενική και σημειακή διάβρωση η οποία έχει φτάσει κάτω από το στρώμα οξειδίων στο μητρικό υλικό, χωρίς να έχει απολεπιστεί.	86

Εικόνα 58: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο A). Το μητρικό υλικό είναι διερρηγμένο αποκαλύπτοντας ότι το προστατευτικό στρώμα οξειδίων που υπήρχε προηγουμένως αποκολλήθηκε σχετικά γρήγορα.86

Εικόνα 59: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x950 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο A). Παρατηρείται πιο λεπτομερώς το διερρηγμένο μητρικό υλικό, το οποίο φαίνεται να περιέχει και πολύ μικρές ενδοκρυσταλλικές κοιλότητες και να έχει υποστεί έντονη περικρυσταλλική διάβρωση. Συμπαγείς προϊόντα διάβρωσης εμφανίζονται πάνω από το μητρικό υλικό.....87

Εικόνα 60: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x300 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο C). Διακρίνεται η έντονη γενική διάβρωση που έχει πραγματοποιηθεί. Σε αυτήν την περίπτωση το στρώμα των οξειδίων δεν φαίνεται να έχει προστατεύσει κάπως το υλικό. Παρατηρούνται λεπτά προϊόντα διάβρωσης σε όλη την επιφάνεια του υλικού, τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες Al και Ti.....88

Εικόνα 61: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x500 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο C). Το διερρηγμένο στρώμα των οξειδίων αν και μεγάλο μέρος του δεν έχει αποκολληθεί επιτρέπει την διάβρωση του μητρικού υλικού.88

Εικόνα 62: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x900 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο C). Τα προϊόντα διάβρωσης υπάρχουν ομοιόμορφα στην μητρική δομή του υλικού, αντίστοιχα με την διάβρωση στους 25 °C, όμως σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να έχουν καταστραφεί ολοκληρωτικά χαμηλότερα επίπεδα μητρικού υλικού και η διάβρωση να πραγματοποιείται ακόμα πιο βαθιά. Παρατηρείται και κατακρημνισμένη φάση που μοιάζει με μορφή Widmanstätten γεγονός που αποκαλύπτει την πιθανή ύπαρξη TCP φάσεων.89

Εικόνα 63: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x350 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 4). Το παχύ και συμπαγές στρώμα οξειδίων υπάρχει ακόμα και προστατεύει το μητρικό υλικό. Διακρίνεται ότι κυρίως περικρυσταλλικά των κόκκων έχουν εμφανιστεί ομοιόμορφα τετραγωνικά προϊόντα διάβρωσης εμπλουτισμένα σε Ti.....90

Εικόνα 64: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x1100 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 4). Σημειακά παρατηρείται ότι το στρώμα οξειδίου έχει επηρεαστεί πολύ λίγο και δεν έχουν δημιουργηθεί προϊόντα διάβρωσης.90

Εικόνα 65: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 4). Όπως και προηγουμένως τα προϊόντα διάβρωσης αρχικά φαίνεται να περιέχουν μόνο Na και Cl από

το υδατικό διάλυμα της δοκιμής πόλωσης και με την πάροδο της διάβρωσης να εισχωρούν στο προστατευτικό οξείδιο.	91
Εικόνα 66: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x190 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 6). Παρατηρείται ότι το στρώμα των οξειδίων σε αυτήν την περιοχή έχει καταστραφεί και το μητρικό υλικό διαβρώνεται. Τα προϊόντα διάβρωσης φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα και σε Al εκτός από Ti.	92
Εικόνα 67: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x250 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 6). Διακρίνεται το συμπαγές πλέον κατεστραμμένο προστατευτικό στρώμα οξειδίων. Στην μητρική φάση υπάρχουν ομοιόμορφα προϊόντα διάβρωσης και μια φάση που μοιάζει με μορφή Widmanstätten, γεγονός που αποκαλύπτει την πιθανή ύπαρξη TCP φάσεων.	92
Εικόνα 68: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x550 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 6). Φαίνεται τα περισσότερα προϊόντα διάβρωσης να περιέχουν αυξημένες ποσότητες Ti.	93
Εικόνα 69: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x330 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο D). Το στρώμα συμπαγές προστατευτικών οξειδίων φαίνεται να υπάρχει ακόμα και να προστατεύει το μητρικό υλικό.	94
Εικόνα 70: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο D). Διακρίνεται ευμεγέθης προϊόν διάβρωσης πάνω από το προστατευτικό οξείδιο. Το στρώμα οξειδίων φαίνεται να έχει την τάση να αποκολληθεί όπως και στα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 750 °C.	94
Εικόνα 71: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x200 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο D). Παρατηρούνται περιοχές που έχει αποκολληθεί το στρώμα των οξειδίων και ευμεγέθη προϊόντα διάβρωσης τα οποία έχουν αυξημένες τιμές Ti (και Co). Το μητρικό υλικό φαίνεται να έχει υποστεί έντονη περικρυσταλλική διάβρωση.	95
Εικόνα 72: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x220 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο F). Παρατηρούνται διερρηγμένες κοιλότητες (κυρίως περικρυσταλλικά) και προϊόντα διάβρωσης εντός του μητρικού υλικού. Τα προϊόντα διάβρωσης είναι εμπλουτισμένα σε Ti και Al.	96
Εικόνα 73: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x50 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο F). Διακρίνονται ευμεγέθη προϊόντα διάβρωσης και η καταστροφή του	

στρώματος των οξειδίων. Το μητρικό υλικό φαίνεται να έχει διαβρωθεί ομοιόμορφα σε όλη του την επιφάνεια.....	96
Εικόνα 74: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x650 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο F). Εντός της μητρικής φάσης παρατηρείται κατακρήμνισμα μορφής Widmanstätten που περιέχει υψηλές ποσότητες Ti, Mo και Ni, Cr, γεγονός που αποκαλύπτει την πιθανή ύπαρξη φάσης Laves.	97
Εικόνα 75: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που οξειδώθηκαν.	100
Εικόνα 76: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που οξειδώθηκαν.	101
Εικόνα 77: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl.	102
Εικόνα 78: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl.	103
Εικόνα 79: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl.	104
Εικόνα 80: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	105
Εικόνα 81: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	106
Εικόνα 82: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl.....	107

ΚΑΤΆΛΟΓΟΣ ΠΙΝΆΚΩΝ

Πίνακας 1: Ανάπτυξη υπερκραμάτων Ni κατά τον 20ο αιώνα.....	6
Πίνακας 2: Εύρος κραματικών προσθηκών και μέσες τιμές (% wt.) σε υπερκράματα Ni. [πηγή 34]	12
Πίνακας 3: Επιδράσεις των κύριων κραματικών στοιχείων στα υπερκράματα Ni [πηγή 29].	12
Πίνακας 4: Ονομαστική χημική σύσταση Waspaloy.....	19
Πίνακας 5: Τυπική χημική σύσταση Waspaloy [71]	40
Πίνακας 6: Παράμετροι οξείδωσης	41
Πίνακας 7: Ονομασία 12 δοκιμίων σχετικά με παραμέτρους οξείδωσης. Solution Treated [1-6], ενώ Heat Treated [A-F]	42
Πίνακας 8: Παράμετροι ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων Waspaloy	50
Πίνακας 9: Σκληρότητα ST δοκιμίου αναφοράς	58
Πίνακας 10: Σκληρότητα HT δοκιμίου αναφοράς.....	58
Πίνακας 11: Στα αριστερά παρουσιάζονται αναλυτικά οι μετρήσεις βάρους όλων των δοκιμίων, ενώ δεξιά ομαδοποιούνται ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της διάβρωσης (750 και 950 °C).	61

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Νικέλιο

Η πιο σημαντική και διαδεδομένη χρήση του νικελίου είναι ως κραματικό στοιχείο σε σιδηρούχα κράματα (ferrous alloys), συμπεριλαμβανομένου ανοξείδωτους χάλυβες, χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, χυτούς χάλυβες και μερικά ειδικά είδη χαλύβων. Παράλληλα όμως, σημαντικό ποσοστό των συνολικών αποθεμάτων του νικελίου, επενδύεται και στην παραγωγή ποικιλίας κραμάτων με βασικό μέταλλο το νικέλιο.

Το νικέλιο είναι ένα από τα τρία φερρομαγνητικά υλικά (Fe, Co, Ni). Η μητρική του φάση, καθώς και των κραμάτων του, αποτελείται από εδροκεντρωμένη κυβική δομή των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα (fcc). Λόγω της ωστενιτικής δομής του είναι όλκιμο και διαμορφώνεται με ευκολία από συμβατικές μεθόδους. Έχει υψηλό σημείο τήξης (1455 °C) και υψηλή αντοχή στην διάβρωση σε συνδυασμό με επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες.

Τα κράματα νικελίου κληρώνουν πολλές από τις παραπάνω ιδιότητες. Συγκεκριμένα, χαρακτηρίζονται από την δυνατότητα υψηλών επιδόσεων σε ακραίες συνθήκες. Χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, περισσότερες από τις οποίες απαιτούν μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και διάβρωση. Κάποιες από αυτές τις εφαρμογές είναι:

- Χημικές και πετροχημικές βιομηχανίες (μπουλόνια, ανεμιστήρες, βαλβίδες, δοχεία αντίδρασης, σωλήνες, μεταφορά σωληνώσεων, αντλιών)
- Σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος ατμού (μπουλόνια, λεπίδες, στοίβαγμα θερμαντήρες αερίου)
- Παλινδρομικοί κινητήρες (στροβιλοσυμπιεστές, βαλβίδες εξάτμισης, βύσματα, ένθετα καθισμάτων βαλβίδων)
- Επεξεργασία μετάλλων (εργαλεία και μήτρες θερμής εργασίας)

Τέλος σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι τα κράματα νικελίου βρίσκουν χρήση και σε επικαλύψεις (coatings) και εφαρμογές κονιομεταλλουργίας (powder metallurgy) [2, 3, 4].

1.2. Υπερκράματα

Ο όρος υπερκράματα (superalloys) αναφέρεται σε μεταλλικά υλικά τα οποία μπορούν για παρατεταμένους χρόνους να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες (>650 °C) και πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες και από το 70% του σημείου τήξης τους (0.7T_m).

Κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το βασικό κραματικό στοιχείο στην σύστασή τους, σε υπερκράματα νικελίου (Ni), σιδήρου-νικελίου (Fe-Ni) και κοβαλτίου (Co) και περαιτέρω αναλογικά με τις διεργασίες παραγωγής τους σε χυτά (Investment/lost wax casting), θερμικά κατεργασμένα και υπερκράματα διεργασιών διαμόρφωσης (κονιομεταλλουργία).

Κοινό χαρακτηριστικό όλων των υπερκραμάτων είναι η εδροκεντρωμένη "ωστενιτική" κυβική δομή στην μοναδιαία κυψελίδα (fcc) με διάσπαρτες δευτερεύουσες φάσεις. Λόγω της ωστενιτικής δομής παρουσιάζεται μεγάλη ευκολία διάλυσης κραματικών στοιχείων μέσα στην μητρική φάση, κρίνοντας δυνατή με τον κατάλληλο σχεδιασμό την σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού.

Οι πιο συνηθισμένες κατακρημνισμένες φάσεις στα υπερκράματα είναι η συνεκτική ενδομεταλλική φάση Ni₃(Al, Ti) η οποία ονομάζεται γ' και κατακρημνίζεται κυρίως λόγω κραματικών προσθηκών Al και Ti, τα καρβίδια και βορίδια MC, M₆C, M₂₃C₆, M₇C₃, M₃B₂ (M: αναφέρεται σε μεταλλικά στοιχεία όπως Ti, Ha, Cr, Mo, ...). Άλλη μια ενδομεταλλική φάση, η γ'' (Ni₃Nb) φάση η οποία εμφανίζεται λόγω της ύπαρξης νιόβιου (Nb) και τέλος οξειδία και κατακρημνισμένες TCP φάσεις (σ, μ, laves) λόγω της παρατεταμένης έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το νικέλιο είναι το μόνο μεταλλικό υλικό το οποίο σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζει την εδροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc). Το κοβάλτιο σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει πυκνή εξαγωνική διάταξη (hcp) και στους 417 °C μετατρέπεται σε ωστενιτική (fcc) δομή, ενώ ο σίδηρος σε θερμοκρασία δωματίου έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή (bcc) και μετατρέπεται σε ωστενιτική fcc στους 912 °C. Στα υπερκράματα σιδήρου και κοβαλτίου για την σταθεροποίηση της ωστενιτικής μητρικής φάσης (fcc) σε όλο το εύρος λειτουργίας τους είναι αναγκαστική η προσθήκη νικελίου.

Οι κύριοι μηχανισμοί σκλήρωσης και επίτευξης των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων οφείλονται κυρίως στους παρακάτω μηχανισμούς:

- Σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης
- Κατακρήμνιση καρβιδίων
- Κατακρήμνιση ενδομεταλλικών φάσεων
- Διασπορά οξειδίων

Χαρακτηριστική ιδιότητα των υπερκραμάτων είναι επίσης η μεγάλη σταθερότητα της μικροδομής τους σε μεγάλες θερμοκρασίες. Αυτό σε συνδυασμό με άριστες μηχανικές ιδιότητες, εξαιρετη αντοχή σε ερπυσμό και οξείδωση και τη δυνατότητα λειτουργείας σε υψηλές θερμοκρασίες τους βρίσκουν χρήση σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων ή ακραίων συνθηκών, όπως σε αεροδιαστημικές και ενεργειακές εφαρμογές ως κύρια δομικά υλικά [1, 30, 31, 32].

1.2.1. Υπερκράματα σιδήρου-νικελίου (Fe-Ni)

Τα συγκεκριμένα υπερκράματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη σκληρότητα και ολκιμότητα και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές στις οποίες αναζητούνται αυτές οι ιδιότητες, όπως σε δίσκους στροβίλου και σφυρηλατημένους ρότορες. Κυρίως εμφανίζονται σε κατεργασμένη μορφή λόγω της ευκολίας διαμόρφωσης των ιδιοτήτων και της μορφολογίας του υλικού. Εκτός από την σκληρότητα άλλο ένα σημαντικό πλεονέκτημα των υπερκραμάτων Fe-Ni είναι το χαμηλότερο κόστος καθώς περιέχουν σημαντικό ποσοστό Fe.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η σταθεροποίηση της ωστενιτικής μητρικής φάσης επιτυγχάνεται με την προσθήκη Ni. Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα ποσοστά του Ni συνήθως ξεπερνούν το 25% wt. Ο Fe στα συγκεκριμένα υπερκράματα υπάρχει σε ποσοστό 18-55% wt., και παρά το γεγονός ότι επιδρά θετικά στο κόστος και εμφανίζει σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης, δημιουργεί πρόβλημα στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του υλικού. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με την προσθήκη Cr το οποίο δημιουργεί προστατευτικό στρώμα παθητικοποίησης με τον σχηματισμό της χρωμίας (Cr_2O_3).

Ο κύριος μηχανισμός σκλήρωσης των υπερκραμάτων Fe-Ni είναι με στερεό διάλυμα αντικατάστασης λόγω του Fe αλλά και λόγω κατακρήμνισης ενδομεταλλικών φάσεων. Οι κύριες ενδομεταλλικές φάσεις που εμφανίζονται είναι η γ' , η γ'' και η η (Ni_3Ti). Τέλος, άλλη

μια μορφή σκλήρωσης παρέχει περικρυσταλλικά η ύπαρξη καρβιδίων MC, M₂₃C₆, M₆C [1,31,32].

1.2.2. Υπερκράματα κοβαλτίου (Co)

Τα υπερκράματα Co βρίσκουν χρήση κυρίως σε εφαρμογές που απαιτείται μεγάλη αντοχή σε διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε εφαρμογές χαμηλών μηχανικών καταπονήσεων σε μέτριες-μεγάλες θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της αυξημένης αντοχής τους σε ερπυσμό και διάβρωση σε συνδυασμό με τις σχετικά μειωμένες μηχανικές ιδιότητες τους.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα υπερκράματα Co απαρτίζονται από ωστενιτική μητρική δομή με διάσπαρτες φάσεις οι οποίες επιδρούν στην σκλήρωση του υλικού, όμως αντιθέτως με τα υπερκράματα Fe-Ni η σκλήρωση με κατακρήμνιση γ' και γ'' στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν είναι όσο αποτελεσματική. Εντούτοις οι μηχανισμοί σκλήρωσης τους περιλαμβάνουν την σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης και την σκλήρωση με την δημιουργία καρβιδίων. Μία εξαίρεση είναι το J-1570, στο οποίο επιτυγχάνεται σκλήρωση με κατακρήμνιση με την φάση η, όμως δεν είναι μια ανταγωνιστική εναλλακτική των υπερκραμάτων Ni τα οποία έχουν υποστεί τους ίδιους μηχανισμούς σκλήρωσης.

Η σταθεροποίηση της μητρικής φάσης πραγματοποιείται με την προσθήκη Ni σε ποσοστά 10-20% wt., ενώ παράλληλα επιδρά και στην σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης. Άλλη σημαντική προσθήκη είναι το Cr 20-30% wt., το οποίο επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στην σκλήρωση με στερεό διάλυμα αλλά ταυτόχρονα όπως είναι γνωστό αυξάνει την αντοχή στην διάβρωση και στον ερπυσμό.

Τα πλεονεκτήματα των υπερκραμάτων Co είναι:

- Υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης λόγω του Co
- Αυξημένη αντοχή σε διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω του Cr
- Καλύτερη αντοχή σε θερμικές καταπονήσεις και καλύτερη συγκολλησιμότητα σχετικά με υπερκράματα Ni
- Χαμηλότερο κόστος διεργασιών καθώς δεν είναι απαραίτητη η χρήση κενού [31, 32, 33]

1.2.3. Υπερκράματα νικελίου (Ni)

Τα υπερκράματα Ni παρουσιάζουν τον καλύτερο συνδυασμό αντοχής σε θερμικές/μηχανικές καταπονήσεις σχετικά με όλα τα χυτά ή υπερκράματα διαμόρφωσης, κρίνοντας τα κατάλληλα για τις πιο απαιτητικές εφαρμογές, όπως σε πτερύγια στροβίλου.

Τα υπερκράματα διαμόρφωσης Ni χρησιμοποιούνται κυρίως όταν χρειάζεται αυξημένη σκληρότητα (δίσκους στροβίλου, σφυρηλατημένες λεπίδες, ...), αντίθετα με τα χυτά υπερκράματα Ni τα οποία αναζητούνται σε εφαρμογές υψηλότερων θερμικών καταπονήσεων (επενδυμένες λεπίδες-τροχούς στροβίλων, ...).

Οι αυξημένες ιδιότητες των υπερκραμάτων Ni σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλονται στην κατακρήμνιση μεγάλης ποσότητας της ενδομεταλλικής φάσης γ' . Το συγκεκριμένο κατακρήμνισμα είναι ο κύριος μηχανισμός σκλήρωσης για πληθώρα κατεργασμένων (Waspaloy, Astroloy, Alloy 700, ...) και χυτών (Rene 80, Inconel 713, MAR-M 247, ...) υπερκραμάτων Ni, όμως δεν είναι ο μοναδικός. Πολλά άλλα υπερκράματα Ni (Hastelloy x, Alloy 625, ...) βασίζονται στον μηχανισμό της σκλήρωσης με στερεό διάλυμα αντικατάστασης.

Συγκεκριμένα, για να επιτευχθεί η σκλήρωση με κατακρήμνιση είναι αναγκαία η προσθήκη Al και Ti για να μπορέσει να δημιουργηθεί η φάση γ' . Αυτή σε συνδυασμό με την ενδοκρυσταλλική και περικρυσταλλική εμφάνιση καρβιδίων τύπου MC, M_6C , $M_{23}C_6$, οδηγεί σε καλύτερες αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες, σχετικά με τα υπερκράματα Ni που βασίζονται στην σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης. Περαιτέρω διεργασίες που μπορούν να πραγματοποιηθούν είναι η πιθανή προσθήκη >4% wt. Nb, κατά την οποία υπάρχει η πιθανότητα να κατακρημνιστεί και η άλλη ενδομεταλλική φάση γ'' .

Όσον αφορά τον μηχανισμό του στερεού διαλύματος αντικατάστασης, πραγματοποιείται με κραματικές προσθήκες Co, Cr, W και Mo, τα οποία δημιουργούν στερεό διάλυμα στην ωστενιτική μήτρα με σκοπό την παρεμπόδιση των μετακινήσεων των διαταραχών, με την δημιουργία πεδίων τάσεων. Έτσι παρατηρείται σκλήρωση της δομής σε συνδυασμό με την αυξημένη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα (λόγω των κραματικών προσθηκών), εις βάρος της πτώσης της μηχανικής αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, αντίθετα από τα υπερκράματα τα οποία έχουν υποστεί σκλήρωση με κατακρήμνιση.

Σημαντικό είναι να γίνει αναφορά και στην προσθήκη οξειδίων στο υλικό καθώς παρομοίως με τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης η προσθήκη οξειδίου (πιο αντιπροσωπευτικό οξείδιο

είναι η υττρία (Y_2O_3)), επιτυγχάνεται την αύξηση της σκληρότητας και της σταθερότητας της δομής λόγω της παρεμπόδισης των διαταραχών [2, 3, 32, 34].

1.2.4. Ιστορική αναδρομή υπερκραμάτων Ni

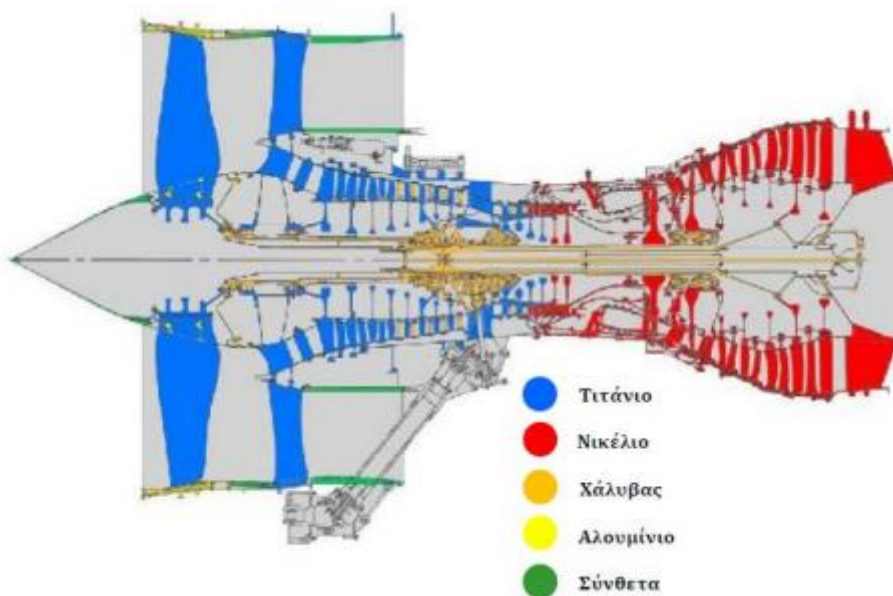
Τον 20^ο αιώνα, η ανάγκη για υλικά με καλύτερες μηχανικές αντοχές και μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, ήταν η αιτία για την εκρηκτική περίοδο ανάπτυξης των υπερκραμάτων Ni. Το πρώτο υπερκράμα Ni χρησιμοποιήθηκε το 1906 με χαρακτηριστική ονομασία Monel[®]. Μετά από αυτό, πολλές νέες κατηγορίες υπερκραμάτων αναπτύχθηκαν, σε συνδυασμό με την εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής τους. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα σημαντικότερα υπερκράματα, καθώς και η δεκαετία κατά την οποία άρχισαν να αναπτύσσονται. [1]

Πίνακας 1: Ανάπτυξη υπερκραμάτων Ni κατά τον 20ο αιώνα

Δεκαετία	Κράμα
1900-1909	Monel alloy 400
1920-1929	Monel alloy K-500
1930-1939	Inconel alloy 600, Monel alloy R-405, Permanickel alloy 300
1940-1949	Inconel alloy X-750, Ni-Span-C alloy 902, Duranickel alloy 301, Incoloy alloy 800, 801, Nimonic alloy 75, 80, 80A, 90
1950-1959	Inconel alloy 751, 840, Incoloy 825, Nimonic alloy 625, PE 11, 16
1960-1969	Inconel alloy 718, 690, 625, 840, Nimonic alloy 81
1970-1979	Inconel alloy 601, 617, MA 754, 706, Incoloy alloy 800H, 903, MA 956, Udimet alloy 720, Nimonic alloy 101, 86
1980-1989	Inconel alloy 925, 601 GC
1990-1999	Inconel alloy 622, 686, 890

1.2.5. Εφαρμογές υπερκραμάτων

Τα υπερκράματα καλύπτουν μια μεγάλη κατηγορία εφαρμογών με αυξημένες απαιτήσεις λειτουργίας. Ανάλογα με τη χημική σύσταση, τη μορφολογία, τους μηχανισμούς σκλήρωσης και τις μεθόδους διαμόρφωσης, τα υπερκράματα απαντώνται σε τομείς εφαρμογών όπως η αεροναυπηγική και αεροδιαστημική βιομηχανία, η χημική και πετροχημική βιομηχανία, οι πυρηνικοί αντιδραστήρες, οι μονάδες παραγωγής ενέργειας κ.α.. Πιο συγκεκριμένα, παραδοσιακά τα υπερκράματα Ni βρίσκουν εφαρμογή σε καίρια σημεία μιας στροβιλομηχανής. Σημεία εφαρμογής τους είναι μηχανολογικά εξαρτήματα στα συστήματα μετάδοσης, άξονες, δίσκοι, πτερύγια στροβίλων, θερμά μέρη του κινητήρα, όπου οι θερμοκρασίες είναι έως 1000 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που αποδίδουν τα υπερκράματα Ni, βρίσκουν εφαρμογή τα υπερκράματα Co.



Εικόνα 1: Τομή στροβιλοκινητήρα Trent 800. Με χρωματισμούς διακρίνονται τα είδη υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτή την εφαρμογή. Το μεγαλύτερο ποσοστό υλικών ανήκει στα κράματα Ti και Ni. Εύκολα παρατηρείται ότι στα ψυχρά τμήματα του κινητήρα χρησιμοποιούνται κράματα Ti και στα θερμά μέρη υπερκράματα Ni [Πηγή: Rolls-Royce] [πηγή 34]

Η τάση εξέλιξης των υπερκραμάτων και των εφαρμογών τους ακολουθεί τις απαιτήσεις της νέας γενιάς υλικών. Οι ανάγκες για μείωση των ρύπων και της κατανάλωσης καυσίμου, οδηγούν τους σχεδιαστές και κατασκευαστές σε αύξηση των θερμοκρασιών λειτουργίας των στροβιλομηχανών και επομένως σε αύξηση απαιτήσεων ως προς τις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και αντοχές. Τα ήδη υπάρχοντα υπερκράματα και οι εξελίξεις τους είναι, από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, τα πιο καινοτόμα και απαιτητικά μεταλλικά υλικά.

Όμως με την εξέλιξη της Τεχνολογίας και των απαιτήσεων, υλικά που ήταν πρώτιστης σημασίας αντικαταστάθηκαν ή αντικαθίστανται, όπως για παράδειγμα το Waspaloy με το Haynes 282. Εκτός από την εξέλιξη των καινοτόμων υλικών, πρέπει να υπάρχει και η διερεύνηση βελτιστοποίησης της ποιότητας άλλου τύπου εφαρμογών λιγότερο καινοτόμων, που όμως έχουν μεγάλη βιομηχανική και εμπορική εφαρμογή, χρησιμοποιώντας υλικά προηγούμενης γενιάς, εφόσον μπορούν να δικαιολογήσουν το κόστος παραγωγής και εφαρμογής, μέσω οικονομοτεχνικών αξιολογήσεων.

1.3. Φυσική Μεταλλουργία Υπερκραμάτων Ni

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα γίνει λεπτομερής αναφορά στις κραματικές προσθήκες στα υπερκράματα Ni και στις ιδιότητες των κατακρημνισμένων φάσεων που εμφανίζονται σε αυτά.

1.3.1. Κραματικές προσθήκες

Αρχικά ανακεφαλαιώνοντας, τα υπερκράματα Ni όπως και το καθαρό μέταλλο, αποτελούνται από μήτρα εδροκεντρωμένης κυβικής δομής (fcc). Λόγω αυτού τα υλικά παρουσιάζουν αυξημένες δυνατότητες διάλυσης κραματικών στοιχείων εντός της μητρικής δομής, προσδίδοντας έτσι πληθώρα μηχανισμών σκλήρωσης (κατακρήμνιση, στερεό διάλυμα αντικατάστασης, καρβίδια). Επιπλέον στα υπερκράματα δεν εμφανίζεται αλλοτροπικότητα, συνεπώς η ωστενιτική μητρική δομή είναι σταθερή σε όλο το εύρος λειτουργίας τους, οδηγώντας στην σταθερότητα των ιδιοτήτων τους ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Όσον αφορά τις κραματικές προσθήκες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλο εύρος στοιχείων, παρουσιάζοντας την δυνατότητα δημιουργίας μοναδικών μικροδομών και ιδιοτήτων. Οι κραματικές προσθήκες κατηγοριοποιούνται σε τρεις βασικές ομάδες:

- *1^η ομάδα: Co, Cr, Fe, Mo, W, V, Re, Ru, Ni* – σταθεροποιητές γ φάσης

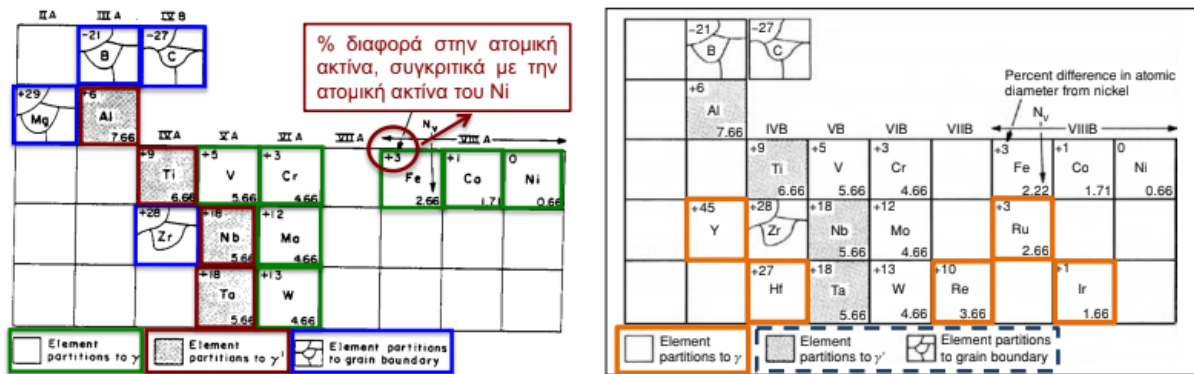
Τα παραπάνω στοιχεία λόγω των παρόμοιων ατομικών ακτινών με του Ni, δρουν ως σταθεροποιητές της μητρικής ωστενιτικής δομής, πετυχαίνοντας σκλήρωση με αντικατάσταση. Επιπλέον μερικά από αυτά προσφέρουν και περεταίρω πλεονεκτήματα, όπως το Cr και το Mo τα οποία αυξάνουν την αντοχή σε διάβρωση και το Co το οποίο αντίστοιχα συνεισφέρει στην αντοχή στην διάβρωση αλλά συγκεκριμένα σε υψηλές θερμοκρασίες.

- 2^η ομάδα: Al, Ti, Ta, Nb – σταθεροποιητές γ' φάσης

Όπως έχει προαναφερθεί για το Al και το Ti, όλα τα παραπάνω στοιχεία βοηθούν στην κατακρήμνιση της ενδομεταλλικής φάσης γ' (Ni₃(Al,Ta,Ti)). Τα στοιχεία αυτά έχουν μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Ni.

- 3^η ομάδα: C, Zr, B, Hf – διαφορισμός στα όρια των κόκκων

Τα συγκεκριμένα στοιχεία λόγω της μικρής διαλυτότητας εντός της γ και γ' φάσης, διαφορίζονται στα όρια των κόκκων εμποδίζοντας την ολίσθηση. [31, 32, 34]



Εικόνα 2: Αναλογία ατομικής ακτίνας κραματικών προσθηκών / μηχανισμού σκλήρωσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα στοιχεία της 1ης ομάδας έχουν παραπλήσιες ατομικές ακτίνες με του Ni (1-13% μεγαλύτερες) και της 2ης ομάδας ξεκάθαρα μεγαλύτερες (6-18% μεγαλύτερες). Όσον αφορά την 3^η ομάδα παρατηρούνται πολύ μεγαλύτερες διαφορές ανεξαρτήτως μικρότερων η μεγαλύτερων τιμών (+28, +29%, -21%, -27%). [πηγή 34]

Αναλυτικά για κάθε κραματική προσθήκη:

[Co]: Η κραματική προσθήκη με την κοντινότερη ατομική ακτίνα σε αυτήν του Ni. Είναι σταθεροποιητής της μητρικής ωστενιτικής φάσης μέσω στερεού διαλύματος αντικατάστασης (έως 20% wt.). Βασικό χαρακτηριστικό του είναι η μείωση της διαλυτότητας του Al και του Ti στην μητρική γ φάση, ωθώντας τα στην κατακρήμνιση της ενδομεταλλικής φάσης γ' και προσδίδοντας έτσι υψηλές μηχανικές αντοχές σε μεγάλες θερμοκρασίες στο υλικό. Αντίθετα με το Al και το Ti, η δυνατότητα διαλυτοποίησης του C στο μητρικό πλέγμα αυξάνεται, παρέχοντας καλύτερες μηχανικές αντοχές στο υπερκράμα με την παρεμπόδιση της μετακίνησης των διαταραχών. Άλλα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά του είναι η αύξηση της θερμοκρασίας διαλυτοποίησης της γ' και της θερμοκρασίας στερεοποίησης του υλικού.

[Cr]: Το Cr παρουσιάζει ατομική ακτίνα 3% μεγαλύτερη από αυτήν του Ni. Ανήκει στην 1^η ομάδα και πραγματοποιεί σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης. Η κύρια χρήση του ως κραματική προσθήκη στα υπερκράματα Ni, είναι η αύξηση της αντίστασης σε διάβρωση και οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω του σχηματισμού προστατευτικού στρώματος παθητικοποίησης χρωμίας Cr₂O₃, πολύ καλά προσφύμενου στο μητρικό υλικό. Το Cr επίσης προάγει τον σχηματισμό καρβιδίων τύπου M₂₃C₆ και M₇C₃ τα οποία κατακρημνίζονται περικρυσταλλικά των ωστενιτικών κόκκων και αυξάνουν την μηχανική αντοχή και την αντοχή στον ερπυσμό. Τέλος το Cr συνεισφέρει και στην κατακρήμνιση και TCP φάσεων (π.χ. σ).

[Fe]: Αντίστοιχα με το Cr έχει ατομική ακτίνα 3% μεγαλύτερη από του Ni και δημιουργεί στερεό διάλυμα αντικατάστασης. Χρησιμοποιείται ως κραματικό στοιχείο σε περιπτώσεις στις οποίες δεν υπάρχουν πολύ υψηλές απαιτήσεις, καθώς ρίχνει σημαντικά το κόστος παραγωγής λόγω της χαμηλότερης τιμής του από το Ni. Επιπλέον η προσθήκη Fe αυξάνει την κατεργασιμότητα του υπερκράματος. Στα αρνητικά έχει παρατηρηθεί ότι μειώνει την αντοχή στην οξείδωση και διάβρωση και ευνοείται η κατακρήμνιση TCP φάσεων, οι οποίες είναι πιθανές αρχές ρωγματώσεων και μειώνουν την αξιοπιστία και την ποιότητα του υλικού ($\gamma \rightarrow \eta$ και $\gamma' \rightarrow \delta$).

[Mo, W]: Σημαντική ιδιότητα τους είναι η δημιουργία πολύπλοκων καρβιδίων (στην περίπτωση του Mo, περικρυσταλλικά MC, M₆C και (Ti,Mo)C)) και η αύξηση της αντοχής σε ερπυσμό. Επιπλέον παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας και κατάλυση φύτευσης της γ' φάσης. Το Mo λόγω της χαμηλής διαχυσιμότητάς του στο μητρικό πλέγμα παρουσιάζει επιπλέον αυξημένες αντιδιαβρωτικές ικανότητες στο υλικό, ενώ το W επιδρά σημαντικά στην σκλήρωση με κατακρήμνιση της γ'' φάσης. Τέλος τα δύο κραματικά στοιχεία προωθούν τον σχηματισμό TCP φάσεων (σ και μ).

[Re]: Πραγματοποιείται σκλήρωση μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης. Κατά την προσθήκη Re στο υπερκράματα παρατηρείται η αύξηση της αναντιστοιχίας του πλέγματος γ/γ' και συνεπώς πρόσθετη σκλήρωση μέσω κατακρήμνισης κυβοειδών κατακρημνισμάτων γ' ομοιόμορφης διασποράς. Επιπλέον καθυστερεί ο ρυθμός πάχυνσης των κατακρημνισμάτων γ' , αυξάνεται το σημείο τήξης του υλικού και βελτιώνεται η αντοχή του στον ερπυσμό. Τέλος προωθείται και ο σχηματισμός TCP φάσεων (συνήθως αντικαθιστά την προσθήκη του Cr).

[Ru]: Βασικό χαρακτηριστικό του είναι ότι προσδίδει σταθερότητα στην δομή του υλικού (1-4% wt. Ru), καθώς επηρεάζει τον μικροδιαφορισμό πυρίμαχων κραματικών στοιχείων (Cr, Re, W, Mo), περιορίζοντας τον σχηματισμό TCP φάσεων. Επίσης μειώνεται η θερμοκρασία κατακρήμνισης της γ' φάσης, παρεμποδίζεται η κατακρήμνιση καρβιδίων τύπου M_6C και αυξάνεται η θερμοκρασία σχηματισμού καρβιδίων τύπου MC. Τέλος το Ru επηρεάζει και τον διαφορισμό του Al, Cr και Re στην περιοχή γ/γ' .

[Al, Ti]: Αν και τα δύο στοιχεία είναι οι βασικότεροι παράγοντες κατακρήμνισης και σκλήρωσης με την γ' φάση ($Ni_3(Al,Ti)$), πραγματοποιείται παράλληλα και ήπια σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης. Το Al προσφέρει επίσης αντοχή στην οξειδωση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω του σχηματισμού προστατευτικού οξειδίου Al_2O_3 στην επιφάνεια του κράματος, ενώ το Ti προωθεί τον σχηματισμό καρβιδίων τύπου MC, αυξάνοντας έτσι την μηχανική αντοχή του υλικού. Αξιοσημείωτο θέμα μελέτης είναι και ο συσχετισμός Al_2O_3 και Cr_2O_3 με πιθανές επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται στο υλικό για εφαρμογές σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες.

[Ta]: Με την προσθήκη του πραγματοποιείται σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης, αλλά η σημαντικότερη εφαρμογή του είναι η αύξηση του κλάσματος όγκου της γ' φάσης, καθώς συμμετέχει στην κατακρήμνιση της (γενικευμένος τύπος γ' : $(Ni,Co)_3(Al,Ti,Ta,Nb)$). Παρατηρείται επίσης σχηματισμός καρβιδίων τύπου MC και συνεπώς αύξηση της μηχανικής αντοχής του κράματος και τέλος αυξάνεται η αντοχή στην διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς προσδίδει επιφανειακή σταθερότητα.

[Nb]: Παρατηρείται σκλήρωση με στερεό διάλυμα αντικατάστασης και αντίστοιχα με το Ta αύξηση του κλάσματος όγκου λόγω κατακρήμνισης της γ' φάσης. Με προσθήκη ποσότητας άνω του 4% wt. Nb, πραγματοποιείται και σκλήρωση μέσω κατακρήμνισης της γ'' φάσης (Ni_3Nb). Επιπροσθέτως προσδίδεται αύξηση της μηχανικής αντοχής μέσω σχηματισμού καρβιδίων τύπου MC.

[C]: Στα υπερκράματα Ni δεν παρατηρείται σε ποσότητες πάνω του 0.1% wt, αλλά παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των ιδιοτήτων τους. Λόγω της μικρής του διαλυτότητας εντός της γ και γ'' φάσης διαφορίζεται στα όρια των κόκκων και εμποδίζει την ολίσθηση με την σκλήρωση των ορίων των κόκκων. Επιπλέον καταλύει τον σχηματισμό καρβιδίων (MC, $M_6C, M_{23}C_6$) αυξάνοντας την μηχανική αντοχή, την αντοχή στον ερπυσμό, βελτιώνεται η δυσθραυστότητα και παρατηρείται ήπια σκλήρωση της μητρική δομής.

[B, Zr, Hf]: Αντίστοιχα με τον C ανήκουν στην 3^η κραματική ομάδα και διαφορίζονται στα όρια των κόκκων και επιπλέον βελτιώνουν την αντοχή στον ερπυσμό και την ολκιμότητα. Το Hf είναι ισχυρά καρβιδιογόνο στοιχείο και προωθεί τον σχηματισμό καρβιδίων τύπου MC. Το Zr και το B παρεμποδίζουν την πάχυνση των περικρυσταλλικά κατακρημνισμένων καρβιδίων (κυρίως M₂₃C₆ και M₆C) και την μεγέθυνση των κόκκων της μητρικής δομής γ. [34, 36, 31, 35]

Πίνακας 2: Εύρος κραματικών προσθηκών και μέσες τιμές (% wt.) σε υπερκράματα Ni. [πηγή 34]

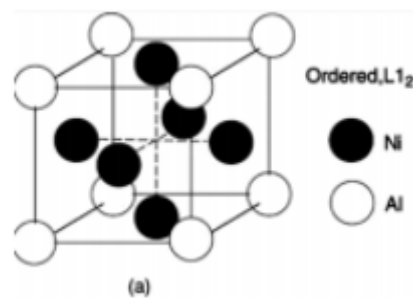
Κραματικό Στοιχείο	Υπερκράματα Ni (% wt.)	
	Διαμόρφωσης	Χυτά
Cr	1-28 (17)	0-30 (10)
Al, Ti	0-10 (3)	0-10.5 (6.5)
Mo, W, Re, Ru	0-28 (5.5)	0-22 (7.5)
Nb, Ta	0-6.5 (0.8)	0-12 (2.5)
Fe	0-38 (6)	0-18 (0.6)
Co	0-29 (7)	0-22 (8.8)
Ni	37-80 (57)	48-75 (60)
C	0.01-0.4 (0.08)	0.003-0.5 (0.1)
B, Zr	0-0.15 (0.02)	0-1.5 (0.08)
Hf	0-0.35 (0.1)	0-1.8 (0.3)

Πίνακας 3: Επιδράσεις των κύριων κραματικών στοιχείων στα υπερκράματα Ni [πηγή 29].

Χημικό Στοιχείο	Σκλήρωση μητρικής δομής	Σχηματισμός γ' φάσης	Όρια κόκκων	Άλλη επίδραση
Cr	Μέτρια	Μέτρια	M ₂₃ C ₆ και M ₇ C ₃	Βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση, προάγει τις TCP φάσεις
Mo	Υψηλή	Μέτρια	M ₆ C και MC	Αυξάνει την πυκνότητα, προάγει τις TCP φάσεις, σ και μ
W	Υψηλή	Μέτρια		Προάγει τις TCP φάσεις, σ και μ
Ta	Υψηλή			
Nb	Υψηλή		NbC	Προάγει τις γ'' και δ φάσεις
Ti	Μέτρια	Υψηλή	TiC	
Al	Μέτρια	Υψηλή		Βελτιώνει την αντίσταση στην οξείδωση
Fe		γ' → β, η, γ'' ή δ		Μειώνει την αντίσταση στην οξείδωση, προάγει TCP φάσεις, σ και Laves
Co	Χαμηλή	Μέτρια σε κραματικά στοιχεία		Αυξάνει τη θερμοκρασία στερεοποίησης,
Re	Μέτρια			Περιορίζει τη μεγέθυνση κόκκων
C	Μέτρια		Δημιουργία καρβιδίων	
B, Zr	Μέτρια			Αναστέλλουν τη μεγέθυνση καρβιδίων, βελτιώνουν την αντοχή των ορίων κόκκων, την αντοχή ερπυσμού και την ολκιμότητα

1.3.2. Φάση γ'

Η φάση γ' σχηματίζεται ως ένα πολύ συνεκτικό με τη φάση γ κατακρήμνισμα μέσω θερμικής κατεργασίας η οποία περιλαμβάνει ομογενοποίηση και γήρανση. Είναι πλούσια σε κραματικά στοιχεία όπως το Al, Ti, Ta και Nb και ο γενικευμένος στοιχειομετρικός τύπος της είναι $(Ni, Co)_3(Al, Ti, Nb, Ta)$ ενώ συνηθέστερα παρουσιάζεται ως $Ni_3(Al, Ti)$. Απαρτίζεται από διατεταγμένη υπερδομή: Ordered FCC ($L1_2$) (εδροκεντρωμένη κυβική δομή κατά την οποία τα άτομα του Al καταλαμβάνουν τις κορυφές της κυβικής κυψελίδας ενώ τα άτομα του Ni τα μέσα των εδρών) η οποία είναι πολύ ισχυρή και διατηρεί το κατακρήμνισμα σταθερό μέχρι και το σημείο τήξης ($1385\text{ }^{\circ}\text{C}$).

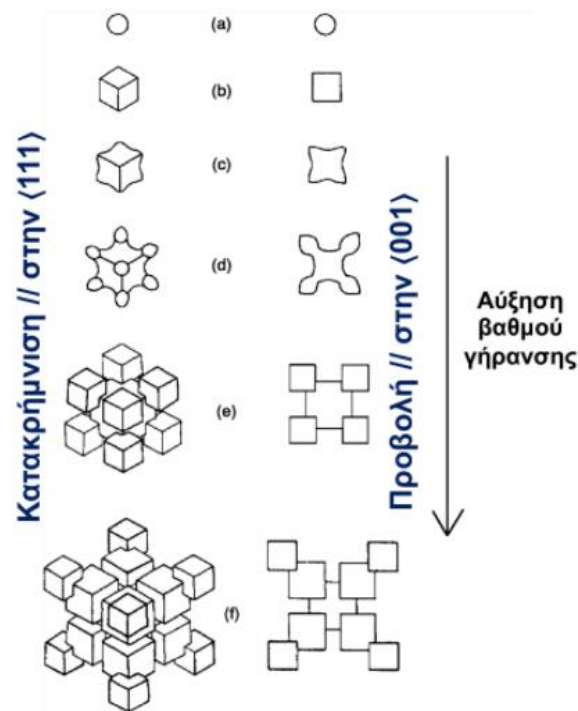


Εικόνα 3: Διατεταγμένη υπερδομή: Ordered FCC ($L1_2$) [πηγή 34]

Η αντικατάσταση των ατόμων Al διευκολύνεται από ευμεγέθη κραματικά στοιχεία όπως το Ti, Nb και Ta, ενώ κραματικά στοιχεία μικρότερης ατομικής ακτίνας όπως το Co αντικαθιστούν το Ni. Τα κατακρημνίσματα της γ' είναι πολύ συνεκτικά με την μητρική φάση γ (η οποία κρυσταλλώνεται επίσης στο FCC) και κατά την φύτρωση τους ταυτίζεται ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός τους και αναπτύσσονται ως λεπτοκρυσταλλικά και ομοιόμορφα διεσπαρμένα σωματίδια, ποικίλης μορφολογίας (σχέση κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού γ/γ' : $\{100\}\gamma//\{100\}\gamma'$, $\langle 010\rangle\gamma//\langle 010\rangle\gamma'$). Λόγω της σχετικά μικρής αναντιστοιχίας πλέγματος γ και γ', η διεπιφάνεια γ/γ' παραμένει συνεκτική και η διαφασική ενέργεια χαμηλή, προσδίδοντας σταθερότητα στην μικροδομή.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η φύτρωση και η ανάπτυξη κατακρημνισμάτων γ' συμβαίνει κατά την διάρκεια συγκεκριμένων θερμικών κατεργασιών. Το μέγεθος και η μορφολογία της γ' εξαρτάται κυρίως από την γήρανση και την αναντιστοιχία του πλέγματος γ/γ' . Με την γήρανση τα κατακρημνίσματα της γ' παχύνουν και η αναντιστοιχία γ/γ' αυξάνεται, το γεγονός είναι ανεπιθύμητο καθώς με μικρότερες αναντιστοιχίες υπάρχει

μεγαλύτερη σταθερότητα. Η μορφολογική ανάπτυξη της γ' απεικονίζεται στην συνέχεια [34, 4, 7] :



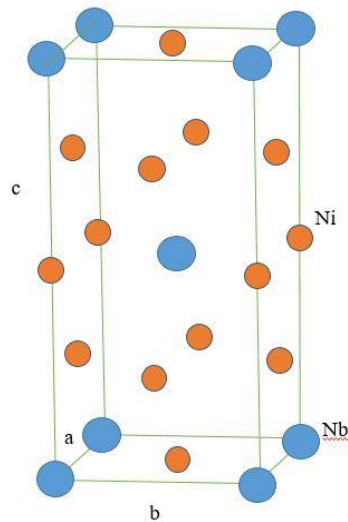
Εικόνα 4: Μορφολογική ανάπτυξη της γ' . Αναλυτικότερα παρατηρείται η ακόλουθη σειρά : σφαίρες, κύβοι, συστοιχίες κύβων και τελικά δενδριτικές αναπτύξεις σε στερεή κατάσταση [πηγή 34].

Με την ύπαρξη υψηλού ποσοστού Ti στο κράμα πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός της γ' σε η (Ni_3Ti) φάση ($\gamma' + \text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \eta + \text{M}_6\text{C}$). Ανάλογα με την χημική σύσταση, το περιβάλλον λειτουργίας και τον συνδυασμό επιδιωκόμενων ιδιοτήτων των υπερκρυσμάτων μπορεί να επιδράσει σε αυτά είτε θετικά είτε αρνητικά.

Η κατακρήμνιση της γ' προσφέρει αυξημένη μηχανική αντοχή με την αύξηση της θερμοκρασίας (έως και 800 °C), καλύτερη αντοχή στον ερπυσμό και στην διάβρωση, παράλληλα με την διατήρηση της ολκιμότητας σε επιθυμητά επίπεδα. [34, 37, 38, 39]

1.3.3. Φάση γ''

Σε υπερκράματα Ni τα οποία περιέχουν ποσότητες Nb πάνω από 4% wt. το κύριο κατακρήμνισμα που δημιουργεί σκλήρωση δεν είναι το γ' αλλά το γ'' . Η φάση γ'' αποτελείται από διατεταγμένη χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή (Ordered BCT) και η χωροθέτηση των ατόμων στο πλέγμα, σχετίζεται άμεσα με αυτήν την φάσης γ' . Η ονομασία γ'' προκύπτει από την ομοιότητα της με την φάση γ' .



Εικόνα 5: Κρυσταλλική δομή Ni₃Nb (διατεταγμένη χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή)

Τα σωματίδια της φάσης γ'' συνήθως είναι συνεκτικά με την μητρική ωστενιτική φάση και η σχέση προσανατολισμού τους γ/γ'' είναι η ακόλουθη: $\langle 001 \rangle \gamma'' // \langle 001 \rangle \gamma$ και $\{100\} \gamma'' // \{100\} \gamma$. Η γ'' προσφέρει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες στο κράμα σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της παρουσίας περιορισμένων πεδίων ολίσθησης και της ύπαρξης πεδίων συνεκτικότητας, αλλά προωθεί και τον σχηματισμό της δ φάσης σε κατάσταση υπεργήρανσης [34, 40, 41].

1.3.4. Φάση δ

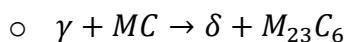
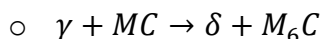
Η φάση δ κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα και επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού καθώς είναι μη συνεκτική με την μητρική φάση γ . Στους 650-980 °C, η φάση γ'' σταματά να είναι θερμοδυναμικά σταθερή και εις βάρος της φυτρώνει η φάση δ στα όρια των ωστενιτικών κόκκων, σύμφωνα με τον μετασχηματισμό: $\gamma'' + M_6C \rightarrow \delta + MC$. Ο σχηματισμός της δ σε μορφή επιμηκών πλακιδίων κατά τη διάρκεια έκθεσης του υλικού σε συνθήκες λειτουργίας οδηγεί στην ταπείνωση των ιδιοτήτων του και πρέπει να αποφεύγεται.

1.3.5. Καρβίδια

Η ύπαρξη των καρβιδίων στα υπερκράματα Ni οφείλεται στη σύσταση του υλικού και κυρίως στα μικρά ποσοστά του υπάρχοντα C ως κραματική προσθήκη (έως 0.1% wt.) καθώς και στις συνθήκες διεργασιών στις οποίες εκτέθηκε το κράμα. Με τον C αντιδρούν άλλες καρβιδιογόνες κραματικές προσθήκες όπως το Nb, Ta, Ti, Hf, Mo και W και σχηματίζουν καρβίδια τύπου MC, M₆C, M₂₃C₆, M₇C₃.

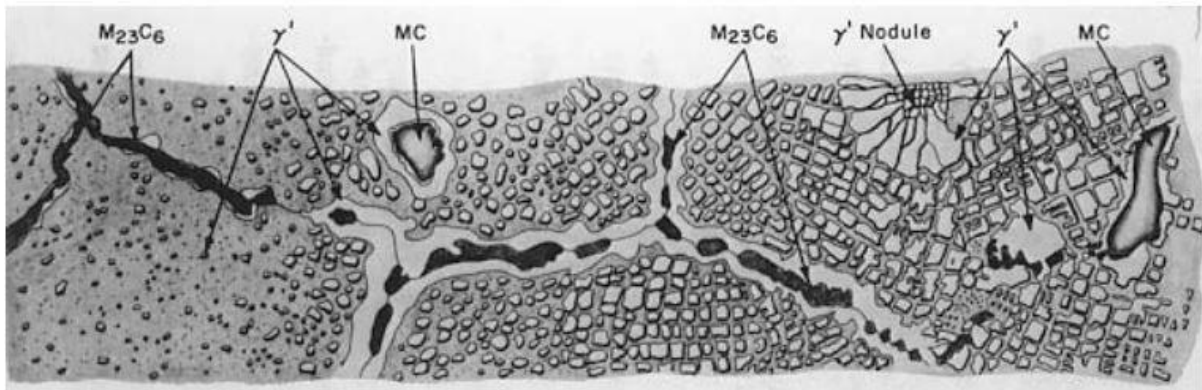
Όπως έχει αναφερθεί τα άτομα του C εμφανίζουν μεγάλη διαφορά στο μέγεθος σχετικά με αυτά του Ni (>20%) και για τον λόγο αυτό διαφορίζονται στα όρια των κόκκων της μητρικής φάσης, όπου και αντιδρούν με τα καρβιδιογόνα στοιχεία. Επηρεάζουν θετικά τον ερπυσμό σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της προτιμητέας χωρικής κατανομής των ατόμων του C στα όρια κόκκων της γ φάσης και συμβάλλουν στην σκλήρωση του υλικού μέσω παρεμπόδισης ολίσθησης των ορίων των κόκκων. Εν αντιθέτως, σε μερικές περιπτώσεις ο μηχανισμός αυτός δημιουργεί και προβλήματα όπως την κακή συμπεριφορά του κράματος σε διαβρωτικά/επιθετικά περιβάλλοντα.

Η βασικότερη κατηγορία καρβιδίων και η πιο θερμοδυναμικά σταθερή είναι τα καρβίδια MC. Κρυσταλλώνονται στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC) σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C) και σχηματίζονται είτε στην υγρή φάση είτε κατά την απόψυξη, κατά την στερεοποίηση του τήγματος, ενδοκρυσταλλικά ή περικρυσταλλικά των κόκκων. Λόγω της διαδικασίας του σχηματισμού τους δεν έχουν σαφή κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό με την μητρική φάση. Με την παρατεταμένη έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες διασπώνται και μετασχηματίζονται σε καρβίδια M₆C και M₂₃C₆ σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις.

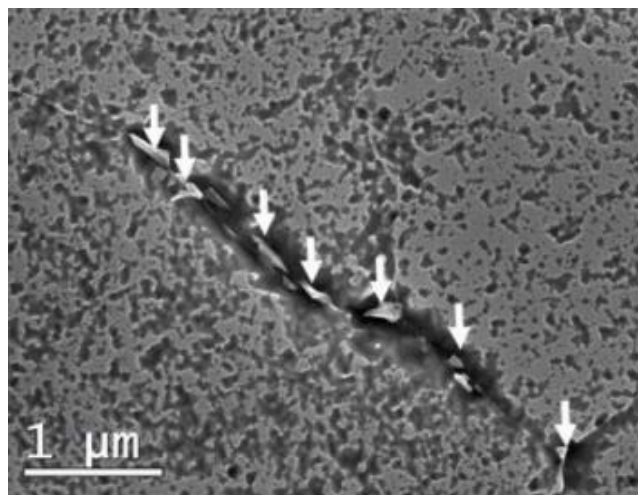


Τα καρβίδια M₆C σχηματίζονται μεταξύ 815-980 °C κατά την διάρκεια θερμικών κατεργασιών σε υπερκράματα Ni με υψηλές περιεκτικότητες πυρίμαχων κραματικών προσθηκών (Mo, W). Κρυσταλλώνονται με σύνθετη κυβική κρυσταλλική δομή είτε περικρυσταλλικά είτε ενδοκρυσταλλικά και άλλες φορές παρατηρούνται και στην διεπιφάνεια μεταξύ γ/γ' . Εκτός από Mo και W στην χημική τους σύσταση παρατηρούνται και άλλα κραματικά στοιχεία, π.χ. (Ni,Co)₃Mo₃C, (Ni,Co)₂W₄C.

Τα καρβίδια $M_{23}C_6$ αντίστοιχα με M_6C παρουσιάζουν μια σύνθετη κυβική κρυσταλλική δομή, αλλά σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (760-980 °C). Τα κύρια κραματικά στοιχεία που περιέχονται σε αυτά είναι το Cr, Mo και W, π.χ. $Cr_{23}C_6$, $Cr_{21}Mo_2C_6$, $Cr_{21}W_2C_6$. Κατακρημνίζονται κυρίως περικρυσταλλικά ως ασυνεγή σωματίδια προσφέροντας αυξημένη αντοχή στον ερπυσμό, μέσω της παρεμπόδισης ολίσθησης στα όρια των κόκκων, ενώ άλλες φορές έχουν παρατηρηθεί ως επιμήκη πλακίδια παράλληλα σε διδυμίες ή ως σχηματισμοί “zipperlike”. Τέλος μπορεί να υπάρξουν και σε σημεία συσσώρευσης σφαλμάτων στο υλικό. Λόγω της υψηλής διαλυτότητας τους σε Cr, πολλές φορές αυτό απουσιάζει από την μητρική φάση και συνεπώς παρατηρείται μείωση στην αντοχή της στην διάβρωση. Επιπλέον η ανάπτυξη τους έχει συσχετιστεί με τον σχηματισμό της φάσης σ [34 ,42, 37, 44, 45].



Εικόνα 6: Απεικονίζεται η συστηματική εξέλιξη από αριστερά προς τα δεξιά ενός υπερκράματος Ni τύπου alloy 600 (Ni/Cr/Fe). Παρατηρείται ξεκάθαρα η περικρυσταλλική κατακρήμνιση των καρβιδίων $M_{23}C_6$, η ενδοκρυσταλλική ανάπτυξη των MC καθώς και η αύξηση του μεγέθους της φάσης γ' . [45]



Εικόνα 7: Με καλύτερη λεπτομέρεια παρατηρείται η περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$. Η μορφολογία τους είναι ασυνεγής και λεπτομερής. [62]

1.3.6. Φάσεις TCP (Topologically Close Packed)

Στα υπερκράματα Ni οι υπερβολικές προσθήκες Cr, Mo, W και Re σε συνδυασμό με την παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, προωθούν την κατακρήμιση ενδομεταλλικών φάσεων πλούσιων σε αυτά τα κραματικά στοιχεία. Οι φάσεις αυτές χαρακτηρίζονται από σύνθετες κρυσταλλικές δομές και υψηλή και ομοιογενή πυκνότητα πλήρωσης των ατόμων. Πρόκειται για σκληρές και ψαθυρές φάσεις, κατακρημισμένες σε μορφή Widmanstätten ή πλακών, περικρυσταλλικά, σε διεπιφάνειες επαφής με άλλες καρβιδιογόνες φάσεις, καθώς και σε ατέλειες της κρυσταλλικής δομής (διδυμίες, σφάλματα επιστοίβασης). Συνήθως ο σχηματισμός τους αποφεύγεται καθώς αποτελούν έναρξη ρωγματώσεων και μειώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Οι συνηθέστερες TCP φάσεις είναι οι σ ((Cr,Mo)_x(Ni,Co)_y), μ (Παρόμοια χημική σύσταση με την σ φάση, με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Co και Mo) και *Laves* (A₂B, όπου A: Ni, Cr, Fe και B: Nb, Mo, Ti).

1.4. Waspaloy

Το waspaloy (UNS N07001) είναι πολυκρυσταλλικό υπερκράμα Ni, το οποίο χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές μηχανικές αντοχές και καλή αντίσταση στην οξειδωση και διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες, συγκεκριμένα μεταξύ 650 - 850 °C. Οι βασικοί μηχανισμοί σκλήρωσης του περιλαμβάνουν σκλήρωση μέσω κατακρήμισης της ενδομεταλλικής φάσης γ' (Ni₃(Al,Ti,Ta)), καθώς και σκλήρωση μέσω της κατακρήμισης πρωτογενών και δευτερογενών καρβιδίων τύπου MC, M₆C, M₂₃C₆. Επιπροσθέτως πραγματοποιείται και μια ήπια σκλήρωση μέσω στερεού διαλύματος αντικατάστασης λόγω κραματικών προσθηκών όπως το Co Mo και Cr, τα οποία όπως έχει ήδη αναφερθεί παράλληλα συμβάλλουν και στην αύξηση της αντοχής στην διάβρωση. Τέλος σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 900 °C, η μηχανική αντοχή του υλικού μειώνεται καθώς παρατηρείται πτώση των ιδιοτήτων της κατακρημισμένης γ' η οποία πλέον σταματά να αποδίδει.

Όσον αφορά την παραγωγική του διαδικασία, είναι η συνηθισμένη στα περισσότερα υπερκράματα. Συγκεκριμένα αρχικά πραγματοποιείται τήξη υπό κενό (VIM) και σε δεύτερο στάδιο επανάτηξη μέσω ηλεκτρικού τόξου υπό κενό (VAR). Για μεγαλύτερη καθαρότητα μπορεί επιπλέον να γίνει επανάτηξη με τηγμένη σκωρία (ESR).

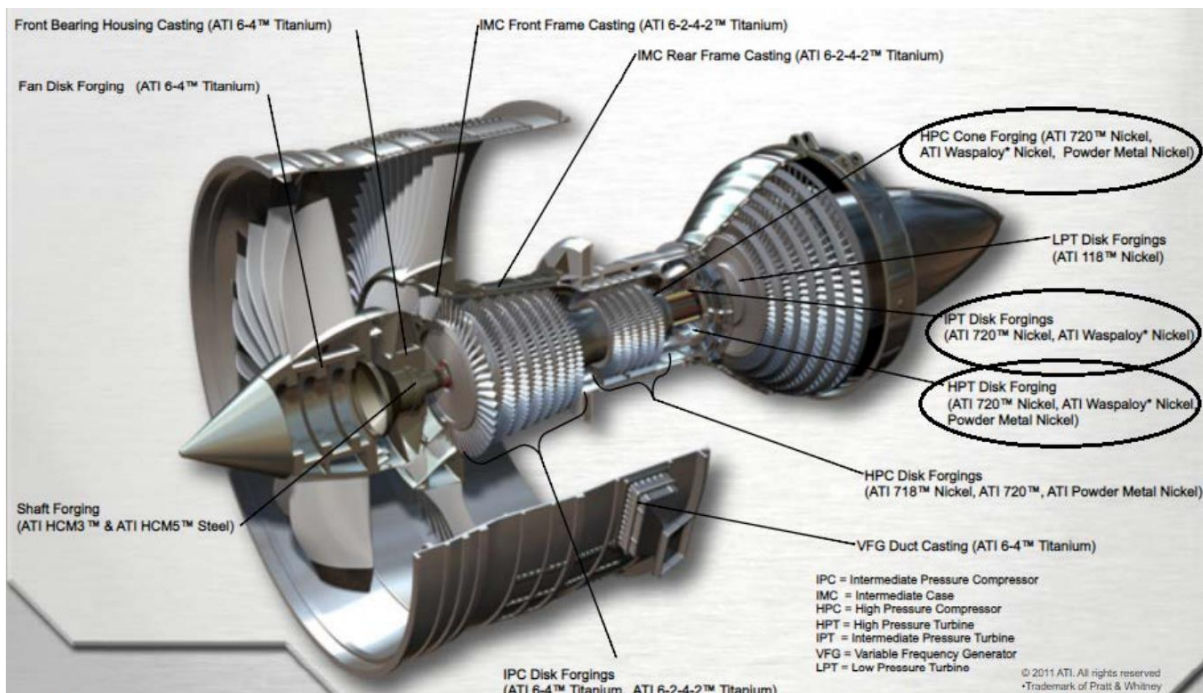
Τα βασικότερα πλεονεκτήματα που προσφέρει το waspaloy είναι η καλές μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες καθ' όλο το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας (<800 °C). Με τροποποιήσεις στην σύσταση και την μορφολογία του υπερκράματος έχουν δημιουργηθεί

καινούρια, όπως το Inconel 718 και εν συνεχεία το Inconel 718plus, το οποίο προσεγγίζει τις ιδιότητες του Waspaloy με 25% μικρότερο κόστος.

Κύριο πεδίο εφαρμογής του waspaloy είναι η αεροναυπηγική βιομηχανία στην οποία οι συνθήκες λειτουργίες είναι πολύ απαιτητικές. Χρησιμοποιείται κυρίως ως σφυρήλατο προϊόν σε στροβιλομηχανές και σε αεροδιαστημικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα βρίσκει χρήσεις στα θερμά τμήματα των στροβιλοφόρων κινητήρων, ως υλικό κατασκευής σε άξονες, συνδέσμους και κυρίως σε δίσκους και πτερύγια αεροστροβίλων, εφαρμογές στις οποίες ο συνδυασμός της υψηλής αντοχής σε ερπυσμό και κόπωση και αντίστασης στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών είναι μείζονος σημασίας [1, 4, 46, 48, 49, 50].

Πίνακας 4: Ονομαστική χημική σύσταση Waspaloy.

Element	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al
Weight %	58	19	13	4	3	1.4



Εικόνα 8: Η μηχανολογική διάταξη και τα μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε μια στροβιλομηχανή. Σημειωμένα σε μαύρη έλλειψη είναι τα μηχανολογικά εξαρτήματα που χρησιμοποιείται το Waspaloy [πηγή ATI Aerospace].

1.5. Διάβρωση

1.5.1. Εισαγωγή

Στον όρο “διάβρωση” αποδίδονται διάφοροι ορισμοί, όμως ο πιο συνηθισμένος είναι: «Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του» (ISO 8044 – 99).

Γενικότερα η έννοια του φαινομένου της διάβρωσης αναφέρεται στην αυξημένη φθορά ενός υλικού και στην κατάρρευση των ιδιοτήτων που το χαρακτηρίζουν εξαιτίας κάποιας αυθόρμητης χημικής ή ηλεκτροχημικής αντίδρασης με το περιβάλλον του. Κατά την διάβρωση μεταλλικών υλικών πραγματοποιείται συγκεκριμένος ηλεκτροχημικός μηχανισμός κατά τον οποίον εκτελούνται οξειδοαναγωγές αντιδράσεις, όπου το μέταλλο οξειδώνεται και είναι η άνοδος, ενώ το οξειδωτικό μέσο ανάγεται και είναι η κάθοδος.

Η πρόληψη ή η περιστολή της διάβρωσης είναι απαραίτητη και αποτελεί τόσο τεχνικό όσο και οικονομικό πρόβλημα. Η αντιμετώπιση της διάβρωσης εξαρτάται από τις ιδιότητες του μετάλλου όσο και από τις ιδιότητες και συνθήκες του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο πρόκειται να λειτουργήσει. Το πρόβλημα της αντιμετώπισης της διάβρωσης οξύνθηκε ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια. Σε αυτό συνετέλεσε η ανάπτυξη της τεχνολογίας (αύξηση της χρήσης κραμάτων) και η σημαντική αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (αύξηση του SO₂ και των NO_x στην ατμόσφαιρα) [51, 52, 53, 43].



Εικόνα 9: Απεικονίζονται οι έντονα διαβρωτικές ιδιότητες σε θαλάσσιο περιβάλλον, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη πρόκληση σε μεταλλικά και όχι μόνο υλικά.



Εικόνα 10: Σύνηθες αστοχίες λόγω διάβρωσης παρατηρούνται σε γέφυρες, με την κατάρρευση των οποίων παρουσιάζεται και πολύ μεγάλη επικινδυνότητα .



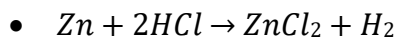
Εικόνα 11: Άλλο ένα παράδειγμα κατάρρευσης γέφυρας αυτήν την φορά κοντά σε υδατικό περιβάλλον, στην οποία παρατηρούνται σπασμένα μεταλλικά στηρίγματα .

1.5.2. Μηχανισμός διάβρωσης

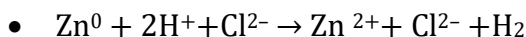
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως διάβρωση είναι η υποβάθμιση υλικών λόγω της αντίδρασης τους με το περιβάλλον, όμως οι μηχανισμοί από τους οποίους τροφοδοτείται το φαινόμενο αυτό είναι πολλοί. Οι μηχανισμοί της διάβρωσης απαρτίζονται από πληθώρα βημάτων, το σημαντικότερο από τα οποία είναι το πιο αργό καθώς ελέγχει τον ρυθμό της αντίδρασης. Γενικώς, ένας μηχανισμός διάβρωσης είναι η μεταφορά ατόμων, μορίων ή ιόντων στην διεπαφή του υλικού.

Η πιο συνηθισμένη μορφή διάβρωσης καθώς και η διάβρωση που θα αναφερθεί στη συνέχεια, είναι η διάβρωση σε υδατικά διαλύματα, κατά την οποία πραγματοποιείται μεταφορά ιόντων και είναι ηλεκτροχημικής φύσης. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων που παρατηρείται το φαινόμενο της διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα, το νερό (H₂O) περιέχει ποσότητα αλάτων, τα οποία το καθιστούν αγώγιμο και του προσδίδουν την ιδιότητα να δρα ως ηλεκτρολύτης.

Κλασικό παράδειγμα διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα, περιλαμβάνει την οξείδωση καθαρού μετάλλου κατά την έκθεση του σε ισχυρό οξύ. Εν συνεχεία θα γίνει αναφορά στην διάβρωση καθαρού Zn σε υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl). Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η ακόλουθη:



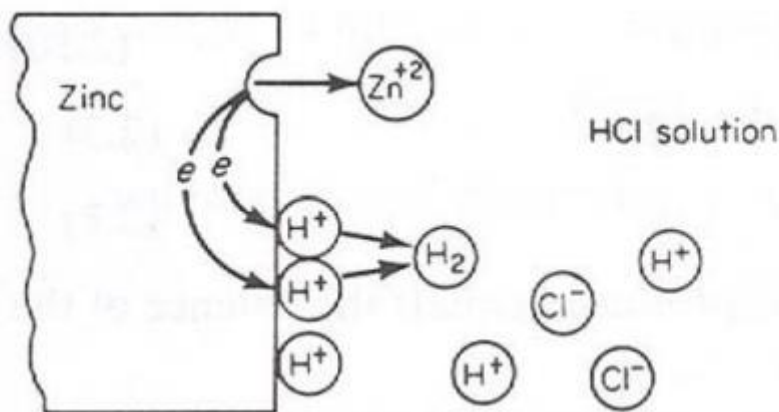
Από την παραπάνω αντίδραση παρατηρείται ότι ο μεταλλικός Zn οξειδώνεται και μετατρέπεται σε ιόν Zn^{2+} , δίνοντας 2 e⁻ τα οποία δεσμεύονται από τα ιόντα υδρογόνου. Συνεπώς, τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται και σχηματίζουν αέριο υδρογόνο. Τέλος το ιόν χλωρίου δεν συμμετέχει δραστικά στην αντίδραση. Ηλεκτροχημικά, η μεταφορά των ηλεκτρονίων εκφράζεται καλύτερα στην παρακάτω εξίσωση:



Η αρχική αντίδραση συνεπώς μπορεί να αναχθεί σε δύο απλούστερες, μια αντίδραση οξείδωσης (ανοδική) και μία αντίδραση αναγωγής (καθοδική).

- Οξείδωση (Ανοδική αντίδραση): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$
- Αναγωγή (Καθοδική αντίδραση): $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στην επιφάνεια του μετάλλου, δημιουργώντας ένα πλήρες ηλεκτρικό κύκλωμα (τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο προς την κάθοδο και τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου στο διάλυμα κινούνται προς την κάθοδο).



Εικόνα 12: Αναπαράσταση της κίνησης ιόντων ηλεκτρικού κυκλώματος κατά την διάβρωση Zn σε υδατικό διάλυμα HCl.

Οι θέσεις της ανόδου και της καθόδου δεν είναι απαραίτητα σταθερές και μπορούν να αλλάξουν σημεία στην διεπιφάνεια του υλικού. Επίσης, περισσότερες από μία καθοδικές αντιδράσεις μπορεί να συμβούν κατά τη διάβρωση (π.χ. εκτός από έκλυση υδρογόνου και αναγωγή οξυγόνου) συμβάλλοντας στην αύξηση του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου. Όμως κατά την διαδικασία της διάβρωσης, πάντα ο αριθμός των ηλεκτρονίων που δεσμεύονται πρέπει να ισούται με το φορτίο των ιόντων του μετάλλου (κατιόντων). Οι καθοδικές αντιδράσεις μπορούν να ομαδοποιηθούν στις εξής βασικές κατηγορίες [51, 53, 54]:

- Έκλυση υδρογόνου: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- Αναγωγή οξυγόνου σε όξινα διαλύματα: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- Αναγωγή οξυγόνου σε ουδέτερα διαλύματα: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- Αναγωγή ιόντων μετάλλου: $M_3^+ + e^- \rightarrow M_2^+$
- Απόθεση μετάλλου: $M^+ + e^- \rightarrow M$

1.5.3. Είδη διάβρωσης

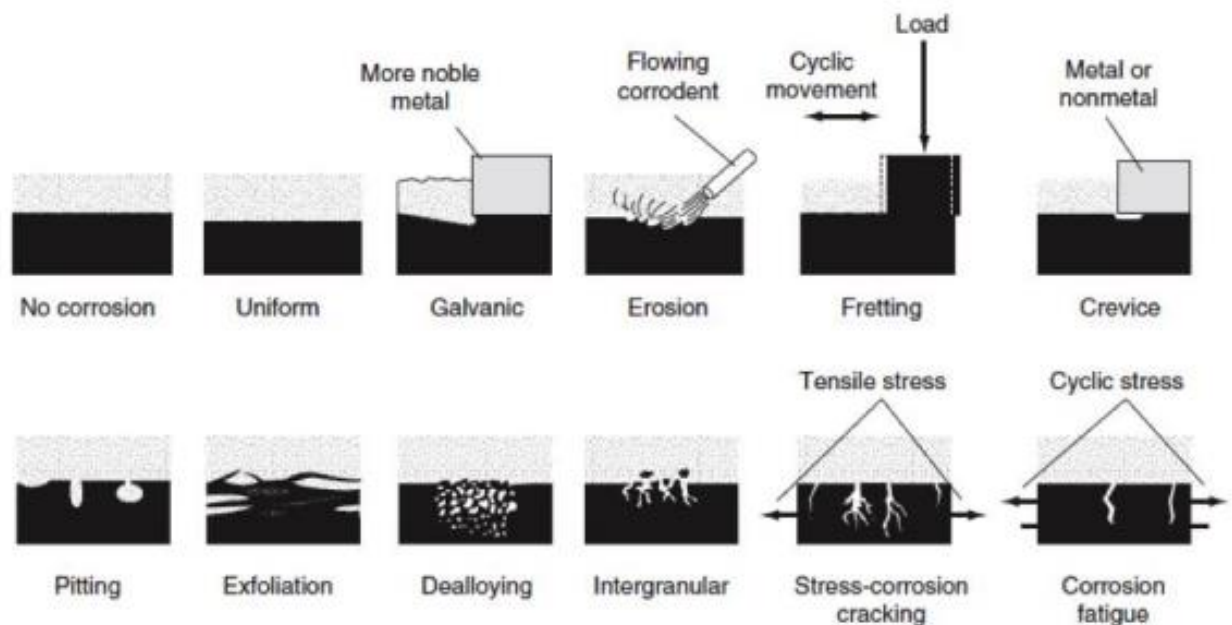
Το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται υπό πολλές μορφές, οι οποίες μπορούν κατηγοριοποιηθούν με την βοήθεια τριών βασικών κριτηρίων :

1. Την **φύση του διαβρωτικού μέσου**: Διαχωρίζεται είτε σε ηλεκτρολυτική είτε σε μη ηλεκτρολυτική φύση. Μη ηλεκτρολυτική διάβρωση πραγματοποιείται σε περιβάλλοντα με την απουσία υγρού στοιχείου, αυτά περιλαμβάνουν τα θερμά και ξηρά αέρια, τα οργανικά διαλύματα και τα τηγμένα μέταλλα. Ηλεκτρολυτική φύση διαβρωτικού μέσου παρατηρείται με παρουσία υδατικού διαλύματος ή και υγρασίας, συγκεκριμένα τα υδατικά διαλύματα, το νερό, ο ατμοσφαιρικός αέρας (υγρασία και άλλα συστατικά) και τα μη υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα ανήκουν όλα σε αυτήν την κατηγορία.
2. Τον **μηχανισμό της διάβρωσης**: Προσδιορίζεται από τις αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται κατά την διαδικασία της διάβρωσης, περιλαμβάνει ηλεκτροχημικές, χημικές και βιολογικές αντιδράσεις.
3. Η **μορφολογία και τα ορατά αποτελέσματα στην διαβρωμένη επιφάνεια**: Ανάλογα με το αν η διάβρωση είναι ομοιόμορφη σε όλη την εκτεθειμένη επιφάνεια του υλικού ή τοπική και επηρεάζει συγκεκριμένες περιοχές υπό την μορφή στιγμάτων και οπών, κατηγοριοποιείται αναλόγως σε γενική ή τοπική διάβρωση. Η εν λόγω ταξινόμηση χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στις περιπτώσεις μελετών αστοχίας και βασίζεται στην αναγνώριση του είδους της διάβρωσης μέσω οπτικής επιθεώρησης, ειδικών διατάξεων συνήθως με μη καταστρεπτικές μεθόδους και μικροσκοπικής εξέτασης.

Τα είδη της διάβρωσης μέσω υδατικών διαλυμάτων μπορούν να ταξινομηθούν μορφολογικά στις παρακάτω 8 βασικές μορφές διάβρωσης:

- Γενική/Ομοιόμορφη διάβρωση (General/Uniform Corrosion)
- Σημειακή διάβρωση ή διάβρωση με βελονισμούς (οπές) (Pitting Corrosion)
- Διάβρωση χαραγής (Crevice Corrosion), η οποία συμπεριλαμβάνει και την διάβρωση που συμβαίνει κάτω από εσοχές ή επικαθίσεις και την νηματοειδή διάβρωση
- Διάβρωση λόγω γαλβανικών κελιών (Galvanic Corrosion)
- Διάβρωση λόγω ροής ρευστού (Erosion Corrosion), η οποία περιλαμβάνει τη σπηλαιώδη διάβρωση (Cavitation Corrosion) και τη διάβρωση απόξεσης (Fretting Corrosion).

- Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular Corrosion), η οποία περιλαμβάνει τη διάβρωση λόγω ευαισθητοποίησης
- Επιλεκτική διάβρωση αποκραμάτωσης (Selective Leaching), η οποία περιλαμβάνει την αποψευδαργύρωση (Dezincification) και τη γραφιτική διάβρωση (Graphite Corrosion).
- Διάβρωση μέσω ρωγμών λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών (Environmentally Assisted Cracking), η οποία περιλαμβάνει τη διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking), τη διάβρωση λόγω κόπωσης (Corrosion Fatigue), την ευθραυστοποίηση λόγω παρουσίας υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement), την ευθραυστοποίηση λόγω υγρών μετάλλων (Liquid Metal Embrittlement) κ.α. [51, 53, 54, 55]



Εικόνα 13: Απεικονίζονται οι μορφολογίες των τύπων διάβρωσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Εν συνεχεία θα πραγματοποιηθεί λεπτομερής αναφορά, στα σημαντικότερα είδη διάβρωσης που παρατηρούνται στις εφαρμογές υπερκραμάτων νικελίου.

1.5.3.1. Γενική διάβρωση (General/Uniform Corrosion)

Κατά την γενική (general) διάβρωση, κυριαρχεί μια ομοιόμορφη απώλεια/λέπτυνση του υλικού που πραγματοποιείται χωρίς κάποια σημαντική τοπική επίθεση. Είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα είδη διάβρωσης και επέρχεται από την παράλληλη τοπική δράση γαλβανικών κελιών, τα οποία δημιουργούν πολλές ανόδους και καθόδους επί της εκτεθειμένης μεταλλικής επιφάνειας. Με αυτόν τον τρόπο λόγω της εξάπλωσης των πολλαπλών γαλβανικών κελιών σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου, παρατηρείται η εν λόγω ομοιόμορφη διάβρωση σε αυτήν. Η γενική διάβρωση είναι ένα πολύ σοβαρό φαινόμενο διότι οδηγεί σε αστοχίες κατά την διάρκεια εφαρμογών, καθώς ο συνδυασμός της με το οξυγόνο δημιουργεί μεταλλικά οξείδια και οδηγεί στην κατανάλωση ποσότητας χρήσιμου υλικού. Με την τριβή ή λόγω άλλων καταπονήσεων η αφαίρεση του σχηματισμένου οξειδίου οδηγεί στην αύξηση της διάβρωσης, καθώς αν και για την δημιουργία του καταναλώθηκε χρήσιμο υλικό, δρα ως προστατευτικός παράγοντας στην επιφάνεια του υλικού, μέσω της παθητικοποιημένης φύσης του. Πολλές φορές κράματα και μέταλλα ευνοούνται από αυτές τις οξειδωμένες στρώσεις και δημιουργούνται εσκεμμένα για την προστασία τους, για παράδειγμα το Al, Ti, Ni και χάλυβες βρίσκουν μεγάλο εύρος εφαρμογών στους μηχανισμούς της παθητικοποίησης. Όσον αφορά τα υπερκράματα Ni, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην διεπιφάνεια τους παρατηρείται κυρίως αλούμινα (Al_2O_3) και χρωμία (Cr_2O_3) [51, 55, 56, 63].



Εικόνα 14: Παράδειγμα γενικής διάβρωσης σε επιφάνεια χάλυβα [πηγή Steel Fabrication Services].

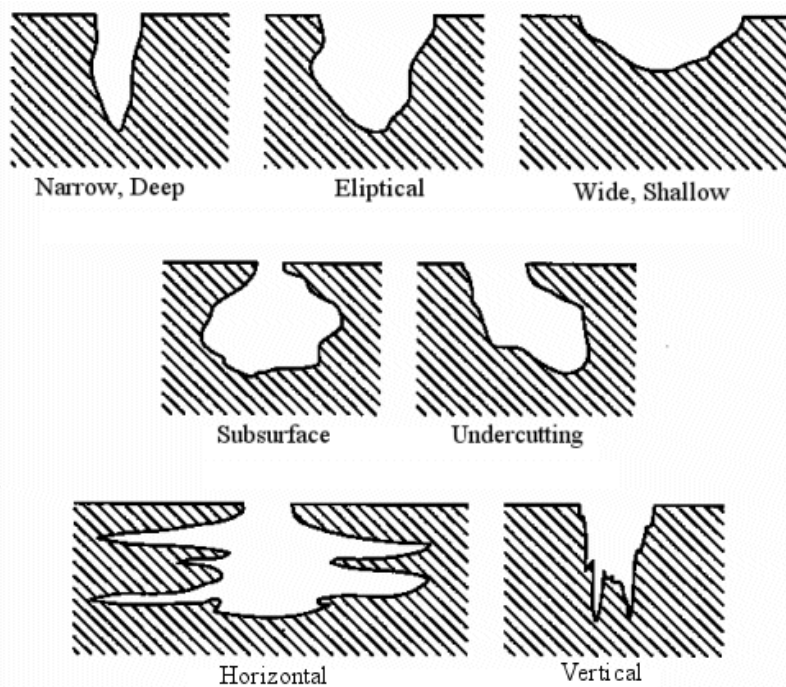
1.5.3.2. Σημειακή διάβρωση ή διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Η σημειακή διάβρωση χαρακτηρίζεται από τον έντονα τοπικό και ανομοιόμορφο χαρακτήρα της στην επιφάνεια του υλικού. Εμφανίζεται υπό την μορφή βαθιών και μικροσκοπικών οπών σε μια μακροσκοπικά ανεπηρέαστη επιφάνεια. Η διαδικασία της σημειακής διάβρωσης περιλαμβάνει την τοπική διάσπαση και τον σχηματισμό οπών στην επιφάνεια προστατευτικού οξειδίου, όταν αυτό εκτίθεται σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν επιθετικά ανιόντα, όπως χλωρίδια και σουλφίδια. Για την δημιουργία οπών είναι αναγκαία η ύπαρξη του παθητικοποιημένου μεταλλικού φιλμ οξειδίου, για αυτό και παρατηρείται σε μέταλλα/κράματα τα οποία το δημιουργούν. Είναι μια από τις πιο καταστροφικές μορφές διάβρωσης και μπορεί να προκαλέσει πιθανές αστοχίες στο μέταλλο και στα κράματα λόγω διείδυσης/διάτρησης. Η σημειακή διάβρωση μπορεί να φαίνεται μικρή και αμελητέα στην επιφάνεια αλλά πρακτικά να έχει εισχωρήσει σε σημαντικό μέρος κάτω από αυτήν. Η δημιουργία των οπών επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων όπως την μεταλλική σύσταση, το pH, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, την θερμοκρασία, την κατάσταση της επιφάνειας, κ.α. Συνηθισμένο φαινόμενο είναι η δυσκολία εκτίμησης της βλάβης κατά τον ποιοτικό έλεγχο λόγω της κάλυψης της επιφάνειας της οπής με τα προϊόντα της διάβρωσης και την αμελητέα απώλεια βάρους και μείωση του πάχους.

Η ανάπτυξη και η κατανόηση των μηχανισμών κατά τους οποίους δημιουργούνται και διαδίδονται οι οπές, είναι πολύ χρήσιμοι για πιο ακριβείς προβλέψεις του κύκλου ζωής των υλικών και την πρόβλεψη εγκαίρων επιθεωρήσεων και αντικαταστάσεων.

Για την εκτίμηση της αντίστασης των υλικών απέναντι στη σημειακή διάβρωση έχουν δημιουργηθεί διάφορες πειραματικές και εμπειρικές εξισώσεις, βασισμένες στο ποσοστό κατά όγκο διάφορων χημικών στοιχείων που επιδρούν θετικά ως προς την αντιμετώπιση του φαινομένου. Η βασικότερη εξίσωση ονομάζεται Pitting resistance equivalent (PRE ή PREN). Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει η εξίσωση, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση στη σημειακή διάβρωση του υλικού που εξετάζεται. Για παράδειγμα, για κράματα Ni, προτείνεται ο παρακάτω τύπος [51, 56, 57, 58, 63]:

- $PRE = \%Cr + 3.3 (\%Mo + 0.5(\%W)) + 16 (\%N)$



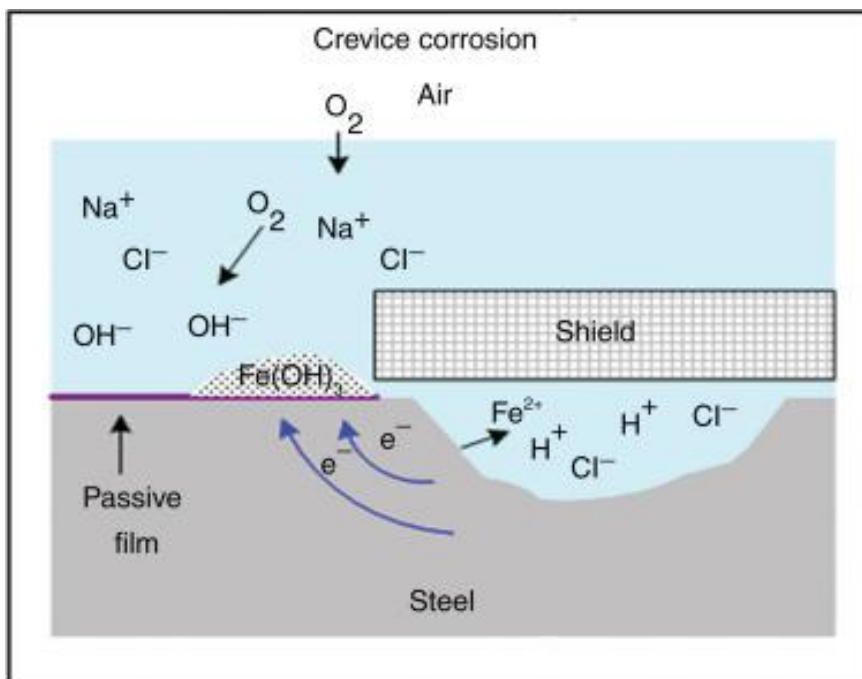
Εικόνα 15: Διαφορετικές περιπτώσεις μορφολογίας σημειακής διάβρωσης [πηγή WEBCORR].

1.5.3.3. Διάβρωση χαραγής (Crevice Corrosion)

Η διάβρωση χαραγής είναι μια μορφή τοπικής διάβρωσης η οποία παρατηρείται εντός ή δίπλα σε ρωγμές ή διάκενα που σχηματίζονται κατά την επαφή μετάλλου με μέταλλο ή μέταλλο με μη μεταλλικό υλικό. Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης πραγματοποιείται λόγω των τοπικών διαφορών στην συγκέντρωση του οξυγόνου (εμφανίζεται λόγω διαφόρων εναποθέσεων σε συνδέσεις, αρθρώσεις, κοιλίες και γενικότερα σε μηχανολογικές διατάξεις που ευνοείται η συγκέντρωση και η στασιμότητα των υγρών) κατά τις οποίες δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά κελιά. Το μέγεθος των ρωγμών/διάκενων είναι αρκετά μεγάλο ώστε να εισχωρήσει το διαβρωτικό μέσο μέσα σε αυτά, αλλά ταυτόχρονα αρκετά μικρό για να μην υπάρξει ροή του διαβρωτικού μέσου. Το πλάτος είναι συνήθως της τάξεως μερικών χιλιοστών του εκατοστού, αλλά δεν ξεπερνά τα 3.18 mm.

Γενικώς, η διάβρωση χαραγής μπορεί να εμφανιστεί σε οποιοδήποτε περιβάλλον και μέταλλο, ωστόσο τα πιο επιρρεπή υλικά στην συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης είναι τα μέταλλα τα οποία έχουν ήδη ή παρουσιάζουν την τάση να δημιουργήσουν στρώμα παθητικοποίησης. Για παράδειγμα το Al, το Ni και τα κράματα τους, οι μη κραματωμένοι ή μικροκραματωμένοι χάλυβες σε λιγότερο αλκαλικά περιβάλλοντα, οι ανοξείδωτοι χάλυβες, ειδικά σε ειδικές

συνθήκες, όπως το θαλασσινό νερό, το οποίο περιέχει χλωριόντα είναι χαρακτηριστικά υλικά επιρρεπή στην διάβρωση χαραγής. Όταν αυτά τα μεταλλικά υλικά εκτίθενται σε διαβρωτικά μέσα όπως το χλώριο, το προστατευτικό στρώμα μπορεί να διαρρηχθεί, με αποτέλεσμα το υδατικό διάλυμα να εισχωρήσει μέσα στη ρωγμή και να έρθει σε απευθείας επαφή με το μέταλλο [55, 63].

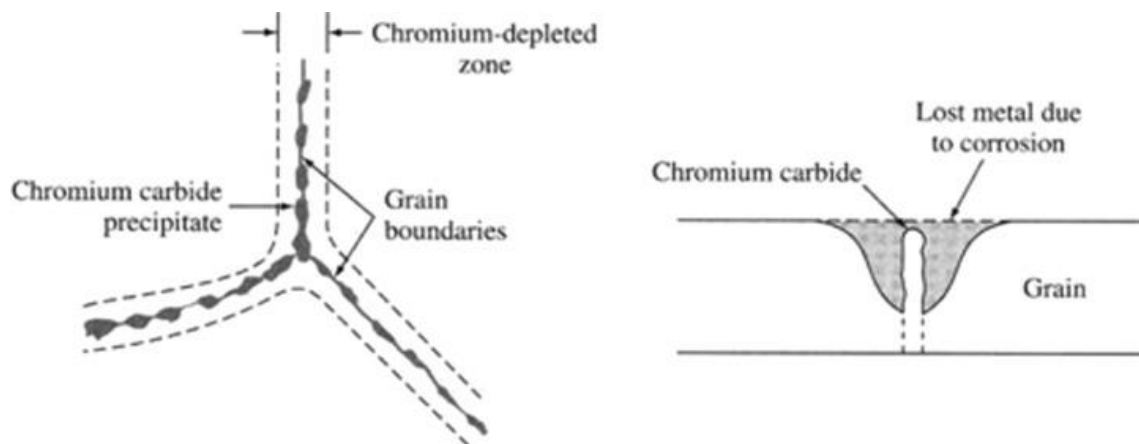


Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της διάβρωσης χαραγής

1.5.3.4. Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion)

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μια μορφή τοπικής διάβρωσης η οποία πραγματοποιείται στα όρια των κόκκων ή σε παρακείμενες ζώνες αυτών σε ένα μεταλλικό υλικό. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα όρια κόκκων χαρακτηρίζονται ως περιοχές υψηλής ενέργειας καθώς σε αυτά συνήθως παρουσιάζεται η κρυσταλλογραφική αναντιστοιχία των γειτονικών κόκκων και παρατηρείται σημαντική διαφορά σε χημική σύσταση σχετικά με την εσωτερική περιοχή των κόκκων. Ο μηχανισμός της περικρυσταλλικής διάβρωσης ξεκινά λόγω αυτής της διαφοράς στην χημική σύσταση καθώς αρχικά εμφανίζεται διαφορά δυναμικού τοπικά στις δύο περιοχές (όρια κόκκων/παρακείμενες περιοχές) και εν συνεχεία δημιουργείται γαλβανικό κελί, το οποίο οδηγεί και στην τελική διάβρωση. Τα στοιχεία στα όρια των κόκκων παρουσιάζουν ζώνες λιγότερο ευγενούς χαρακτήρα, συνεπώς δρουν ως η άνοδος του κελιού, ενώ η παρακείμενη περιοχή των ορίων των κόκκων δρα ως η κάθοδος. Ο μηχανισμός που δημιουργείται

παρουσιάζει έντονη και ταχεία διείσδυση στο υλικό, καθώς ο λόγος των επιφανειών της ανόδου/καθόδου είναι αρκετά μεγάλος.



Εικόνα 17: Απεικονίζεται ο μηχανισμός περικρυσταλλικής διάβρωσης. Παρουσιάζονται καρβίδια τύπου Cr₂₃C₆ στα όρια των κόκκων κατά την ευαισθητοποίηση ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα (Fe-18 wt% Cr-8 wt% Ni (AISI Type 304)).

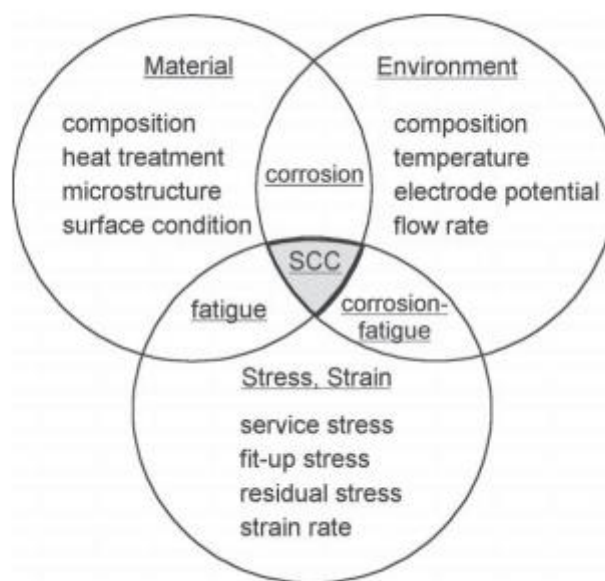
Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την περικρυσταλλική διάβρωση είναι οι παράμετροι των θερμικών κατεργασιών στις οποίες υπόκεινται τα υλικά (συγκολλήσεις, ανόπτηση, κ.α. θερμικές κατεργασίες), ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και ο διαφορισμός ορισμένων στοιχείων στα όρια των κόκκων (σε κράματα Al, Ni-Cr) και ο απεμπλουτισμός αντιδιαβρωτικών στοιχείων από το κέντρο προς τα όρια (σε ανοξείδωτους χάλυβες και άλλα κράματα με καλή αντοχή διάβρωση).

Αποτελεί μια επικίνδυνη μορφή διάβρωσης, καθώς επέρχεται σημαντική απώλεια σκληρότητας και ολκιμότητας του υλικού, με αποτέλεσμα την απότομη θραύση, χωρίς προειδοποίηση. Όσον αφορά τα υπερκράματα Ni σκληρυνόμενα μέσω κατακρήμνισης (π.χ. Waspaloy), παρουσιάζουν επιρρέπεια στην περικρυσταλλική διάβρωση σε θερμά καυστικά διαλύματα, οξέα και υψηλής θερμοκρασίας υδατικά διαλύματα που περιέχουν χαμηλές ποσότητες από άλατα [55, 63].

1.5.3.5. Διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

Η διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση (SCC) ορίζεται ως η ανάπτυξη ρωγμών υπό την παρουσία εφελκυστικών τάσεων και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Όλες οι περιπτώσεις SCC έχουν κοινή μακροσκοπικά την εμφάνιση ως μια ψαθυρή θραύση ενός όλκιμου υλικού (μηχανικά παρεμποδίζεται η ολκιμότητα του υλικού), αλλά σε μικροσκοπική κλίμακα παραμένει άγνωστο το πόσο έχει επηρεαστεί.

Υπάρχει πληθώρα παραγόντων που συνεισφέρουν στην ανάπτυξη των εν λόγω ρωγμών (συμπεριλαμβανομένου της ανοδικής διάλυσης, της κατακρήμνισης φιλμ υλικού και της επίδρασης του υδρογόνου, ...) οι οποίοι μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κύριες ομάδες, την επίδραση του περιβάλλοντος, την επιρρέπεια του υλικού σε καταπόνηση και την ύπαρξη της εφελκυστικής τάσης. Κάθε μια από τις τρεις είναι απαραίτητη για την ύπαρξη της SCC, με την απουσία έστω και μιας η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης δεν υφίσταται.

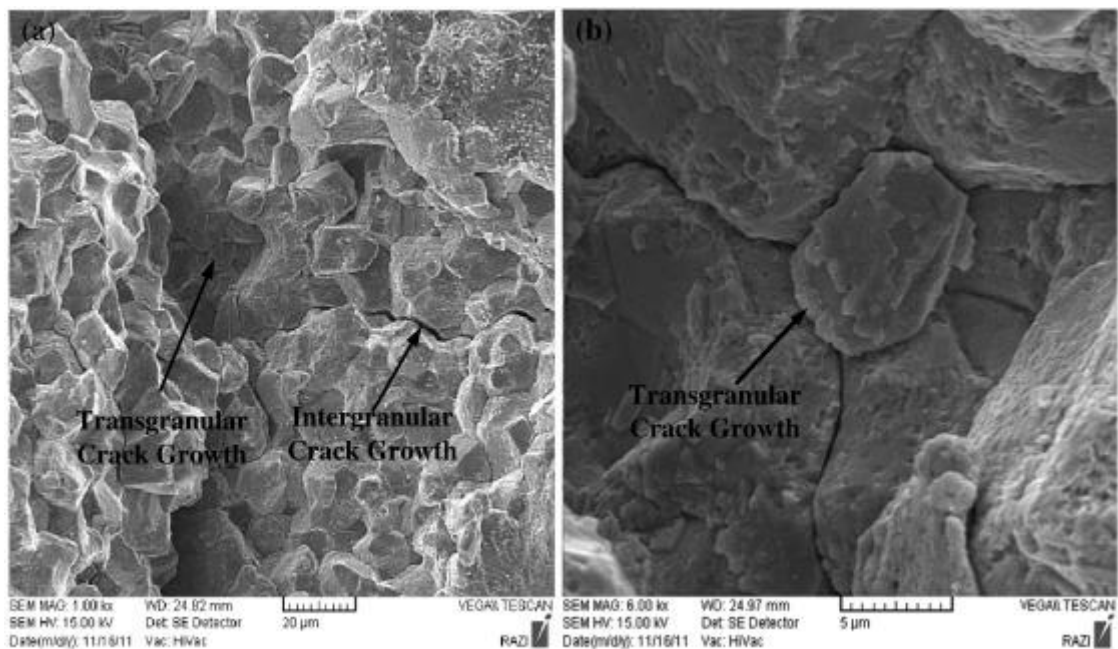


Εικόνα 18: Τρεις κύριοι παράγοντες της SCC

Το μέγεθος της υπάρχουσας τάσης η οποία προκαλεί την θραύση λόγω SCC σε μη επιθετικό περιβάλλον (δηλαδή απουσία διάβρωσης) είναι πολύ χαμηλότερο από την μέγιστη τάση εφελκυστικής αντοχής και μερικές φορές ακόμα και από το όριο διαρροής. Λόγω της κρισιμότητας του μεγέθους έχει οριστεί ως κατώφλι τάσεως (threshold stress), η ελάχιστη τάση στην οποία είναι ικανή να παρουσιαστεί αστοχία λόγω SCC. Οι τιμές του μπορεί να είναι όσο

χαμηλές όσο και το 10% του ορίου διαρροής του υλικού ενώ άλλες φορές μπορεί και να το ξεπεράσει.

Η SCC εμφανίζεται σε σημεία ύπαρξης τάσεων στα οποία έχει διεισδύσει το εξωτερικό επιθετικό περιβάλλον. Ανάλογα με το κραματικό σύστημα και το διαβρωτικό συνδυασμό στο υλικό οι ρωγμές που εμφανίζονται είναι είτε περικρυσταλλικές (Intergranular), είτε ενδοκρυσταλλικές (Transgranular). Επιπλέον μπορεί να υπάρξει και μια ενδιάμεση κατάσταση η οποία χαρακτηρίζεται από ψευδο-ενδόκοκκη θραύση κατά την οποία μέρος της ρωγμής βρίσκεται στην θραυσιγενή επιφάνεια η οποία όμως είναι περικρυσταλλική.



Εικόνα 19: Απεικόνιση των θραυσιγενών επιφανειών λόγω SCC. Αριστερά παρατηρούνται και οι δύο μορφές ενώ δεξιά μόνο η ενδοκρυσταλλική.

Τέλος σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι μόνο με παρουσία εφελκυστικών τάσεων είναι δυνατή η παρουσία εργοδιάβρωσης (SCC), καθώς οι θλιπτικές τάσεις θεωρείται ότι βοηθούν την αντίσταση του υλικού σε διάβρωση [63, 64, 65].

1.5.4. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι μελέτης διάβρωσης.

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης, σκοπεύουν στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων (τάση, ένταση του ρεύματος) της διεπιφάνειας του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η πλειοψηφία τους βασίζεται στη μετατόπιση της ισορροπίας ενός ηλεκτροδιακού συστήματος και στην καταγραφή της απόκρισης της εν λόγω μετατόπισης. Πειραματικά λαμβάνεται η συνάρτηση $i=f(E)$, όπου i =πυκνότητα του ρεύματος και E =δυναμικό του εξεταζόμενου δοκιμίου σχετικά με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού μεταξύ των άκρων του δοκιμίου και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό την δημιουργία ανόδου ή/και καθόδου, αναλόγως με το φαινόμενο προς εξέταση. Έτσι δημιουργούνται καμπύλες πόλωσης μέσω ποτενσιοδυναμικών (επιβολή συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και συνεχής μέτρηση πυκνότητας του ρεύματος), γαλβανοδυναμικών, ποτενσιοστατικών και γαλβανοστατικών μεθόδων, στις οποίες θα γίνει σύντομη αναφορά στη συνέχεια.

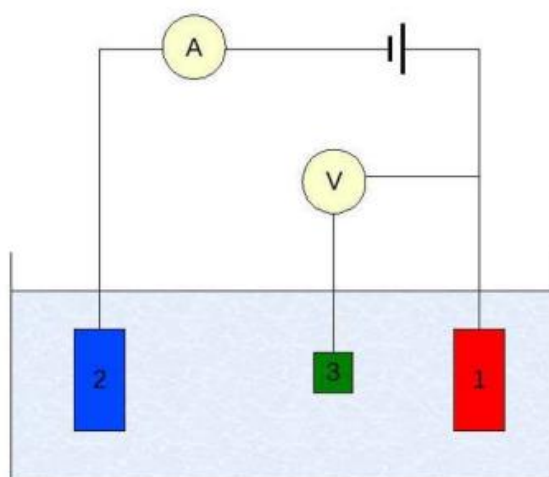
Υπάρχει πληθώρα ηλεκτροχημικών μεθόδων κατάλληλων για την μελέτη της διάβρωσης. Ηλεκτροχημικά κατηγοριοποιούνται στις κύριες ακόλουθες ομάδες:

- *Γαλβανοστατικές*: οι οποίες περιλαμβάνουν την απλή γαλβανοστατική και τη μέθοδο έκλυσης υδρογόνου, όπου επιβάλλεται σταθερή πυκνότητα ρεύματος.
- *Μέθοδοι βραχυκυκλωμένου γαλβανικού στοιχείου*: οι οποίες προσομοιάζουν την πραγματική λειτουργία της ανόδου.
- *Ποτενσιοστατικές*: οι οποίες έχουν επιβολή σταθερού δυναμικού ανόδου.
- *Ποτενσιοδυναμικές*: στις οποίες επιβάλλεται δυναμικό μεταβαλλόμενο συναρτήσει του χρόνου με καθορισμένη ταχύτητα, π.χ. 1mV/sec.
- *Γαλβανοδυναμικές*: στις οποίες επιβάλλεται ένταση ρεύματος μεταβαλλόμενη συναρτήσει του χρόνου με καθορισμένη ταχύτητα [43, 66].

1.5.4.1. Ποτενσιοδυναμική Πόλωση (Potentiodynamic Polarization)

Η ποτενσιοδυναμική πόλωση είναι μια ευρέως διαδεδομένη ηλεκτροχημική μέθοδος μελέτης διάβρωσης, η οποία σκοπεύει στον καθορισμό της συμπεριφοράς ενός μεταλλικού δοκιμίου σε κατάσταση σταθερής διάβρωσης ως συνάρτηση του δυναμικού. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου προς εξέταση, με αποτέλεσμα την πόλωση του και εν συνεχεία την απομάκρυνση του συστήματος από την κατάσταση ισορροπίας ($\Delta G \neq 0$).

Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει τρία ηλεκτρόδια (εργασίας, βοηθητικό και αναφοράς), τον ποτενσιοστάτη. Μεγάλη προσοχή δίνεται στην σωστή διάταξη και συνδεσμολογία του συστήματος για να μην υπάρξουν σφάλματα στις μετρήσεις.

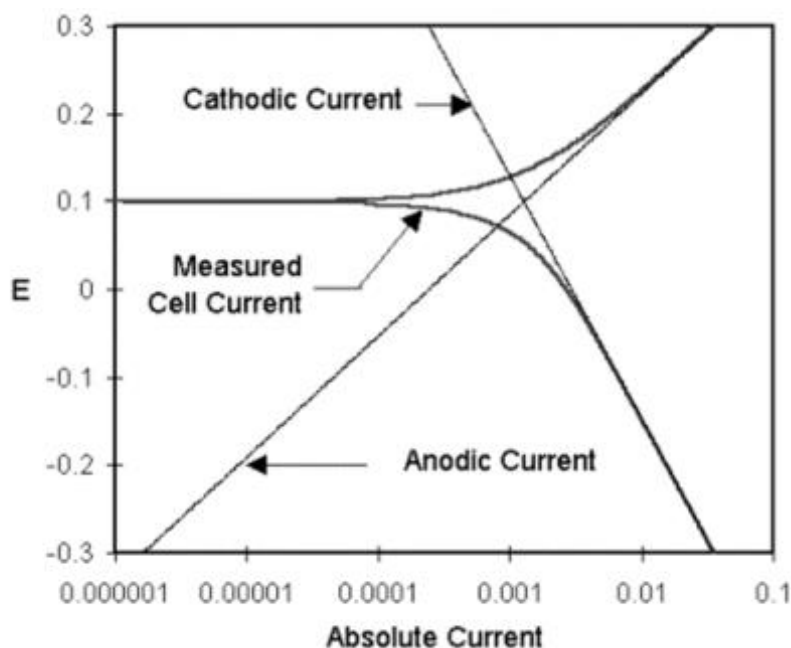


Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων, 1: εργασίας, 2: βοηθητικό, 3: αναφοράς.

Μικρή επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας αφήνεται να έρθει σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και αφού τοποθετηθούν όλα τα ηλεκτρόδια στο διάλυμα, συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη, κατά τον οποίο επιβάλλεται αρχικά ένα δυναμικό το οποίο στην συνέχεια μεταβάλλεται με σταθερό ρυθμό ενώ παράλληλα καταγράφεται και η ένταση του ρεύματος.

Πιο συγκεκριμένα κατά την εφαρμογή της μεθόδου το υπό εξέταση μεταλλικό δοκίμιο (ηλεκτρόδιο εργασίας) υπόκειται σε μια γραμμική και αργή σάρωση δυναμικού, η οποία μετρείται ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς, με σκοπό να θεωρηθεί ότι η επιφάνεια του δοκιμίου βρίσκεται συνεχώς υπό σταθερό δυναμικό, ενώ παράλληλα καταγράφεται η τιμή του ρεύματος που επάγεται για κάθε τιμή του δυναμικού.

Σκοπός της μεθόδου είναι η δημιουργία γραφικής παράστασης $E = f(|\log i|)$, η οποία ονομάζεται διάγραμμα Tafel, από την οποία προσδιορίζονται σημαντικοί παράγοντες για την μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού σε συνθήκες διάβρωσης. Για παράδειγμα, το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), το ρεύμα διάβρωσης το οποίο αποτελείται από την τομή των ευθείων ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος (I_{corr}) και οι κλίσεις των ανοδικών και καθοδικών τμημάτων (b_a και b_c αντίστοιχα), οι οποίες αποκαλύπτουν τους ρυθμούς διεξαγωγής των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων.



Εικόνα 21: Διάγραμμα Tafel, όπως αναφέρθηκε, στον άξονα y είναι το δυναμικό και στον x ο απόλυτος λογάριθμος της έντασης του ρεύματος.

Αναλυτικότερα στο διάγραμμα Tafel υπάρχουν δύο ευθείες γραμμές, οι οποίες αναφέρονται στις θεωρητικές τιμές του ρεύματος για την ανοδική και την καθοδική περιοχή. Η καμπύλη προσδιορίζει το ολικό ρεύμα, δηλαδή το άθροισμα ανοδικού και καθοδικού ρεύματος το οποίο υπολογίζεται από τον ποτενσιοστάτη. Στο σημείο που η αντίδραση περνά από την καθοδική στην ανοδική περιοχή, παρατηρείται η δημιουργία κορυφής λόγω του λογαριθμικού άξονα του ρεύματος. Η λογαρίθμιση είναι απαραίτητη λόγω του μεγάλου εύρους στις τιμές του ρεύματος κατά την διαδικασία.

Στην περίπτωση που το μέταλλο αφηθεί να ισορροπήσει στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, χωρίς να πραγματοποιηθεί σύνδεση με τον ποτενσιοστάτη, θα αποκτήσει σταθερή τιμή δυναμικού, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP). Το δοκίμιο χρειάζεται ορισμένο χρόνο για να σχηματίσει προστατευτικό στρώμα εντός του διαλύματος, καθώς πρέπει να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα που είχε σχηματιστεί υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες το οποίο ανταποκρίνεται στις καινούριες απαιτήσεις. Έτσι η τιμή του OCP αρχικά δεν είναι σταθερή και μεταβάλλεται μέχρι και τον πλήρη σχηματισμό του στρώματος. Συνήθως το E_{corr} ταυτίζεται με την τιμή του OCP. [67, 68]

1.5.5. Ρόλος των κραματικών στοιχείων στην διάβρωση των υπερκραμάτων Ni

Όπως έχει αναφερθεί τα υπερκράματα Ni είναι πολυκραματικά. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στον ρόλο των πιο σημαντικών κραματικών στοιχείων απέναντι στην διάβρωση.

1. Νικέλιο:

Το Ni παρουσιάζει ικανοποιητική αντίσταση στην διάβρωση και αποτελεί την μητρική φάση των υπερκραμάτων. Λόγω αυτού τα υπερκράματα Ni εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του Ni όπως, η αντίσταση σε εργοδιάβρωση, η αντοχή σε καυστικές ενώσεις και γενικότερα η αντίσταση σε υδατικά διαλύματα. Επίσης είναι εύκολο να κραματωθεί από πληθώρα αντιδιαβρωτικών στοιχείων διατηρώντας ταυτόχρονα την όλκιμη ωστενιτική μικροδομή του.

2. Χρόμιο:

Ο ρόλος του Cr στα υπερκράματα Ni είναι αντίστοιχος με αυτόν στους ανοξειδωτους χάλυβες. Δηλαδή, συμβάλλει στην δημιουργία παθητικοποιημένου προστατευτικού στρώματος χρωμίας (Cr_2O_3), το οποίο είναι αρκετά συνεκτικό με το υπόστρωμα και προσφέρει προστασία από εύρος έντονα όξινων συνθηκών (όπως διαλύματα HNO_3 , H_2CrO_4 , H_3PO_4), αντίσταση στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες και αντίσταση σε θειούχα-ανθρακούχα αέρια σε υψηλές θερμοκρασίες.

3. Χαλκός:

Η προσθήκη του προσφέρει αντίσταση σε θαλασσινό και υφάλμυρο νερό, όξινα/αναγωγικά διαλύματα όπως αέριο H_2SO_4 (ακόμα και σε μικρά ποσοστά, 1.5-2% wt.), HCl και συγκεκριμένα σε υδροφθορικό οξύ.

4. Μολυβδαίνιο:

Ενισχύει σε μεγάλο βαθμό την συμπεριφορά των υπερκραμάτων σε συνθήκες έντονης διάβρωσης. Προσδίδει αντίσταση σε γενική διάβρωση και αναγωγικά διαλύματα όπως H_2SO_4 , HCl, HF, H_3PO_4 , HCOOH και υποβοηθά στην αντίσταση σε σημειακή διάβρωση (pitting), σπηλαιώδη (crevice) διάβρωση και εργοδιάβρωση. Η παρουσία και η περιεκτικότητα του φαίνεται να ελέγχει την ικανότητα αποκατάστασης παθητικοποιημένου στρώματος. Η επαναδημιουργία του είναι μείζονος σημασίας συγκεκριμένα σε διαβρώσεις με μηχανικές και τριβολογικές αιτίες, όπως η διάβρωση χαραγής (crevice). Αντιθέτως, αναφέρεται ότι το Mo έχει αρνητική επίδραση σε περιβάλλον με διάλυμα HNO_3 .

5. Βολφράμιο:

Το W συμπεριφέρεται κατά βάση όπως το Mo και κυρίως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με αυτό.

6. Σίδηρος:

Κυρίως χρησιμοποιείται για την μείωση του κόστους των υπερκραμάτων Ni. Ενισχύει την αντίσταση σε διάβρωση σε διαλύματα θεικού οξέος υψηλής συγκέντρωσης (μεγαλύτερη από 50% wt.) και στα ανθρακούχα περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, καθώς ενισχύει την διαλυτότητα του C. Αντιθέτως παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση σε θειούχα αέρια υψηλών θερμοκρασιών, διότι σχηματίζει σουλφίδια με χαμηλότερο σημείο τήξης από αυτό του Ni.

7. Άλλα στοιχεία:

Στοιχεία όπως το Ti, Nb και Ta ενισχύουν την αντίσταση σε ευαισθητοποίηση, η οποία οδηγεί σε περικρυσταλλική διάβρωση.

Το Si προσδίδει ανθεκτικότητα σε θερμό πυκνό H_2SO_4 .

Το La, Th και Y προσφέρουν αντίσταση σε διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το Al σχηματίζει επιφανειακό οξείδιο αλούμινας Al_2O_3 το οποίο βοηθά στην αντίσταση στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών, στην ενανθράκωση και στην χλωρίαση [69, 70].

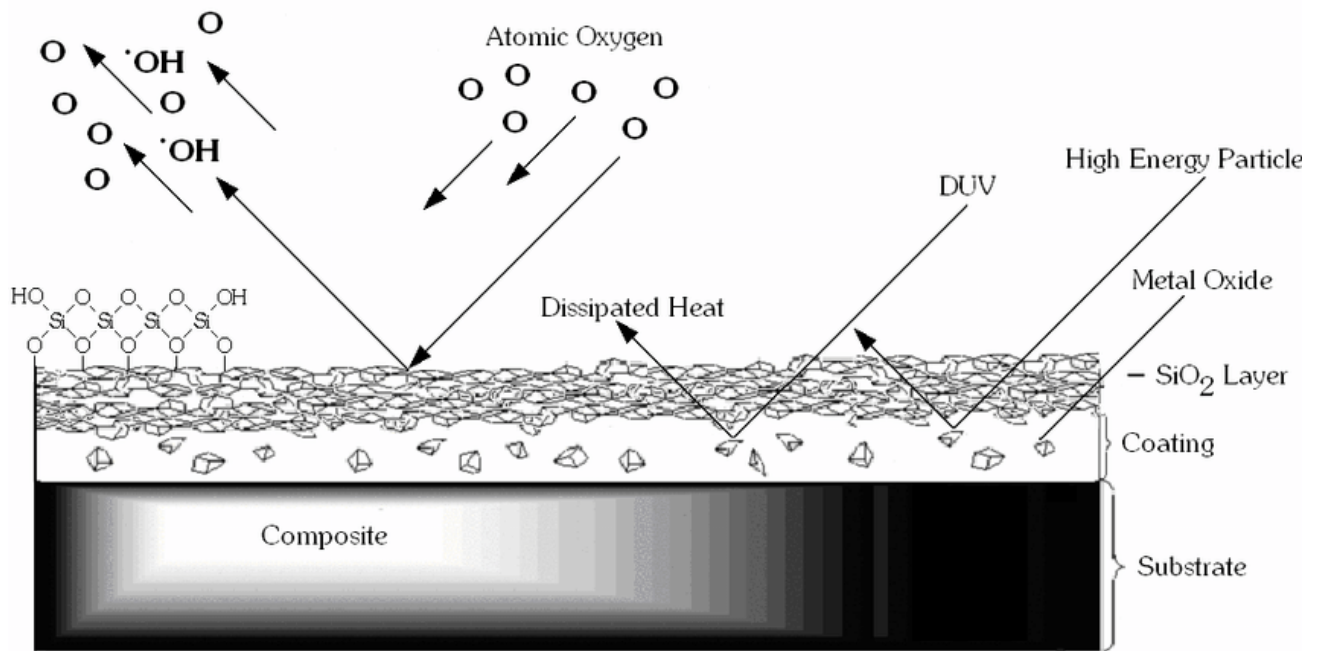
1.5.6. Ρόλος της οξείδωσης στην διάβρωση

Οξείδωση ορίζεται ως η απώλεια ηλεκτρονίων κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης από ένα άλλο άτομο, μόριο ή ιόν. Τα χημικά στοιχεία που λαμβάνουν μέρος σε αυτήν πρέπει να αποτελούνται από τουλάχιστον δύο αριθμούς οξείδωσης για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η διαδικασία.

Το αρχικό στάδιο της διαδικασίας της οξείδωσης περιλαμβάνει τη χημική προσρόφηση (chemisorption) του οξυγόνου που ακολουθείται συχνά από διάσπαση (dissociation) και τουλάχιστον μερικό ιονισμό. Εν συνεχεία στα περισσότερα μεταλλικά υλικά εμφανίζονται επιφάνειες διαταγμένων δομών προσρόφησης του οξυγόνου αλλά σε μερικά εμφανίζεται και άμορφη δομή. Πριν τον τελικό σχηματισμό σταθερών οξειδίων παρατηρείται η εμφάνιση ενδιάμεσων υποοξειδίων ή «ψευτοοξειδίων». Τέλος οι πυρήνες των τελικών οξειδίων σχηματίζονται συνήθως στην επιφάνεια των περισσότερων μετάλλων, η πυκνότητα των οποίων σχετίζεται άμεσα με την θερμοκρασία οξείδωσης και την πίεση του οξυγόνου.

Κατά την οξείδωση ενός μεταλλικού υλικού υπάρχουν πολλοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την μορφολογία του τελικού οξειδίου που θα σχηματιστεί. Το οξείδιο είναι άμεσα συνδεδεμένο με την συμπεριφορά του υλικού στην διάβρωση. Αν έχει δημιουργηθεί ως παθητικοποιημένο στρώμα δρα σαν ένα επιπλέον προστατευτικό επίπεδο το οποίο αποτρέπει το φαινόμενο της διάβρωσης. Αντιθέτως αν το δημιουργημένο στρώμα παρουσιάζει ασυνέχειες στην επιφάνεια του δεν βοηθά στην αντίσταση στην διάβρωση, καθώς εμφανίζεται σημαντική επιρρέπεια σε μορφές επιθετικών μορφών τοπικής διάβρωσης.

Με την βοήθεια πειραματικών δοκιμών φαίνεται κατά την οξείδωση μεταλλικών υλικών το δυναμικό διάβρωσης να γίνεται πιο θετικό, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την αυξημένη δυσκολία έναρξης του φαινομένου της διάβρωσης. Όμως στις περιπτώσεις που οι συνθήκες επιτρέπουν την έναρξη της διάβρωσης, παρατηρούνται πιο γρήγορες και επιθετικές μορφές τοπικής διάβρωσης. [60, 61]



Εικόνα 22: Απεικόνιση παραδείγματος σχηματισμού και της λειτουργίας ενός προστατευτικού οξειδίου του πυριτίου (SiO₂).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Περιγραφή υλικού

Στα πλαίσια της παρούσας πειραματικής εργασίας μελετήθηκαν δοκίμια υπερκράματος Ni Waspaloy, τα οποία ελήφθησαν σε διαστάσεις 200 mm x 152 mm x 2.22 mm (μήκος x πλάτος x πάχος), σε ομογενοποιημένη κατάσταση (As Received, Solution Treated).

Η τυπική σύσταση του υπό μελέτη υλικού, βάσει προτύπου AMS (Aerospace Material Specification) 5544J της SAE είναι η εξής.

Πίνακας 5: Τυπική χημική σύσταση Waspaloy [71]

Κραματικό στοιχείο	wt. %, min	wt. %, max
C	0.02	0.1
Mn	-	0.1
Si	-	0.15
P	-	0.015
S	-	0.015
Cr	18	21
Co	12	15
Mo	3.5	5
Ti	2.75	3.25
Al	1.2	1.6
Zr	0.02	0.08
B	0.003	0.01
Fe	-	2
Cu	-	0.1
Ni	Balance	

2.2. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της διάβρωσης του υπερκράματος Ni Waspaloy σε διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης. Για την πραγματοποίηση του πειράματος και την εκτίμηση αποτελεσμάτων μελετήθηκαν 20 δοκίμια, τα οποία προέκυψαν από το αρχικό υλικό Waspaloy.

Από τα 20 δοκίμια που προέκυψαν από το αρχικό υλικό, 10 υποβλήθηκαν σε κατάλληλη θερμική κατεργασία (Heat Treatment, Heat Treated δοκίμια), ενώ τα υπόλοιπα 10 παρέμειναν σε ομογενοποιημένη κατάσταση (Solution Treatment, Solution Treated). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε οξείδωση 12 δοκιμίων (6 Heat Treated και 6 Solution Treated) σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, σύμφωνα με τις παραμέτρους οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, ενώ τα υπόλοιπα 8 χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς.

Πίνακας 6: Παράμετροι οξείδωσης

Τελική Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος ανόδου (min)	Χρόνος παραμονής (min)
750	150 ($=\frac{5\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$)	300
950	180 ($\approx\frac{5\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$)	300

Από τα 12 δοκίμια που τοποθετήθηκαν στον φούρνο, 3 HT (Heat Treated) και 3 ST (Solution Treated) δοκίμια υποβλήθηκαν οξείδωση σύμφωνα με την πρώτη περίπτωση (750 °C), ενώ τα υπόλοιπα 3 HT και 3 ST σύμφωνα με την δεύτερη περίπτωση (950 °C).

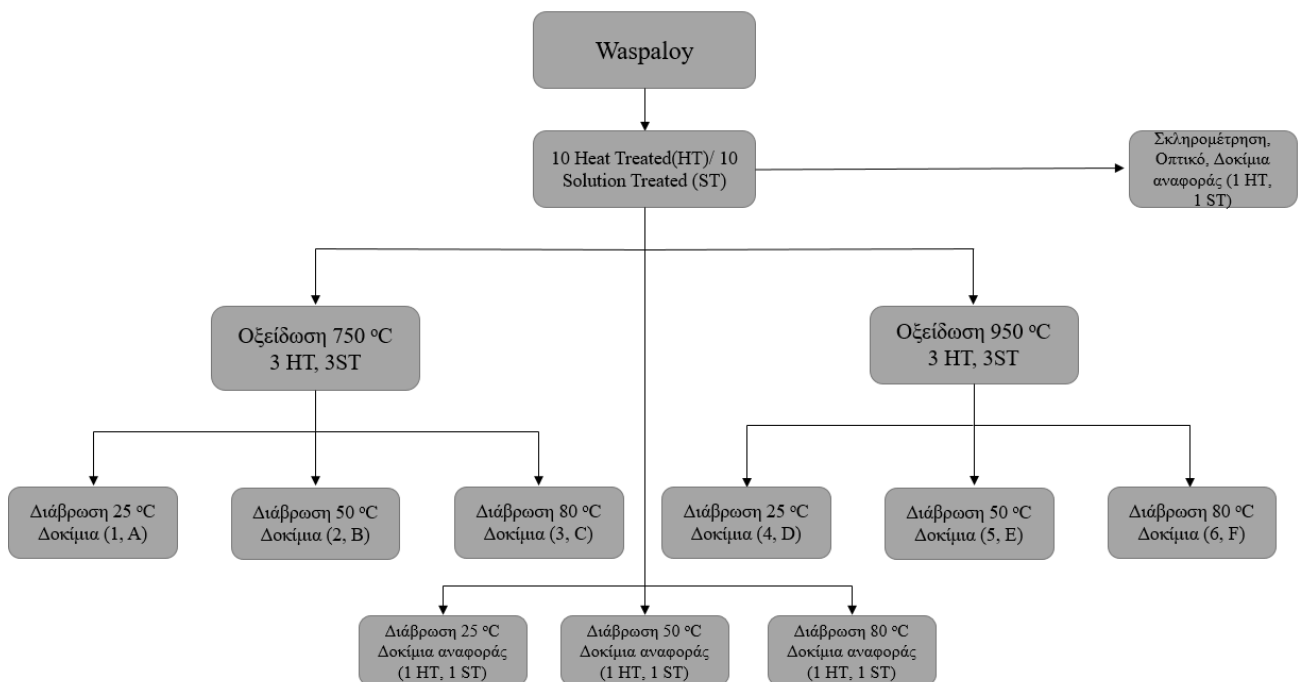
Στα πλέον οξειδωμένα δοκίμια (καθώς και σε ανάλογα δοκίμια αναφοράς) πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίστασης στην ηλεκτροχημική διάβρωση, μέσω δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (Potentiodynamic Polarization) σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου σταθερής συγκέντρωσης 3.5% wt. (σε 2 L απιονισμένου νερού 70 g NaCl προσθήκη αραιού υδροχλωρικού οξέος) και σταθερού pH=3, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 25, 50 και 80 °C.

Στη συνέχεια απεικονίζεται το διάγραμμα ροής σχεδιασμού και οργάνωσης της πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 7: Ονομασία 12 δοκιμών σχετικά με παραμέτρους οξείδωσης, Solution Treated [1-6], ενώ Heat Treated [A-F]

Τελική Θερμοκρασία Οξείδωσης (°C)			
750 (°C)		950 (°C)	
ST	HT	ST	HT
1	A	4	D
2	B	5	E
3	C	6	F

Εικόνα 4: Προετοιμασία δοκιμών



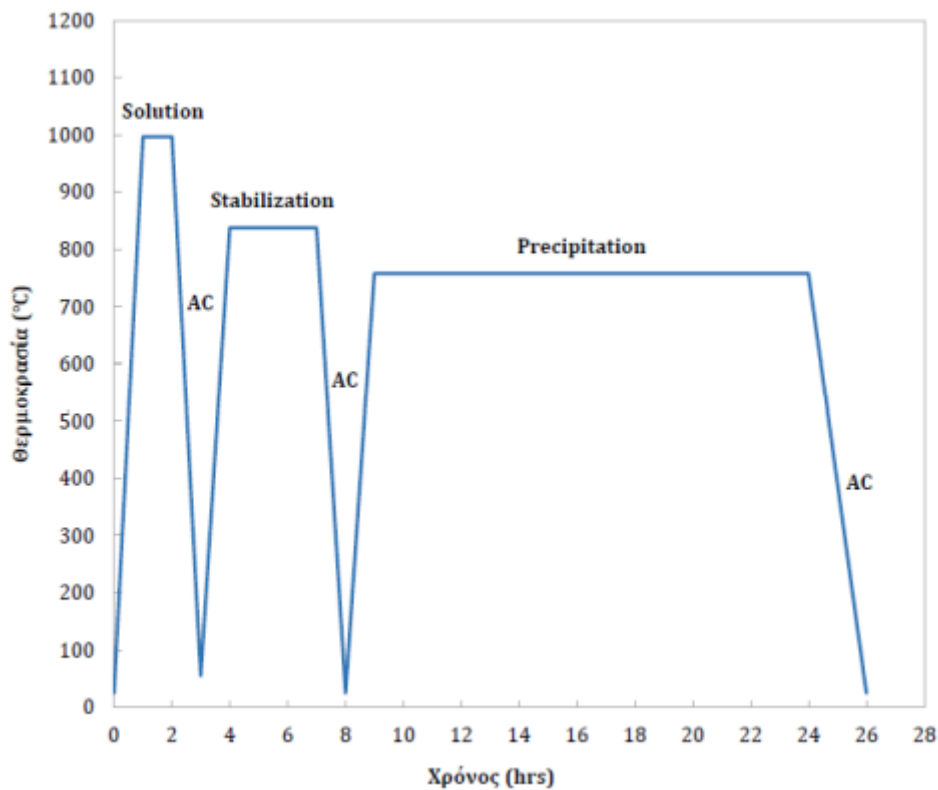
Εικόνα 23: Απεικόνιση διαγράμματος ροής σχεδιασμού και οργάνωσης της πειραματικής διαδικασίας.

2.3. Θερμική κατεργασία (Heat Treatment)

Όπως έχει προαναφερθεί, το μισό πλήθος των δοκιμών υπερκράματος Ni Waspaloy (7/14 – ονομαστικά: A-F και το δοκίμιο αναφοράς), υποβλήθηκε σε κατάλληλη θερμική κατεργασία τριών σταδίων, όπως ορίζεται από το πρότυπο AMS 5544J της SAE, για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους ως προς τη διάβρωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα στάδια είναι τα εξής:

- **Πρώτο στάδιο:** Ομογενοποίηση (Solution Treatment) στους 1000 °C ($996\text{ °C} \pm 14$) για 2 ώρες και ακόλουθη απόψυξη στον αέρα.
- **Δεύτερο Στάδιο:** Σταθεροποίηση (Stabilization) στους 850 °C ($843\text{ °C} \pm 8$) για 4 ώρες και ακόλουθη απόψυξη στον αέρα.
- **Τρίτο Στάδιο:** Γήρανση (Aging-Precipitation) στους 760 °C ($760\text{ °C} \pm 8$) για 16 ώρες και ακόλουθη απόψυξη στον αέρα.

Το σύνολο της θερμικής κατεργασίας πραγματοποιήθηκε σε αναγωγική ατμόσφαιρα, παρουσίας γραφίτη, για την αποφυγή οξειδωτικών φαινομένων.



Εικόνα 24: Διάγραμμα διαδικασίας θερμικής κατεργασίας SAE AMS 5544J, τριών σταδίων: ομογενοποίησης, σταθεροποίησης και γήρανσης δοκιμίων Waspaloy.

Τα άλλα μισά δοκίμια (7/14 – ονομαστικά: 1-6 και δοκίμιο αναφοράς) είχαν υποβληθεί από τον παραγωγό (As received) μόνο στο πρώτο στάδιο της ομογενοποίησης στους 1000 °C ($996\text{ °C} \pm 14$) για 2 ώρες και ακόλουθη απόψυξη στον αέρα.

Αναφορικά με το στάδιο της ομογενοποίησης σκοπός της συγκεκριμένης διεργασίας είναι η διαλυτοποίηση δευτερευουσών φάσεων και καρβιδίων εντός της μητρικής ωστενιτικής δομής, σχηματίζοντας ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα, το οποίο μπορεί να διατηρηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ταχεία απόψυξη, δηλαδή βαφή. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία που βρίσκεται κοντά στη θερμοκρασία γ' solvus, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 1050 και 1200 °C. Η ακριβής θερμοκρασία solvus της γ' εξαρτάται από τη χημική σύσταση και συγκεκριμένα, από την ποσοστιαία συμμετοχή (Al+Ti) wt.% . Η θερμοκρασία ομογενοποίησης καθορίζει το ποσοστό διαλυτοποίησης της γ' φάσης και το μέγεθος κόκκου της μητρικής φάσης. Η αύξηση του μεγέθους κόκκου της μητρικής φάσης (γ) εξαρτάται από την αύξηση της θερμοκρασίας ομογενοποίησης σε σχέση με τη θερμοκρασία γ' solvus (super-solvus heat treatment). Σε αυτή την περίπτωση, διαλυτοποιείται όλο το κλάσμα όγκου της πρωτογενούς φάσης γ' εντός της μητρικής δομής, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η περικρυσταλλική κατακρήμνιση γ' φάσης που εξασφαλίζει την αγκύρωση των ορίων των κόκκων της μήτρας. Να σημειωθεί και η σημαντικότητα της απόψυξης μετά το στάδιο της ομογενοποίησης, διότι ο ρυθμός απόψυξης επηρεάζει το μέγεθος, τη μορφολογία και την κατανομή της γ' , η οποία με τη σειρά της καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες και τη συμπεριφορά του υλικού απέναντι σε επιθετικά περιβάλλοντα [48, 73, 74].

Η γήρανση πραγματοποιείται σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες εντός της διφασικής περιοχής $\gamma+\gamma'$, η οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερή. Κατά τη γήρανση, κατακρημνίζονται λεπτομερώς δευτερεύουσες φάσεις και καρβίδια, βελτιώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Επιπρόσθετη κατακρήμνιση της γ' πραγματοποιείται στο δεύτερο στάδιο γήρανσης, το οποίο θερμοκρασιακά είναι χαμηλότερο από το πρώτο. Η κατακρήμνιση αυτή είναι πιο λεπτομερής και ανομοιογενής, αφού παρεμποδίζεται η ανάπτυξη της από τις προηγούμενες κατακρημνίσεις γ' [62].

Η βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες είναι αποδεδειγμένη, κατά τη θερμική κατεργασία. Όμως διακρίνεται μια πρόκληση ως προς τις αντιδιαβρωτικές αντοχές του υλικού που μελετάται στην παρούσα πειραματική εργασία. Ο μηχανισμός κατακρήμνισης δευτερογενών φάσεων και καρβιδίων και τα αποτελέσματα του, δηλαδή το μέγεθος κόκκων και καρβιδίων, η μορφολογία, η στοιχειομετρία και η κατανομή τους μέσα στη μητρική φάση, προσπαθούν να αξιολογηθούν ως ένα σημείο στην παρούσα εργασία.

2.3.1. Οξείδωση δοκιμίων

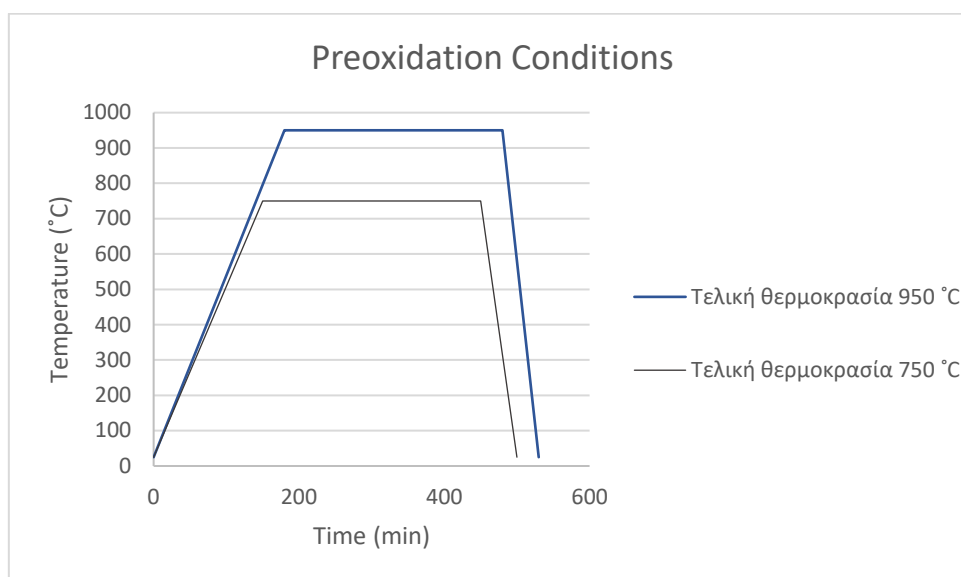
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η οξείδωση πραγματοποιήθηκε σε φούρνους υπό υψηλές θερμοκρασίες 750 °C και 950 °C αντίστοιχα. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι πριν και μετά την οξείδωση των δοκιμίων, αυτά τοποθετήθηκαν σε πυραντήρα/ξηραντήρα με σκοπό την ολική αποβολή της υγρασίας από το υλικό για την εκτίμηση έγκυρων αποτελεσμάτων.

Ο βαθμός της οξείδωσης μελετήθηκε με την μέτρηση του βάρους των δοκιμίων πριν και μετά την τοποθέτησή τους στον φούρνο. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία αποκαλύπτει με απλό τρόπο τον σχηματισμό των οξειδίων στο υλικό μετρώντας την διαφορά βάρους πριν και μετά την οξείδωση.

Σε πολλές περιπτώσεις η οξείδωση μπορεί να είναι προφανής ακόμα και με οπτική παρατήρηση με το μάτι καθώς με τον σχηματισμό επιφάνειας οξειδίων συνήθως παρατηρείται και αλλαγή στο χρώμα. Άλλες μέθοδοι που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την επαλήθευση της οξείδωσης είναι τα αποτελέσματα από συνδυασμό μικροσκοπίου περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)/ οπτικής μικροσκοπίας.



Εικόνα 25: Οι φούρνοι Thermawatt στους οποίους πραγματοποιήθηκε η οξείδωση των δοκιμίων.

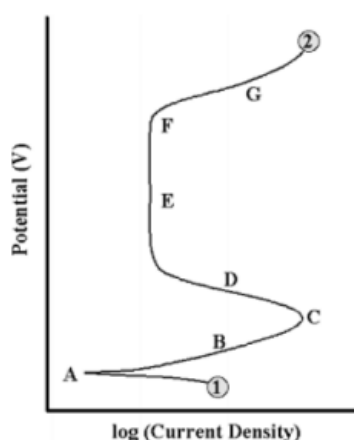


Εικόνα 26: Διαγράμματα παραμέτρων θερμοκρασίας στους δύο φούρνους.

2.4. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

Όπως αναφέρθηκε οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μέσω δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Από την συγκεκριμένη μέτρηση δημιουργείται ποτενσιοδυναμικό διάγραμμα πόλωσης κατά το οποίο το ρεύμα αναπαριστά το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης στην άνοδο ή αντίστοιχα αναγωγής στην κάθοδο και εκφράζεται είτε ως το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, είτε ως πυκνότητα ρεύματος.

Παρακάτω απεικονίζεται ένα τυπικό διάγραμμα πόλωσης ($I-V$) κατά το οποίο η διεργασία ξεκινά από το σημείο 1 και ολοκληρώνεται στο σημείο 2.



Εικόνα 27: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης[68]

Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στα χαρακτηριστικά σημεία της καμπύλης:

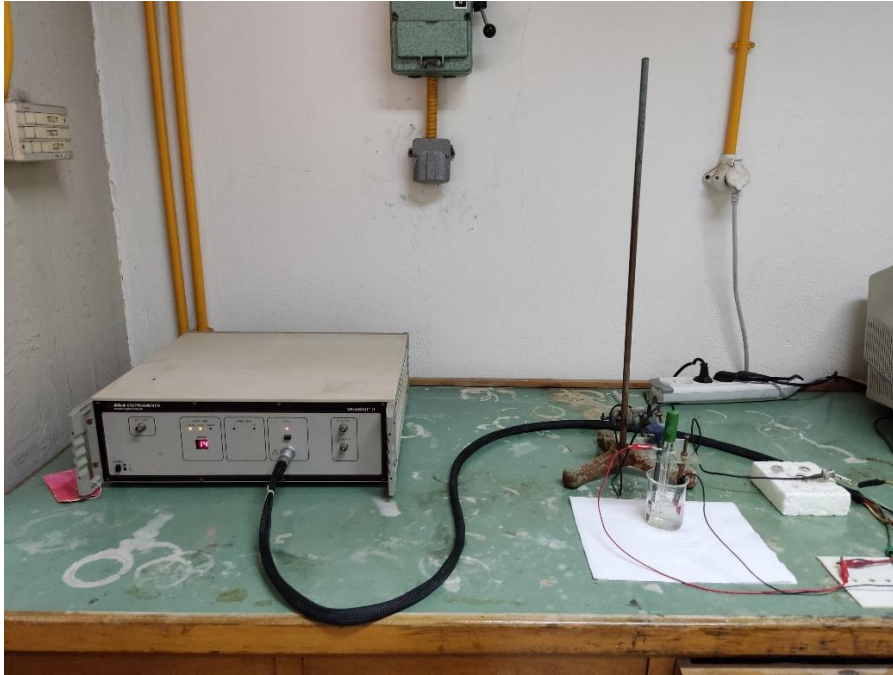
1. **Ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP):** Βρίσκεται στο σημείο A. Σε αυτήν την τιμή δυναμικού το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική ουδετερότητα και συνεπώς το ρεύμα διάβρωσης είναι κοντά στο μηδέν.
2. **Καθοδικό τμήμα:** Ορίζεται ως το τμήμα για δυναμικά μικρότερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις τιμές δυναμικού το προς διάβρωση δοκίμιο είναι αρνητικά φορτισμένο, συνεπώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής. Ακόμη γίνεται εισδοχή κατιόντων υδρογόνου (H^+) σε αυτό.
3. **Ανοδικό τμήμα:** Ορίζεται ως το τμήμα για δυναμικά μεγαλύτερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις τιμές δυναμικού το προς διάβρωση δοκίμιο είναι θετικά φορτισμένο, συνεπώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις οξείδωσης στο μεταλλικό υλικό. Το ανοδικό τμήμα μπορεί να διακριθεί στις ακόλουθες περιοχές:
 - **Περιοχή AB:** Στην περιοχή αυτή η τιμή του ρεύματος αυξάνεται απότομα για μικρή αύξηση της τιμής του δυναμικού, οδηγώντας σε έντονη διάβρωση του μετάλλου.
 - **Σημείο C:** Το σημείο αυτό είναι γνωστό ως δυναμικό παθητικοποίησης καθώς με την αύξηση του δυναμικού, η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται.
 - **Σημείο D:** Είναι το σημείο στο οποίο το ρεύμα φτάνει σε μια χαμηλή τιμή της πυκνότητας του.
 - **Περιοχή E:** Στην περιοχή αυτή το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον παρουσιάζει σημαντική αύξηση, δημιουργώντας στην επιφάνεια του μετάλλου παθητικοποιημένο στρώμα οξειδίων το οποίο εμποδίζει την διάβρωση του μετάλλου. Χαρακτηριστικό είναι ότι η καμπύλη σε εκείνη την περιοχή είναι κάθετη στον άξονα του ρεύματος. Με την περαιτέρω αύξηση του ρεύματος εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος το προστατευτικό οξείδιο τελικά καταστρέφεται και η διάβρωση του μετάλλου συνεχίζεται.
 - **Σημείο F:** Όταν η τιμή του δυναμικού φτάσει το σημείο F, το οποίο ονομάζεται και δυναμικό διάσπασης, παρατηρείται αμέσως ραγδαία αύξηση του εφαρμοζόμενου ρεύματος (**περιοχή G**). Αυτή η αύξηση μπορεί να οφείλεται στην τοπική ή και ολική διάσπαση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου, που ως εκείνο το σημείο δρούσαν προστατευτικά.

2.4.1. Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων

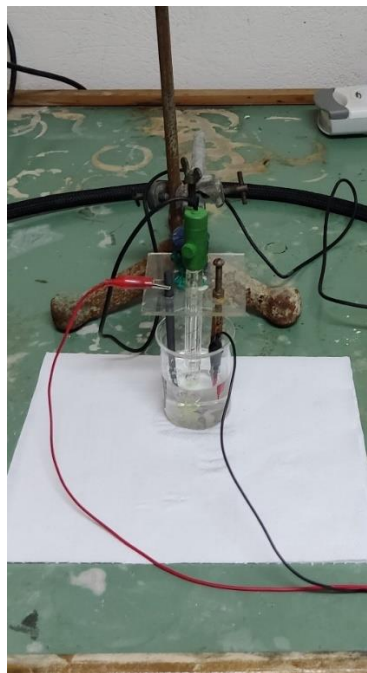
Η μελέτη της διάβρωσης πραγματοποιήθηκε με την δημιουργία ηλεκτροχημικού κελιού στο οποίο εμβαπτίστηκαν τα δοκίμια προς εξέταση. Εκεί εκτελέστηκαν οι απαραίτητες ηλεκτροχημικές μετρήσεις βασισμένες στο δυναμικό του δοκιμίου και στην πυκνότητα του διαρρέοντος ρεύματος. Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος η εσωτερική διάταξη ενός ηλεκτροχημικού κελιού περιλαμβάνει 4 βασικά στοιχεία:

- Τον **ηλεκτρολύτη (electrolyte)**: Εντός αυτού εμβαπτίζεται το ηλεκτρόδιο εργασίας.
- Το **ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE)**: Αποτελεί την άνοδο του ηλεκτροχημικού κελιού, δηλαδή είναι το ηλεκτρόδιο το οποίο θα διαβρωθεί.
- Το **βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode, AE)**: Αποτελεί την κάθοδο του ηλεκτροχημικού κελιού και επιταχύνει την διαδικασία της διάβρωσης καθώς παράλληλα κλείνει το κύκλωμα.
- Το **ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE)**: Είναι ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode, SCE), ως προς το οποίο ορίζεται η τιμή του δυναμικού.

Εξωτερικά της διάταξης μέρος του συστήματος αποτελεί και ο ποτενσιοστάτης, με τη βοήθεια του οποίου καταγράφεται η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς και το ρεύμα που δημιουργείται λόγω διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας είναι ο Potentiostat/Galvanostat Model 263A (EG&G, Princeton Applied Research, ακρίβειας ± 5 nA).



Εικόνα 28: Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης. Απαρτίζεται από το ηλεκτρολυτικό κελί, τον ποτενσιοστάτη και έναν υπολογιστή (μέρος του φαίνεται στα δεξιά) για την καταγραφή των διαγραμμάτων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Για την προσαρμογή της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας που επιτρέπει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη (hotplate stirrer).



Εικόνα 29: Φωτογραφία της συνδεσμολογίας του ηλεκτροχημικού κελιού. Διακρίνονται το διάλυμα του ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο εργασίας (δεξιά), το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (αριστερά) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (κέντρο).

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι παράμετροι των ηλεκτροχημικών μετρήσεων της εργασίας.

Πίνακας 8: Παράμετροι ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων Waspaloy

Ηλεκτρολύτης	Υδατικό διάλυμα 3.5% wt. NaCl προσθήκη αραιού HCl 1M
Ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος)	Solution Treated και Heat Treated οξειδωμένο Waspaloy
Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος)	Pb
Εκτεθειμένη επιφάνεια μετάλλου	1 cm ²
Ρυθμός σάρωσης	1 mV/sec
Ηλεκτρόδιο αναφοράς (SCE)	NaCl
Θερμοκρασία Ηλεκτρολύτη	25 °C, 50 °C, 80 °C

2.5. Προετοιμασία δοκιμίων

Η προετοιμασία των δοκιμίων που προορίζονται για διάβρωση είναι πολύ σημαντική καθώς τα δοκίμια στη συνέχεια θα μελετηθούν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Περιλαμβάνει τρία στάδια της κοπής, λείανσης και της στίλβωσης.

Η κοπή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δισκοτόμου τύπου Struers Discotom και προέκυψαν όπως έχει ήδη αναφερθεί 20 τεμάχια Waspaloy. Τα μισά από αυτά (10/20) υποβλήθηκαν στην θερμική κατεργασία SAE AMS 5544J ενώ τα άλλα μισά παρέμειναν ως είχαν στην as received solution treated αρχική τους κατάσταση.

Στη συνέχεια τα δοκίμια εγκιβωτίστηκαν σε καλούπια ρητίνης και σκληρυντή και μετά υποβλήθηκαν σε λείανση σε οριζόντιο, περιστρεφόμενο και υδρόψυκτο δίσκο με χρήση κατάλληλων χαρτιών λείανσης, αποτελούμενων από SiC, πυκνότητας κόκκων 400, 800, 1000 και 2000 gritt (κόκκοι SiC/in²), με σκοπό την αφαίρεση οξειδίων, επιφανειακών προϊόντων από τη θερμική κατεργασία και το βασικότερο την ενεργοποίηση της επιφάνειας διάβρωσης για καλύτερη αλληλεπίδραση στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. τα δοκίμια πλύθηκαν με απιονισμένο νερό, με αιθανόλη και τέλος ξηράθηκαν με θερμό αέρα. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι κατά την ολοκλήρωση του κάθε σταδίου λείανσης, και με την αλλαγή του λειαντικού χαρτιού, άλλαζε και ο προσανατολισμός των δοκιμίων κατά 90°, έτσι ώστε να απαλείφονται οι γραμμές λείανσης του προηγούμενου σταδίου.

Το επόμενο στάδιο της στίλβωσης πραγματοποιήθηκε μόνο σε δύο δοκίμια αναφοράς (1 HT-1 ST) τα οποία οδηγήθηκαν μετά σε δοκιμές σκληρομέτρησης και Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Η στίλβωση ολοκληρώθηκε σε δύο στάδια, με χρήση ειδικών βελούδινων υφασμάτων και αδαμαντόπαστας, μεγέθους σωματιδίων 6 μm και 1 μm. Ακολούθησε καθαρισμός των δοκιμίων με νερό, αιθανόλη, και ξήρανση σε ρεύμα θερμού αέρα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή, με στόχο την αποκάλυψη της μικροδομής των δοκιμίων, μέσω της εκλεκτικής διάλυσης των διαφορετικών μικρογραφικών συστατικών από το αντιδραστήριο. Τα δοκίμια υπερκράματος Waspaloy εμβαπτίστηκαν στο αντιδραστήριο Kalling's No 2 (5 g CuCl₂, 100 mL αιθανόλης, 100 mL HCl) για 5-20 s. Η διακύμανση στον χρόνο είναι μεγάλη λόγω του γεγονότος ότι το δοκίμιο που είχε υποβληθεί σε θερμική κατεργασία, είχε υποστεί ήπια προσβολή από την silica κατά το στάδιο της προσβολής. Μετά

την προσβολή ακολούθησε καθαρισμός των δοκιμίων με νερό και αιθανόλη, και ξήρανση σε ρεύμα θερμού αέρα.

Όλα υπόλοιπα δοκίμια (18/20) τα οποία δεν προχώρησαν στο στάδιο της στίλβωσης, αλλά προορίζονταν κατευθείαν για τις δοκιμές διάβρωσης, μονώθηκαν με μονωτική ταινία για να περιοριστεί η επιφάνεια του δοκιμίου που θα υποβληθεί σε διάβρωση (η οποία είναι 1 cm²).



Εικόνα 30: Φωτογραφία της προετοιμασίας των δοκιμίων για την ηλεκτροχημική εξέταση (ηλεκτρόδια εργασίας). Πάνω είναι όλα τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 750 οC και κάτω στους 950 οC (δεν απεικονίζονται τα δοκίμια αναφοράς). Όπως αναφέρθηκε η στρογγυλή επιφάνεια

2.6. Μέθοδοι μελέτης μικροδομής

2.6.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

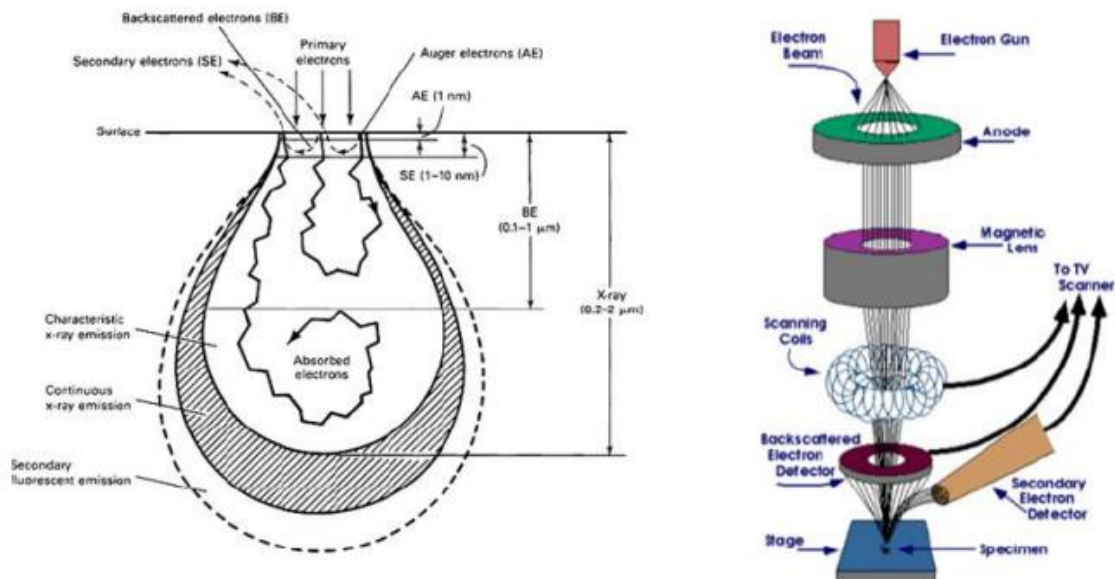
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (1-50 keV) αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και προσδίδει πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό.

Το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης (έως και x300,000).

Το SEM αποτελείται κυρίως από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το θάλαμο που τοποθετείται το δείγμα, την αντλία κενού και το σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από νήμα W(κάθοδος) εντός της στήλης παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, υπό κενό για την αποφυγή της σκέδασης της. Συγκεκριμένα η θέρμανση του νήματος W(κάθοδος) περίπου σε 2800 K, παράγει ηλεκτρόνια τα οποία με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού (περίπου 20 kV) επιταχύνονται προς την άνοδο (πρωτογενή ηλεκτρόνια). Στη συνέχεια η δέσμη διέρχεται από σειρά μεγεθυντικών φακών και εστιάζεται στην επιφάνεια του υλικού προς εξέταση.

Το οπτικό σήμα δημιουργείται με την βοήθεια πηνίων σάρωσης τα οποία εκτρέπουν την εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων οριζόντια και κάθετα, σαρώνοντας την επιφάνεια του υλικού και εν συνέχεια συλλέγοντας και ενισχύοντας τα εκπεμπόμενα από αυτήν ηλεκτρόνια. Μετά την πρόσπτωση, η ακτινοβολία ανακλάται και το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την επιφάνεια του δείγματος εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι:

- **Δευτερογενή Ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE):** Προκύπτουν από την ανελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα που βρίσκονται στα επιφανειακά στρώματα του δοκιμίου (βάθος 1-10 nm). Έχουν ενέργεια 50eV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις επιφανειακές ανωμαλίες του δείγματος. Προσδίδουν πληροφορίες κυρίως για την τοπογραφία της επιφάνειας του δοκιμίου.
- **Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons, BE):** Προκύπτουν από την ελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα που βρίσκονται στα επιφανειακά στρώματα του δοκιμίου (βάθος 0.1-1 μm). Η ενέργεια τους κυμαίνεται από 5-50 keV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας του δοκιμίου και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Βοηθούν στη συλλογή πληροφοριών σχετικά με τη χημική σύσταση, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας π.χ. (οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε στοιχεία υψηλού ατομικού αριθμού ενώ οι πιο σκουρόχρωμες σε στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού).
- **Ηλεκτρόνια Auger (Auger Electrons, AE):** Προέρχονται από την αλληλεπίδραση πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων (βάθος έως και 1nm). Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού
- **Ακτίνες-X:** Προκύπτουν από την ανελαστική σύγκρουση των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δοκιμίου (βάθος μέχρι 2 μm). Όταν ένα ηλεκτρόνιο εγκαταλείπει την εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα άλλο προερχόμενο από μια ενεργειακά υψηλότερη στοιβάδα καλύπτει το κενό, εκπέμποντας ακτινοβολία (ακτίνες X). Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου. [62, 75]



Εικόνα 31: Αριστερά παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με το υπό εξέταση δοκίμιο, ενώ δεξιά εμφανίζεται η λειτουργική διάταξη του SEM [62, 29].

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της μικροδομής ήταν το JEOL JSM-6380 LV, επιταχυνόμενης τάσης 20kV, με προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης INCA X-Sight της Oxford Instruments. Ο θάλαμος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου λειτουργεί υπό κενό της τάξης 10^{-6} atm και το σύστημα έχει ονομαστική μεγέθυνση από 10 μέχρι 300.000 φορές για την μορφολογική παρατήρηση των δοκιμίων.

2.6.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η ανάλυση δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) είναι μια κλασική μέθοδος ανάλυσης, που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση). Η συγκεκριμένη μέθοδος ανάλυσης δεν χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό φάσεων που συμμετέχουν με μικρό ποσοστό.

Η μέθοδος στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος (λ) πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των εξεταζόμενων δειγμάτων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό της αντίστοιχης γωνίας θ των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, που είναι μοναδικά για κάθε ένα προσδιοριζόμενο ορυκτό, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (όπου n είναι η τάξη περίθλασης):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

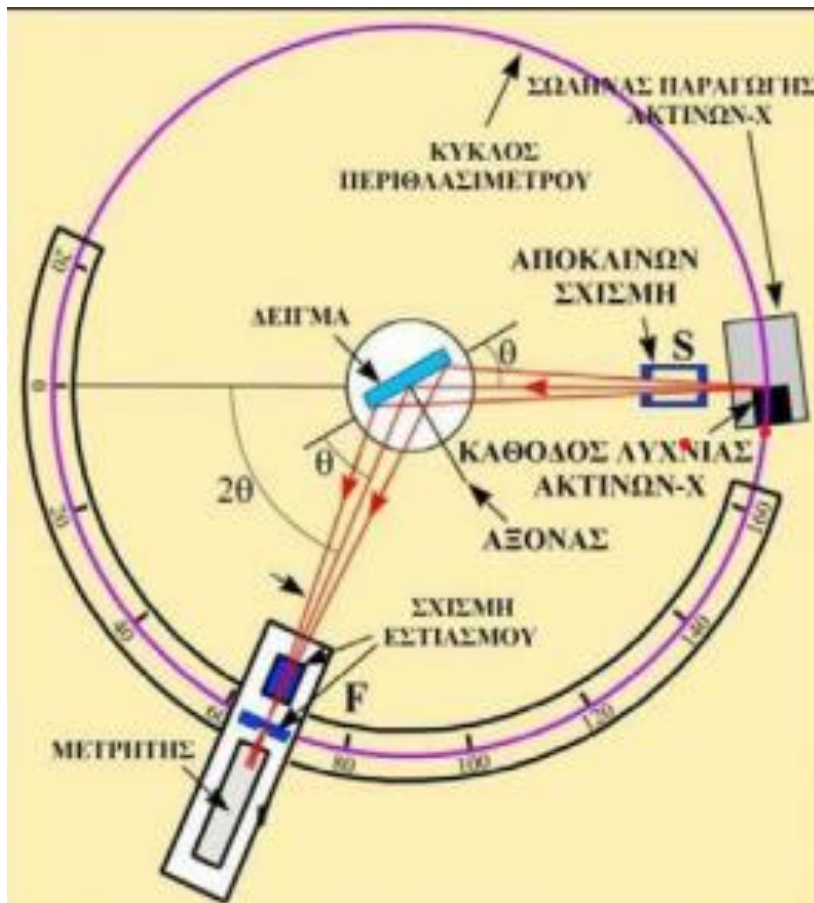
Καθώς το d είναι μοναδικό για κάθε δεδομένη στοιχειομετρία και κρυσταλλική δομή, εύκολα πραγματοποιείται αναγνώριση των φάσεων που συνιστούν το υπό εξέταση υλικό. Στο διάγραμμα περιθλασης που λαμβάνεται, ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί σε γωνία 2θ . Σε κάθε μέγιστο του διαγράμματος αντιστοιχεί μία γωνία του Bragg, από την οποία υπολογίζεται η πλεγματική απόσταση του επιπέδου (hkl) που περιθλάται, με τη βοήθεια της σχέσης:

$$d_{hkl} = n \cdot A / 2\sin\theta$$

Οι κορυφές του διαγράμματος δηλώνουν την κρυσταλλική δομή και μόνο σε αυτές υπάρχει ανάκλαση της ακτινοβολίας. Όσο πιο οξεία είναι η κορυφή τόσο πιο κρυσταλλική είναι η ένωση. Από το εύρος των κορυφών μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων.

Ο προσδιορισμός των φάσεων που προκύπτουν από το ακτινοδιάγραμμα (στάδιο αποτίμησης), πραγματοποιείται με αναζήτηση σε έντυπους καταλόγους/καρτέλες που υπάρχουν για κάθε πρότυπο υλικό ή μέσω σύγχρονων λογισμικών (software, π.χ. EVA), που ανατρέχουν σε ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων (π.χ. PDF-4 του International Centre for Diffraction Data).

Η ταυτοποίηση των συμμετεχουσών φάσεων και των προϊόντων διάβρωσης σε όλα δοκίμια του Waspaloy πραγματοποιήθηκε μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων X. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από 30° - 100° με βήμα $0.03^\circ \text{ sec}^{-1}$. Το μήκος κύματος ήταν $\lambda=1.5406\text{\AA}$, η εφαρμοζόμενη τάση 40kV και η ένταση 40mA. Το XRD που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Bruker D8 Focus και έφερε λάμπα χαλκού με φίλτρο νικελίου (Cu-K α). [76]



Εικόνα 32: Σχέση κίνησης πηγής και ανιχνευτή ακτίνων X [62, 29].

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Εκτίμηση αρχικής κατάστασης δοκιμίων

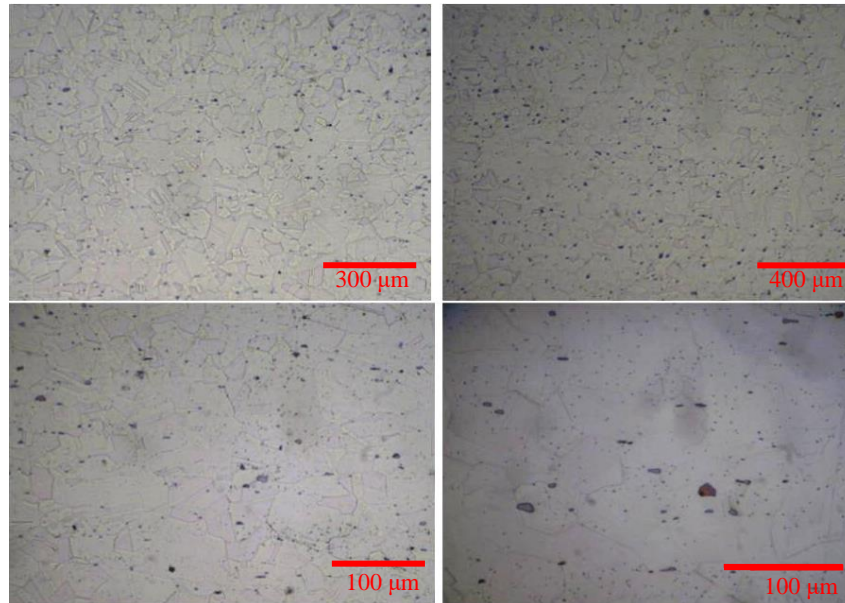
Όπως έχει αναφερθεί στο διάγραμμα ροής, σε δύο δοκίμια αναφοράς πραγματοποιήθηκε σκληρομέτρηση και εξέταση με οπτικό μικροσκόπιο, με σκοπό την μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων και εν μέρη των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 9: Σκληρότητα ST δοκιμίου αναφοράς

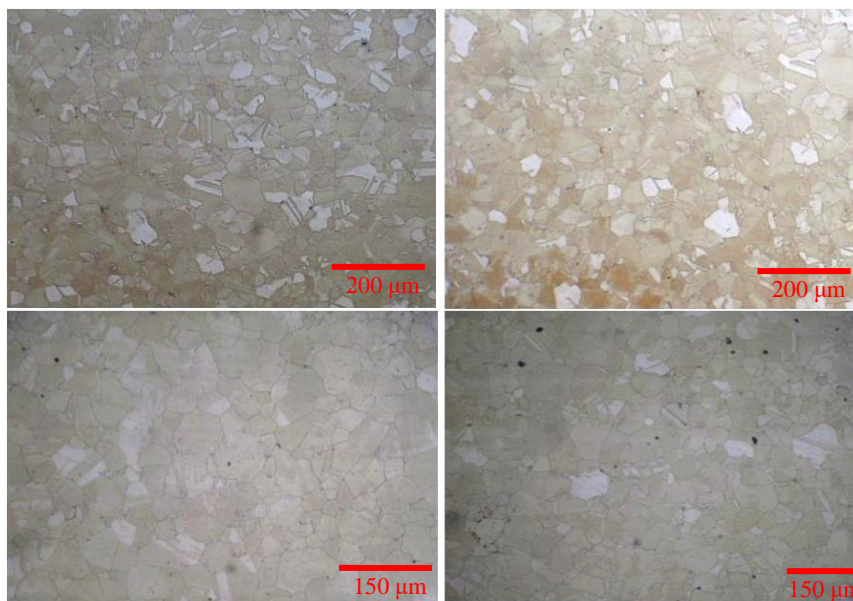
Δοκίμιο αναφοράς ST									
Μέτρηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d_1	0.44	0.44	0.42	0.44	0.43	0.41	0.43	0.43	0.43
d_2	0.43	0.43	0.41	0.43	0.44	0.42	0.43	0.43	0.44
Σκληρότητα [HV]	196	196	215	196	196	215	201	201	196
Μέσος όρος σκληρότητας [HV]	201.6								

Πίνακας 10: Σκληρότητα HT δοκιμίου αναφοράς

Δοκίμιο αναφοράς HT										
Μέτρηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
d_1	0.32	0.3	0.31	0.32	0.31	0.3	0.31	0.3	0.3	0.3
d_2	0.31	0.31	0.32	0.31	0.31	0.3	0.31	0.29	0.3	0.31
Σκληρότητα [HV]	374	399	374	374	386	412	399	427.5	412	399
Μέσος όρος σκληρότητας [HV]	395.65									



Εικόνα 33: Μελέτη με οπτικό μικροσκόπιο του ST δοκιμίου.



Εικόνα 34: Μελέτη με οπτικό μικροσκόπιο του HT δοκιμίου

Αρχικά είναι ξεκάθαρο ότι το ST δοκίμιο περιέχει πολύ μεγαλύτερο αριθμό καρβιδίων σχετικά με το HT δοκίμιο γεγονός το οποίο είναι λογικό, καθώς προηγουμένως αναφέρθηκε ότι σε ομογενοποιημένη κατάσταση παρατηρείται ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα εντός της μητρικής δομής με έντονη διαλυτοποίηση δευτερευουσών φάσεων και καρβιδίων. Σε μερικές εικόνες του ST δοκιμίου τα καρβίδια τείνουν να φτάσουν το μέγεθος ακόμα και της μητρικής φάσης και ποσοτικά καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος του υλικού.

Η ωστενιτική μητρική δομή είναι εύκολα διακριτή με ξεκάθαρα όρια κόκκων και στις δύο περιπτώσεις με χαρακτηριστική την ύπαρξη διδυμίων, κυρίως στις εικόνες του ΗΤ δοκιμίου (φαίνονται καλύτερα). Για πιο λεπτομερή ανάλυση της μικροδομής αναγκαία είναι η χρήση άλλων μεθόδων (π.χ. SEM).

Όσον αφορά την σκληρότητα και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές είναι εντός των ορίων ορισμένων από τον κατασκευαστή, συνεπώς ήταν αναμενόμενες. Το ΗΤ δοκίμιο παρουσιάζει διπλάσια σχεδόν σκληρότητα από το άλλο, λόγω της φύτρωσης της γ' και των δευτερογενών καρβιδίων, η ύπαρξη των οποίων έχει σημαντική διαφορά σχετικά με το υπέρκορο στερεό διάλυμα που απαρτίζει την μητρική δομή του ST δοκιμίου.

3.2. Μετρήσεις βάρους οξειδωμένων δοκιμίων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως τα δοκίμια τα οποία τοποθετήθηκαν σε φούρνο προς οξείδωση, μετρήθηκαν σε ζυγαριά πριν και μετά την διαδικασία με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού της οξείδωσης τους (σχηματισμός οξειδίων, προσβολή οξυγόνου, αύξηση βάρους). Επιπλέον, πριν τις μετρήσεις βάρους τοποθετήθηκαν σε πυραντήρα/ξηραντήρα με σκοπό την ολική αποβολή της υγρασίας από το υλικό για την εκτίμηση έγκυρων αποτελεσμάτων. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εν λόγω μετρήσεων.

Πίνακας 11: Στα αριστερά παρουσιάζονται αναλυτικά οι μετρήσεις βάρους όλων των δοκιμίων, ενώ δεξιά ομαδοποιούνται ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της διάβρωσης (750 και 950 °C).

Μετρήσεις Βάρους (g)			
ST (ΑΡΧΙΚΑ)		HT(ΑΡΧΙΚΑ)	
1	4.042	A	5.2925
2	4.856	B	5.248
3	3.834	C	5.5926
4	4.091	D	5.4622
5	4.356	E	5.0691
6	3.82	F	7.3141
ST (ΤΕΛΙΚΑ)		HT(ΤΕΛΙΚΑ)	
1	4.043	A	5.2936
2	4.857	B	5.2488
3	3.8341	C	5.5931
4	4.093	D	5.4646
5	4.3573	E	5.0712
6	3.8221	F	7.3171
Απόβαρος (g)			
ST		HT	
1	0.001	A	0.0011
2	0.001	B	0.0008
3	0.0001	C	0.0005
4	0.002	D	0.0024
5	0.0013	E	0.0021
6	0.0021	F	0.003
M.O. (g)	0.00125	M.O. (g)	0.00165

Θερμοκρασία οξείδωσης (°C)			
750(°C)		950(°C)	
ST	HT	ST	HT
1	A	4	D
2	B	5	E
3	C	6	F
Απόβαρος σχετικά με θερμοκρασία οξείδωσης (g)			
750(°C)		950(°C)	
ST	HT	ST	HT
0.001	0.0011	0.002	0.0024
0.001	0.0008	0.0013	0.0021
0.0001	0.0005	0.0021	0.003
M.O. (g)	0.0007	0.0008	0.0018

*Σημείωση:

HT= Heat Treated, θερμικά κατεργασμένα δοκίμια,

ST=Solution Treated, ομογενοποιημένα δοκίμια.

Αρχικά από μια πρώτη ματιά είναι προφανές ότι οι διαφορές βάρους είναι πολύ μικρές (της τάξης των 10^{-3} g), συνεπώς η οξείδωση φαίνεται να μην έχει επηρεάσει σημαντικά τα δοκίμια ή πιο συγκεκριμένα να μην έχει σχηματιστεί σημαντική ποσότητα οξειδίων. Για να μπορέσουν να καταγραφούν απόλυτα οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν κατά την διαδικασία της οξείδωσης στα δοκίμια, είναι αναγκαία η εξέταση των δοκιμίων και με άλλες τεχνικές (SEM, XRD).

Εξετάζοντας τους πίνακες, συγκριτικά ο μέσος όρος διαφορών βάρους (απόβαρο) των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε θερμική διεργασία (HT) φαίνεται να είναι μεγαλύτερος των ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST), για οξείδωση στην ίδια θερμοκρασία.

Αναφορικά με τη θερμοκρασία, τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 950 °C εμφανίζουν μεγαλύτερα απόβαρα από τα δοκίμια των 750 °C. Οι διαφορές των μέσων όρων και στις δύο περιπτώσεις είναι σχετικά μικρές της τάξης του 10-20%.

Κρίνοντας από τους μέσους όρους, βγαίνουν 2 συμπεράσματα:

- Τα HT δοκίμια είναι πιο επιρρεπείς από τα ST δοκίμια στον σχηματισμό οξειδίων κατά την τοποθέτησή τους σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών.
- Μεγαλύτερη θερμοκρασία βοηθά στον σχηματισμό οξειδίων σε κάθε περίπτωση.

Ερευνώντας μεμονωμένα τα δοκίμια, τα περισσότερα HT δοκίμια σε θερμοκρασία οξείδωσης 750 °C, παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές απόβαρου από αντίστοιχα ST δοκίμια στην ίδια θερμοκρασία (π.χ. 1-B, 2-C). Ο μέσος όρος των ST δοκιμίων δεν είναι αντιπροσωπευτικός καθώς μειώνεται σημαντικά λόγω του δοκιμίου 3 το οποίο παρουσιάζει απόβαρο 10 φορές μικρότερο από τα άλλα δύο ST δοκίμια. Από την άλλη οι αποκλίσεις των απόβαρων από τον μέσο όρο στα HT δοκίμια δεν είναι τόσο μεγάλες. Συμπερασματικά φαίνεται στο δοκίμιο 3 να υπάρχει κάποια μοναδικότητα η οποία αποτρέπει σε μεγάλο βαθμό την προσβολή του από O. Έτσι το συμπέρασμα ότι τα HT δοκίμια είναι πιο επιρρεπής στον σχηματισμό οξειδίων φαίνεται να μην είναι απόλυτα σωστό, τουλάχιστον για την θερμοκρασία των 750 °C.

Από την άλλη το ίδιο φαινόμενο δεν παρατηρείται και για την θερμοκρασία των 950°C, καθώς όλα τα απόβαρα των HT είναι μεγαλύτερα ή ίσα από των ST (το ελάχιστο απόβαρο των HT, δοκίμιο E, είναι το μέγιστο των ST, δοκίμιο 6) και δεν εμφανίζονται σοβαρές αποκλίσεις από τους μέσους όρους. Συνεπώς είναι ασφαλές να ειπωθεί ότι κατά οξείδωση στην θερμοκρασία των 950 °C, τα HT δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκολία στον σχηματισμό οξειδίων σχετικά με τα ST δοκίμια.

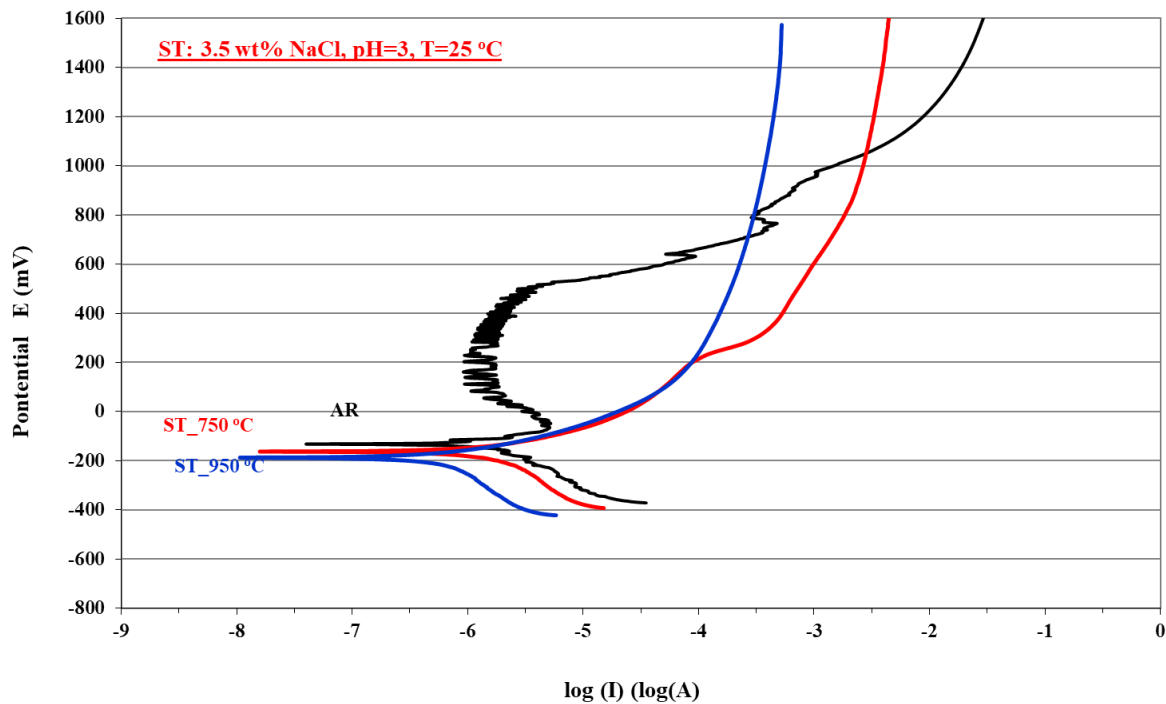
3.3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός διάβρωσης - Δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για την μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων στην διάβρωση, οι παράμετροι και οι συνθήκες των οποίων έχουν ήδη αναφερθεί στο πειραματικό μέρος. Ο χαρακτηρισμός τους βασίζεται στη μορφολογία της καμπύλης, στη θέση της πάνω στο διάγραμμα και στις χαρακτηριστικές παραμέτρους των καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Σε κάθε διάγραμμα θα περιέχονται τρεις καμπύλες: του as received δοκιμίου αναφοράς (δεν έχει υποστεί οξείδωση), του οξειδωμένου δοκιμίου στους 750 °C και του οξειδωμένου δοκιμίου στους 950 °C. Τα διαγράμματα αποσκοπούν,

- Στην προσπάθεια συσχέτισης της με την αντίσταση στην διάβρωση.
- Στον προσδιορισμό της επιρροής της θερμοκρασίας του λουτρού στο υλικό κατά την διαδικασία της διάβρωσης (αλλάζει για κάθε περίπτωση 25 °C, 50 °C, 80°C).
- Στις διαφορές της διάβρωσης μεταξύ ST και HT δοκιμίων, πως η θερμική διεργασία αλλάζει την συμπεριφορά του υλικού στην διάβρωση.

3.3.1. Συμπεριφορά στη διάβρωση ομογενοποιημένων ST δοκιμίων στους 25 °C

Στην Εικόνα 35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AR (As Received μη οξειδωμένου δοκιμίου αναφοράς), ST 750 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 750 °C) [δοκίμιο 1] και ST 950 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 950 °C) [δοκίμιο 4], σε υδατικό διάλυμα NaCl, 3.5% wt., pH=3 στους 25 °C.



Εικόνα 35: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των ομογενοποιημένων δοκιμίων Waspaloy, As received, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο 1] και στους 950 °C [δοκίμιο 4], σε υδατικό διάλυμα 3,5% wt. NaCl, pH=3

Ένας σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό της αντίστασης στην διάβρωση σε διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης είναι το OCP (Open Circuit Potential), κατά το οποίο συνήθως όσο πιο θετική είναι η τιμή του, τόσο μικρότερη είναι και η τάση του υλικού να διαβρωθεί. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα το δοκίμιο AR φαίνεται να εμφανίζει την μικρότερη τάση προς διάβρωση, καθώς χαρακτηρίζεται από το θετικότερο OCP (Open Circuit Potential) και αντιστοίχως ακολουθεί το δοκίμιο ST_750 °C το οποίο έχει θετικότερο OCP από το δοκίμιο ST_950 °C το οποίο είναι τελευταίο.

Άλλο ένα κριτήριο είναι η τιμή πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), η οποία όσο χαμηλότερη είναι τόσο καλύτερη είναι η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του υλικού. Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο η καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσιάζεται από το δοκίμιο ST_950 °C που ακολουθείται από το δοκίμιο ST_750 °C και τέλος το δοκίμιο AR. Η χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος στο OCP των οξειδωμένων δοκιμίων, μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι στο καθοδικό μέρος της καμπύλης το στρώμα του ήδη σχηματισμένου οξειδίου παίζει τον ρόλο του μονωτή. Έτσι το i_{corr} θα είναι χαμηλότερο καθώς λόγω του ήδη υπάρχοντα μονωτή το ξεκίνημα της διαδικασίας της διάβρωσης θα καθυστερείται ελαφρώς. Αναφορικά με τα δύο οξειδωμένα δοκίμια, από τις μετρήσεις βάρους ήταν ξεκάθαρο το

γεγονός ότι στα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 950 °C, σχηματίστηκε μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίων, γεγονός που εξηγεί γιατί το ST_950 °C παρουσιάζει χαμηλότερο i_{corr} .

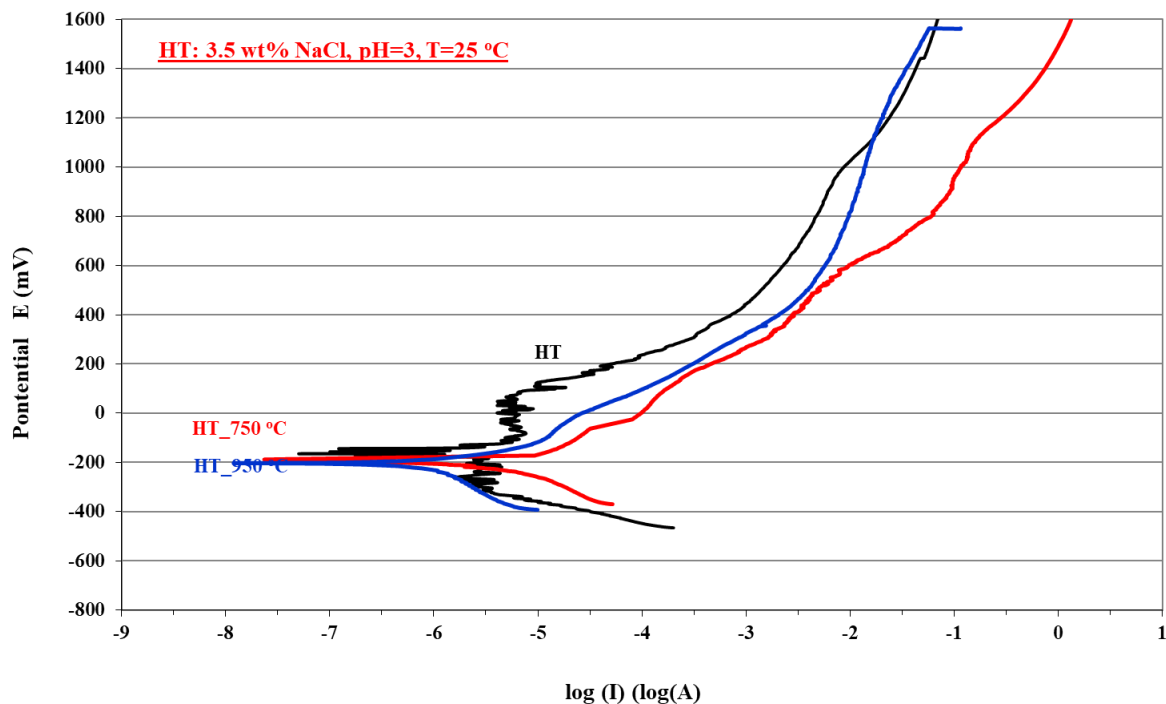
Εκτός από το I_{corr} (πυκνότητα ρεύματος συγκεκριμένα στο OCP) σημαντική είναι και η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος καθ' όλη την διάρκεια της μέτρησης. Από το διάγραμμα 100 mV πάνω από το OCP οι τιμές για τα οξειδωμένα δοκίμια ανεβαίνουν με πολύ απότομο ρυθμό εμφανίζοντας την ταχεία διάβρωση που συμβαίνει. Καθώς τα οξείδια είναι πιο εύκολο-γρήγορο να διαλυθούν σχετικά με το καθαρό μέταλλο, τα οξειδωμένα δοκίμια θα παρουσιάζουν γρηγορότερο ρυθμό διάβρωσης από το AR το οποίο δεν έχει σχηματίσει ακόμα προστατευτική επιφάνεια. Όπως αναφέρθηκε το δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C φαίνεται να ξεκινά την διάβρωση λίγο αργότερα από το άλλο και τα δύο δοκίμια στη συνέχεια διαβρώνονται με παρόμοιο ρυθμό μέχρι και τα 200 mV. Μετά παρατηρείται μία απότομή αύξηση του ρεύματος στο δοκίμιο ST_750 °C, το οποίο μέχρι και τα 1600 mV (τέλος) διαβρώνεται πιο γρήγορα από το δοκίμιο ST_950 °C.

Σημαντικό είναι να γίνει αναφορά και στην παθητική περιοχή του AR δοκιμίου μετά το OCP, κατά την οποία φαίνεται να δημιουργείται οξειδιο-υδροξείδιο το οποίο προστατεύει το υλικό από την διάβρωση, σε αντίθεση με τα άλλα δύο δοκίμια στα οποία δεν παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο. Οι καμπύλες των οξειδωμένων δοκιμίων παρουσιάζουν μια συνεχής διάβρωση του υλικού χωρίς κανένα ίχνος σχηματισμού προστατευτικών οξειδίων. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση του γεγονότος της ευκολότερης διάλυσης των οξειδίων (σε σχέση με το καθαρό μέταλλο) σε υψηλότερα δυναμικά. Αντίστοιχα όπως το AR δοκίμιο μετά την καταστροφή του προστατευτικού οξειδίου δεν ξαναεμφανίζει παθητική περιοχή, τα δύο οξειδωμένα δοκίμια για τα οποία η αρχή της διάβρωσης σημαίνει την καταστροφή του οξειδίου, δεν μπορούν να εμφανίσουν παθητική περιοχή.

Συνοψίζοντας η συμπεριφορά απέναντι στη διάβρωση και των δύο οξειδωμένων δοκιμίων κρίνεται χειρότερη από αυτή του AR δοκιμίου, καθώς αν και η διάβρωση αρχικά είναι λόγω των υπαρχόντων οξειδίων είναι πιο δύσκολο να ξεκινήσει (χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος OCP), δεν εμφανίζεται κανένας μηχανισμός αντιμετώπισης της και το υλικό με γρήγορο ρυθμό διαβρώνεται. Τα δοκίμια ST_750 °C και ST_950 °C παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες μέχρι τα 200 mV, αλλά μετά από αυτά το ST_750 °C φαίνεται να διαβρώνεται με πολύ γρηγορότερο ρυθμό.

3.3.2. Συμπεριφορά στη διάβρωση θερμικά κατεργασμένων HT δοκιμίων στους 25 °C

Στην Εικόνα 36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, HT (μη οξειδωμένου, HT δοκιμίου αναφοράς), HT 750 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 750 °C) [δοκίμιο A] και HT 950 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 950 °C) [δοκίμιο D], σε υδατικό διάλυμα NaCl, 3.5% wt., pH=3 στους 25 °C.



Εικόνα 36: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των HT δοκιμίων Waspaloy, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο A] και στους 950 °C [δοκίμιο D], σε υδατικό διάλυμα 3,5%wt. NaCl, pH=3

Αντίστοιχα με προηγούμενως θα εξεταστούν οι ίδιοι παράμετροι με σκοπό την συγκριτική εξέταση της συμπεριφοράς στην διάβρωση των τριών δοκιμίων (συσχέτιση οξείδωσης, θερμοκρασίας οξείδωσης και διάβρωσης). Μετά από την αυτή σύγκριση θα πραγματοποιηθεί και αναφορά στις διαφορές μεταξύ αυτού και του προηγούμενου διαγράμματος με σκοπό την καταγραφή των διαφορών στις καμπύλες των HT και ST δοκιμίων (διάβρωση HT-ST).

Αρχικά όσον αφορά το OCP το διάγραμμα είναι ανάλογο με την προηγούμενη περίπτωση. Το θετικότερο είναι του μη οξειδωμένου HT δοκιμίου, ακολουθεί το HT_750 °C και τελευταίο είναι το HT_950 °C. Συνεπώς η μικρότερη τάση προς οξείδωση παρουσιάζεται στο μη οξειδωμένο δοκίμιο ενώ η μεγαλύτερη στο οξειδωμένο στους 950 °C.

Αναφορικά με την πυκνότητα της τάσης του ρεύματος και αυτή είναι αντίστοιχη με το προηγούμενο διάγραμμα, με μικρές διαφορές. Το χαμηλότερο i_{corr} εμφανίζεται από το δοκίμιο HT_950 °C, στη συνέχεια το HT_750 °C και τέλος το μη οξειδωμένο δοκίμιο. Όπως με τα ST δοκίμια τα HT δοκίμια στις μετρήσεις βάρους είχαν ξεκάθαρη διαφορά στον σχηματισμό οξειδίων στις δύο θερμοκρασίες. Όπως προηγουμένως κρίνοντας μόνο από το i_{corr} στο OCP αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσιάζεται από το δοκίμιο HT_950 °C που ακολουθείται από το δοκίμιο HT_750 °C και τέλος το μη οξειδωμένο δοκίμιο.

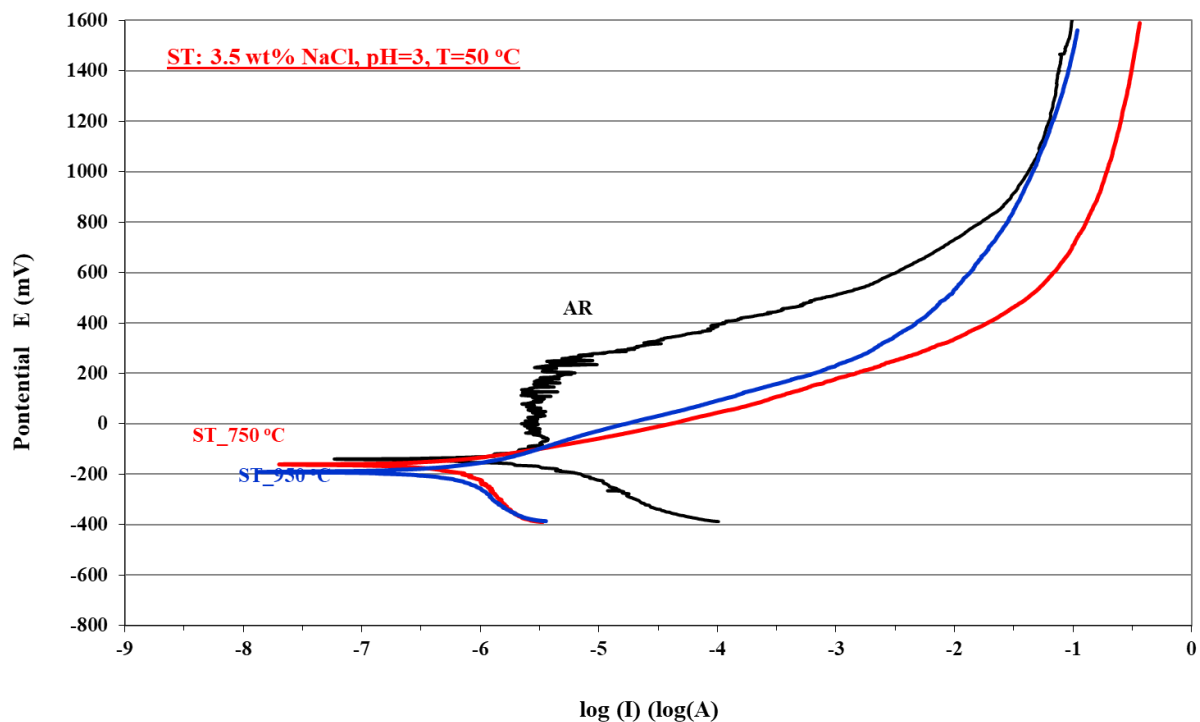
Η πυκνότητα του ρεύματος παρουσιάζει διαφορετικές καμπύλες από προηγουμένως, καθώς το HT_950 °C σχεδόν κατευθείαν μετά το ξεκίνημα της διάβρωσης διαβρώνεται με πιο αργό ρυθμό σχετικά από το δοκίμιο HT_750 °C, το οποίο στο προηγούμενο διάγραμμα διαβρωνόταν πιο αργά μέχρι τα 400 mV. Ίδιο όπως και είναι λογικό παραμένει το γεγονός ότι τα οξειδωμένα δοκίμια δεν παρουσιάζουν παθητικές ζώνες, αντίθετα με το μη οξειδωμένο δοκίμιο.

Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα (35-36) είναι ξεκάθαρο ότι τα HT δοκίμια παρουσιάζουν χειρότερες αντιδιαβρωτικές ικανότητες από τα ST δοκίμια και σε οξειδωμένη μορφή και σε μη. Τα οξειδωμένα δοκίμια αν και έχουν παρόμοιες καμπύλες και στις δύο περιπτώσεις (παρόμοια OCP), στην περίπτωση των HT δοκιμίων η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται με πολύ πιο γρήγορο ρυθμό. Ενώ αναφορικά με τα μη οξειδωμένα δοκίμια, στην περίπτωση του ST εμφανίζονται καλύτερες τιμές OCP σε συνδυασμό με πολύ πιο σταθερή παθητική περιοχή.

Συνοψίζοντας, φαίνεται να υπάρχει αντιστοιχία μεταξύ οξείδωσης και διάβρωσης κατά την οποία και πάλι οι καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες παρουσιάζονται από το μη οξειδωμένο δοκίμιο. Οι καμπύλες των δύο οξειδωμένων δοκιμίων είναι παρόμοιες, με το δοκίμιο HT_750 °C να είναι ελαφρώς χειρότερο σε όλες τις παραμέτρους εκτός από το E_{corr} . Ξεκάθαρο είναι το γεγονός ότι τα HT δοκίμια εμφανίζουν χειρότερη αντιδιαβρωτική ικανότητα σε όλες τις περιπτώσεις σχετικά με τα ομογενοποιημένα ST δοκίμια.

3.3.3. Συμπεριφορά στη διάβρωση ομογενοποιημένων ST δοκιμίων στους 50 °C

Στην Εικόνα 37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AR (As Received μη οξειδωμένου δοκιμίου αναφοράς), ST_750 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 750 °C) [δοκίμιο 2] και ST_950 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 950 °C) [δοκίμιο 5], σε υδατικό διάλυμα NaCl, 3.5% wt., pH=3 στους 50 °C.



Εικόνα 37: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των ομογενοποιημένων δοκιμίων Waspaloy, As received, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο 2] και στους 950 °C [δοκίμιο 5], σε υδατικό διάλυμα 3,5% wt. NaCl, pH=3

Αντίστοιχα με το διάγραμμα της εικόνας 35 αν και το i_{corr} των οξειδωμένων δοκιμίων είναι μικρότερο από του δοκιμίου AR, το OCP τους είναι πιο αρνητικό και επιπλέον τα δύο δοκίμια όπως ήταν αναμενόμενο δεν εμφανίζουν και πάλι παθητική περιοχή. Συμπερασματικά για άλλη μια φορά η καλύτερη αντιδιαβρωτική ικανότητα εμφανίζεται στο AR δοκίμιο που είναι εμφανώς καλύτερο από τα δυο οξειδωμένα δοκίμια ST_750 °C και ST_950 °C, τα οποία φαίνεται να είναι πιο επιρρεπή στην διάβρωση.

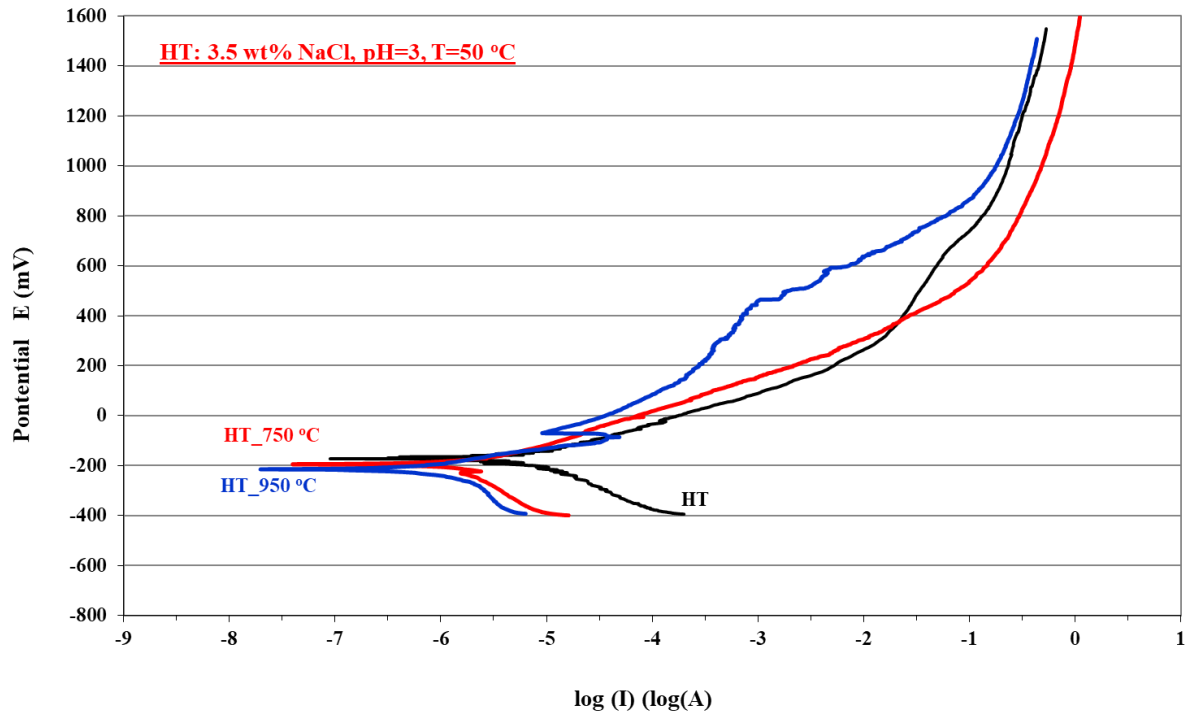
Συγκρίνοντας τα δύο **διαγράμματα (35-37)** η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού φαίνεται να έχει επηρεάσει αρνητικά την αντίσταση στην διάβρωση όλων των δοκιμίων. Συγκεκριμένα, τα οξειδωμένα δοκίμια αν και έχουν παρόμοιο OCP με τα αντίστοιχα στο λουτρό των 25 °C, το i_{corr} έχει αυξηθεί και μετά την εκκίνηση της διάβρωσης παρουσιάζουν ταχύτερη καταστροφή του υλικού. Το δοκίμιο ST_950 °C ξεκινά και πάλι την διάβρωση με σχετικά μεγαλύτερη δυσκολία (μικρότερο i_{corr} , αλλά ελαφρώς αρνητικότερο E_{corr}), αλλά για λίγο χρόνο μετά την εκκίνηση της διάβρωσης η πυκνότητα του ρεύματος του είναι πιο μεγάλη και φαίνεται να διαβρώνεται πιο γρήγορα από το ST_750 °C. Το φαινόμενο αυτό όμως δεν κρατά πολύ καθώς μετά από περίπου 50 mV και μέχρι το τέλος, η πυκνότητα ρεύματος αλλάζει και είναι μεγαλύτερη για το δοκίμιο ST_750 °C, γεγονός που υποδεικνύει την ταχύτερη διάβρωση του.

Αναφορικά με το δοκίμιο AR, η παθητική ζώνη του είναι σημαντικά μικρότερη σε αυτήν την περίπτωση (περίπου μέχρι 300 mV ενώ προηγουμένως μέχρι 500mV), το OCP ελαφρώς αρνητικότερο και το i_{corr} είναι μεγαλύτερο. Όλοι αυτοί οι παράγοντες αποδεικνύουν ότι στην διάβρωση στους 25 °C το AR υλικό εμφάνιζε πολύ καλύτερη αντοχή στην διάβρωση σχετικά με την διάβρωση στους 50 °C.

Συμπερασματικά, φαίνεται η αντίσταση στην διάβρωση του AR δοκιμίου σε όλες τις περιπτώσεις να είναι καλύτερη από τα οξειδωμένα δοκίμια. Τα δοκίμια οξειδωμένα στους 950 °C μέχρι τώρα εμφανίζουν μικρότερο i_{corr} , αλλά ελαφρώς αρνητικότερο E_{corr} , από αυτά στους 750 °C και το ίδιο ισχύει με τη σειρά τους και για τα οξειδωμένα δοκίμια στους 750 °C και τα μη οξειδωμένα δοκίμια. Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των ST υλικών, αλλά δεν μπορεί να αποδειχθεί μόνο από μια μέτρηση.

3.3.4. Συμπεριφορά στη διάβρωση θερμικά κατεργασμένων HT δοκιμίων στους 50 °C

Στην Εικόνα 38 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, HT (μη οξειδωμένου, HT δοκιμίου αναφοράς), HT 750 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 750 °C) [δοκίμιο B] και HT 950 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 950 °C) [δοκίμιο E], σε υδατικό διάλυμα NaCl, 3.5% wt., pH=3 στους 50 °C.



Εικόνα 38: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των HT δοκιμίων Waspaloy, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο B] και στους 950 °C [δοκίμιο E], σε υδατικό διάλυμα 3,5% wt. NaCl, pH=3

Όπως και σε όλα τα άλλα διαγράμματα κρίνοντας το OCP το μη οξειδωμένο HT δοκίμιο για άλλα μια φορά εμφανίζει θετικότερη τιμή από τα δύο οξειδωμένα δοκίμια, από τα οποία το HT_950 °C εμφανίζει την χειρότερη τιμή. Όπως και με το OCP το i_{corr} είναι ανάλογο των προηγούμενων διαγραμμάτων, δηλαδή το μικρότερο είναι του HT_950 °C ακολουθείται από το HT_750 °C και τελευταίο έρχεται το μη οξειδωμένο HT δοκίμιο. Η πιο σημαντική διαφορά στο παραπάνω διάγραμμα είναι ότι το μη οξειδωμένο HT δοκίμιο δεν εμφανίζει καμία παθητική ζώνη που υπήρχε σε όλα τα προηγούμενα διαγράμματα για τα δοκίμια αναφοράς. Αντιθέτως το HT_950 °C κοντά στα -80 mV φαίνεται να κάνει μια προσπάθεια να δημιουργήσει προστατευτικό οξείδιο αλλά τελικά δεν τα καταφέρνει. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα που παρουσίαζαν τα μη οξειδωμένα δοκίμια φαίνεται να χάνεται, καθώς όλα τα δοκίμια πλέον διαβρώνονται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό.

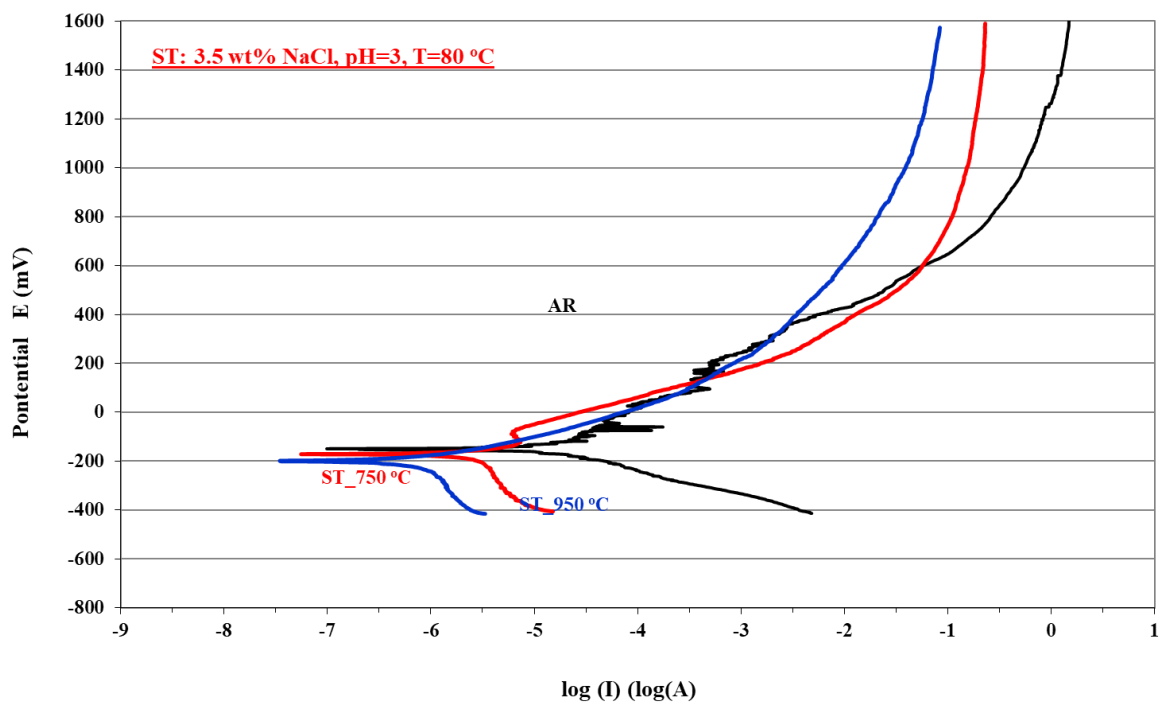
Συγκριτικά με το **διάγραμμα 36**, η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού και πάλι έχει επηρεάσει αρνητικά όλα τα δοκίμια καθώς το i_{corr} έχει εμφανώς αυξηθεί για όλα τα δοκίμια, το OCP έχει γίνει λίγο πιο αρνητικό, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται πιο γρήγορα

από προηγούμενως. Συνεπώς είναι ασφαλές να ειπωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού σε κάθε περίπτωση υποβαθμίζει τις αντιδιαβρωτικές ικανότητες των υλικών.

Αναφορικά με το προηγούμενο διάγραμμα, η ποτενσιοδυναμική ανάλυση των ST δοκιμίων για ίδιες συνθήκες και πάλι εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα από τα HT δοκίμια. Φαίνεται τα HT δοκίμια να είναι σε κάθε περίπτωση πιο επιρρεπή στην διάβρωση από τα ST δοκίμια.

3.3.5. Συμπεριφορά στη διάβρωση ομογενοποιημένων ST δοκιμίων στους 80 °C

Στην Εικόνα 39 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AR (As Received μη οξειδωμένου δοκιμίου αναφοράς), ST_750 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 750 °C) [δοκίμιο 3] και ST_950 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 950 °C) [δοκίμιο 6], σε υδατικό διάλυμα NaCl, 3.5% wt., pH=3 στους 80 °C.



Εικόνα 39: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των ομογενοποιημένων δοκιμίων Waspaloy, As received, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο 3] και στους 950 °C [δοκίμιο 6], σε υδατικό διάλυμα 3,5% wt. NaCl, pH=3

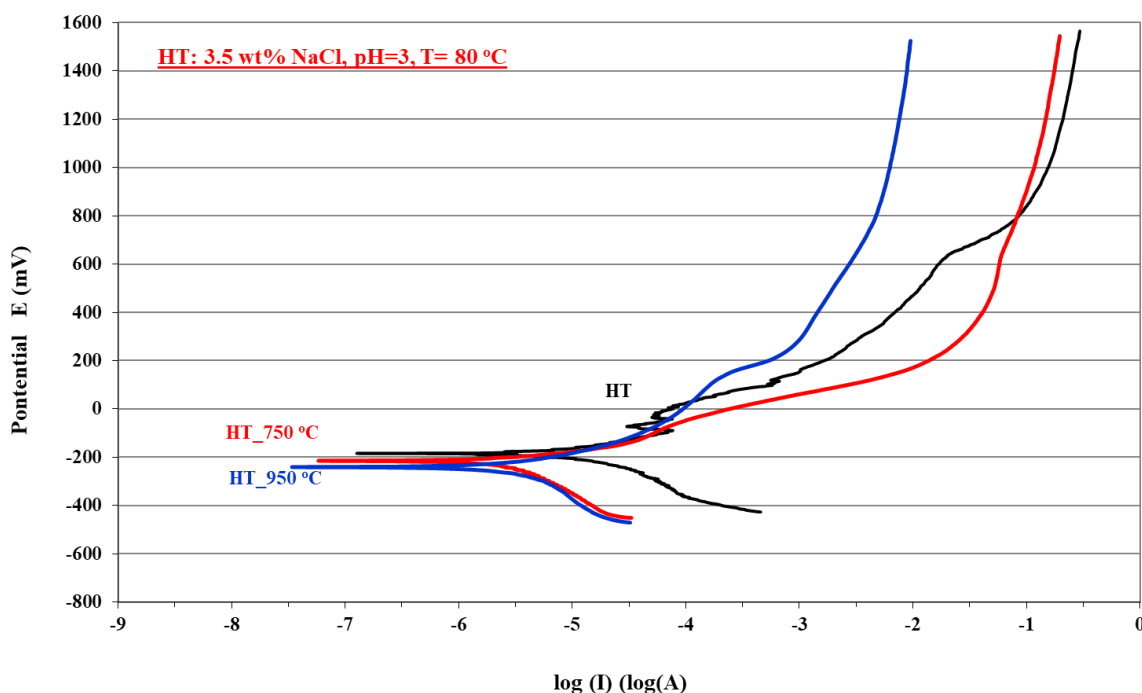
Όπως είναι πλέον αναμενόμενο το μη οξειδωμένο δοκίμιο εμφανίζει την καλύτερη τιμή OCP αλλά το υψηλότερο ρεύμα i_{corr} . Το AR δοκίμιο προσπαθεί να δημιουργήσει παθητική περιοχή, όμως το αποτέλεσμα είναι μια πολύ ασταθής ζώνη στην οποία πρακτικά το δοκίμιο διαβρώνεται απλά με χαμηλότερο ρυθμό. Για πρώτη φορά το δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C επίσης δημιουργεί παθητική ζώνη, η οποία βέβαια είναι αποδοτική για πολύ σύντομη διάρκεια (περίπου 50 mV). Η πυκνότητα του ρεύματος συνολικά είναι μικρότερη για το δοκίμιο ST_950 °C και ακολουθούν το ST_750 °C και δοκίμιο αναφοράς τα οποία έχουν παραπλήσιες τιμές.

Συγκριτικά με το **διάγραμμα 38** όλα τα δοκίμια έχουν γίνει πιο ανοδικά με την αύξηση της θερμοκρασίας λουτρού, καθώς όλοι οι παράγοντες της αντίστασης στην διάβρωση χειροτερεύουν.

Κρίνοντας από όλα τα διαγράμματα για τα ST δοκίμια, τα AR μη οξειδωμένα δοκίμια εμφανίζουν πάντα καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, αλλά με την αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού η οποία συνοδεύεται από πιο έντονα διαβρωτικό διάλυμα, τα πλεονεκτήματα τους χάνονται και φαίνεται να παρουσιάζουν συμπεριφορές κοντινές με αυτές των οξειδωμένων δοκιμίων.

3.3.6. Συμπεριφορά στη διάβρωση θερμικά κατεργασμένων HT δοκιμίων στους 80 °C

Στην Εικόνα 40 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, HT (μη οξειδωμένου, HT δοκιμίου αναφοράς), HT 750 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 750 °C) [δοκίμιο C] και HT 950 °C (Solution Treated που οξειδώθηκε στην θερμοκρασία των 950 °C) [δοκίμιο F], σε υδατικό διάλυμα NaCl, 3.5% wt., pH=3 στους 80 °C.



Εικόνα 40: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των HT δοκιμίων Waspaloy, Οξειδωμένο στους 750 °C [δοκίμιο C] και στους 950 °C [δοκίμιο F], σε υδατικό διάλυμα 3,5% wt. NaCl, pH=3

Το OCP παρουσιάζει την καλύτερη τιμή για το μη οξειδωμένο HT δοκίμιο ενώ το i_{corr} για το δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C. Η πυκνότητα του ρεύματος συνολικά είναι μικρότερη για το δοκίμιο HT_950 °C μετά για το δοκίμιο αναφοράς και τελικά για το HT_750 °C, αλλά η σημασία δεν είναι μεγάλη καθώς όλα τα δοκίμια διαβρώνονται με γρήγορο ρυθμό. Για άλλη μια φορά η υψηλότερη θερμοκρασία του λουτρού διάβρωσης επηρεάζει όλα τα δοκίμια αρνητικά και φαίνεται με την περαιτέρω αύξηση της να αποτρέπει όλο και σε μεγαλύτερο βαθμό τον σχηματισμό παθητικής ζώνης στο δοκίμιο αναφοράς, κατά το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση δημιουργείται πολύ σύντομη ασταθής ζώνη.

Συγκριτικά με το διάγραμμα 39, τα HT δοκίμια παρουσιάζουν χειρότερη συμπεριφορά στην διάβρωση για ίδιες συνθήκες, καθώς όλες οι εξεταζόμενες παράμετροι είναι χειρότερες από τα αντίστοιχα ST δοκίμια.

Σε όλα τα διαγράμματα ισχύει ότι το OCP του μη οξειδωμένου δοκιμίου αναφοράς είναι θετικότερο από αυτό των οξειδωμένων και συγκεκριμένα το δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C εμφανίζει καλύτερη τιμή από αυτή των 950 °C. Για το i_{corr} ισχύει ακριβώς το αντίθετο, δηλαδή την χαμηλότερη τιμή την παρουσιάζει πάντα το οξειδωμένο δοκίμιο στους 950°C, ακολουθεί

το οξειδωμένο στους 750 °C και τελευταίο πάντα είναι το δοκίμιο αναφοράς. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης όταν δημιουργείται παθητική ζώνη στο δοκίμιο αναφοράς εμφανώς παρουσιάζει τις καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, ενώ για τα άλλα δοκίμια ισχύει ότι η πυκνότητα του ρεύματος είναι συνήθως μικρότερη για το οξειδωμένο δοκίμιο στους 950 °C, που σημαίνει ότι διαβρώνεται με πιο αργό ρυθμό. Όταν η υψηλή θερμοκρασία του διαλύματος αποτρέπει τον σχηματισμό της παθητικής ζώνης συγκριτικά πιο αργά διαβρώνονται τα δοκίμια που έχουν οξειδωθεί στους 950 °C, ενώ τα άλλα δύο με ομοιόμορφο ρυθμό. Συνεπώς κρίνοντας από όλους τους παράγοντες οι καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες εμφανίζονται κατά κύριο λόγο στα μη οξειδωμένα δοκίμια μετά σε αυτά που οξειδώθηκαν στους 950 °C και τέλος σε αυτά στους 750 °C.

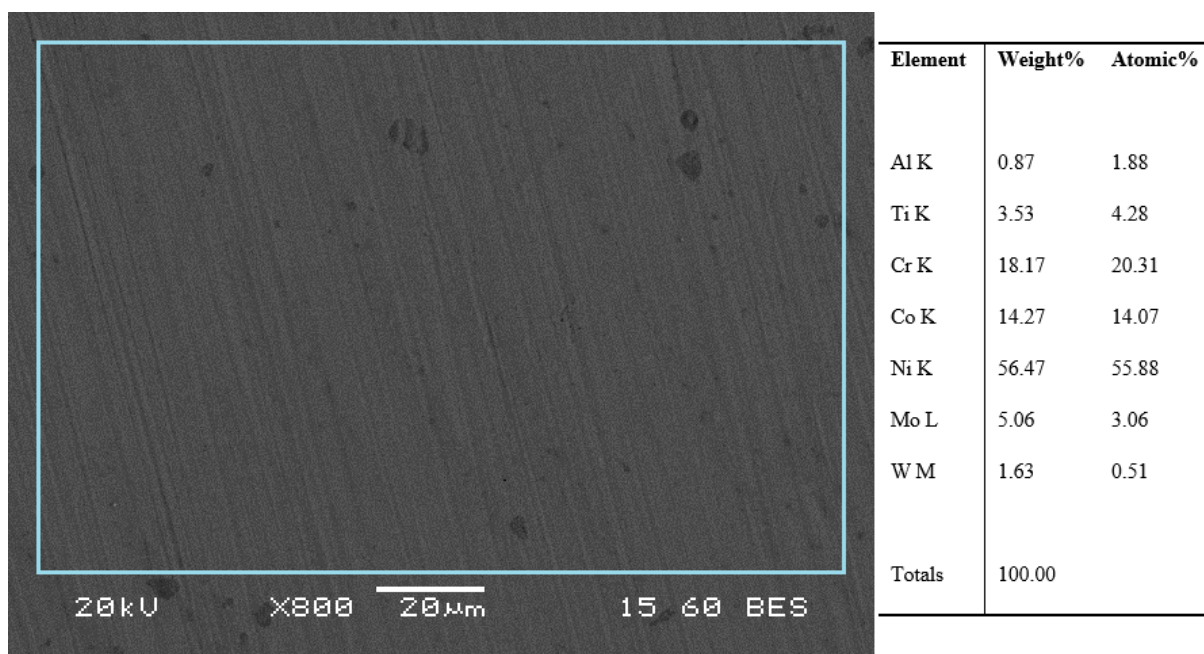
Αναφορικά με τις θερμοκρασίες του διαλύματος, όσο αυτές αυξάνονταν τόσο υποβαθμιζόταν η αντοχή των υλικών στην διάβρωση. Συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερη ήταν η θερμοκρασία του λουτρού τόσο μεγαλύτερο εμπόδιο υπήρχε στον σχηματισμό της παθητικής ζώνης του μη οξειδωμένου δοκιμίου και ταυτόχρονα όλα τα δοκίμια ήταν πιο ανοδικά. Οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες φαίνεται να είναι ένας παράγοντας που βοηθά άμεσα στην επιθετικότητα του φαινομένου της διάβρωσης.

Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις για ίδιες συνθήκες διάβρωσης τα HT δοκίμια παρουσίαζαν χειρότερη συμπεριφορά στην διάβρωση από τα ST δοκίμια. Φαίνεται η θερμική διεργασία έναντι της διαδικασίας της ομογενοποίησης να αφήνε τα δοκίμια πιο επιρρεπή στο φαινόμενο της διάβρωσης. Κατά το στάδιο της ομογενοποίησης η κατακρήμνιση της γ' φαίνεται να βοήθησε σημαντικά τις αντιδιαβρωτικές ικανότητες του υλικού, αλλά αναγκαία είναι η εξέταση με ανάλογο μικροσκόπιο (SEM) το οποίο θα παρουσιάζει με σιγουριά τον λόγο που τα HT δοκίμια παρουσίασαν χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

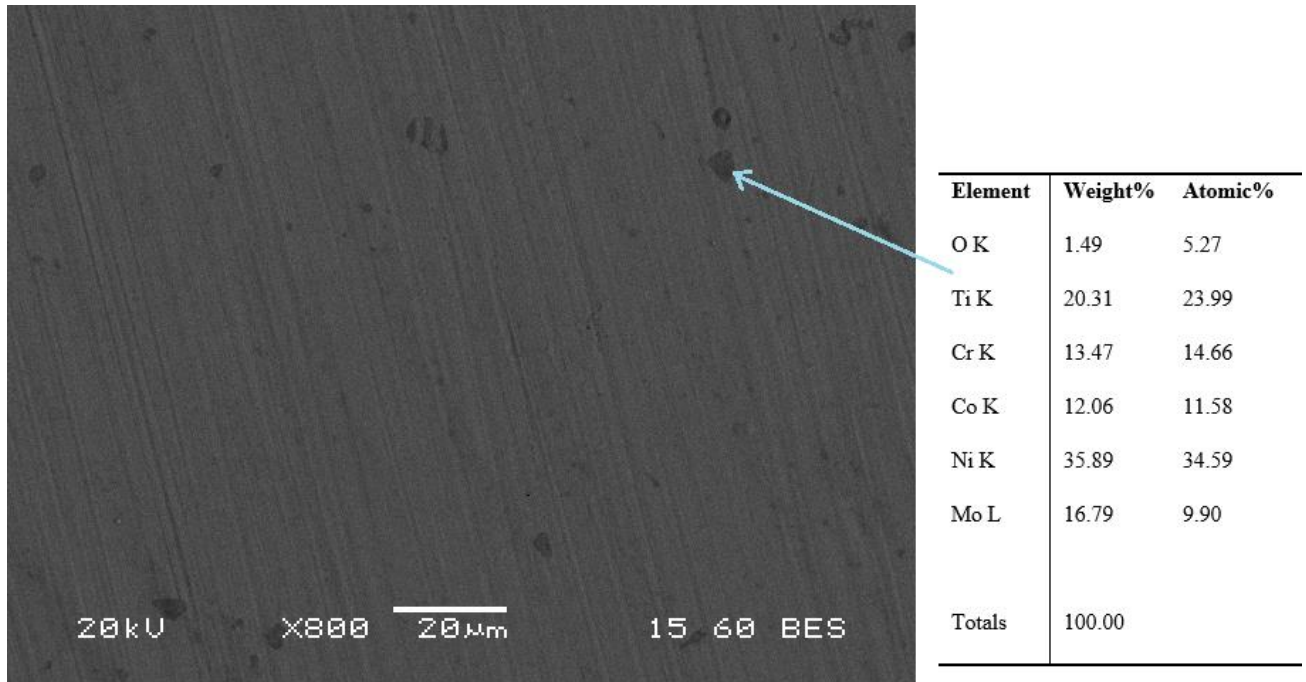
3.4. Χαρακτηρισμός Μικροδομής με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) μη διαβρωμένων δοκιμίων

Στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφική μελέτη μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης του Waspaloy σε κατάσταση οξείδωσης (ST 750, 950, HT 750, 950) και σε όλα τα δοκίμια μετά την διάβρωση (1-6, A-F), με σκοπό τον πλήρη χαρακτηρισμό της μικροδομής. Σε κάθε δοκίμιο θα παρατίθενται εικόνες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται εικόνες μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακές αναλύσεις και εικόνες μικροδομής δευτερογενών ηλεκτρονίων.

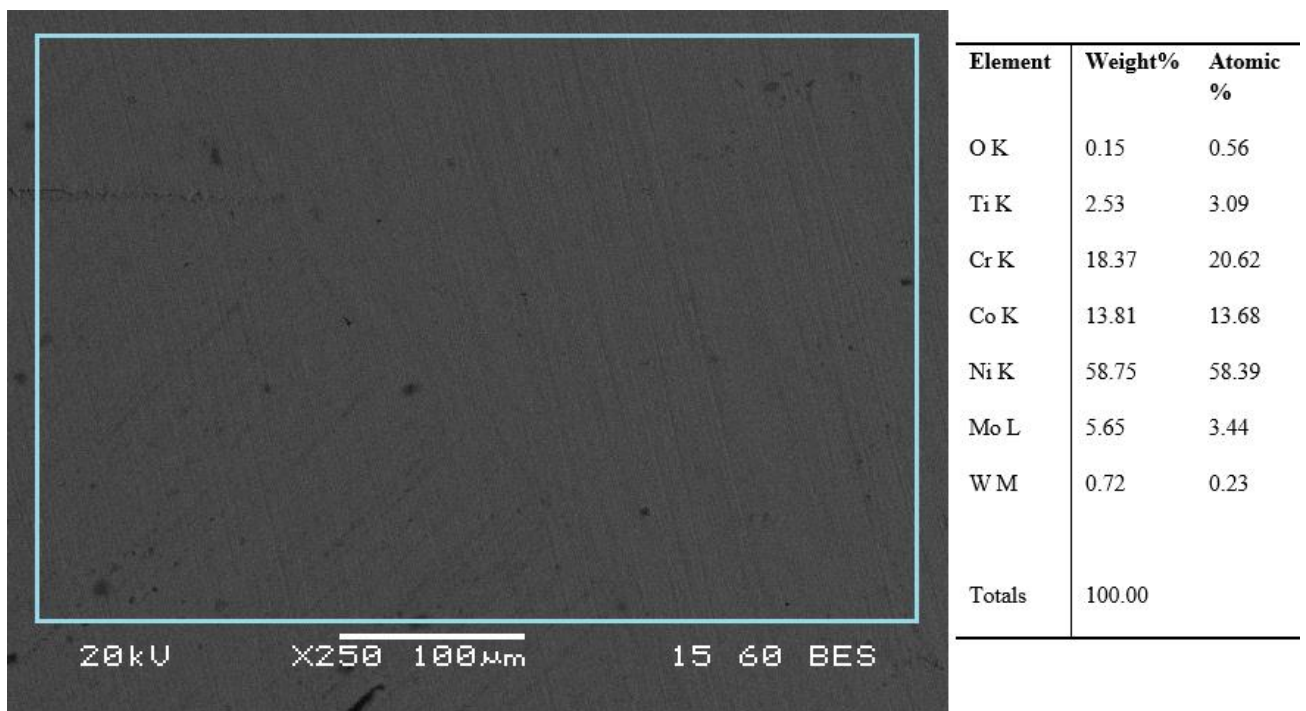
3.4.1. Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C



Εικόνα 41: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x800 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Παρατηρείται μικρό επιφανειακό στρώμα οξειδίων και διάσπαρτα κατακρημνίσματα.



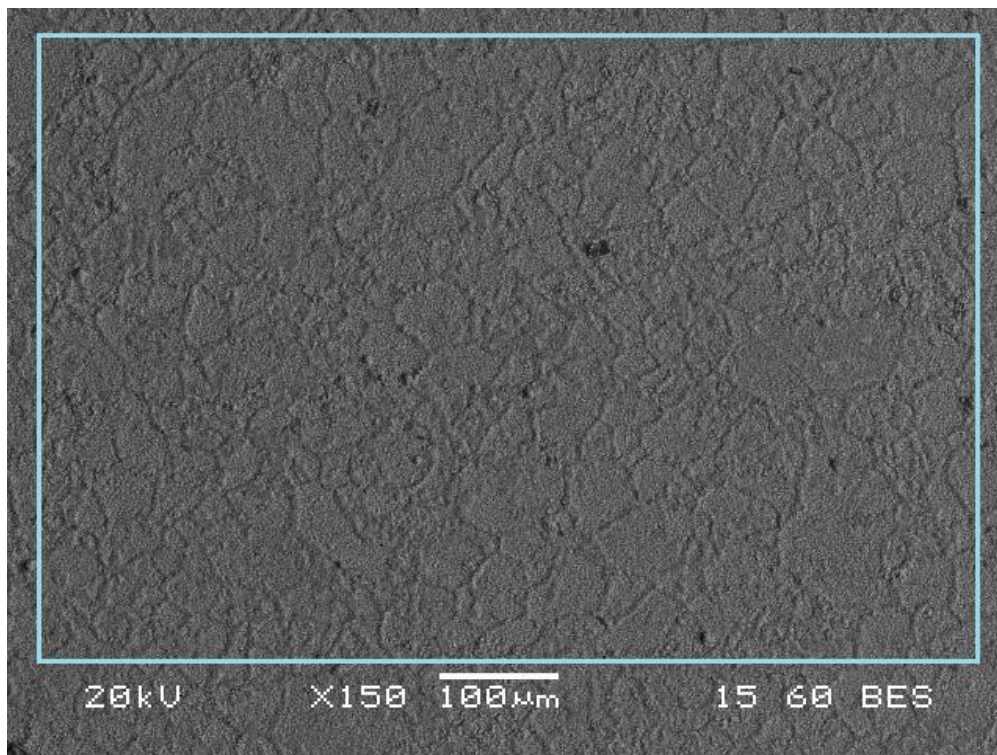
Εικόνα 42: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x800 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Διακρίνεται η παρουσία των κατακρημνισμένων προϊόντων στο υλικό. Το μέγεθος τους διακυμαίνεται σημαντικά με το ένα να είναι μέχρι και 10 φορές μεγαλύτερο από το άλλο. Φαίνεται η θερμοκρασία οξειδωσης να μην ήταν αρκετή ώστε να προσφέρει τη δυνατότητα στα οξειδία να μεγαλώσουν.



Εικόνα 43: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x250 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Τα όρια των κόκκων της μητρικής φάσης δεν είναι ξεκάθαρα λόγω της οξειδωσης σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Το στρώμα του οξειδίου που έχει σχηματιστεί επισκιάζει το μητρικό υλικό.

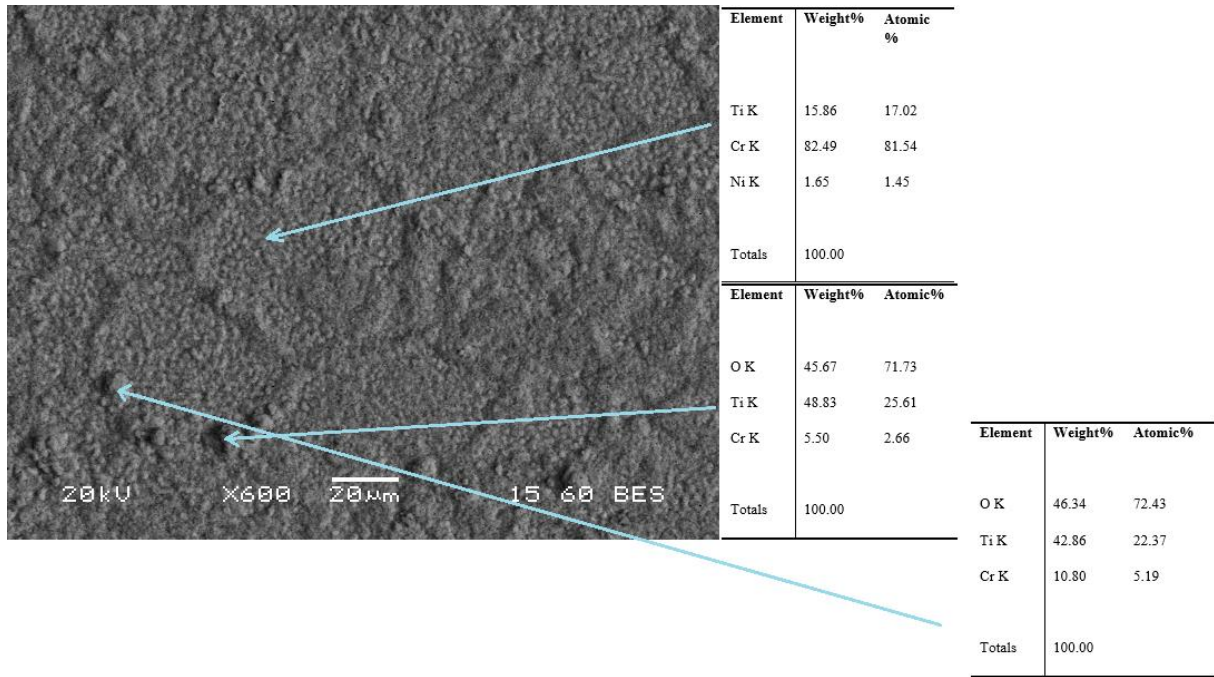
Το ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C χαρακτηρίζεται από οξείδωση του υλικού σε όλη την επιφάνεια του, γεγονός το οποίο μπορεί να παρατηρηθεί από την κατάσταση του μητρικού κόκκου αλλά και από τα όρια κόκκων τα οποία δεν είναι τόσο εύκολα παρατηρήσιμα. Πάνω στην οξειδωμένη επιφάνεια παρατηρούνται μερικά προϊόντα της οξείδωσης σε μορφή διεσπαρμένων λεπτόκοκκων κατακρημνισμάτων. Το υλικό δεν έχει επηρεαστεί σημαντικά από την οξείδωση καθώς το στρώμα του σχηματισμένου οξειδίου φαίνεται να είναι σχετικά λεπτό και τα προϊόντα της οξείδωσης να μην είναι πολλά. Να σημειωθεί ότι το όριο θερμοκρασίας λειτουργίας του Waspaloy είναι περίπου 870 °C, συνεπώς είναι λογικό το υλικό να μην παρουσιάζει πολύ μεγάλες αλλαγές, καθώς θεωρητικά είναι ακόμα λειτουργικό.

3.4.2. Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C

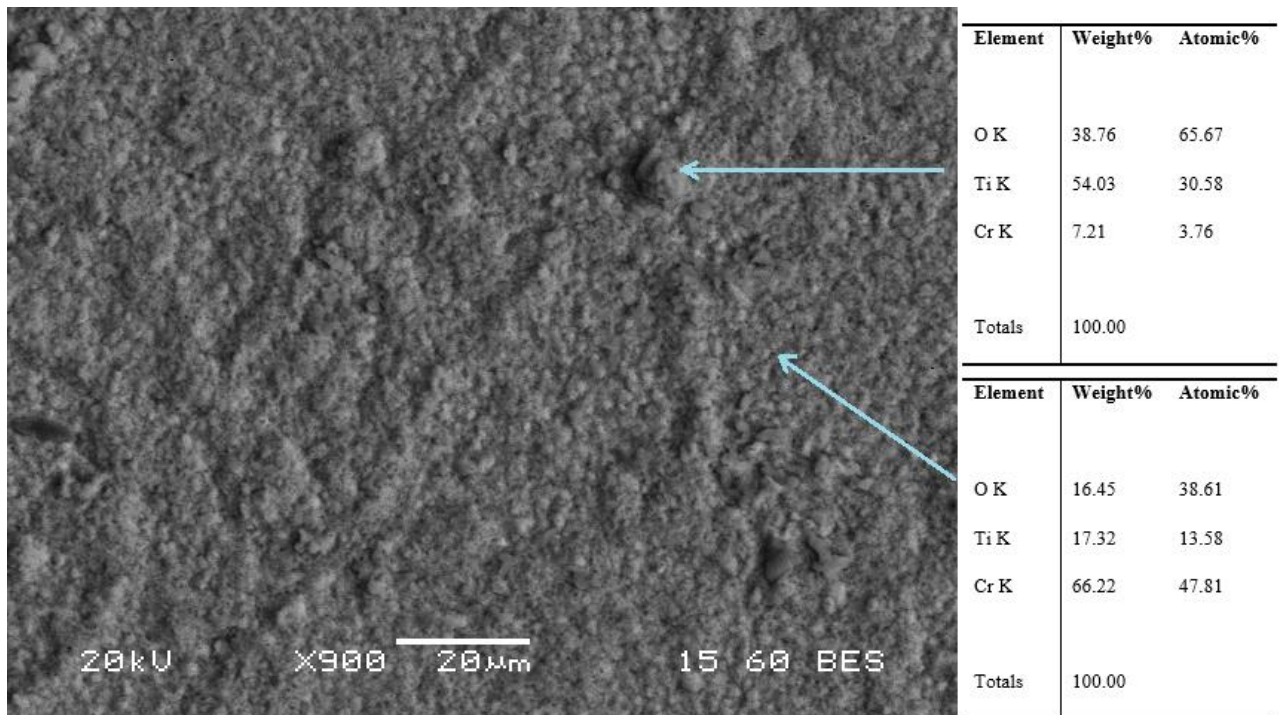


Element	Weight%	Atomic%
O K	24.88	51.34
Ti K	17.51	12.07
Cr K	57.61	36.58
Totals	100.00	

Εικόνα 44: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x150 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Το υλικό έχει οξειδωθεί πλήρως, η εξεταζόμενη επιφάνεια του περιέχει μόνο οξείδια Ti και Cr αντιθέτως με πριν που εμφανιζόντουσαν και άλλα κραματικά στοιχεία. Τα προϊόντα της οξείδωσης φαίνεται να δημιουργούνται κυρίως περικρυσταλλικά καθώς παρατηρούνται τα όρια των κόκκων της μητρικής δομής, λόγω του πιο συμπαγούς χαρακτήρα των εν λόγω οξειδίων.



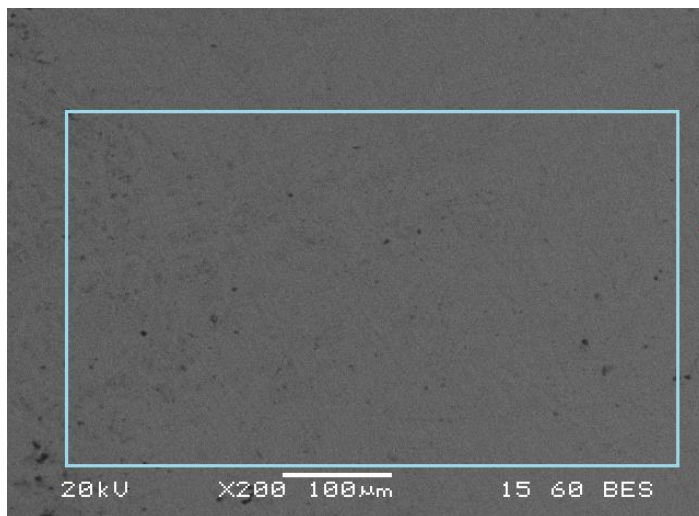
Εικόνα 45: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x600 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Εμφανίζονται περικρυσταλλικά οξείδια Ti και Cr, ενώ ενδοκρυσταλλικά περιέχεται και ποσότητα μικρή ποσότητα Ni.



Εικόνα 46: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x900 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy (ST_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Αναδεικνύονται και πάλι οι περικρυσταλλικές κατακρημνίσεις οξειδίων, αλλά δεν εμφανίζεται Ni αυτή τη φορά.

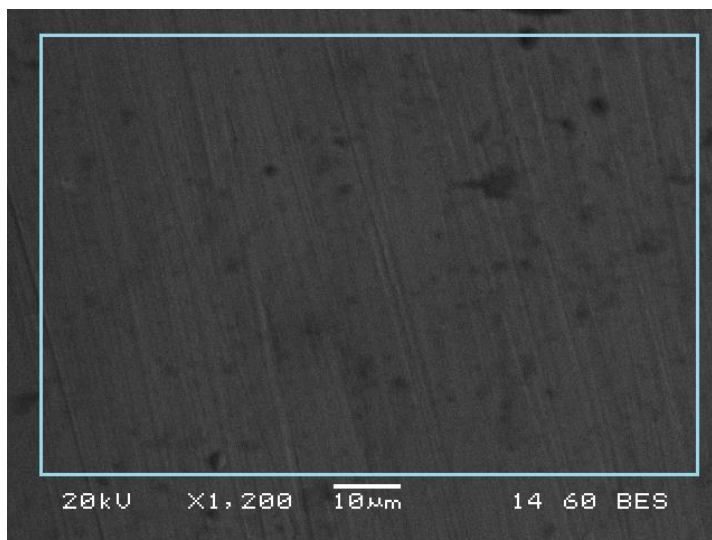
Με την αύξηση της θερμοκρασίας οξειδωσης πάνω από το όριο λειτουργίας του υλικού (περίπου 870 °C) είναι ξεκάθαρο ότι το επιφανειακό στρώμα οξειδωσης είναι πιο μεγάλο. Το υλικό έχει οξειδωθεί έντονα σε όλη την επιφάνεια του, καθώς αποτελείται σχεδόν ολοκληρωτικά από οξειδία Cr και Ti. Παρατηρούνται επίσης περικρυσταλλικές κατακρημνίσεις οξειδίων, τα οποία φαίνεται να δημιουργούνται κατά κύριο λόγο περικρυσταλλικά της μητρικής φάσης.

3.4.3. Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C



Element	Weight%	Atomic%
Al K	1.07	2.27
Ti K	2.84	3.40
Cr K	18.73	20.67
Co K	13.81	13.45
Ni K	58.48	57.17
Mo L	5.07	3.03
Totals	100.00	

Εικόνα 47: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x200 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Παρατηρείται λεπτό επιφανειακό στρώμα προϊόντων οξειδωσης. Οι μητρικοί ωστενιτικοί κόκκοι δεν φαίνονται με ευκολία καθώς το στρώμα των προϊόντων οξειδωσης τους κρύβει, όπως και στην περίπτωση του ομογενοποιημένου δοκιμίου στους 750 °C.

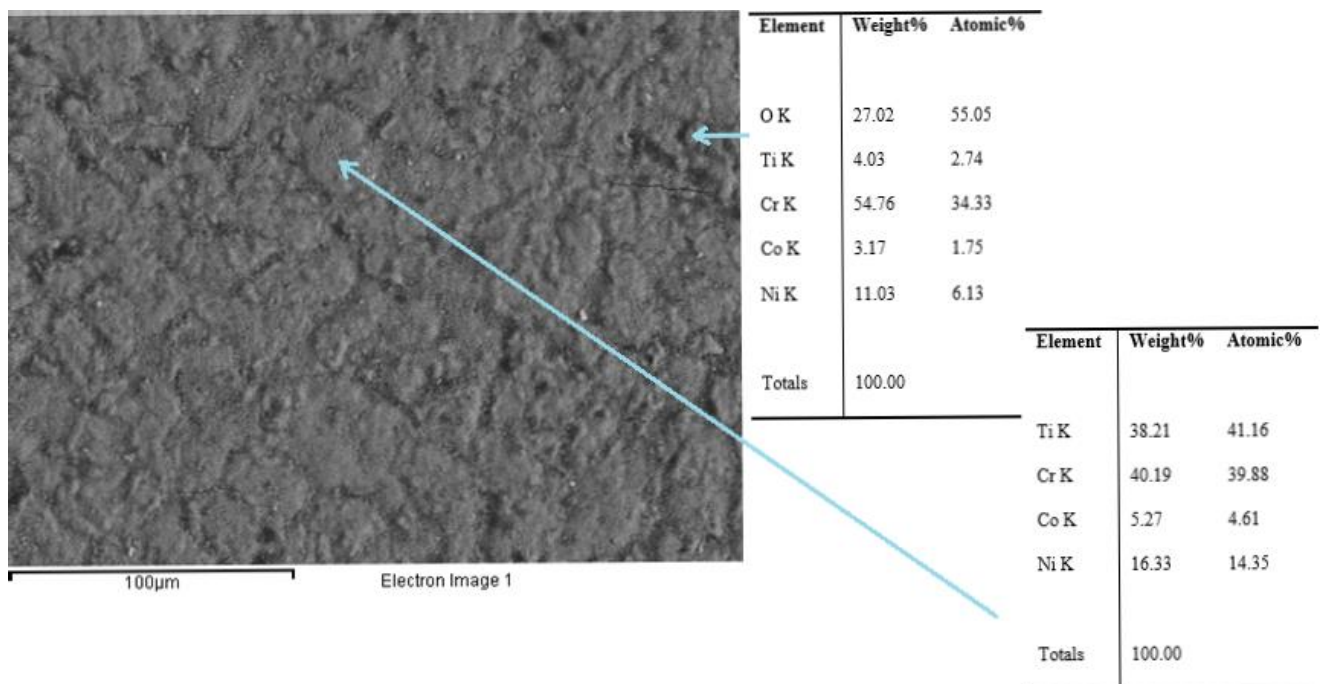


Element	Weight%	Atomic%
O K	0.80	2.81
Al K	1.15	2.40
Ti K	2.91	3.43
Cr K	17.29	18.79
Co K	13.02	12.48
Ni K	58.73	56.51
Mo L	6.11	3.60
Totals	100.00	

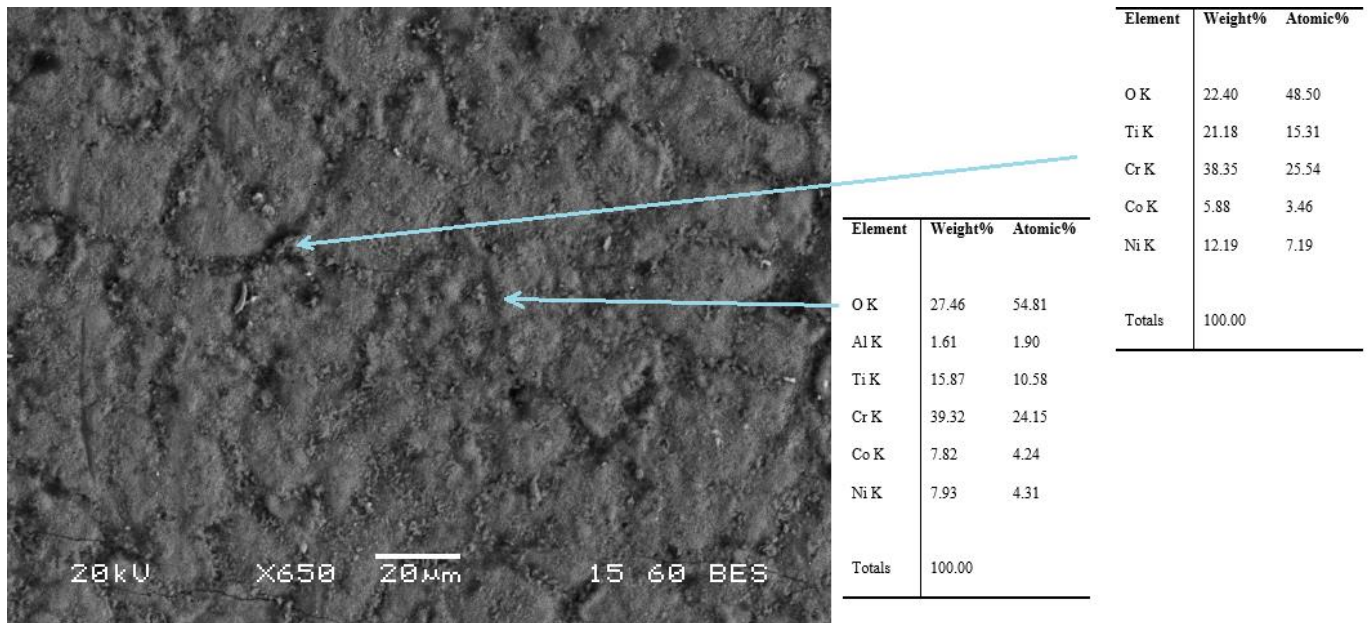
Εικόνα 48: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x1200 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_750 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Διακρίνονται διάσπαρτα προϊόντα οξειδωσης μικρής κοκκομετρίας.

Αντίστοιχα με το ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση της οξείδωσης, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας από το όριο λειτουργίας του υλικού. Συγκριτικά, το δημιουργημένο επιφανειακό στρώμα είναι λεπτό αλλά παχύτερο από το αντίστοιχο του ομογενοποιημένου δοκιμίου και τα προϊόντα της οξείδωσης στην περίπτωση του θερμικά κατεργασμένου δοκιμίου είναι σημαντικά περισσότερα. Όπως είχε ειπωθεί και στις αρχικές μετρήσεις βάρους τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια φαίνεται να είναι πιο επιρρεπή στον σχηματισμό προϊόντων οξείδωσης.

3.4.4. Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C



Εικόνα 49: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x200 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Παρατηρείται η έντονη οξείδωση του υλικού καθώς έχει δημιουργηθεί συμπαγές στρώμα οξειδίων, ενώ παρατηρούνται και μερικές κοιλότητες προϊόντων οξείδωσης. Τα όρια των κόκκων διακρίνονται κάτω από την επιφάνεια των οξειδίων, αλλά με διαφορετικό τρόπο από το αντίστοιχο ομογενοποιημένο δοκίμιο. Σε εκείνο φαινόταν τα οξείδια στα όρια των κόκκων να ήταν πιο συμπαγή, ενώ σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να είναι το αντίθετο.

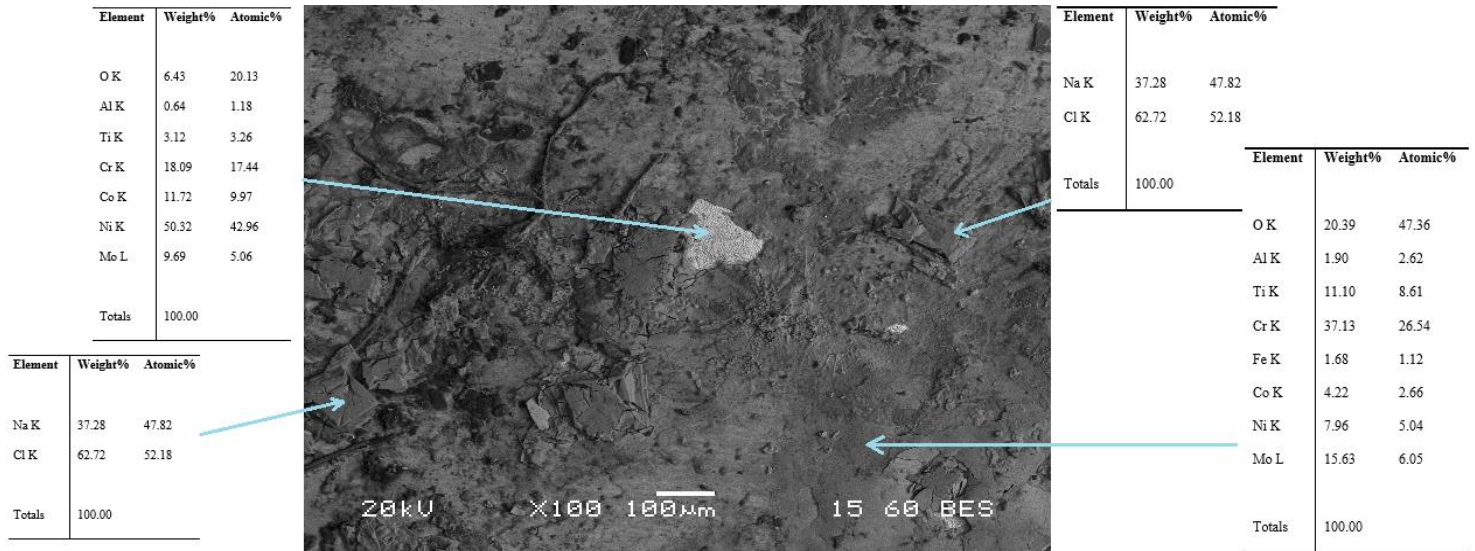


Εικόνα 50: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x650 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy (HT_950 °C) το οποίο δεν έχει διαβρωθεί ακόμα. Περικρυσταλλικά έχουν κατακρημνιστεί ομοιόμορφα λεπτά οξειδία.

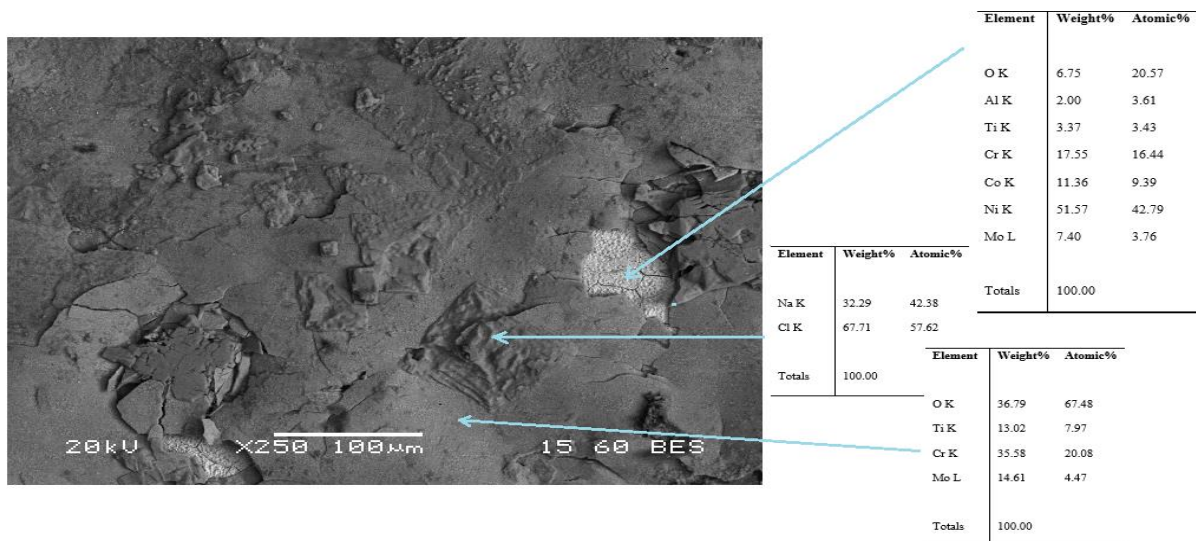
Με την αύξηση της θερμοκρασίας το θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο προφανώς είναι πιο επιρρεπές στην οξείδωση. Το υλικό έχει οξειδωθεί πλήρως σε όλη την επιφάνεια του και περιέχει και διάσπαρτα προϊόντα διάβρωσης στα όρια των κόκκων. Σχετικά με το αντίστοιχο ομογενοποιημένο δοκίμιο, το θερμικά κατεργασμένο περιέχει μεγαλύτερο αριθμό κατακρημνισμένων οξειδίων, ενώ ταυτόχρονα φαίνεται το στρώμα παθητικοποίησης να είναι παχύτερο.

3.5. Χαρακτηρισμός Μικροδομής με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) διαβρωμένων δοκιμίων

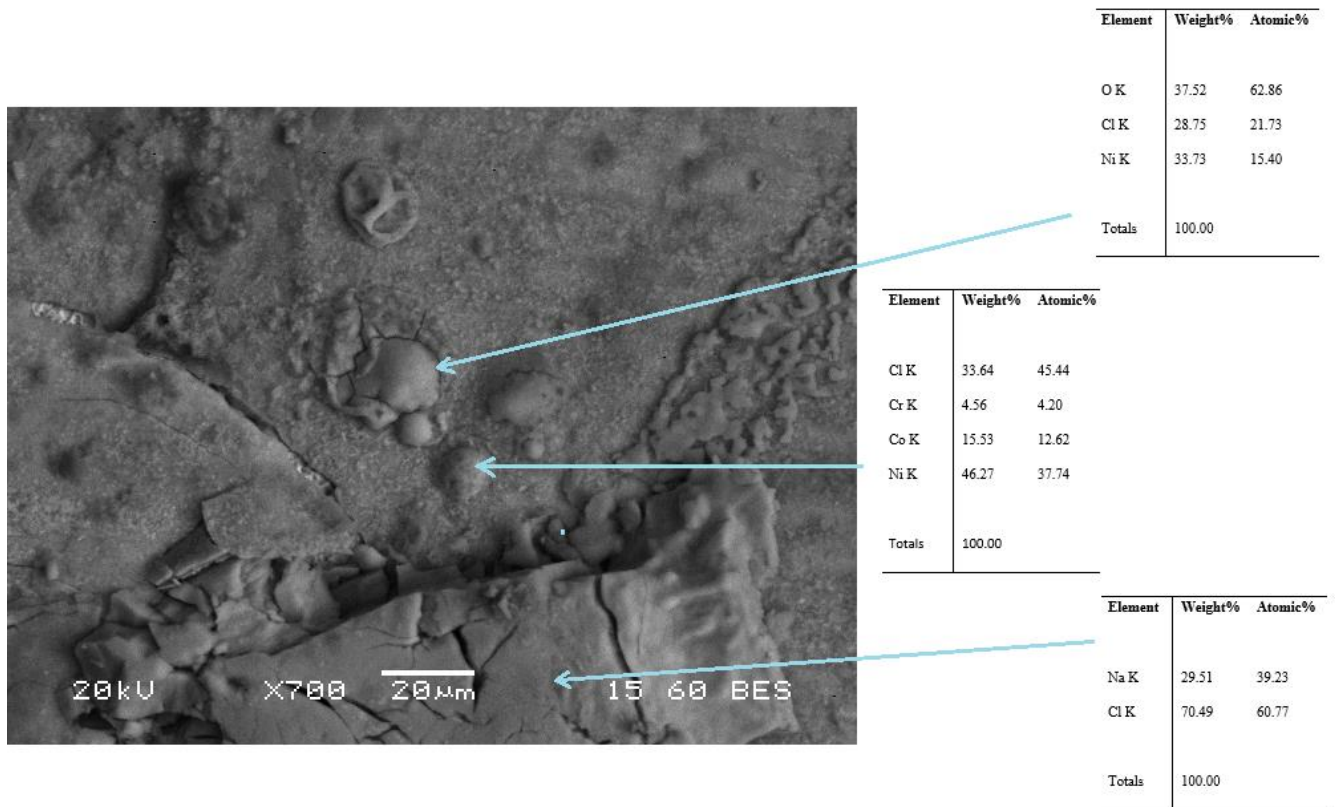
3.5.1. Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο 1)



Εικόνα 51: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 1). Παρατηρείται έντονη διάβρωση σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Το δημιουργημένο στρώμα οξειδίων από προηγούμενος υπάρχει ακόμα και φαίνεται σε κάποιο βαθμό να προστατεύει το υλικό, αλλά σημειακά παρατηρείται και ολοκληρωτική απολέπιση του στρώματος και διάβρωση του βασικού υλικού (λευκός “κόκκος”).



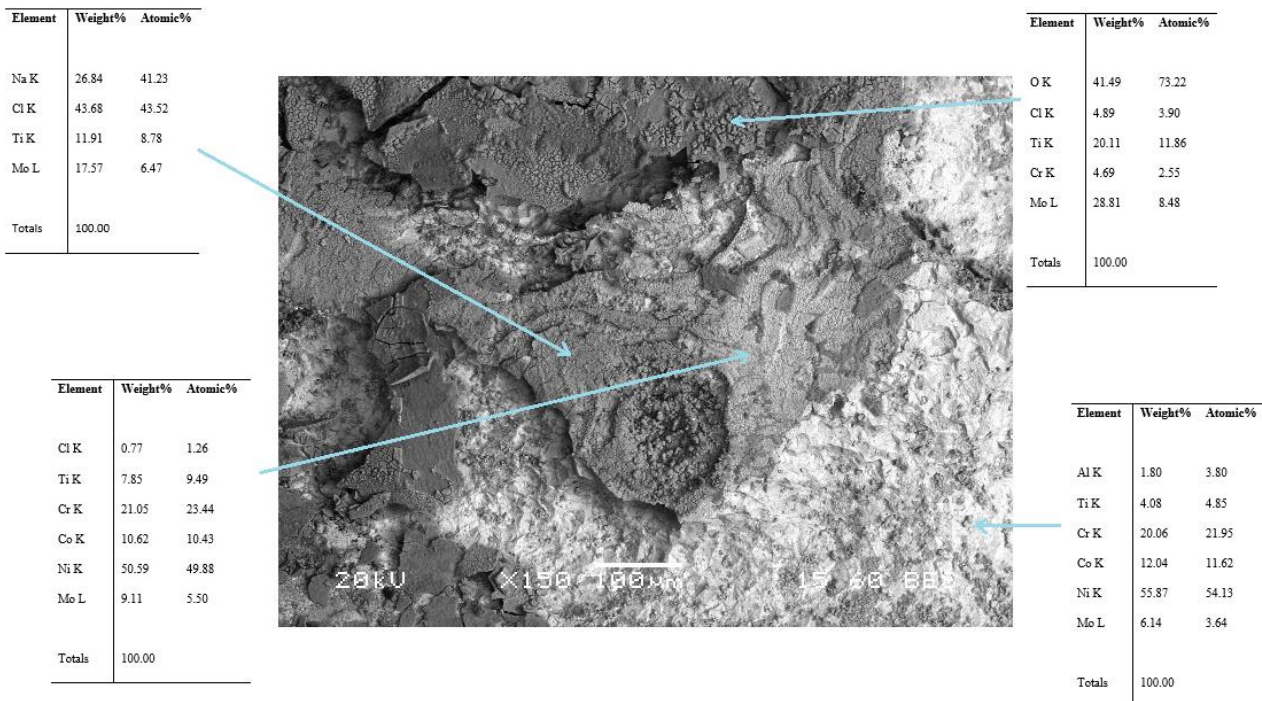
Εικόνα 52: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x250 από το SEM του δοκιμίου 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 1). Διακρίνονται τα προϊόντα της διάβρωσης τα οποία φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα σε Ti και Al και το εν μέρη αποκολλημένο στρώμα οξειδίων.



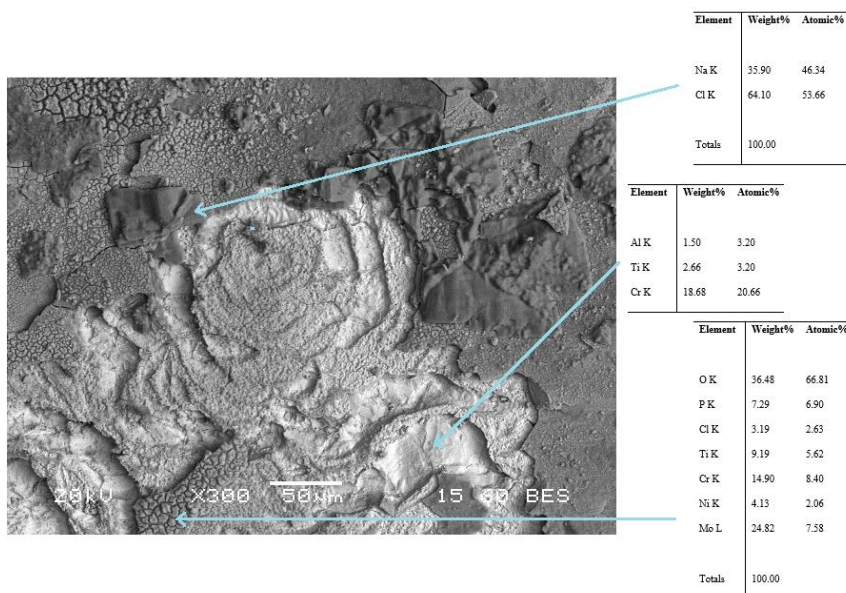
Εικόνα 53: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x700 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 1). Παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης με μεγάλη διακύμανση κατανομής μεγέθους.

Όπως αναφέρθηκε και στις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης το στρώμα οξειδίων φαίνεται να καθυστερεί το φαινόμενο της διάβρωσης, καθώς παραμένει και προστατεύει το δοκίμιο. Παράλληλα όμως σε σημεία του υλικού τα οξείδια έχουν αποκολληθεί τελείως αφήνοντας το υλικό εκτεθειμένο σε μορφές τοπικής διάβρωσης. Στα προϊόντα της διάβρωσης το Cl φαίνεται να εισχωρεί με σχετική ευκολία στο στρώμα οξειδίων, αλλά όχι στο βασικό υλικό το οποίο μετά την διάβρωση φαίνεται να είναι εμπλουτισμένο σε Ti.

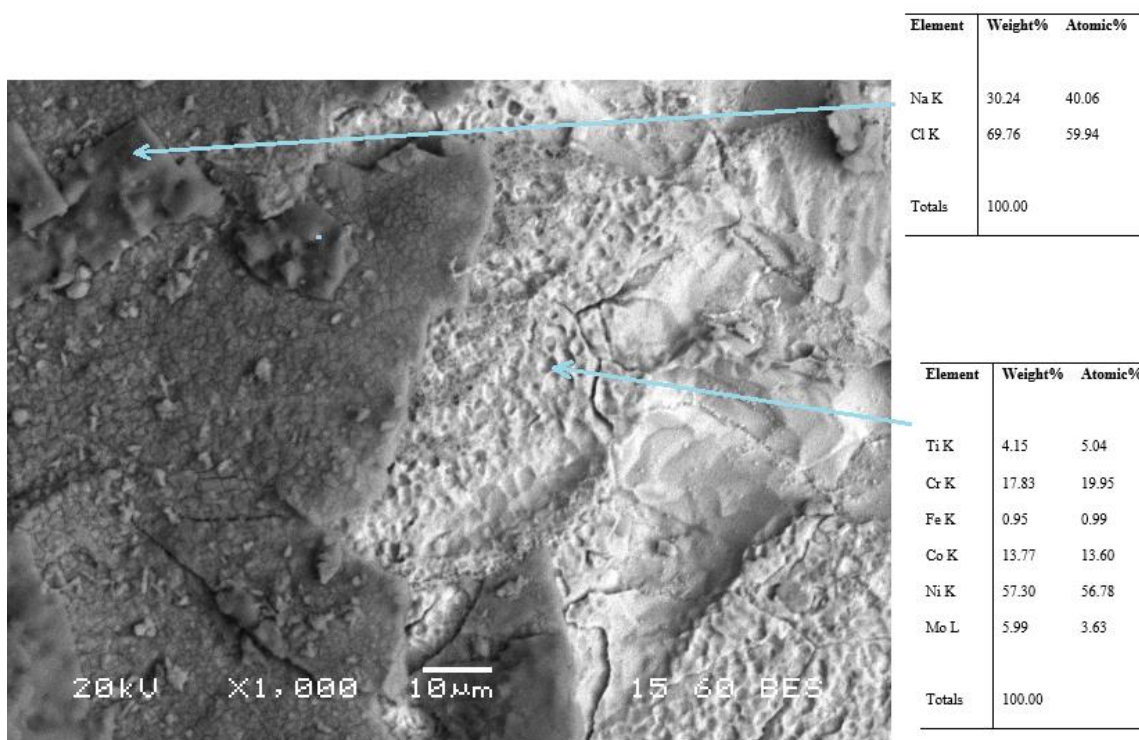
3.5.2. Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο 3)



Εικόνα 54: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 3). Το στρώμα των οξειδίων φαίνεται να έχει καταστραφεί σχεδόν ολοκληρωτικά, αντίθετα με την διάβρωση στους 25 °C κατά την οποία μεγάλο μέρος του υπήρχε ακόμα. Το Cl έχει εισχωρήσει και στο βασικό υλικό, το οποίο έχει διαβρωθεί πλήρως και παρουσιάζει για άλλη μια φορά αυξημένες τιμές Ti.



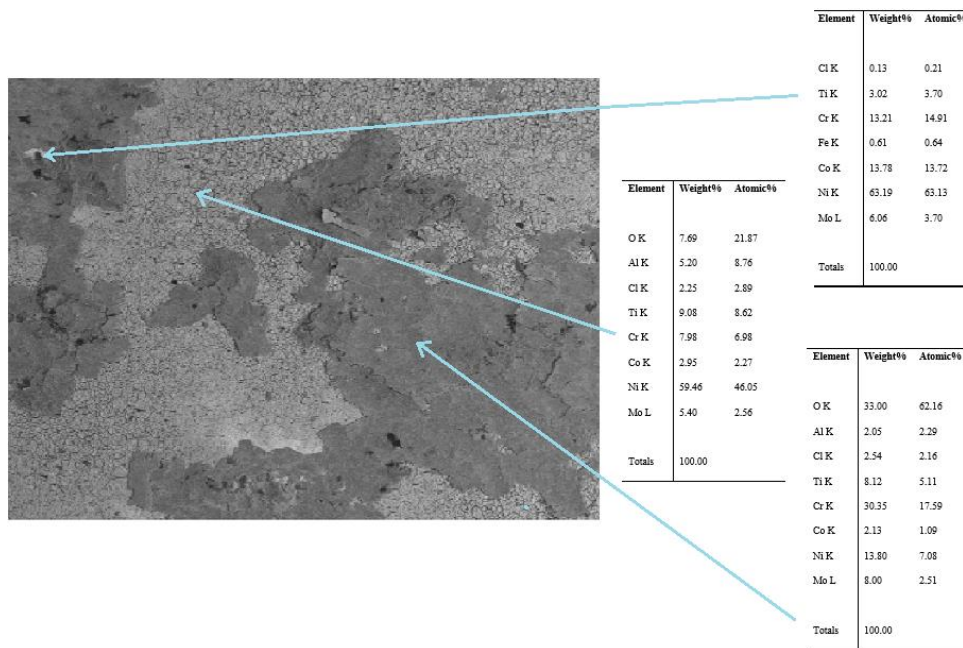
Εικόνα 55: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x300 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 3). Μερικά προϊόντα διάβρωσης φαίνεται να έχουν σχηματιστεί προς το τέλος πάνω από το προηγούμενο στρώμα οξειδίων και περιέχουν μόνο Na και Cl.



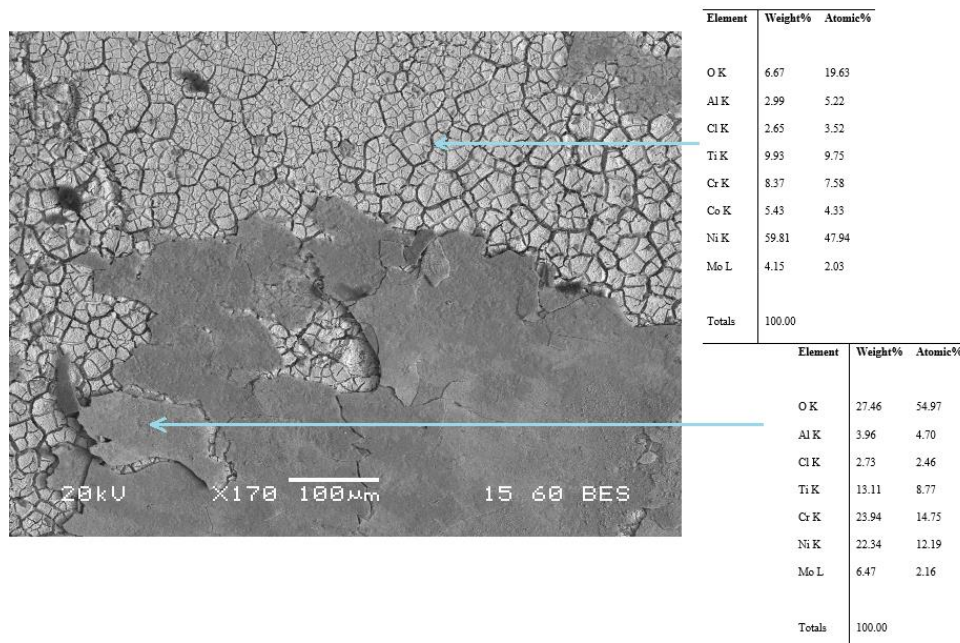
Εικόνα 56: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x1000 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 3). Ενδοκρυσταλλικά των κόκκων του υλικού παρατηρούνται πολλές μικρές κοιλότητες από την διαδικασία της διάβρωσης.

Αντίθετα με την διάβρωση στους 25 °C, το στρώμα των οξειδίων έχει καταστραφεί/ αποκολληθεί σχεδόν πλήρως με συνέπεια όπως φάνηκε και από τα διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, την γρηγορότερη εξέλιξη της διάβρωσης. Τα προϊόντα διάβρωσης φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα σε κραματικά στοιχεία όπως το Al, Ti και ο P και στο βασικό υλικό πραγματοποιήθηκε γενική διάβρωση και παρατηρείται μεγάλη ποσότητα ομοιόμορφων μικρών κοιλότητων.

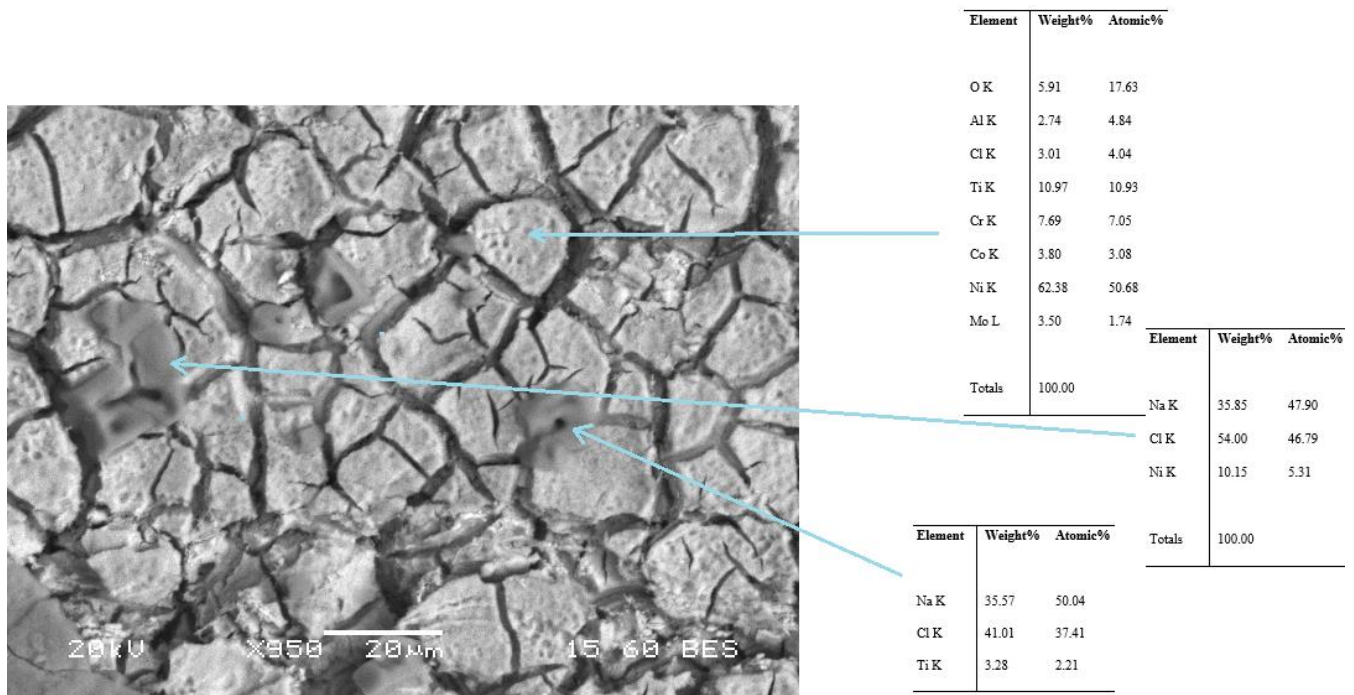
3.5.3. Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο Α)



Εικόνα 57: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο Α). Διακρίνεται γενική διάβρωση σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Το μεγαλύτερο μέρος του στρώματος των οξειδίων έχει απολεπιστεί ή περιέχει Cl και είναι εμπλουτισμένο σε Ti. Παρατηρείται και μικρή ποσότητα διάσπαρτων κοιλοτήτων οι οποίες περιέχουν πολύ μεγάλες ποσότητες Ni, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχει πραγματοποιηθεί εκτός από γενική και σημειακή διάβρωση η οποία έχει φτάσει κάτω από το στρώμα οξειδίων στο μητρικό υλικό, χωρίς να έχει απολεπιστεί.



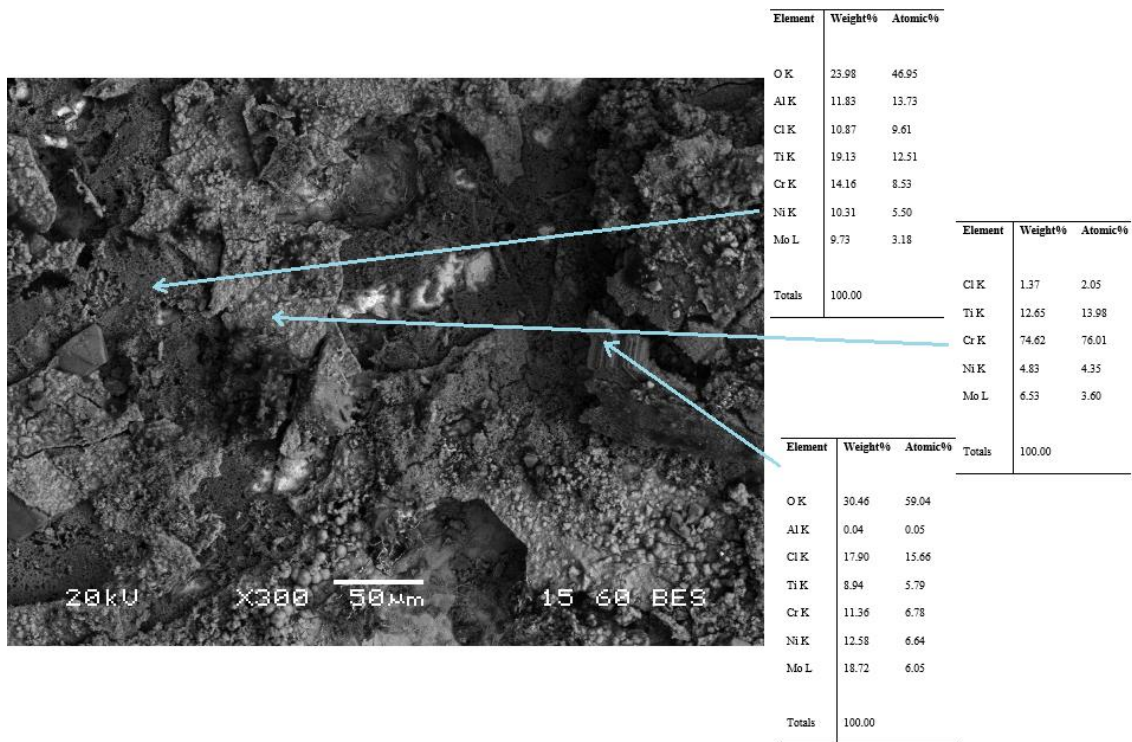
Εικόνα 58: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο Α). Το μητρικό υλικό είναι διερρηγμένο αποκαλύπτοντας ότι το προστατευτικό στρώμα οξειδίων που υπήρχε προηγουμένως αποκολλήθηκε σχετικά γρήγορα.



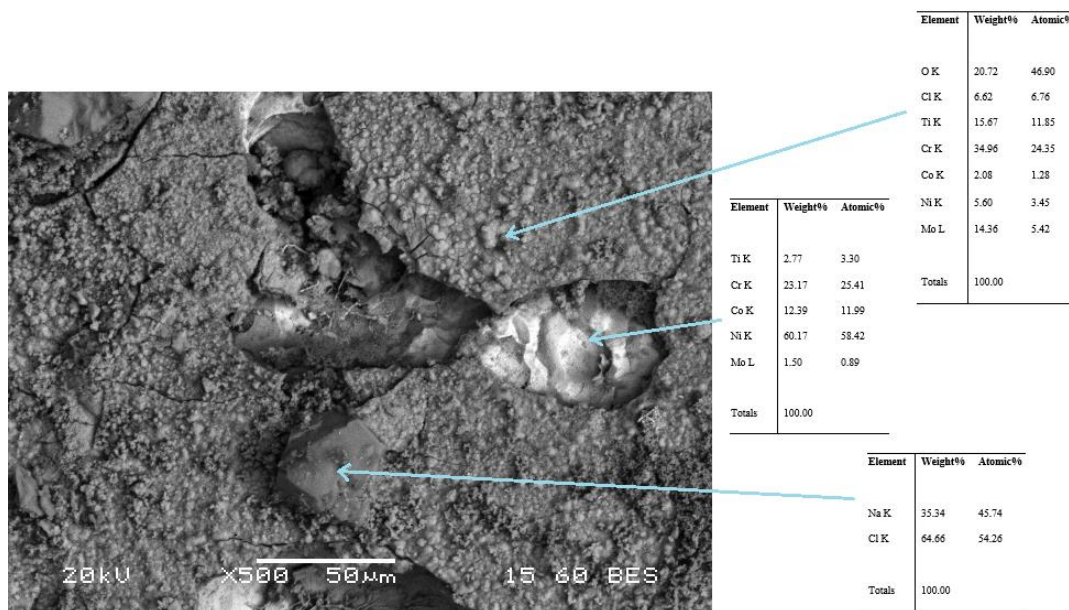
Εικόνα 59: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x950 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο A). Παρατηρείται πιο λεπτομερώς το διεργημένο μητρικό υλικό, το οποίο φαίνεται να περιέχει και πολύ μικρές ενδοκρυσταλλικές κοιλότητες και να έχει υποστεί έντονη περικρυσταλλική διάβρωση. Συμπαγείς προϊόντα διάβρωσης εμφανίζονται πάνω από το μητρικό υλικό.

Το θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο Waspaloy παρουσιάζει γενική και ομοιόμορφη διάβρωση στο μητρικό υλικό. Το προστατευτικό στρώμα οξειδίων που είχε δημιουργηθεί κατά την οξείδωση κατά κύριο έχει αποκολληθεί, αλλά μεγάλο μέρος του υπάρχει ακόμα. Σε αυτό παρατηρείται μερικές φορές σημειακή διάβρωση η οποία φτάνει μέχρι και το μητρικό υλικό. Τα προϊόντα διάβρωσης είναι εμπλουτισμένα σε Ti και σε άλλες περιπτώσεις σε Al. Συγκριτικά με το ομογενοποιημένο δοκίμιο είναι προφανές ότι το θερμικά κατεργασμένο έχει επηρεαστεί σε μεγαλύτερο βαθμό από την διάβρωση, όπως φάνηκε και από τα διαγράμματα πόλωσης.

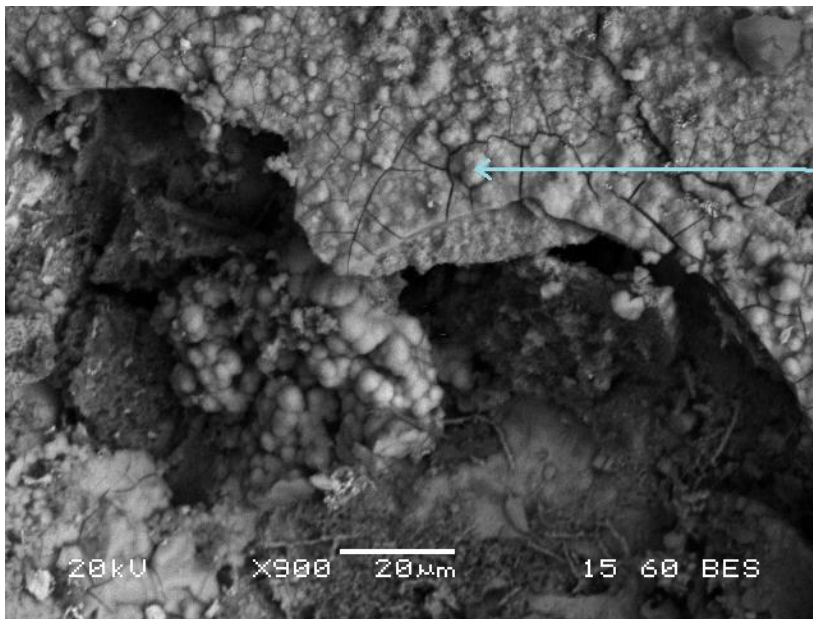
3.5.4. Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο C)



Εικόνα 60: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x300 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο C). Διακρίνεται η έντονη γενική διάβρωση που έχει πραγματοποιηθεί. Σε αυτήν την περίπτωση το στρώμα των οξειδίων δεν φαίνεται να έχει προστατεύσει κάπως το υλικό. Παρατηρούνται λεπτά προϊόντα διάβρωσης σε όλη την επιφάνεια του υλικού, τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες Al και Ti.



Εικόνα 61: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x500 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο C). Το διερρηγμένο στρώμα των οξειδίων αν και μεγάλο μέρος του δεν έχει αποκολληθεί επιτρέπει την διάβρωση του μητρικού υλικού.

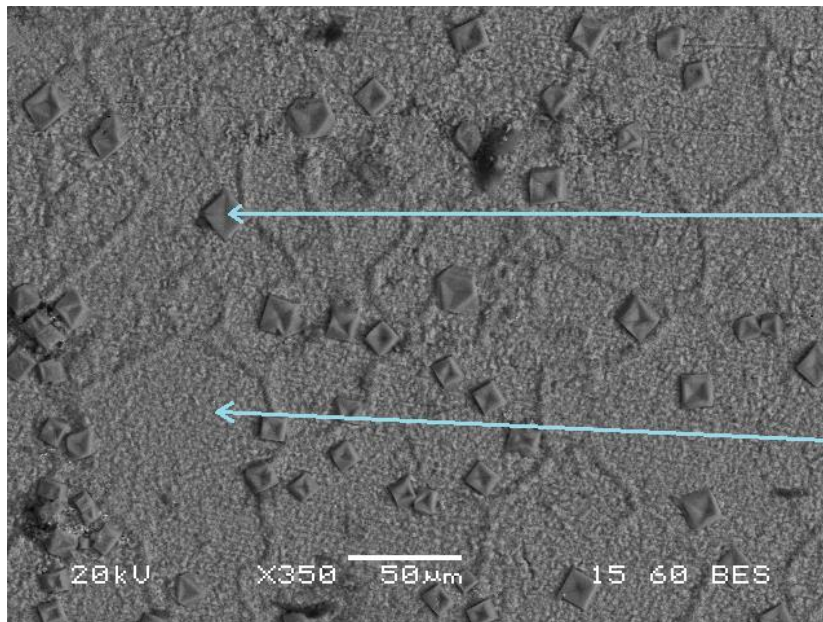


Element	Weight%	Atomic%
O K	24.81	54.17
Cl K	12.28	12.10
Ti K	16.26	11.86
Cr K	8.77	5.89
Ni K	9.47	5.64
Mo L	28.42	10.35
Totals	100.00	

Εικόνα 62: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x900 από το SEM οξειδωμένου στους 750 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο C). Τα προϊόντα διάβρωσης υπάρχουν ομοιόμορφα στην μητρική δομή του υλικού, αντίστοιχα με την διάβρωση στους 25 °C, όμως σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται να έχουν καταστραφεί ολοκληρωτικά χαμηλότερα επίπεδα μητρικού υλικού και η διάβρωση να πραγματοποιείται ακόμα πιο βαθιά. Επιπλέον με την αύξηση της θερμοκρασίας η εντονότερη διάβρωση που πραγματοποιείται φαίνεται να δημιουργεί και μακρόστενα προϊόντα διάβρωσης πάνω στο μητρικό υλικό.

Όπως ήταν αναμενόμενο αποδεικνύεται ότι η διάβρωση στο λουτρό των 80 °C, είναι πολύ πιο καταστρεπτική από αυτήν στους 25 °C. Ενώ προηγουμένως πραγματοποιούνταν μια ομοιόμορφη αποκόλληση του προστατευτικού στρώματος του μητρικού υλικού σε συνδυασμό με γενική διάβρωση, σε αυτήν την περίπτωση αν και το προστατευτικό στρώμα δεν αποκολλείται, η διάβρωση διακρίνεται σε βαθύτερα σημεία του υλικού.

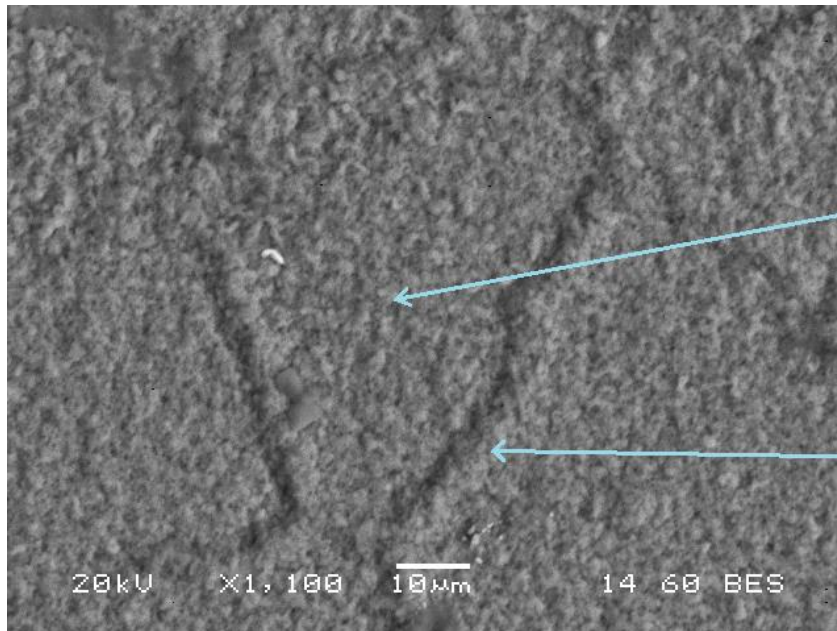
3.5.5. Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο 4)



Element	Weight%	Atomic%
Na K	30.65	43.70
Cl K	39.72	36.72
Ti K	16.47	11.27
Cr K	13.16	8.30
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
O K	20.63	42.87
Na K	5.83	8.43
Cl K	2.67	2.51
Ti K	16.08	11.16
Cr K	54.79	35.03
Totals	100.00	

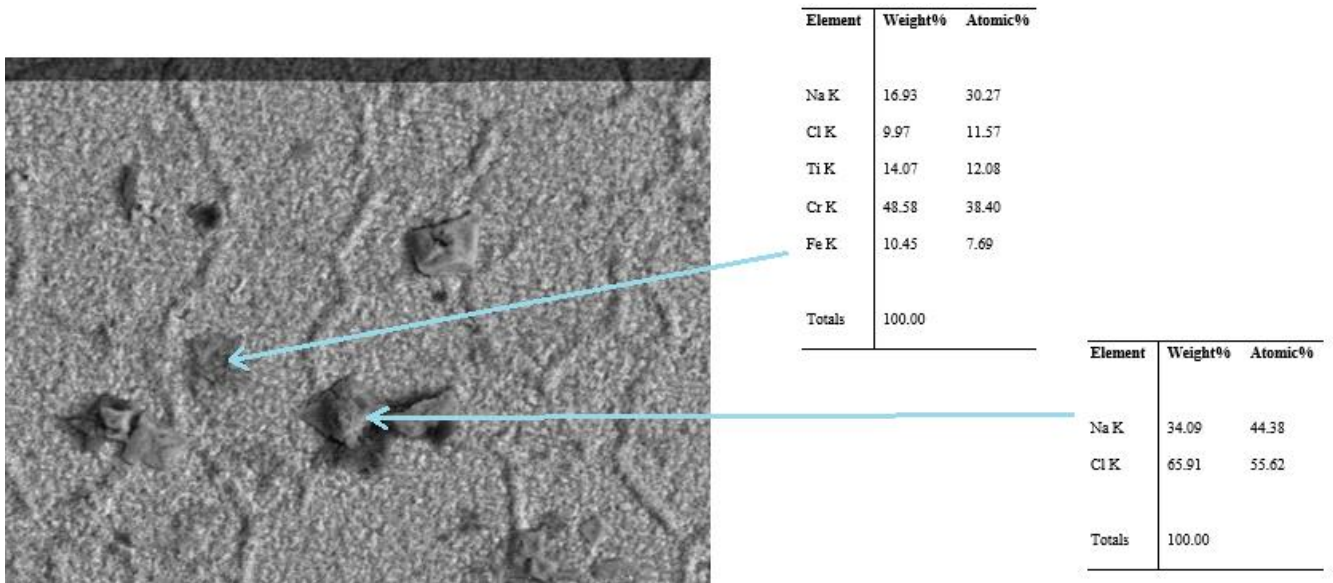
Εικόνα 63: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x350 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 4). Το παχύ και συμπαγές στρώμα οξειδίων υπάρχει ακόμα και προστατεύει το μητρικό υλικό. Διακρίνεται ότι κυρίως περικρυσταλλικά των κόκκων έχουν εμφανιστεί ομοιόμορφα τετραγωνικά προϊόντα διάβρωσης NaCl.



Element	Weight%	Atomic%
O K	24.96	51.54
Ti K	14.45	9.97
Cr K	60.59	38.49
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
O K	37.02	64.98
Ti K	21.56	12.64
Cr K	41.43	22.38
Totals	100.00	

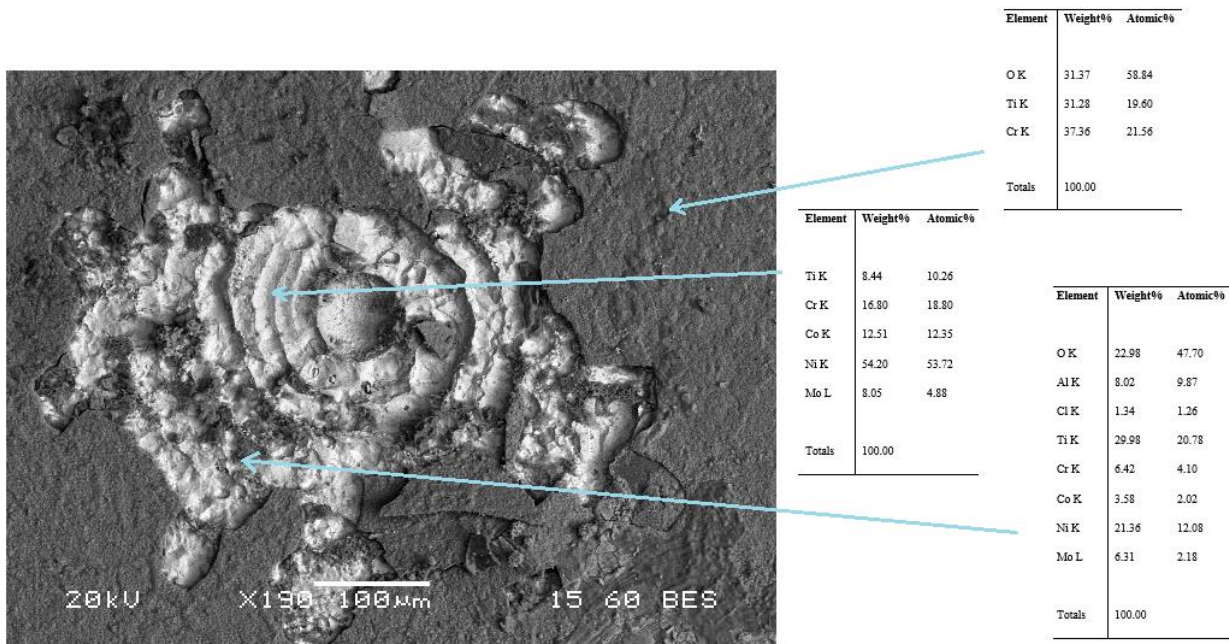
Εικόνα 64: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x1100 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 4). Διακρίνεται το προστατευτικό στρώμα οξειδίων να παραμένει και να προστατεύει το υλικό, αντίθετα με άλλες περιπτώσεις που είχε αποκολληθεί.



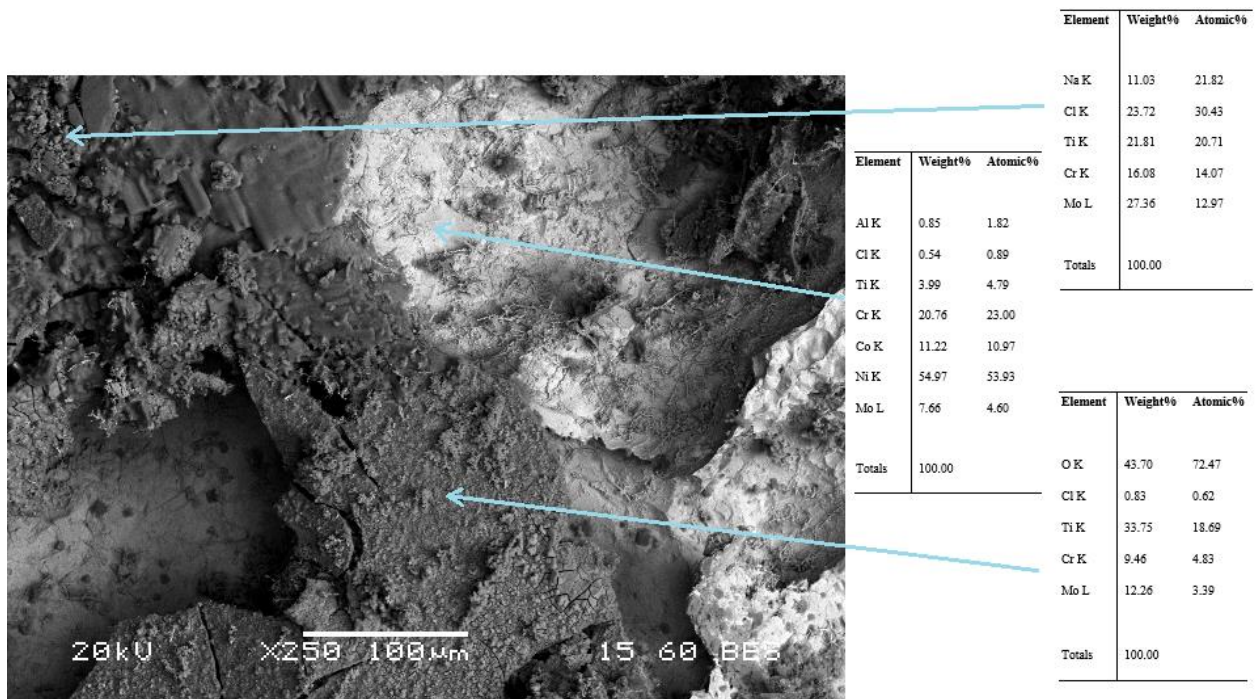
Εικόνα 65: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο 4). Όπως και προηγουμένως τα προϊόντα διάβρωσης αρχικά φαίνεται να περιέχουν μόνο Na και Cl από το υδατικό διάλυμα της δοκιμής πόλωσης και με την πάροδο της διάβρωσης να εισχωρούν στο προστατευτικό οξείδιο.

Το ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C, όπως αποκαλύφθηκε και από τις δοκιμές πόλωσης διαβρώνεται με μικρότερο ρυθμό σχετικά με αυτό που οξειδώθηκε στους 750 °C. Ο λόγος είναι ότι το συμπαγές προστατευτικό οξείδιο που σχηματίστηκε στον φούρνο φαίνεται να καθυστερεί σημαντικά την διάβρωση, αντίθετα με το λεπτότερο οξείδιο που σχηματίστηκε στους 750 °C και κατά την δοκιμή της διάβρωσης αποκολλήθηκε. Παρατηρούνται και πάλι αντίστοιχα ομοιόμορφα προϊόντα διάβρωσης εμπλουτισμένα σε Ti, κυρίως περικρυσταλλικά του μητρικού υλικού.

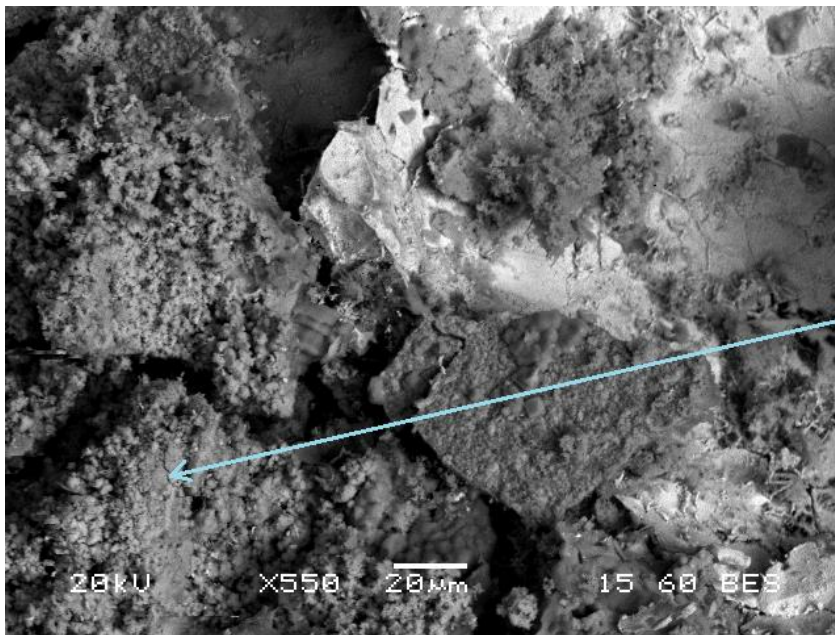
3.5.6. Ομογενοποιημένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο 6)



Εικόνα 66: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x190 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 6). Παρατηρείται ότι το στρώμα των οξειδίων σε αυτήν την περιοχή έχει καταστραφεί και το μητρικό υλικό διαβρώνεται. Τα προϊόντα διάβρωσης φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα και σε Al εκτός από Ti.



Εικόνα 67: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x250 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 6). Διακρίνεται το συμπαγές πλέον κατεστραμμένο προστατευτικό στρώμα οξειδίων. Στην μητρική φάση υπάρχουν και πάλι μακρόστενα προϊόντα διάβρωσης, τα οποία φαίνεται να μπορούν να δημιουργηθούν μόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας διάβρωσης.

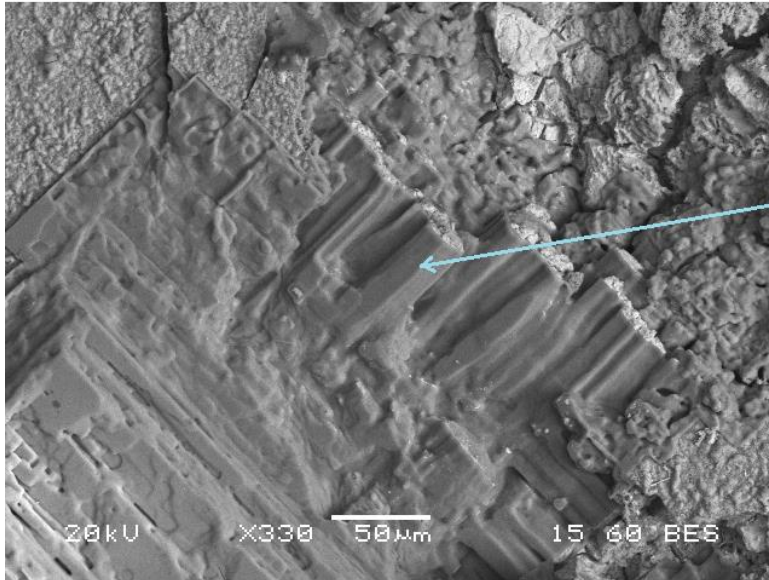


Element	Weight%	Atomic%
Cl K	5.11	9.24
Ti K	35.28	47.23
Cr K	6.54	8.06
Mo L	53.07	35.47
Totals	100.00	

Εικόνα 68: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x550 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, ομογενοποιημένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο 6). Φαίνεται τα περισσότερα προϊόντα διάβρωσης να περιέχουν αυξημένες ποσότητες Ti.

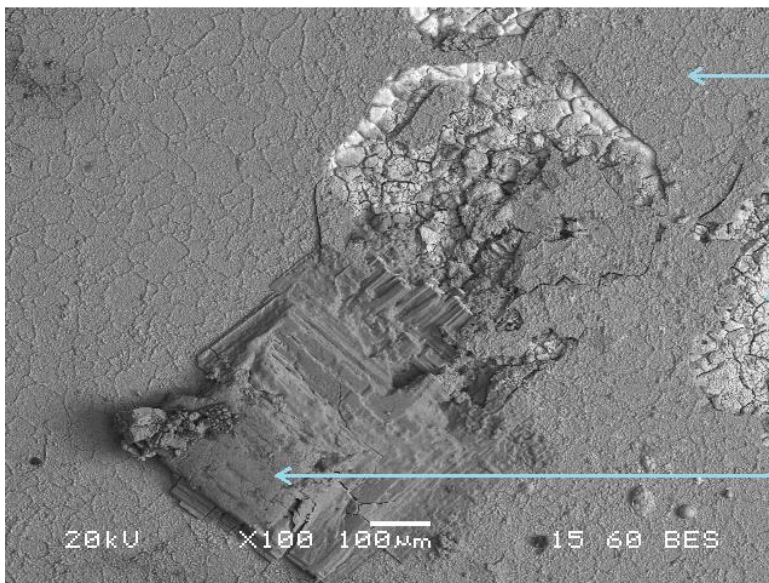
Το συμπαγές προστατευτικό στρώμα οξειδίων του ομογενοποιημένου δοκιμίου οξειδωμένου στους 950 °C, με την αύξηση της θεοκρασίας στο διάλυμα της δοκιμής πόλωσης αρχίζει να καταστρέφεται και επιτρέπει να διαβρωθεί το μητρικό υλικό. Για άλλη μια φορά τα προϊόντα διάβρωσης φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα σε Ti. Συγκρίνοντας το δοκίμιο (6) με το αντίστοιχο δοκίμιο οξειδωμένο στους 750 °C (4), λόγω του πολύ πιο συμπαγούς οξειδίου που έχει σχηματιστεί η διάβρωση καθυστερείτε σε μεγαλύτερο βαθμό, καθώς τα οξείδια δεν έχουν καταστραφεί πλήρως αντίθετα με το δοκίμιο (4).

3.5.7. Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 25 °C (Δοκίμιο D)



Element	Weight%	Atomic%
Na K	40.59	51.50
Cl K	59.41	48.70
Totals	100.00	

Εικόνα 69: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x330 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο D). Το στρώμα συμπαγές προστατευτικών οξειδίων φαίνεται να υπάρχει ακόμα και να προστατεύει το μητρικό υλικό.

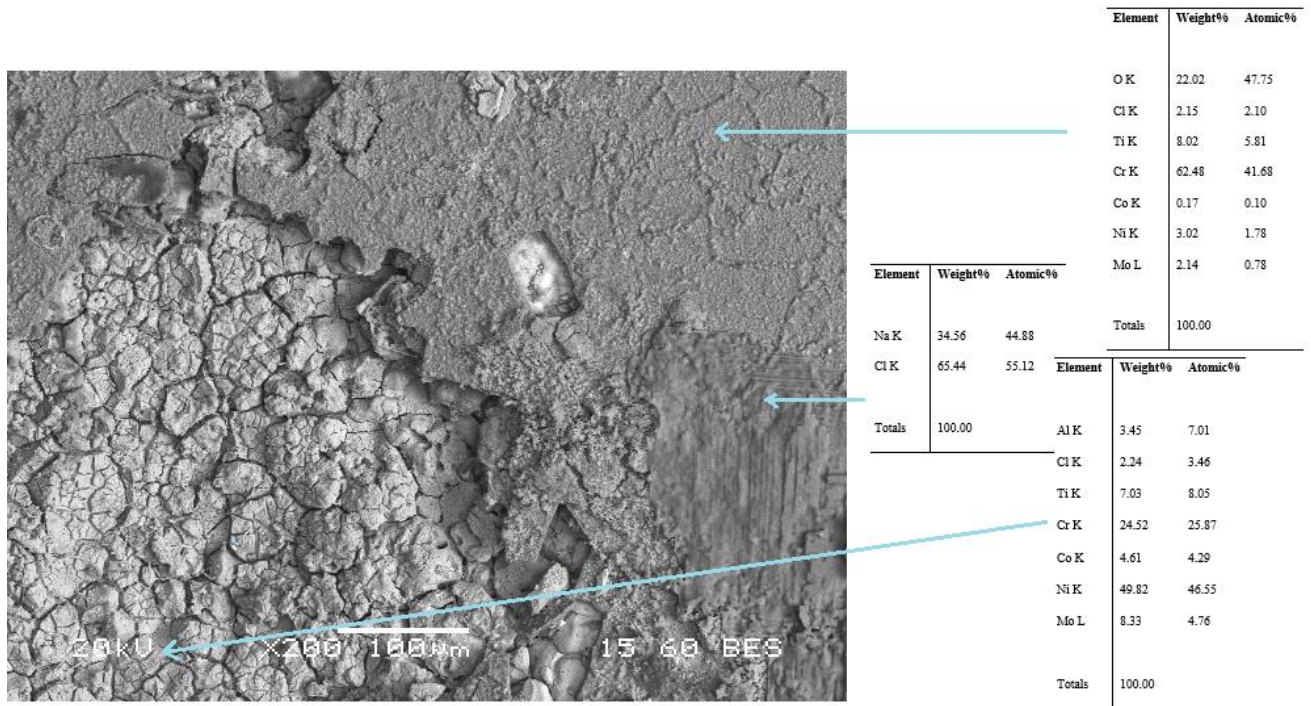


Element	Weight%	Atomic%
O K	29.92	57.54
Ti K	19.48	12.51
Cr K	50.60	29.94
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
O K	6.28	18.72
Al K	3.12	5.51
Cl K	2.33	3.13
Ti K	7.52	7.49
Cr K	10.17	9.34
Co K	6.34	5.13
Ni K	59.39	48.27
Mo L	4.86	2.42
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
O K	18.11	29.73
Na K	26.17	29.88
Cl K	45.56	33.74
Ca K	10.16	6.66
Totals	100.00	

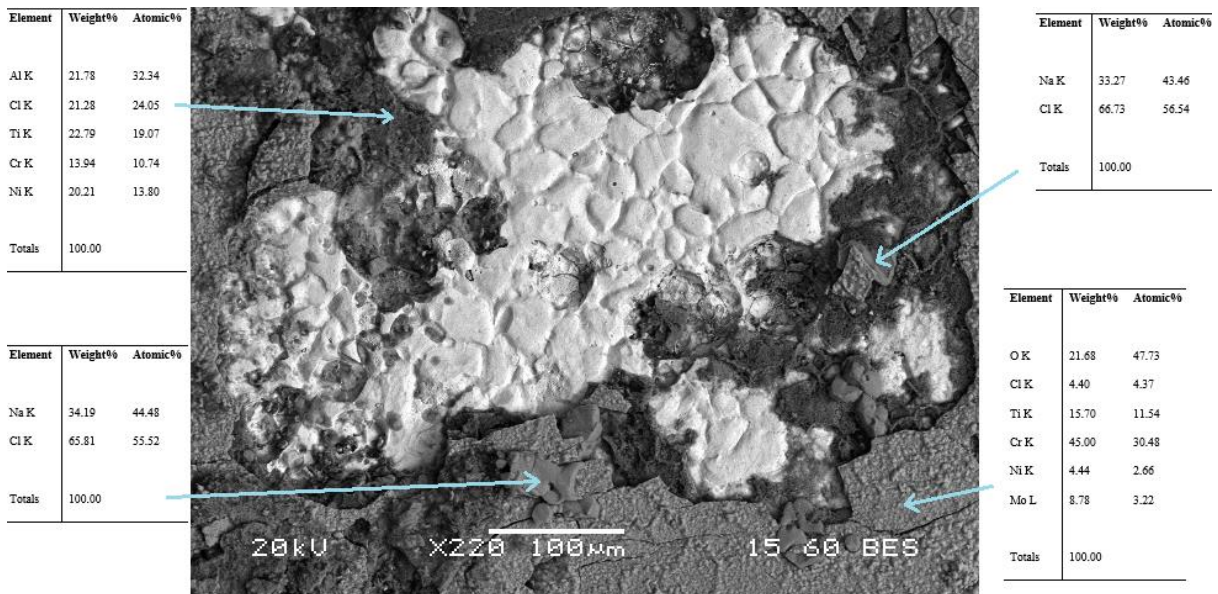
Εικόνα 70: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x100 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο D). Διακρίνεται ευμεγέθης προϊόν διάβρωσης πάνω από το προστατευτικό οξείδιο. Το στρώμα οξειδίων φαίνεται να έχει την τάση να αποκολληθεί όπως και στα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 750 °C.



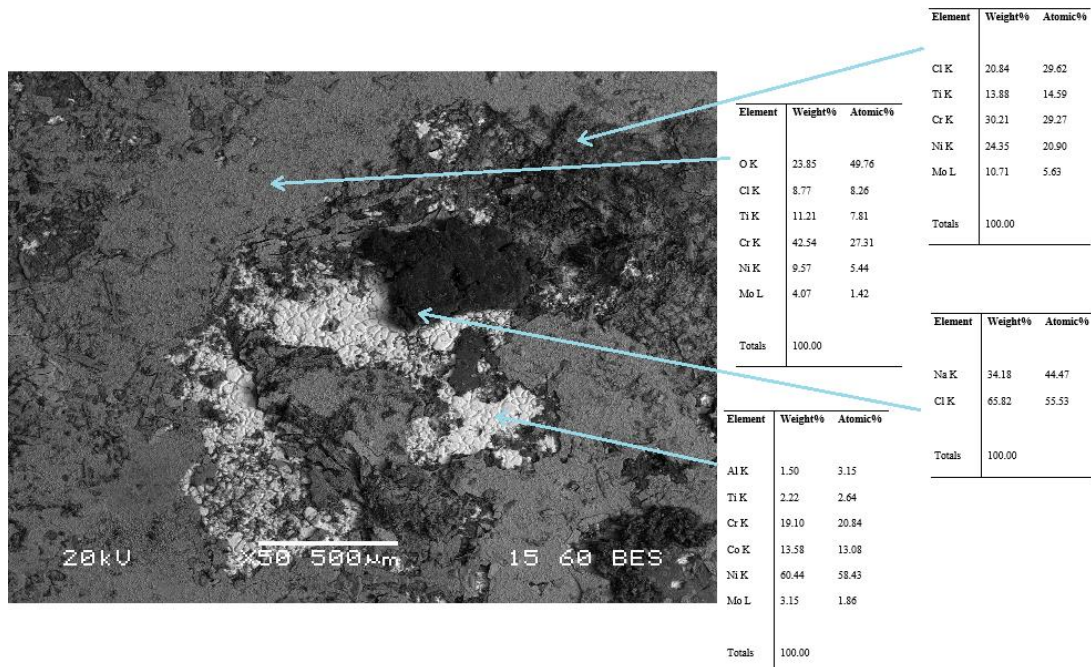
Εικόνα 71: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x200 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 25 °C (δοκίμιο D). Παρατηρούνται περιοχές που έχει αποκολληθεί το στρώμα των οξειδίων και ευμεγέθη προϊόντα διάβρωσης τα οποία έχουν αυξημένες τιμές Ti. Το μητρικό υλικό φαίνεται να έχει υποστεί έντονη περικρυσταλλική διάβρωση.

Το θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C (δοκίμιο D) παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά στην διάβρωση με αυτό οξειδωμένο στους 750 °C (δοκίμιο A) στην διάβρωση στους 25 °C . Η βασική διαφορά τους είναι ότι το προστατευτικό στρώμα του δοκιμίου οξειδωμένου στους 950 °C παραμένει σε μεγαλύτερο βαθμό. Το διερρηγμένο μητρικό υλικό φαίνεται να έχει υποστεί έντονη περικρυσταλλική διάβρωση καθώς τα όρια των κόκκων έχουν γίνει βαθύτερα και πλατύτερα. Το Ti και πάλι φαίνεται να είναι ένα κραματικό στοιχείο με αυξημένες τιμές στα προϊόντα διάβρωσης.

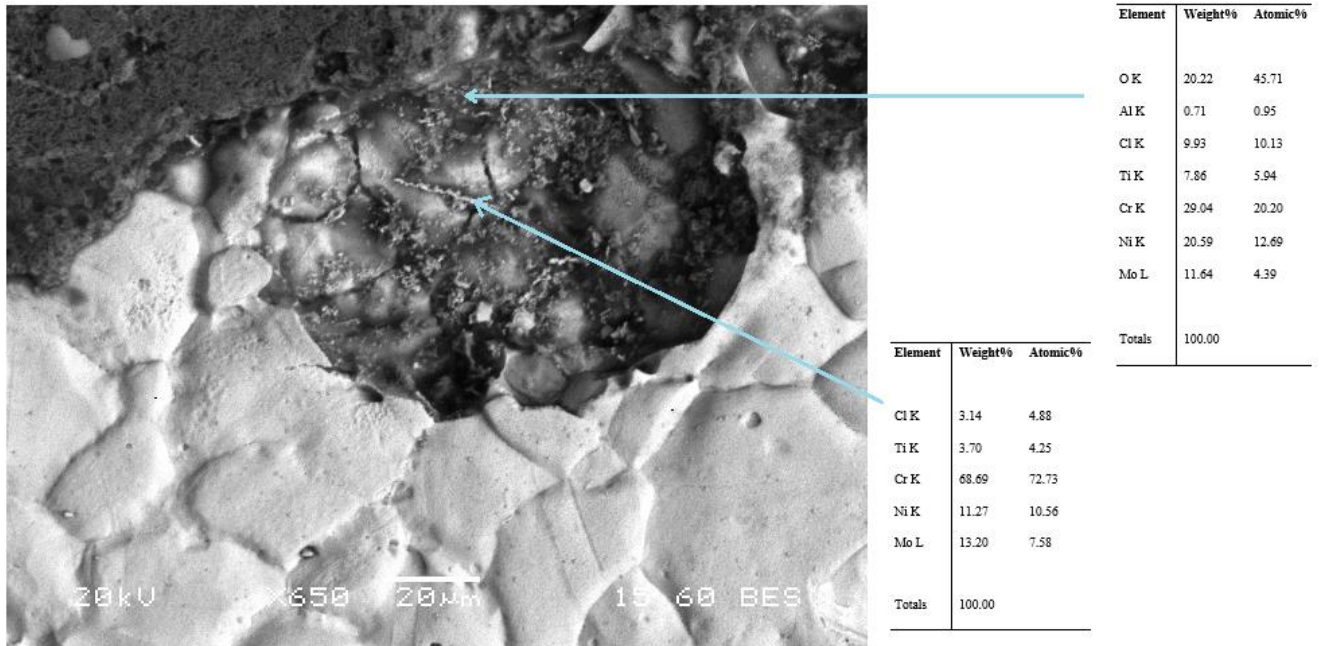
3.5.8. Θερμικά κατεργασμένο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C και διαβρωμένο στους 80 °C (Δοκίμιο F)



Εικόνα 72: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x220 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο F). Παρατηρούνται διεργηγμένες κοιλότητες (κυρίως περικρυσταλλικά) και προϊόντα διάβρωσης εντός του μητρικού υλικού. Τα προϊόντα διάβρωσης είναι εμπλουτισμένα σε Ti και Al.



Εικόνα 73: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x50 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο F). Διακρίνονται ευμεγέθη προϊόντα διάβρωσης και η καταστροφή του στρώματος των οξειδίων. Το μητρικό υλικό φαίνεται να έχει διαβρωθεί ομοιόμορφα σε όλη του την επιφάνεια.



Εικόνα 74: Εικόνα μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε μεγέθυνση x650 από το SEM οξειδωμένου στους 950 °C, θερμικά κατεργασμένου Waspaloy και διαβρωμένου στους 80 °C (δοκίμιο F). Εντός της μητρικής φάσης παρατηρούνται για άλλη μια φορά μακρόστενα προϊόντα διάβρωσης, τα οποία φαίνεται να εμφανίζονται μόνο με την διάβρωση του υλικού στους 80 °C.

Μεγάλο ποσοστό του συμπαγούς προστατευτικού οξειδίου έχει καταστραφεί, επιτρέποντας την διάβρωση στη μητρική φάση του υλικού, το οποίο έχει διαβρωθεί ομοιόμορφα και περιέχει προϊόντα διάβρωσης και περικρυσταλλικές κοιλότητες που εσωτερικά τους εμφανίζουν μακρόστενα προϊόντα διάβρωσης και καρβίδια MC. Προφανώς η αύξηση θερμοκρασίας του λουτρού, όπως έχει αποδειχθεί και από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, κρίνει τα δοκίμια πιο επιρρεπή στην διάβρωση. Συγκριτικά με το αντίστοιχο ομογενοποιημένο δοκίμιο (δοκίμιο 6), στο θερμικά κατεργασμένο (δοκίμιο F) έχει καταστραφεί μεγαλύτερο μέρος του προστατευτικού στρώματος και το μητρικό υλικό φαίνεται να έχει διαβρωθεί περισσότερο.

3.5.9. Σύγκριση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα τα δοκίμια μετά την οξείδωση στους 750 °C παρουσιάζουν πολύ μικρό επιφανειακό στρώμα οξειδίων, αντίθετα με αυτό στους 950 °C, στο οποίο παρατηρείται σημαντική πάχυνση κυρίως των οξειδίων Cr και Ti. Το παχύτερο στρώμα βοηθά άμεσα στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του υλικού, καθώς καθυστερεί σημαντικά την διάβρωση του.

Στα διαβρωμένα δοκίμια συγκρίθηκαν κυρίως 3 παράγοντες: η θερμοκρασία του λουτρού διάβρωσης, τα ομογενοποιημένα με τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια για ίδιες παραμέτρους διάβρωσης και η θερμοκρασία οξείδωσης.

Αναφορικά με την θερμοκρασία του διαλύματος κατά την δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, όπως φάνηκε και από τα διαγράμματα των εν λόγω δοκιμών η αύξηση της επιταχύνει σημαντικά το φαινόμενο της οξείδωσης. Σε κάθε περίπτωση το υλικό που διαβρώθηκε στους 80 °C είχε επηρεαστεί πολύ περισσότερο από το αντίστοιχο στους 25 °C. Συγκεκριμένα στους 80 °C το μεγαλύτερο μέρος του προστατευτικού στρώματος οξειδίων είχε καταστραφεί και το μητρικό υλικό είχε διαβρωθεί σημαντικά, περιέχοντας μεγάλο αριθμό προϊόντων διάβρωσης σε όλη του την επιφάνεια και διερρηγμένες κοιλότητες που εσωτερικά τους εμφάνιζαν χαρακτηριστικά μακρόστενα προϊόντα διάβρωσης.

Σχετικά με την θερμοκρασία οξείδωσης, όπως αναφέρθηκε τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 950 °C, παρουσίαζαν πολύ πιο συμπαγές στρώμα οξειδίων το οποίο καθυστερούσαν σημαντικά την διάβρωση. Συνεπώς πάντα για ίδιες παραμέτρους διάβρωσης στα υλικά που οξειδώθηκαν στους 750 °C είχε καταστραφεί πολύ μεγαλύτερο μέρος των προστατευτικών οξειδίων. Η μητρική φάση φαινόταν περισσότερο διαβρωμένη, καθώς παρουσιάζονταν μερικές φορές και χαμηλότερα στρώματα από τα επιφανειακά.

Τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια πάντα παρουσίαζαν χειρότερα αποτελέσματα από τα αντίστοιχα ομογενοποιημένα, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την διάβρωση στους 25 °C των δοκιμών που είχαν οξειδωθεί στους 950 °C, κατά την οποία στο ομογενοποιημένο δοκίμιο το συμπαγές στρώμα οξειδίων δεν είχε καταστραφεί σχεδόν καθόλου.

Σε κάθε περίπτωση η διαδικασία της διάβρωσης φαίνεται αρχικά να δημιουργούσε ευμεγέθη κατακρημνίσματα που περιείχαν Na και Cl, τα οποία στη συνέχεια εισχωρούσαν στο στρώμα

των οξειδίων το οποίο καταστρεφόταν και ακολουθούσε η διάβρωση του μητρικού υλικού. Η πλειοψηφία των προϊόντων διάβρωσης ήταν εμπλουτισμένη σε Ti και μερικές φορές σε Al.

3.6. Περιθλασιμετρία ακτίνων X

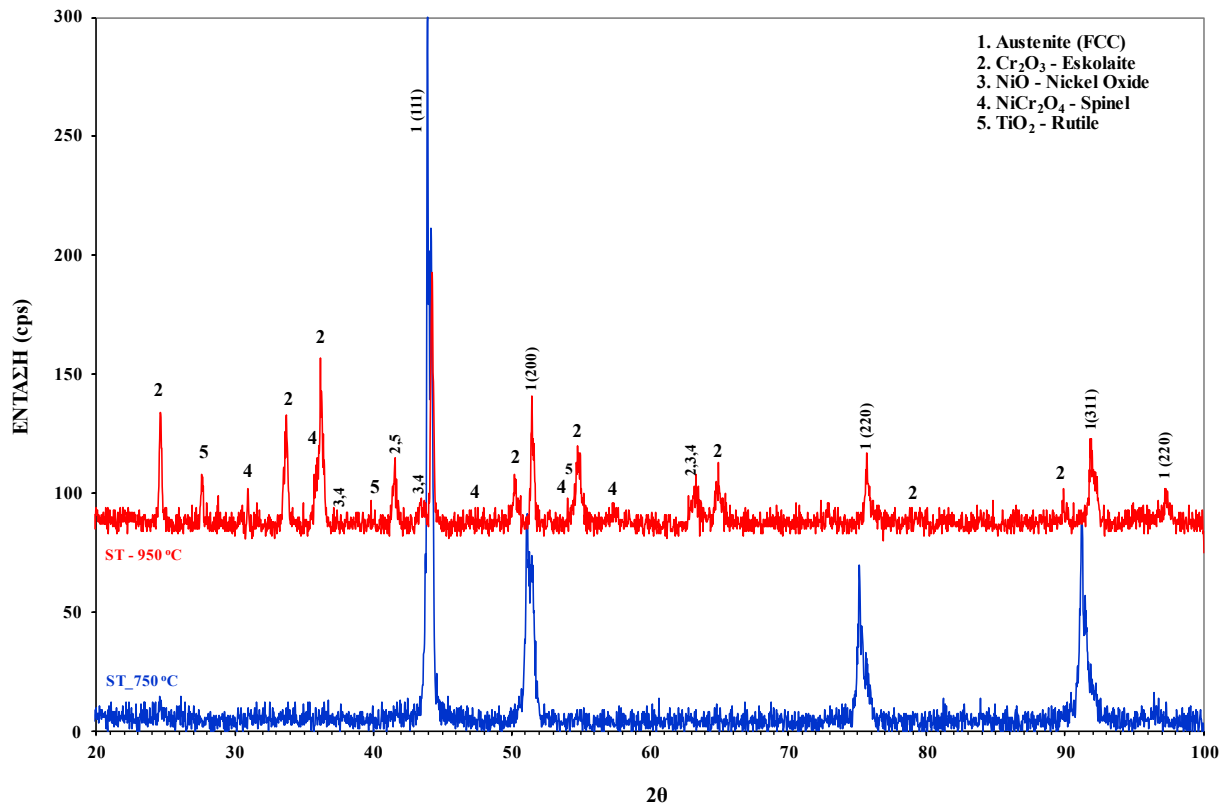
Η Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των υπαρχόντων φάσεων και των προϊόντων διάβρωσης. Ταυτοποιήθηκαν η μητρική φάση γ και τα προϊόντα οξείδωσης και διάβρωσης όπως οξειδία, υδροξείδια, και χλωρίδια, που σχηματίζονται κατά την ηλεκτροχημική μέθοδο διάβρωσης της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταυτοποίηση φάσεων είναι εφικτή για ελάχιστο κλάσμα όγκου 2% και ελάχιστο μέσο μέγεθος κατανομής κόκκων 0.2 μm . Επιπλέον, σημαντικές παράμετροι για την ταυτοποίηση είναι η ομοιομορφία της διασποράς και η μορφολογία των φάσεων.

Για τα θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια (Heat treated) Waspaloy δεν ανιχνεύεται η γ' , λόγω της ύπαρξης στρωμάτων οξείδωσης και διάβρωσης, τα οποία καλύπτουν την επιφάνεια του υλικού και κρίνουν αδύνατη την ταυτοποίησή της.

Όπως έχει ήδη αποδειχθεί τα δοκίμια στους οξειδωμένα στους 750 °C δεν έχουν επηρεαστεί σημαντικά από την οξείδωση τόσο στην περίπτωση των ομογενοποιημένων δοκιμίων, όσο και στην αντίστοιχη θερμικά κατεργασμένη κατάσταση. Αυτά που οξειδώθηκαν στους 950 °C, παρουσιάζουν διάφορα οξειδία (χρωμία, οξείδιο του νικελίου, σπινέλιος και ρουτίλιο) όπως φάνηκε και από τα SEM και τις μετρήσεις βάρους, κατά τις οποίες παρατηρήθηκε συμπαγές στρώμα οξειδίων.

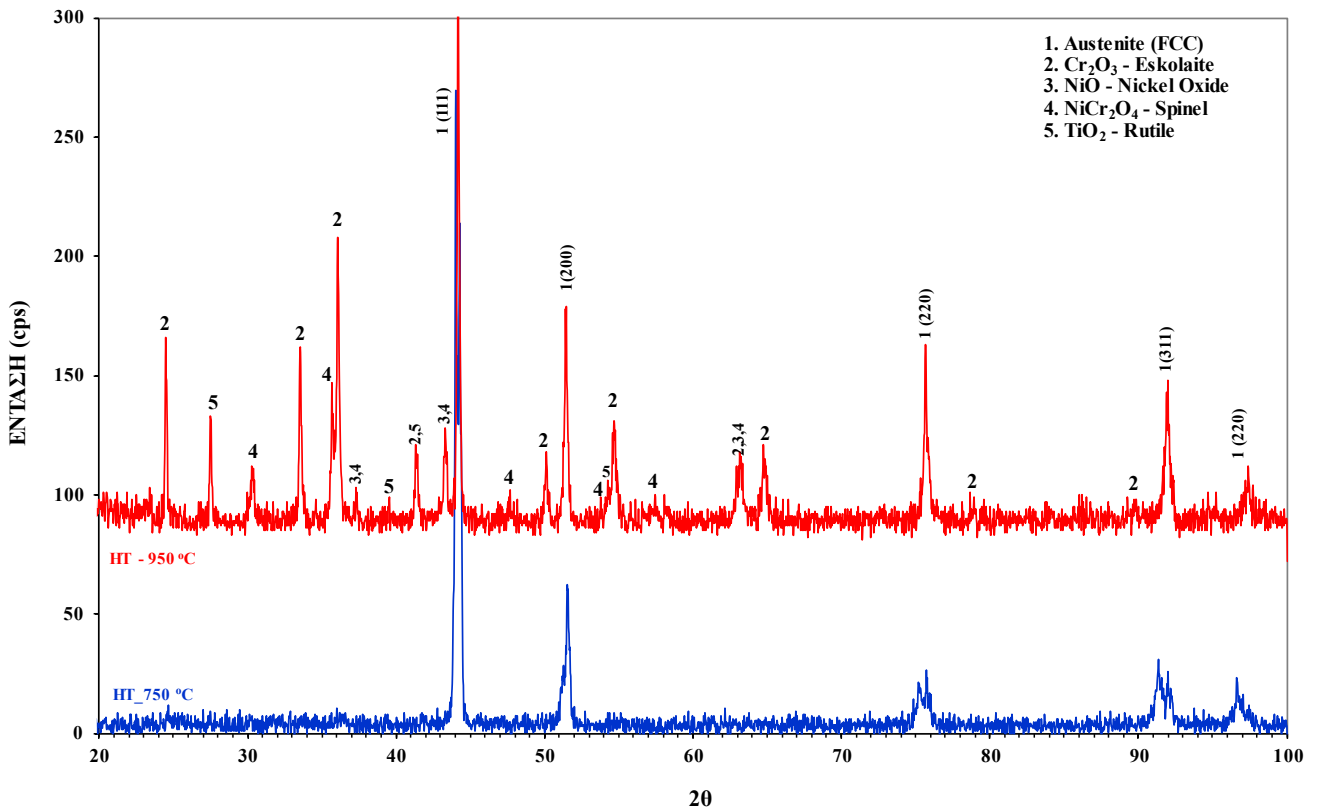
3.6.1. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που οξειδώθηκαν



Εικόνα 75: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που οξειδώθηκαν.

Μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X ταυτοποιούνται η ωστενιτική μητρική δομή (FCC) και τα οξειδία του δοκιμίου ST_{950 °C} (χρωμία, οξείδιο Ni, σπινέλιος, ρουτίλιο). Η έντονα οξειδωμένη κατάσταση του δοκιμίου εξηγείται από το γεγονός ότι συνθήκες λειτουργίας του Waspaloy επιτρέπουν το υλικό να φτάσει θερμοκρασίες μέχρι και 870 °C. Για να μην οξειδωθεί το υλικό αναγκαία είναι η χρήση επικαλύψεων, διαδικασία που προφανώς δεν πραγματοποιείται κατά το συγκεκριμένο πείραμα.

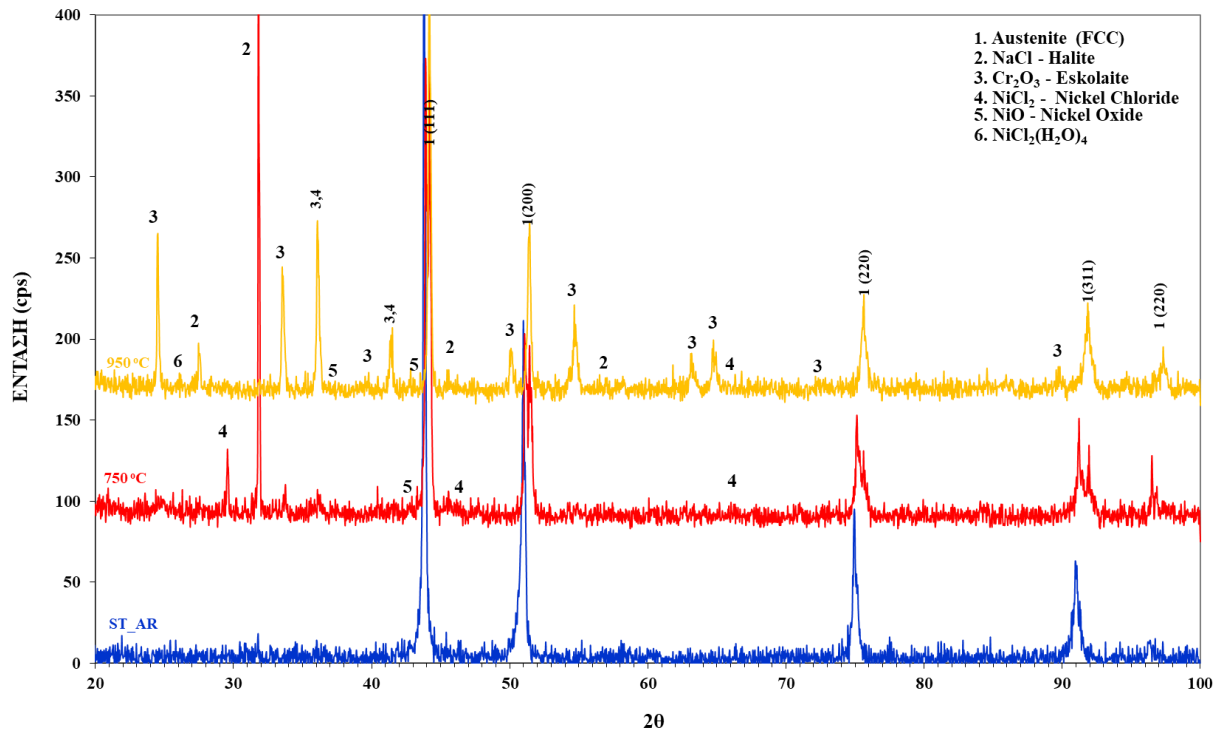
3.6.2. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που οξειδώθηκαν



Εικόνα 76: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που οξειδώθηκαν.

Αντίστοιχα με πριν ταυτίζονται η ωστενιτική μητρική δομή και στις δύο περιπτώσεις και τα ίδια οξείδια στο δοκίμιο οξειδωμένο στους 950 °C (χρωμία, οξείδιο Ni, σπινέλιος, ρουτίλιο). Το δοκίμιο που οξειδώθηκε στους 750 °C φαίνεται και πάλι να μην επηρεάζεται από την οξείδωση.

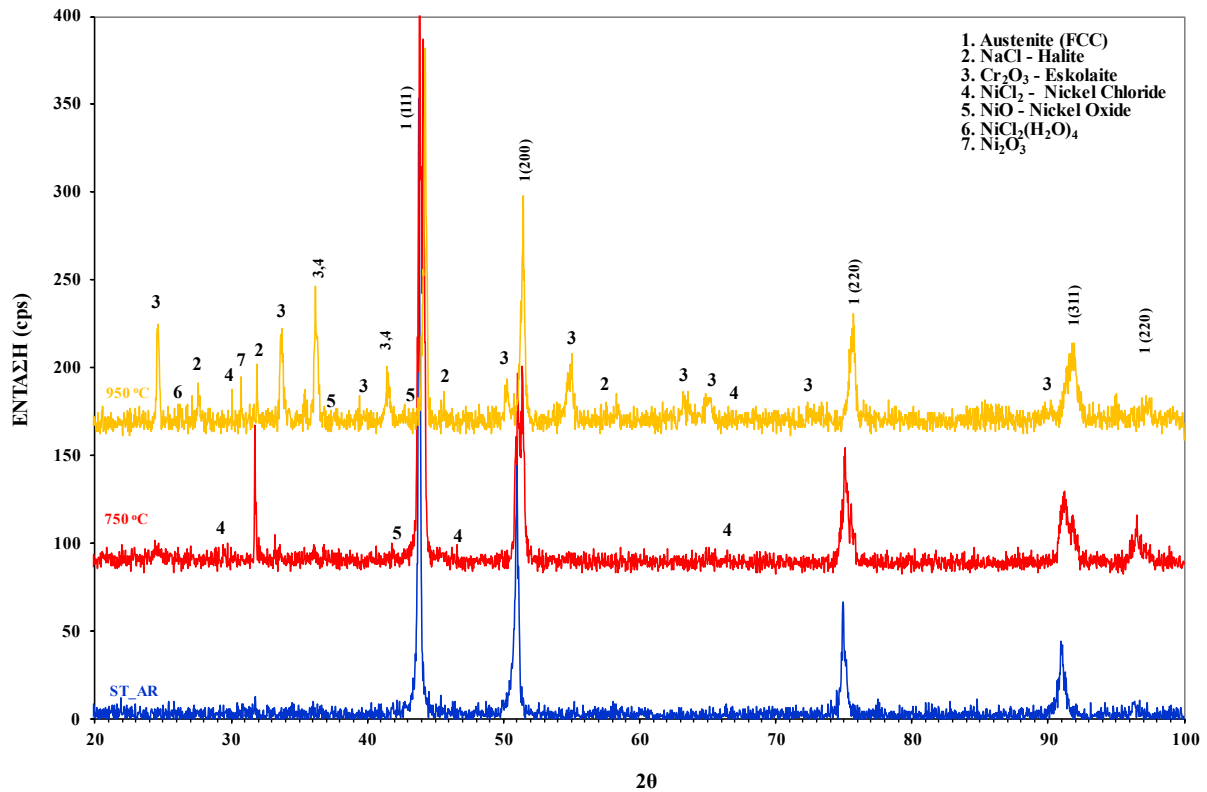
3.6.3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl



Εικόνα 77: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl.

Όπως διαπιστώθηκε και από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης το δοκίμιο που δεν έχει οξειδωθεί παρουσιάζει μόνο κορυφές της μητρικής ωστενιτικής φάσης και φαίνεται να μην επηρεάζεται τόσο από την δοκιμή της πόλωσης. Τα προϊόντα διάβρωσης είναι αντίστοιχα και για τα δύο οξειδωμένα δοκίμια.

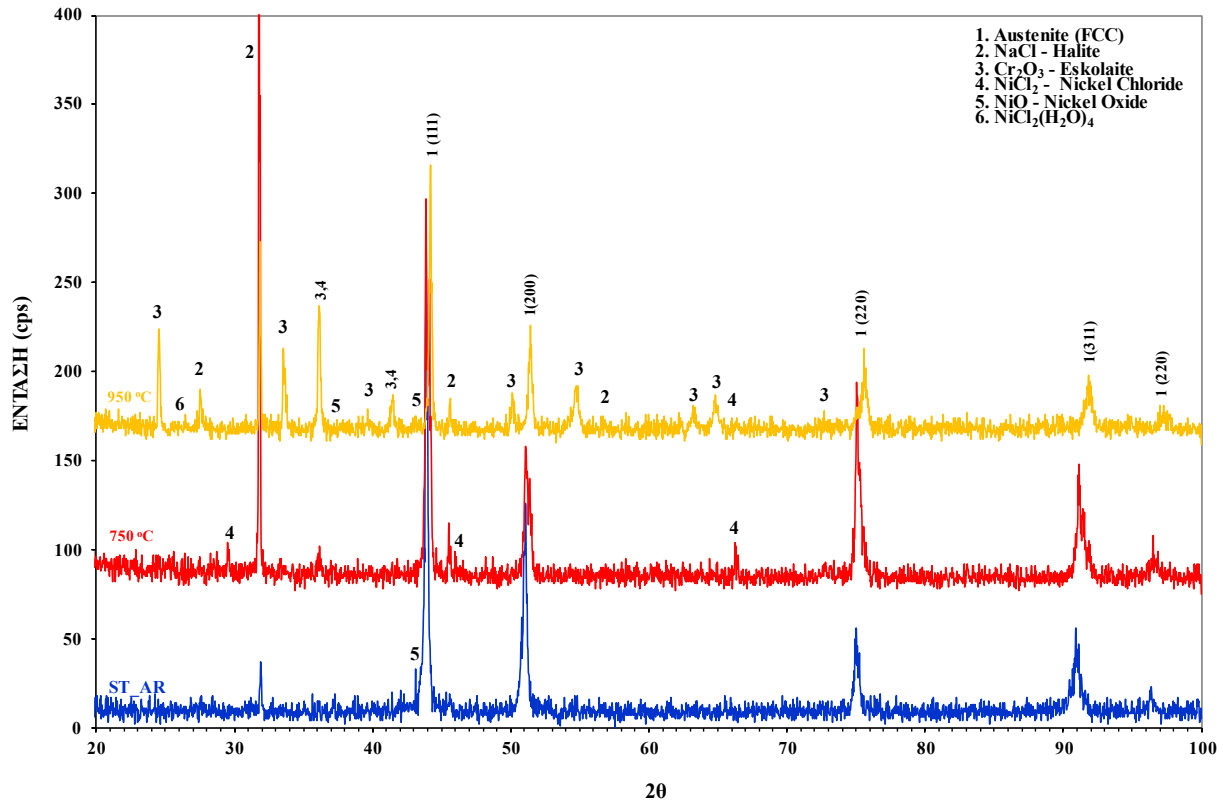
3.6.4. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl



Εικόνα 78: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl.

Μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X η μητρική ωστενιτική δομή ταυτοποιείται σε όλα τα δοκίμια. Αντίστοιχα με πριν τα οξειδία υπάρχουν ακόμα στο δοκίμιο που οξειδώθηκε στους 950 °C και προστατεύουν το υλικό. Το μη οξειδωμένο δοκίμιο και πάλι δεν επηρεάζεται από την διάβρωση.

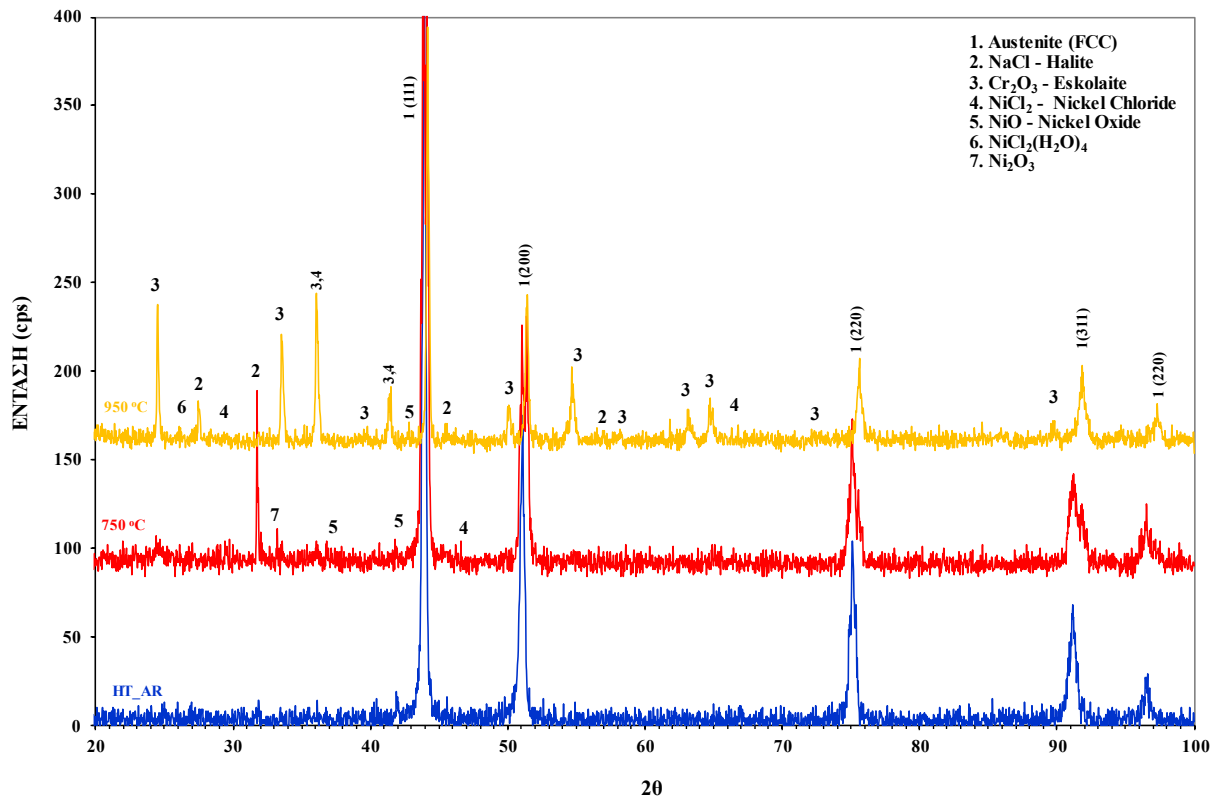
3.6.5. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ομογενοποιημένων δοκιμίων (ST) που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl



Εικόνα 79: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των ομογενοποιημένων δοκιμίων που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl.

Μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X η μητρική ωστενιτική δομή ταυτοποιείται σε όλα τα δοκίμια. Στο μη οξειδωμένο δοκίμιο παρατηρείται και κορυφή οξειδίου του Ni που δεν υπήρχε στις προηγούμενες περιπτώσεις.

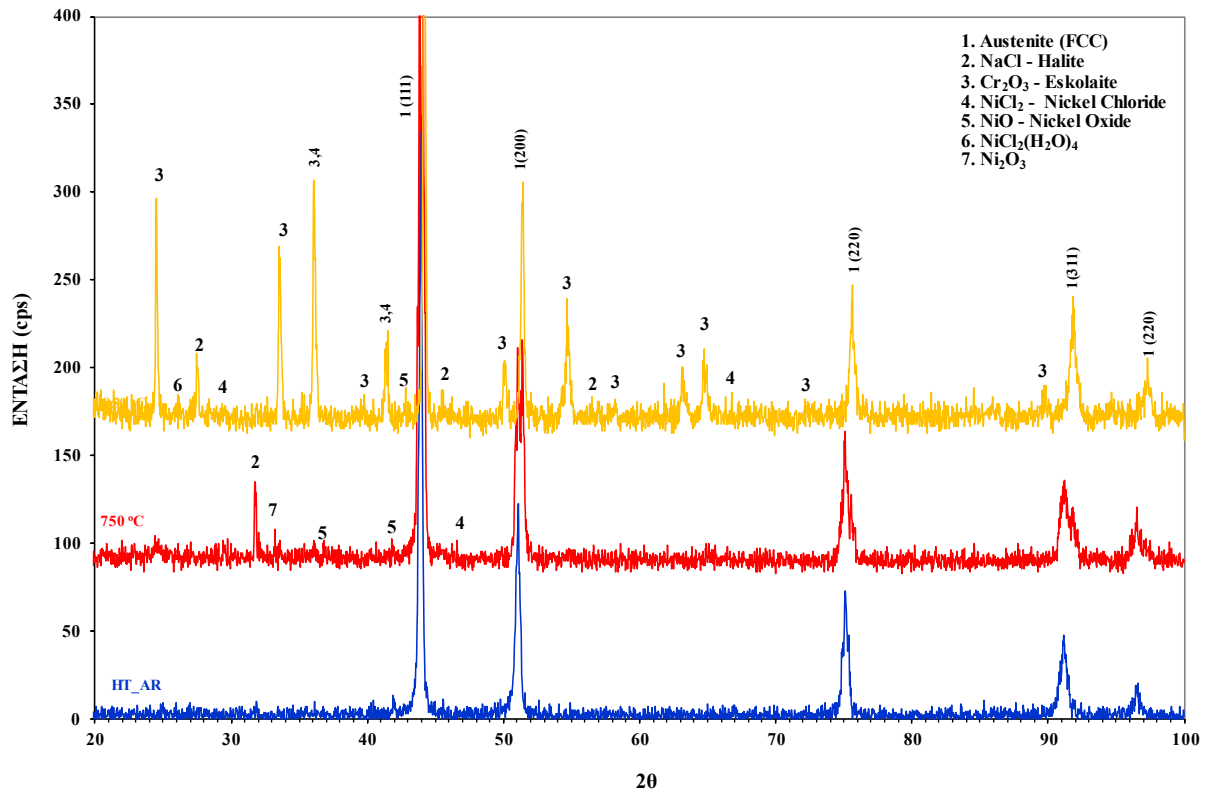
3.6.6. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl



Εικόνα 80: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 25 °C σε 3.5% wt. NaCl.

Μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X η μητρική ωστενιτική δομή ταυτοποιείται σε όλα τα δοκίμια. Τα προϊόντα διάβρωσης είναι αντίστοιχα με αυτά των ομογενοποιημένων δοκιμίων με μόνη διαφορά την ύπαρξη του Ni₂O₃.

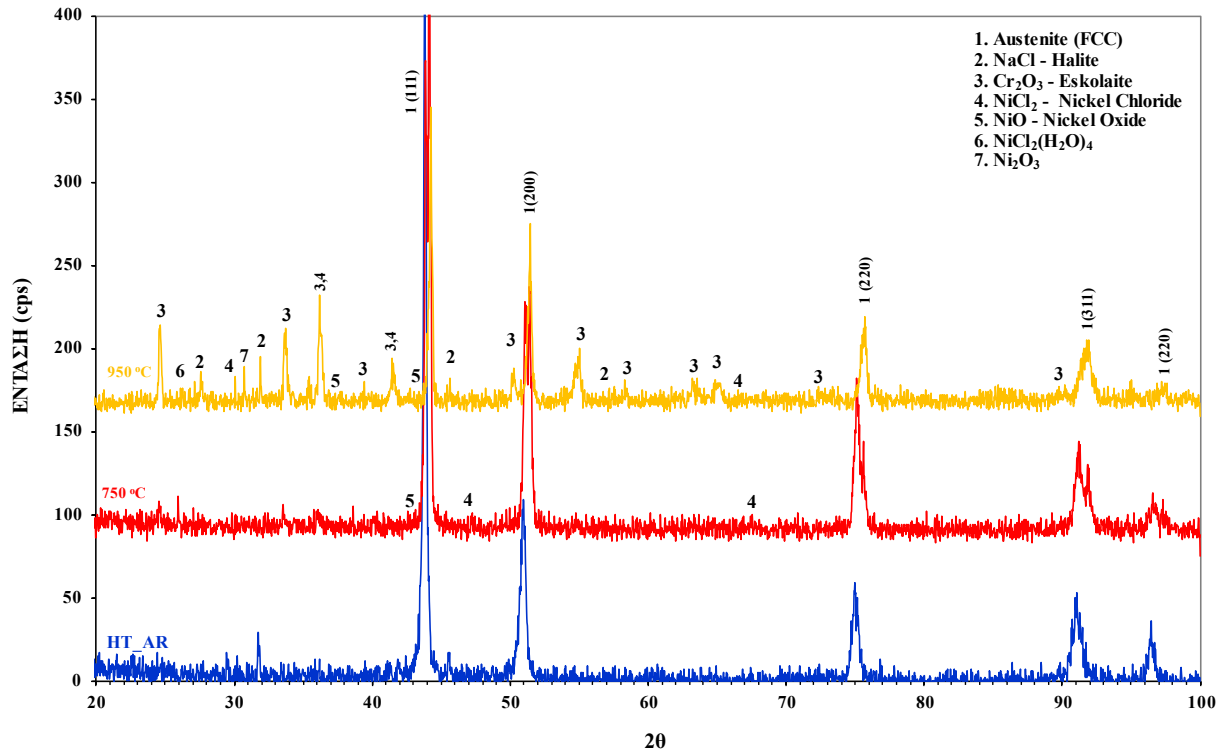
3.6.7. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl



Εικόνα 81: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 50 °C σε 3.5% wt. NaCl.

Μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X η μητρική ωστενιτική δομή ταυτοποιείται σε όλα τα δοκίμια και τα προϊόντα διάβρωσης είναι παρόμοια με τα προηγούμενα.

3.6.8. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl



Εικόνα 82: Συγκριτικό διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (HT) που διαβρώθηκαν στους 80 °C σε 3.5% wt. NaCl.

Μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X η μητρική οστενιτική δομή ταυτοποιείται σε όλα τα δοκίμια και τα προϊόντα διάβρωσης είναι παρόμοια με τα προηγούμενα.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά στην διάβρωση δοκιμίων οξειδωμένου υπερκράματος Ni (Waspaloy) σε ομογενοποιημένη (ST) και θερμικά κατεργασμένη (HT) κατάσταση. Η οξείδωση διεξάχθηκε σε φούρνο υπό υψηλές θερμοκρασίες 750 °C ή 950 °C, ενώ ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής μεθόδου Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (Potentiodynamic Polarization), εντός υδατικού διαλύματος 3.5 % wt. NaCl, σταθερής συγκέντρωσης σε τρεις θερμοκρασιακές συνθήκες (25, 50, 80 °C). Στόχος είναι η σύγκριση της απόδοσης των δοκιμίων στην εκάστοτε συνθήκη πειράματος, η εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη του δυναμικού και της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (E_{corr} και i_{corr} , αντίστοιχα) και τελικά, η ερμηνεία της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του κάθε δοκιμίου, με αναφορά σε χαρακτηριστικά της μικροδομής. Ο χαρακτηρισμός της μικροδομής και της διαβρωμένης επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης ενώ, η ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης και των μικρογραφικών συστατικών διενεργήθηκε με τη χρήση Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X.

4.1. Μέθοδος Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των δοκιμών της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης η οξείδωση των δοκιμίων φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την αντίσταση του υλικού στην διάβρωση. Αντίθετα όμως με το αναμενόμενο η αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιήθηκε η οξείδωση (το υλικό οξειδώνεται περισσότερο) δεν είναι ανάλογη της χειροτέρευσης της αντίστασης στην διάβρωση, καθώς όπως φάνηκε από τα διαγράμματα τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 950 °C εμφάνιζαν κατά κύριο λόγο καλύτερη συμπεριφορά από τα άλλα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι στα δοκίμια οξειδωμένα στους 950 °C, δημιουργήθηκε συμπαγές προστατευτικό στρώμα οξειδίου (Cr και Ti) σε όλη την επιφάνεια του υλικού, το οποίο καθυστέρησε σημαντικά την διάβρωση του μητρικού υλικού, αντίθετα με τα δοκίμια οξειδωμένα στους 750 °C στα οποία σχηματίστηκε λεπτό στρώμα οξειδίων το οποίο εμφάνιζε τάση να αποκολλιέται και να αφήνει το υλικό εκτεθειμένο.

Τα οξειδωμένα δοκίμια φαίνεται σε κάθε περίπτωση να παρουσιάζουν χειρότερη συμπεριφορά στην διάβρωση από τα μη οξειδωμένα, αν και σε κάθε περίπτωση φαίνεται να είναι πιο ελαφρώς πιο δύσκολο να ξεκινήσει η διάβρωση στην περίπτωση τους, λόγω του υπάρχοντος στρώματος οξειδίων.

Αναφορικά με την θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος κατά την δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, είναι ξεκάθαρο ότι με την αύξηση της η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των δοκιμίων σε κάθε περίπτωση μειώνεται. Σε μερικές περιπτώσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας ακόμα και το μη οξειδωμένο δοκίμιο αποτρέπεται από τον σχηματισμό παθητικής ζώνης που εμφανιζόταν σε κάθε περίπτωση.

Τέλος είναι ξεκάθαρο ότι για κάθε περίπτωση τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια είναι πιο επιρρεπή στην διάβρωση από τα αντίστοιχα ομογενοποιημένα, αλλά και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει αντιστοιχία στην συμπεριφορά μεταξύ των τριών δοκιμίων. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη καρβιδίων $M_{23}C_6$ περικρυσταλλικά του μητρικού υλικού, τα οποία διαφοροποιούν την χωρική κατανομή των χημικών στοιχείων που συμμετέχουν στην αντίσταση στην διάβρωση, όπως για παράδειγμα ο απεμπλουτισμός του Cr. Επιπλέον η ύπαρξη τους προωθεί το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης.

4.2. Χαρακτηρισμός μικροδομής

Αναφορικά με την μελέτη της μορφολογικής επίδρασης της διάβρωσης, επετεύχθη με μορφολογική και στοιχειομετρική ανάλυση. Μέσω της μικρογραφικής μελέτης των δοκιμίων Waspaloy, η οποία πραγματοποιήθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), παρήχθησαν από την παρούσα εργασία τα εξής συμπεράσματα:

- Η οξείδωση στους 750 °C όσο στην περίπτωση των ομογενοποιημένων δοκιμίων όσο και των θερμικά κατεργασμένων, δημιουργεί λεπτό παθητικό στρώμα στην επιφάνεια του υλικού, ενώ η οξείδωση στους 950 °C πολύ πιο συμπαγές στρώμα οξειδίων με διάσπαρτα προϊόντα οξείδωσης κυρίως περικρυσταλλικά του υλικού.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος κατά την δοκιμή πόλωσης οδηγούσε στην εμφάνιση πολύ περισσότερων προϊόντων διάβρωσης, στην αποκόλληση μεγαλύτερου μέρους του προστατευτικού στρώματος και στην μεγαλύτερη υποβάθμιση του μητρικού υλικού (κοιλότητες εντός του μητρικού υλικού), καθώς φαίνεται να αυξάνει την δραστηριότητα του διαλύματος.
- Όταν η θερμοκρασία του λουτρού έφτασε στους 80 °C και στις δύο περιπτώσεις εμφανίστηκαν στο μητρικό υλικό χαρακτηριστικά μακρόστενα προϊόντα διάβρωσης.

- Τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια πάντα παρουσίαζαν χειρότερα αποτελέσματα από τα αντίστοιχα ομογενοποιημένα, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την διάβρωση στους 25 °C των δοκιμίων που είχαν οξειδωθεί στους 950 °C, κατά την οποία στο ομογενοποιημένο δοκίμιο το συμπαγές στρώμα οξειδίων δεν είχε καταστραφεί σχεδόν καθόλου. Όπως αναφέρθηκε η καλύτερη συμπεριφορά των ομογενοποιημένων δοκιμίων οφείλεται στην ύπαρξη καρβιδίων $M_{23}C_6$.
- Τα προϊόντα διάβρωσης στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν εμπλουτισμένα σε Ti και μερικές φορές σε Al.

Μέσω της Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκαν οι ταυτοποιήσεις των προϊόντων διάβρωσης και της μητρικής γ φάσης. Η ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης έδειξε ενώσεις όπως οξειδία, υδροξείδια και χλωρίδια που σχηματίζονται κατά την ηλεκτροχημική μέθοδο διάβρωσης της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Τα συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- Για τα θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια (Heat treated) Waspaloy δεν ανιχνεύεται η γ' , διότι υπάρχουν στρώματα προϊόντων οξείδωσης και διάβρωσης τα οποία αποτρέπουν την ταυτοποίηση της φάσης γ' .
- Τα προϊόντα διάβρωσης και στις δύο περιπτώσεις ήταν ίδια με μικρή διαφορά την σταθερή τάση των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων να εμφανίζουν Ni_2O_3 , αντίθετα από τα ομογενοποιημένα δοκίμια κατά τα οποία παρουσιάστηκε μόνο στην διάβρωση των 50 °C.
- Τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 950 °C εμφάνιζαν όπως ήταν αναμενόμενο σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη ανταπόκριση σε οξειδία, καθώς όπως είναι γνωστό είχαν σχηματιστεί περισσότερα σχετικά με τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 750 °C.
- Μόνο τα δοκίμια που οξειδώθηκαν στους 950 °C εμφάνιζαν προϊόντα διάβρωσης που περιείχαν την ένυδρη φάση $NiCl_2(H_2O)_4$.
- Τα μη οξειδωμένα δοκίμια σε κάθε περίπτωση δεν εμφανίζουν κορυφές προϊόντων διάβρωσης.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ASM Specialty Handbook Nickel, Cobalt, and Their Alloys, J. R. Davis, Davis & Associates, 2000.
2. Nickel and its alloys, Samuel J. Rosenberg.
3. Engineering properties of nickel and nickel alloys, John L. Everhart, P. E.
4. Nickel and nickel alloys, HANDBOOK OF ADVANCED MATERIALS, James K. Wessel.
5. Molten nitrate salts at 600 and 680 °C: Thermophysical property changes and corrosion of high-temperature nickel alloys, Geoff McConohy.
6. Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties, Tresa M. Pollock.
7. The growth of γ' precipitates in nickel-base superalloys, R. A. Ricks.
8. Machinability of Nickel Based Superalloys: A Review, Gopala Rao Thellaputta.
9. Partitioning of Re between γ and γ' phase in nickel-base superalloys, A. Volek.
10. HIGH r' SOLVUS NEW GENERATION NICKEL-BASED SUPERALLOYS FOR SINGLE CRYSTAL TURBINE BLADE APPLICATIONS, P. Caron.
11. Thermal properties of cast nickel-based superalloys, Maryana Zagula-Yavorska
12. High temperature fatigue of nickel-base superalloys – A review with special emphasis on deformation modes and oxidation, Andre Pineau.
13. A study of fatigue damage mechanisms in Waspaloy from 25 to 800 °C, Bradley A. Lerch.
14. Effect of γ' content on the mechanical behavior of the Waspaloy alloy system, Keh-Minn Chang.
15. Influence of microstructure on wear behaviour of uncoated WC tools in turning of Alloy 718 and Waspaloy, S. Olovsjö.
16. Investigation on hot deformation behavior of Waspaloy, Amir Amiri.
17. The effect of hold-time on fatigue crack growth behaviors of Waspaloy alloy at elevated temperature, Xingbo Liu.
18. Deformation behavior of Waspaloy at hot-working temperatures, S.L Semiatin.
19. Microstructural characteristics of Alloy 718 and Waspaloy and their influence on flank wear during turning, Philipp Hoier.
20. Creep Deformation by Dislocation Movement in Waspaloy, Mark Whittaker.

21. Laser beam welding of Waspaloy: Characterization and corrosion behavior evaluation, Reza Shoja Razavi.
22. The relationship of stress and temperature on high-temperature corrosion fracture mechanism of waspaloy in various catalyst environments, Phillip Dowson.
23. A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel base superalloy in different corrosive environments, D. Deb.
24. OXIDATION AND HOT CORROSION OF SUPERALLOYS, P.S. Pettit.
25. Effect of high-temperature hot corrosion on the low cycle fatigue behavior of a directionally solidified nickel-base superalloy, Xiaoguang Yang.
26. Influence of micro-structure on corrosion behavior of a Ni-based superalloy in 3.5% NaCl, Li Liu.
27. Corrosion Behavior of Cr, Fe and Ni Based Superalloy in Molten NaCl, Lu Yang.
28. Hot corrosion studies on Ni-base superalloy at 650 °C under marine-like environment conditions using three salt mixture ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaVO}_3$), Venkateswararao Mannava. M. Durand-Charre, The Microstructure of Superalloys, CRC Press, 1998
29. Superalloys - an overview,
<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/superalloys>
30. Nickel Based Superalloys, H. K. D. H. Bhadeshia,
<https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/Superalloys/superalloys.html>
31. Superalloys, Alloying and Performance, Blaine Geddes
32. D. Coutsouradis, A. Davin and M. Lamberigts, "Cobalt-based Superalloys for Applications in Gas Turbines", Materials Science and Engineering, vol. 88, pp. 11-19, 1988
33. Γ. Φούρλαρης, Διδακτικές σημειώσεις στο μάθημα «Βιομηχανικά Κράματα», ΕΜΠ, 2017.
34. Raul B. Rebak, Stress corrosion cracking (SCC) of nickel-based alloys
35. Roman Sowa, Classification and microstructural stability of high generation single crystal nickel-based superalloys
36. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, Eds., Superalloys II, John Wiley & Sons, 1987.
37. S. Zhang and D. Zhao, Eds., Aerospace Materials Handbook, CRC Press, 2013

38. K.-M. Chang and X. Liu, "Effect of γ' content on the mechanical behavior of the WASPALOY alloy system", Materials Science and Engineering A, vol. 308, pp. 1-8, 2001
39. Devauxabe, Gamma double prime precipitation kinetic in Alloy 718.
40. Evolution of Lattice Spacing of Gamma Double Prime Precipitates During Aging of Polycrystalline Ni-Base Superalloys: An in-Situ Investigation R. Y. Zhang
41. G. Blain, H. Leon and X. Huang, Superalloys: Alloying and Performance, Ohio: ASM International, 2010
42. Δ. Υφαντής, Υλικά – Διάβρωση και Προστασία, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2008.
43. G. Lvov, Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys.
44. Aashish Murali, Phase and Residual Stress Analysis of Alloys 600/82 Used in Nuclear Reactor
45. M. J. Donachie and S. J. Donachie, Superalloys - A Technical Guide, 2nd edition, ASM International, 2002.
46. Επίδραση σύνθετων θερμικών κύκλων στη μικροδομή υπερκράματος νικελίου τύπου René 41®, Ηλιάννα Γ. Πετρίδη
47. R. C. Reed, The Superalloys - Fundamentals and Applications, New York: Cambridge, University Press, 2006.
48. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy) ΑΓΓΕΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ
49. Solidification of Alloy 718, ATI 718 Plus and Waspaloy Joel Andersson Syed Shehzad Raza A. Eliasson Kumar Babu Surreddi.
50. Α. Τσετσέκου, Διδακτικές σημειώσεις στο μάθημα «Τεχνολογία επιφανειών», ΕΜΠ, 2021.
51. Ν. Κουλούμπη, Διάβρωση και Προστασία, Αθήνα: ΕΜΠ, 2010
52. Μελέτη διάβρωσης κραμάτων Μαγνησίου ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς, γαλβανική διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον Παντούδης, Χρήστος Α
53. Corrosion mechanisms in theory and practice, P Marcus
54. Fundamentals of electrochemical corrosion, EE Stansbury
55. Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters, C. Jirarungsatian
56. Pitting corrosion, N Bensalah

57. What does the pitting resistance equivalent really tell us? L.J. H. Cleland
58. Stress-corrosion cracking, K. Sieradzki, R. C. Newman
59. EFFECTS OF OXIDATION AND HOT CORROSION IN A NICKEL DISC ALLOY,
A. Encinas-Oropesa
60. The oxidation of metals K R Lawless 1974
61. Α. Αλεξανδράτου, «Χαρακτηρισμός με Τεχνικές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας των Μετασχηματισμών Φάσεων σε Υπερκράμα Νικελίου», Αθήνα: ΕΜΠ, 2016.
62. P. A. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods, CRC Press, 2010.
63. L. Fabien, "Study of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature High Pressure water", PhD Thesis, Manchester, UK: The University of Manchester, 2010.
64. P. Crook, "Corrosion Resistant Nickel Alloys: Part III", Advanced Materials & Processes, pp. 45-48, August 2007.
65. W. Tait, An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, Racine: PairODacs Publications, Wisconsin, 1994.
66. Α. Καραντώνης, Δ. Δραγατογιάννης, «Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Μέθοδος Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης», ΕΜΠ 2014.
67. Α. Καραντώνης, "Ηλεκτροχημικές Αρχές της Διάβρωσης των Μετάλλων", Αθήνα: ΕΜΠ, 2014.
68. H.S. Klapper, N. S. Zadorozne, R. B. Rebak, "Localized Corrosion Characteristics of Nickel Alloys: A review", Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 30(4), March 2017.
69. J. Davis, Corrosion of Weldments, ASM International, pp. 125-142, 2006.
70. Aerospace Material Specification (AMS) 5544J: Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Sheet, Strip, and Plate - 57Ni-19.5Cr-13.5Co-4.2Mo-3.0Ti-1.4Al-0.05Zr-0.006B - Consumable Electrode or Vacuum Induction Melted, Annealed," SAE International, 2008.
71. High Temperature Cyclic Oxidation Behavior of Ni and Co Based Superalloys, Deepa Mudga.
72. D. L. Sponseller, "Differential thermal analysis of nickel-base superalloys", Superalloys 1996 (8th International Symposium), 1996.

73. R. J. Mitchell, M. C. Hardy, M. Preuss and S. Tin, "Development of γ' morphology in P/M rotor disc alloys during heat treatment", Superalloys 2004 (10th International Symposium), 2004.
74. G. F. Vander Voort, Ed., ASM Handbook - Volume 9: Metallography and Microstructure, ASM International, 1998
75. R. M. Ladd, Structure Determination by X-Ray Crystallography-Analysis by X-Rays and Neutrons, New York: Springer, 2013.