



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

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΔΙΠΛΟΦΑΣΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΥΠΕΡΩΣΤΕΝΙΤΙΚΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΖΕΛΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ,
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022



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

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΔΙΠΛΟΦΑΣΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΥΠΕΡΩΣΤΕΝΙΤΙΚΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΖΕΛΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΦΟΥΡΛΑΡΗΣ,
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις:

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής,

Σ. Παπαευθυμίου, Αναπληρωτής Καθηγητής,

Π. Τσακιρίδης, Επίκουρος Καθηγητής,

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η εξέλιξη της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων του υπερωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα S31254 (254 SMO) σε συνάρτηση με τον χρόνο, μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Είναι γνωστό ότι όλοι οι τύποι ανοξείδωτων χαλύβων όταν εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζουν διάφορες δευτερεύουσες φάσεις επιζήμιες για τις ιδιότητες τους. Σκοπός της διπλωματικής αυτής είναι ο προσδιορισμός των φάσεων αυτών και η συσχέτιση αυτών με τις μηχανικές ιδιότητες του υπερωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα που εξετάστηκε.

Επιπροσθέτως έγινε προσπάθεια προσέγγισης για το πώς η ψυχρή έλαση του υλικού επηρεάζει τον σχηματισμό δευτερευουσών φάσεων κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν ισοθερμοκρασιακές κατεργασίες γήρανσης, σε ελασμένα και μη ελασμένα δοκίμια, σε θερμοκρασίες 750°C και 850°C για χρονικά διαστήματα 6, 24 και 120 ωρών. Η μελέτη της μικροδομής των θερμικά κατεργασμένων χαλύβων ανέδειξε το σχηματισμό ορισμένων δευτερευουσών φάσεων, οι οποίες ανιχνεύτηκαν με τη χρήση μεθόδων εξέτασης μικροδομής. Πιο συγκεκριμένα, την οπτική μικροσκοπία, την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), την μικροανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS) και την περίθλαση ακτίνων X (XRD). Για τον συσχετισμό της μικροδομής των θερμικά επηρεασμένων χαλύβων με τις μηχανικές ιδιότητες πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σκληρότητας τύπου Vickers.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Φούρλαρη Γεώργιο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, για την καθοδήγηση και τις γνώσεις που έλαβα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας μου.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Υποψήφιους Διδάκτορες κ. Μακρή Νικόλαο και κ. Καλδέλλη Άγγελο για τη συνεργασία, τη στήριξη, τις υποδείξεις και τις επιστημονικές συζητήσεις, σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Οι υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες είναι χάλυβες υψηλής κραμάτωσης οι οποίοι απαντώνται σε ιδιαίτερα απαιτητικές εφαρμογές και πιο συγκεκριμένα σε περιβάλλοντα που προκαλούν έντονη διάβρωση, όπως εναλλάκτες θερμότητας που χρησιμοποιούν θαλασσινό νερό, φλάντζες σε σωληνώσεις σε περιβάλλον θαλασσινού νερού αλλά και στην χημική βιομηχανία, για την διαχείριση και την επεξεργασία όξινων ή ουδέτερων διαλυμάτων αλογονιδίων. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση και συγκεκριμένα σε διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) και διάβρωση κοιλοτήτων (crevice corrosion).

Στα πλαίσια της εργασίας διερευνάται η επίδραση των θερμικών κατεργασιών γήρανσης στην μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες του υπερωστενιτικού S31254. Η μικροδομή του υλικού επηρεάζεται από την κατακρήμιση δευτερευουσών φάσεων, γεγονός κομβικό και για τις μηχανικές ιδιότητες. Για την εκπόνηση της έρευνας αυτής λοιπόν, πραγματοποιήθηκαν ισοθερμοκρασιακές κατεργασίες γήρανσης σε θερμοκρασίες 750°C και 850°C για χρονικά διαστήματα 6, 24 και 120 ωρών. Επιπλέον για την μελέτη της επίδρασης της ψυχρής παραμόρφωσης στην κατακρήμιση δευτερευουσών φάσεων κατά τη γήρανση, επιδιώχθηκε έλαση του υλικού. Τα δοκίμια που προέκυψαν οδηγήθηκαν και αυτά σε γιράνσεις. Για την μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε οπτική μικροσκοπία (OM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), μικροανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS) και περίθλαση ακτίνων X (XRD). Για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σκληρότητας τύπου Vickers.

Abstract

Superaustenitic stainless steels are high-alloy steels that are found in highly demanding applications and specifically in highly corrosive environment, such as seawater-cooled plate heat exchangers, flanges in seawater piping systems, bleach plants and in chemical industry, for the management and handling of acidic and neutral halide solutions. They have high resistance to corrosion and in particular, to pitting corrosion and crevice corrosion.

At this thesis, the effect of aging on the microstructure and mechanical properties of the superaustenitic S31254 is investigated. The microstructure is affected by precipitation of secondary phases, which is crucial for the mechanical properties too. In order to carry out this research, isothermal ageing heat treatment was performed at temperatures of 750°C and 850°C for periods of 6, 24 and 120 hours. In addition, in order to study the effect of cold deformation on the precipitation of secondary phases during aging, cold rolling of the material was attempted. Cold rolled specimens were also led to ageing. In order to study the microstructure of the specimens Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction Analysis (XRD) were used to study the microstructure of the specimens. Vickers hardness tests were performed to study mechanical properties.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Abstract.....	iii
Περιεχόμενα.....	iv
Κατάλογος Εικόνων	viii
Κατάλογος Πινάκων.....	xi
1. Εισαγωγή στους ανοξειδωτους χάλυβες.....	1
1.1 Σιδηρούχα κράματα	1
1.1.1 Σίδηρος.....	1
1.2 Χάλυβες.....	3
1.2.1 Διμερές διάγραμμα σιδήρου – σεμεντίτη (Fe – Fe ₃ C)	4
1.3 Ανοξειδωτοι χάλυβες	5
1.4 Κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων	7
1.4.1 Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	7
1.4.2 Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	8
1.4.3 Ανοξειδωτοι χάλυβες με σκλήρωση από κατακρήμνιση	8
1.4.4 Διφασικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	9
1.4.5 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες.....	9
1.5 Υποκατηγορίες ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	10
1.5.1 Ωστενιτική σειρά Cr-Ni	11
1.5.2 Ωστενιτική σειρά Cr-Ni-Mo	11
1.5.3 Ωστενιτική σειρά Cr-Mn-N	11
1.5.4 Ωστενιτική σειρά υψηλής θερμοκρασίας.....	11
1.5.5 Ωστενιτική σειρά υψηλής επίδοσης.....	12
1.6 Επίδραση κραματικών στοιχείων στους ανοξειδωτους χάλυβες	12

1.6.1 Άνθρακας (C).....	12
1.6.2 Χρώμιο (Cr).....	13
1.6.3 Νικέλιο (Ni).....	13
1.6.4 Μολυβδαίνιο (Mo).....	14
1.6.5 Άζωτο (N).....	15
1.6.6 Μαγγάνιο (Mn).....	15
1.6.7 Τιτάνιο (Ti).....	16
1.6.8 Νιόβιο (Nb).....	16
1.6.9 Χαλκός (Cu).....	16
1.6.10 Πυρίτιο (Si).....	17
1.6.11 Φώσφορος (P).....	17
1.6.12 Θείο (S).....	17
1.6.13 Διάγραμμα Schaeffler-Delong.....	17
1.7 Δευτερεύουσες φάσεις στους ανοξειδωτους χάλυβες.....	18
1.7.1 Καρβίδια.....	20
1.7.2 Νιτρίδια.....	21
1.7.3 Φάση σίγμα (σ).....	21
1.7.4 Φάση Laves.....	23
1.7.5 Φάση χ	24
2. Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες.....	25
2.1 Ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλών επιδόσεων.....	25
2.2 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλών επιδόσεων.....	26
2.2.1 Υποκατηγορία F-0.....	29
2.2.2 Υποκατηγορία F-1.....	30
2.2.3 Υποκατηγορία F-2.....	30
2.2.4 Υποκατηγορία F-3.....	31
2.2.5 Υποκατηγορία F-4.....	31

2.2.6 Υποκατηγορία F-5	32
2.2.7 Υποκατηγορία F-6	32
2.3 Φυσική μεταλλουργία ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	33
2.3.1 Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr	34
2.3.2 Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni	35
2.3.3 Τριμερές σύστημα Fe-Cr-Ni.....	37
3. 254 SMO.....	38
4. Θερμικές Κατεργασίες.....	39
4.1 Ομογενοποίηση	39
4.2 Γήρανση	40
5. Ψυχρή Παραμόρφωση	40
5.1 Επίδραση ψυχρής έλασης.....	41
6. Πειραματικό Μέρος και Μεθοδολογία.....	42
6.1 Περιγραφή υλικού	42
6.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	42
6.3 Ψυχρή έλαση	45
6.4 Θερμικές κατεργασίες.....	45
6.4.1 Ομογενοποίηση.....	45
6.4.2 Γήρανση	45
6.5 Προετοιμασία δοκιμίων	46
6.6 Μέθοδοι εξέτασης μικροδομής	47
6.6.1 Οπτικό μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM).....	47
6.6.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	47
6.6.3 Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)	49
6.7 Μέθοδο εξέτασης μηχανικών ιδιοτήτων.....	50
6.7.1 Δοκιμές σκληρότητας.....	50

7. Αποτελέσματα και Σχολιασμός.....	52
7.1 Εξέταση μικροδομής.....	52
7.1.1 Συμπεριφορά ομογενοποιημένου στους 750°C.....	52
7.1.2 Συμπεριφορά ομογενοποιημένου στους 850°C.....	58
7.1.3 Συμπεριφορά ελασμένου στους 750°C.....	68
7.1.4 Συμπεριφορά ελασμένου στους 850°C.....	75
7.2 Εξέταση σκληρότητας.....	81
7.2.1 Σκληρότητα ομογενοποιημένων.....	81
7.2.2 Σκληρότητα ελασμένων.....	83
8. Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	85
9. Συμπεράσματα.....	88
10. Βιβλιογραφία.....	90

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Καμπύλη αποψύξεως καθαρού σιδήρου (Fe). (5).....	1
Εικόνα 2: Χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης (bcc). (4)	2
Εικόνα 3: Εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης (fcc). (4).....	3
Εικόνα 4: Ταξινόμηση μεταλλικών κραμάτων (1).....	4
Εικόνα 5: Διμερές διάγραμμα σιδήρου - σεμεντίτη (Fe- Fe ₃ C) (7)	5
Εικόνα 6: Σχηματισμός και αναγέννηση προστατευτικού στρώματος παθητικοποίησης (11).	6
Εικόνα 7: Διάγραμμα Schaeffler-Delong με τις εξισώσεις ισοδύναμου χρωμίου και ισοδύναμου νικελίου, και αναπαράσταση αντιπροσωπευτικών τύπων χαλύβων. (9)..	18
Εικόνα 8: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις δημοφιλέστερες φάσεις που απαντώνται στους ανοξείδωτους χάλυβες. (9).....	19
Εικόνα 9: Ποιοτικό διάγραμμα TTT δευτερευόντων φάσεων για τους χάλυβες 316, 317LMN, 904L και 254 SMO. (29).....	19
Εικόνα 10: Κυτταροειδής μορφή σίγμα φάσης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (39)...	23
Εικόνα 11: Φάση Laves βελονοειδούς μορφής σε διφασικό ανοξείδωτο χάλυβα. (45)	24
Εικόνα 12: Ταξινόμηση των υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων σε υποκατηγορίες. (19)	28
Εικόνα 13: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr. (53)	34
Εικόνα 14: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni. (54)	35
Εικόνα 15: Διάγραμμα μετασχηματισμού φάσεων Fe-Ni. (34).....	36
Εικόνα 16: Τρισδιάστατη απεικόνιση του συστήματος Fe-Cr-Ni (600°C-900°C). (32)	37
Εικόνα 17: Διάγραμμα Fe-Cr-Ni δύο διαστάσεων για θερμοκρασία λίγο κάτω από την θερμοκρασία στερεοποίησης.	38
Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής και οργάνωσης δοκιμίων.	44
Εικόνα 19: Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. (63).....	48
Εικόνα 20: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων εντός και στα όρια των κόκκων. (S31254-O-750°-6h)	53
Εικόνα 21: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από θερμική κατεργασία στους 750°C.	54

Εικόνα 22: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων Laves ενδοκρυσταλλικά και κατακρημνισμάτων σίγμα (σ) φάσης περικρυσταλλικά. (S31254-O-750°-24h).....	55
Εικόνα 23: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων φάσης Laves ενδοκρυσταλλικά κοντά στα όρια των κόκκων και περιορισμένων κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) περικρυσταλλικά. (S31254-O-750°C-120h)	56
Εικόνα 24: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνίσματος φάσης Laves (Σημείο 1) και φάσης σίγμα περικρυσταλλικά. (S31254-O-750°C-120h).....	57
Εικόνα 25: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων κατά μήκος των ορίων των κόκκων με μορφή συνεχούς φιλμ. (S31254-O-850°C-6h)	58
Εικόνα 26: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από θερμική κατεργασία στους 850°C.	59
Εικόνα 27: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων σίγμα κατά μήκος των ορίων των κόκκων με μορφή συνεχούς φιλμ (Σημείο 2) και βελονοειδών Laves ενδοκρυσταλλικά (Σημείο 3). (S31254-O-850°C-6h).....	60
Εικόνα 28: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων κατά μήκος των ορίων των κόκκων και ενδοκρυσταλλικά. (S31254-O-850°C-24h)	61
Εικόνα 29: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνίσματος φάσης σίγμα (σ) ενδοκρυσταλλικά (Σημείο 4). (S31254-O-850°C-24h).....	62
Εικόνα 30: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης φάσης σίγμα (σ) συμπαγούς μορφής της Εικόνα 29 (Σημείο 4). (S31254-O-850°C-24h)	62
Εικόνα 31: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου. Παρουσία ζώνης διαφορισμού στο κέντρο του δοκιμίου. (S31254-O-850°C-24h).....	63
Εικόνα 32: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μέγιστης κατακρήμνισης από την ισοθερμοκρασιακή γήρανση. (S31254-O-850°C-120h).....	64
Εικόνα 33: Μικρογραφία SEM (BES). Συνύπαρξη φάσεων σίγμα (σ) και Laves ενδοκρυσταλλικά. (S31254-O-850°C-120h)	65
Εικόνα 34: Μικρογραφία SEM (BES). Ανάπτυξη βελονοειδούς Laves προς πολλαπλές κατευθύνσεις (Σημείο 5). (S31254-O-850°C-120h)	65
Εικόνα 35: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κυτταροειδούς ανάπτυξης φάσης σίγμα (σ). (S31254-O-850°C-120h).....	66
Εικόνα 36: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κυτταροειδούς ανάπτυξης φάσης σίγμα (σ) (Σημείο 6) υπό μεγέθυνση. (S31254-O-850°C-120h)	67

Εικόνα 37: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου. Παρουσία υψηλής πυκνότητας διαταραχών. (S31254-E-750°C)	68
Εικόνα 38: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από ψυχρή έλαση και θερμική κατεργασία στους 750°C.	69
Εικόνα 39: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) κατά μήκος ορισμένων διαταραχών. (S31254-E-750°C-6h).....	70
Εικόνα 40: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) κατά μήκος πυκνών διαταραχών και στα όρια των κόκκων. (S31254-E-750°C-24h)	71
Εικόνα 41: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) κατά μήκος πυκνών διαταραχών υπό μεγέθυνση. (S31254-E-750°C-24h)	72
Εικόνα 42: Μικρογραφία SEM (SEI). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) περικρυσταλλικά και κατά μήκος των διαταραχών. (S31254-E-750°C-120h).....	73
Εικόνα 43: Μικρογραφία SEM (BES). Κατακρήμιση σίγμα φάσης (σ) (Σημείο 7) (S31254-E-750°C-120h).....	73
Εικόνα 44: Μικρογραφία SEM (BES). Πιθανή παρουσία κατακρημισμάτων Laves. (S31254-E-750°C-120h).....	74
Εικόνα 45: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημισμάτων περικρυσταλλικά και ενδοκρυσταλλικά ορισμένων κόκκων. (S31254-E-850°C-6h).....	75
Εικόνα 46: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από ψυχρή έλαση και θερμική κατεργασία στους 850°C.	76
Εικόνα 47: Μικρογραφία SEM (BES). Διαφοροποίηση κατακρήμισης μεταξύ κόκκων ωστενίτη. (S31254-E-850°C-6h).....	76
Εικόνα 48: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μικροδομής με αυξημένο κλάσμα όγκου σίγμα φάσης. (S31254-E-850°C-24h).....	77
Εικόνα 49: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μικροδομής υπό μεγέθυνση. (S31254-E-850°C-24h).....	78
Εικόνα 50: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μικροδομής εμπλουτισμένης με φάση σίγμα (σ). (S31254-E-850°C-120h)	79
Εικόνα 51: Μικρογραφία SEM (BES). Παρατήρηση νέων σημείων φύτρωσης.....	80
Εικόνα 52: Μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τα ομογενοποιημένα δοκίμια.....	81
Εικόνα 53: Μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τα ελασμένα δοκίμια.....	83

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Οι αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου αναλόγως την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται. (4)	2
Πίνακας 2: Τυπική ημική σύσταση χάλυβα 316. (19)	29
Πίνακας 3: Τυπικές χημικές συστάσεις χάλυβων 317L και 317LMN. (19).....	29
Πίνακας 4: Τυπικές χημικές συστάσεις χάλυβων 310L και 310LMoN. (19).....	30
Πίνακας 5: Τυπική χημική σύσταση χάλυβα 904L. (19)	30
Πίνακας 6: Τυπική χημική σύσταση υπερωστενιτικών 6% κ.β. μολυβδαινίου. (19) ..	31
Πίνακας 7: Τυπική χημική σύσταση υπερωστενιτικών υψηλού μολυβδαινίου και υψηλού αζώτου 654 SMO και UR B66. (19)	32
Πίνακας 8: Τυπική χημική σύσταση χάλυβα Alloy 20. (19).....	32
Πίνακας 9: Τυπική χημική σύσταση Alloy 825. (19)	33
Πίνακας 10: Τυπική χημική σύσταση 254 SMO. (55).....	38
Πίνακας 11: Τυπική χημική σύσταση 254 SMO. (55).....	42
Πίνακας 12: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος στα όρια των κόκκων στην μικροδομή του δοκιμίου 6 ωρών με θερμοκρασία γήρανσης 750°C. (S31254-O-750°C-6h)	53
Πίνακας 13: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης Laves της Εικόνα 24 (Σημείο 1). (S31254-O-750°C-120h)	57
Πίνακας 14: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος συνεχούς φίλμ σίγμα φάσης (σ) της Εικόνα 27 (Σημείο 2). (S31254-O-850°C-6h).....	59
Πίνακας 15: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης φάσης Laves της Εικόνα 27(Σημείο 3). (S31254-O-850°C-6h).....	60
Πίνακας 16: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης Laves στην Εικόνα 34. (Σημείο 5) (S31254-O-850°C-120h).....	64
Πίνακας 17: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης σίγμα Εικόνα 36. (Σημείο 6) (S31254-O-850°C-120h)	67
Πίνακας 18: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης απεμπλουτισμένης μητρικής φάσης Εικόνα 36. (Σημείο 7) (S31254-O-850°C-120h)	67
Πίνακας 19: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης σίγμα της Εικόνα 43. (Σημείο 7) (S31254-E-750°C-120h).....	74
Πίνακας 20: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης σίγμα της Εικόνα 49. (Σημείο 8) (S31254-E-850°C-24h).....	78

Πίνακας 21: Πίνακας χημικής ημιποσοστικής ανάλυσης μητρικής φάσης της Εικόνα 49. (Σημείο 9) (S31254-E-850°C-24h).....	78
Πίνακας 22: Πίνακας δεδομένων γραφήματος σκληρομετρήσεων για τα ομογενοποιημένα δοκίμια.....	83
Πίνακας 23: Πίνακας δεδομένων γραφήματος σκληρομετρήσεων για τα ελασμένα δοκίμια.....	84

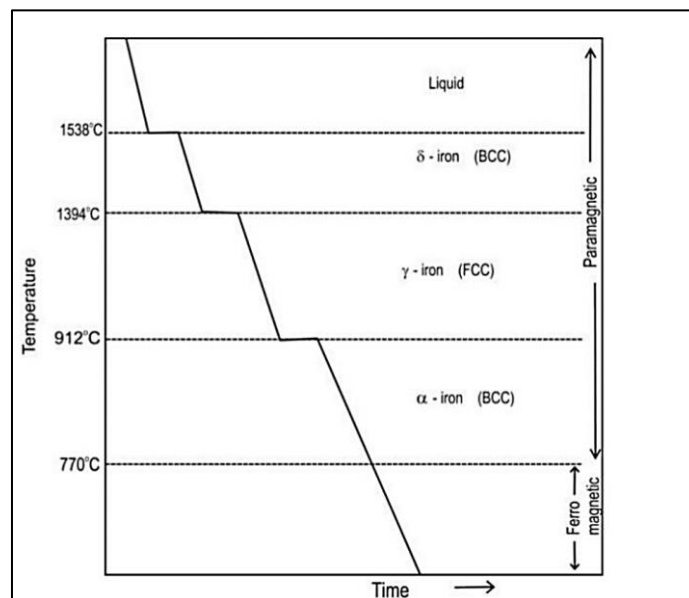
1. Εισαγωγή στους ανοξείδωτους χάλυβες

1.1 Σιδηρούχα κράματα

Τα σιδηρούχα κράματα, των οποίων το κύριο συστατικό είναι ο σίδηρος (Fe), παράγονται σε ποσότητες πολύ μεγαλύτερες από κάθε άλλο τύπο μετάλλου. Είναι ιδιαίτερα σπουδαία βιομηχανικά υλικά, με την χρήση τους να καλύπτει άνω του 80% των υλικών παγκοσμίως. Η διαδεδομένη τους χρήση στην καθημερινότητα οφείλεται στους εξής τρεις λόγους: (i) οι ενώσεις που περιέχουν σίδηρο απαντώνται σε μεγάλες ποσότητες εντός του φλοιού της γης, (ii) ο μεταλλικός σίδηρος και τα σιδηρούχα κράματα παράγονται με σχετικά οικονομική εξαγωγή από το ορυκτό – πρώτη ύλη, (iii) τα σιδηρούχα κράματα είναι εξαιρετικά πολύπλευρα, καθώς προσαρμόζονται έχοντας μεγάλο εύρος μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων. Το κύριο μειονέκτημα πολλών σιδηρούχων κραμάτων είναι η ευαισθησία τους στην διάβρωση. (1), (2), (3)

1.1.1 Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι αλλοτροπικό μέταλλο, δηλαδή εμφανίζει διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ανάλογα με τη θερμοκρασία και τις εξωτερικές συνθήκες πίεσης στις οποίες βρίσκεται κάθε φορά. (4)



Εικόνα 1: Καμπύλη αποψύξεως καθαρού σιδήρου (Fe). (5)

Όπως παρατηρείται στην καμπύλη αποψύξεως του σιδήρου (Εικόνα 1), όταν η θερμοκρασία φτάνει στους 1538°C, 1394°C και 912°C, παραμένει για λίγο διάστημα στάσιμη, και στην συνέχεια συνεχίζεται η απόψυξη. Αυτό συμβαίνει γιατί ο σίδηρος

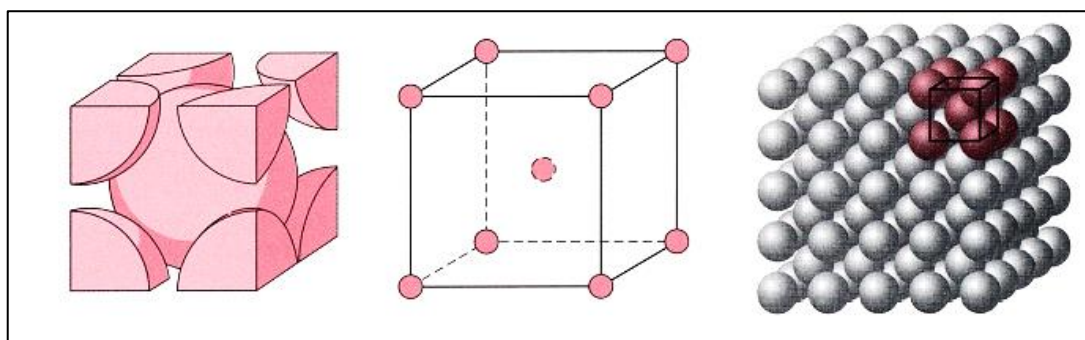
στις θερμοκρασίες αυτές εκλύει ποσά θερμότητας, δίχως την μεταβολής θερμοκρασίας. Η θερμότητα αυτή οφείλεται στον μετασχηματισμό του σιδήρου από την μία κρυσταλλική δομή στην άλλη. (2)

Οι θερμοκρασίες A_3 (912°C) και A_4 (1394°C) ονομάζονται κρίσιμες θερμοκρασίες καθώς σε εκείνες συμβαίνει η αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του σιδήρου. Στην θερμοκρασία A_2 (770°C) δηλαδή την θερμοκρασία Currie οι μαγνητικές ιδιότητες του σιδήρου μεταβάλλονται δίχως τον οποιονδήποτε μετασχηματισμό στην κρυσταλλική του δομή. Οι αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου που συναντώνται αποτυπώνονται στον Πίνακα 1. (2), (4)

Θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)	Αλλοτροπική μορφή	Σύστημα κρυστάλλωσης	Μαγνητικές ιδιότητες
0-770	$\alpha\text{-Fe}$	Χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc)	Σιδηρομαγνητικός (μαγνητικός)
770-912	$\alpha\text{-Fe}$	Χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc)	Παραμαγνητικός (αμαγνητικός)
912-1394	$\gamma\text{-Fe}$	Εδροκεντρωμένο κυβικό (fcc)	Παραμαγνητικός (αμαγνητικός)
1394-1538	$\delta\text{-Fe}$	Χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc)	Παραμαγνητικός (αμαγνητικός)

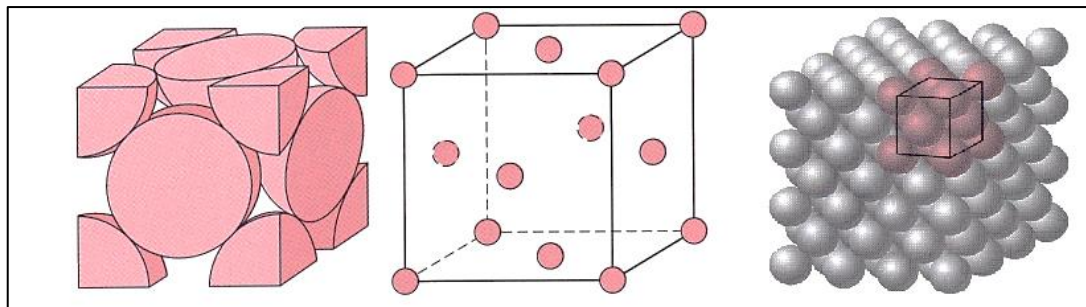
Πίνακας 1: Οι αλλοτροπικές μορφές του σιδήρου αναλόγως την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται. (4)

Ο α -σίδηρος και ο δ -σίδηρος κρυσταλλώνονται στο χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc) σύστημα κρυστάλλωσης (Εικόνα 2). Σε αυτό το σύστημα κρυστάλλωσης συναντάται μοναδιαία κυψελίδα κυβικής γεωμετρίας, με άτομα σε όλες τις οκτώ γωνίες του κύβου και ένα μοναδικό άτομο στο κέντρο του. (4)



Εικόνα 2: Χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης (bcc). (4)

Ο γ-σίδηρος κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό (fcc) σύστημα κρυστάλλωσης (Εικόνα 3). Η μοναδιαία κυψελίδα είναι επίσης κυβικής γεωμετρίας, με άτομα σε κάθε γωνία και στα κέντρα όλων των εδρών του κύβου. (4)



Εικόνα 3: Εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης (fcc). (4)

Έτσι κατά την θέρμανση του σιδήρου, στην θερμοκρασία A_3 (912°C) πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός από α-σίδηρο σε γ-σίδηρο και στην θερμοκρασία A_4 (1394°C) ο μετασχηματισμός από γ-σίδηρο σε δ-σίδηρο. (4)

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι ο γ-σίδηρος με εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή παρουσιάζει μικρότερο αριθμό ατομικής πλήρωσης $\text{APF}=0.68$, δηλαδή εμφανίζει μεγαλύτερα «κενά» ελεύθερου όγκου, έναντι του α-σιδήρου με χωροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή και αριθμό ατομικής πλήρωσης $\text{APF}=0.74$. (4)

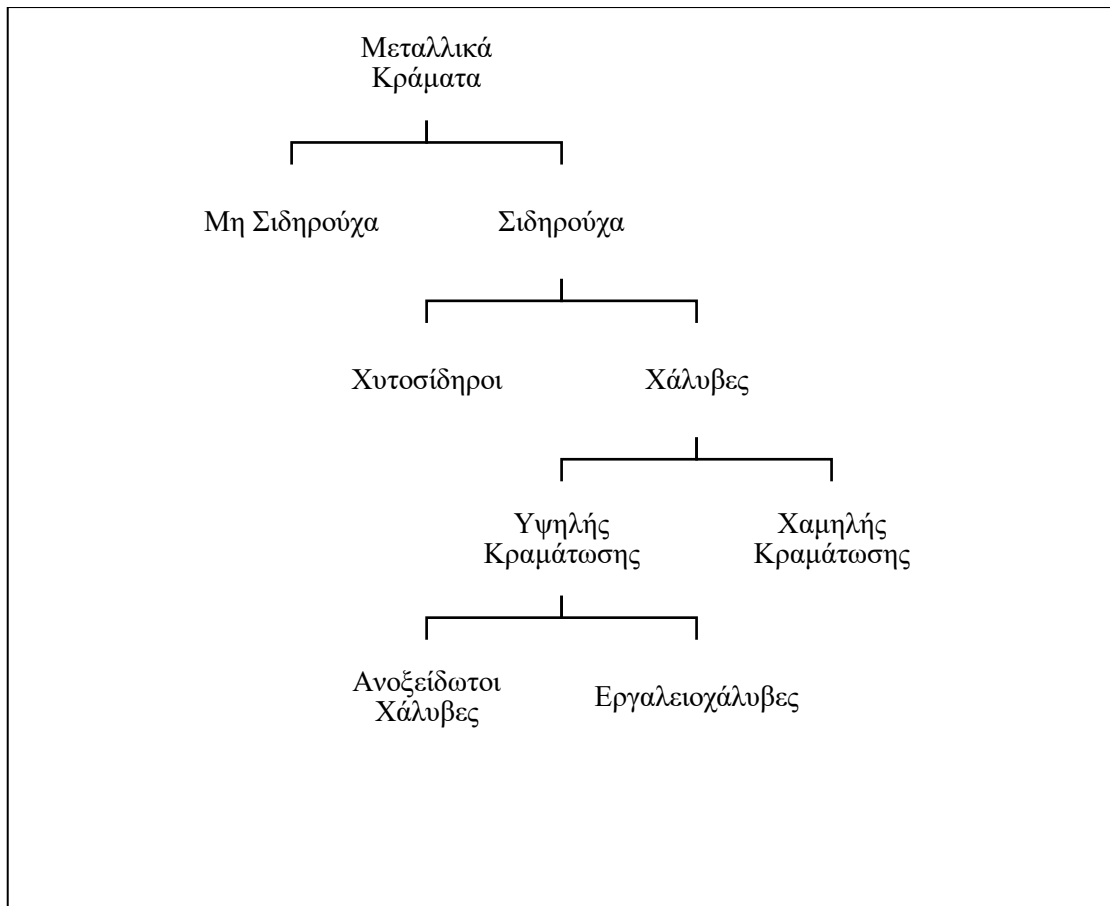
Έτσι ο γ-σίδηρος μπορεί να δεχτεί περισσότερες παραμορφώσεις αλλά και περισσότερα πιθανά άτομα μετάλλων που μπορούν να εισχωρήσουν στην ατομική κυψελίδα. (4)

1.2 Χάλυβες

Οι χάλυβες είναι κράματα σιδήρου – άνθρακα (Fe – C) με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0.025% έως 2.1% κ.β., και είναι δυνατόν να περιέχουν περισσότερα κραματικά στοιχεία. Έτσι, προκύπτει μεγάλος αριθμός κραμάτων με διαφορετικές χημικές συστάσεις που μπορεί να έχουν δεχτεί και θερμικές κατεργασίες. (1), (6)

Οι χάλυβες ταξινομούνται σε χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης και χάλυβες υψηλής κραμάτωσης (Εικόνα 4). Οι χάλυβες υψηλής κραμάτωσης διαιρούνται σε εργαλειοχάλυβες και ανοξείδωτους χάλυβες. (1)

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάζεται η κατηγορία των ανοξείδωτων χαλύβων.



Εικόνα 4: Ταξινόμηση μεταλλικών κραμάτων (1).

1.2.1 Διμερές διάγραμμα σιδήρου – σεμεντίτη (Fe – Fe₃C)

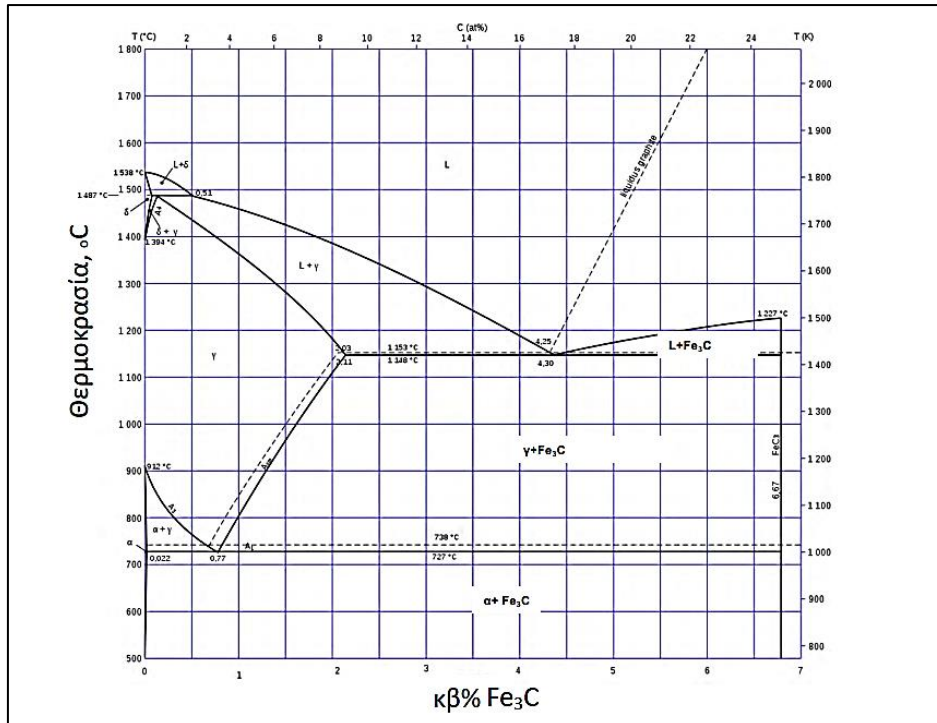
Ο άνθρακας (C) στους χάλυβες δεν βρίσκεται ελεύθερος με την μορφή γραφίτη αλλά σχηματίζει ένα καρβίδιο με τον σίδηρο (Fe), που ονομάζεται σεμεντίτης (Fe₃C), ή διαλυτοποιείται σε αυτόν δημιουργώντας στερεό διάλυμα παρεμβολής. (7)

Ο σεμεντίτης (Fe₃C) έχει περιεκτικότητα σε άνθρακα 6.67% κ.β., επομένως είναι εξαιρετικά σκληρός. (7)

Ο φερρίτης αποτελεί το στερεό διάλυμα παρεμβολής άνθρακα (C) στον α-σίδηρο. Οι θέσεις παρεμβολής είναι τετραεδρικής μορφής. Ο φερρίτης κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (bcc). (7)

Ο ωστενίτης αποτελεί το στερεό διάλυμα παρεμβολής άνθρακα (C) στον γ-σίδηρο. Οι θέσεις παρεμβολής είναι οκταεδρικής μορφής. Ο ωστενίτης κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (fcc). (7)

Από το διμερές διάγραμμα σιδήρου – σεμεντίτη (Fe – Fe₃C) είναι δυνατό να παρακολουθήσουμε τους μετασχηματισμούς φάσεων που συμβαίνουν στους χάλυβες, και ειδικότερα κατά την απόψυξη. (7)



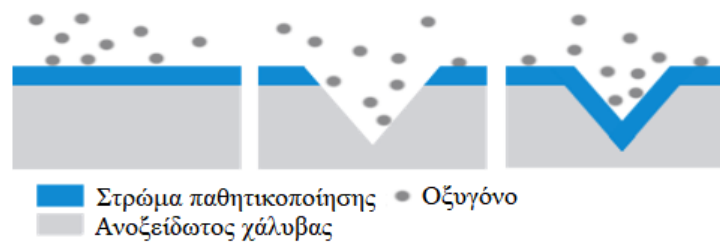
Εικόνα 5: Διμερές διάγραμμα σιδήρου - σεμεντίτη (Fe- Fe₃C) (7)

1.3 Ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες έκαναν την εμφάνισή τους στις αρχές του 20^{ου} αιώνα στην Αγγλία, την Γερμανία και τις ΗΠΑ. Οι ερευνητές ανακάλυψαν σε παράλληλο χρόνο την αναβαθμισμένη αντοχή στην διάβρωση που παρουσίασαν χάλυβες που κραματώνονται με χρώμιο. Το πρώτο πεδίο εφαρμογής τους ήταν τα είδη κοπής, όπως τα μαχαίρια. Ωστόσο, η ευρύτερη χρήση των ανοξειδωτων χαλύβων και η αντικατάσταση των κοινών ανθρακούχων χαλύβων, δεν επήλθε σε κανένα πεδίο εφαρμογής μέχρι μετά το τέλος του δεύτερου Παγκοσμίου Πολέμου, όποτε και το επέτρεψε η πρόοδος στον τομέα της μεταλλουργίας. (8), (9)

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή στη διάβρωση σε διάφορα περιβάλλοντα (1). Περιέχουν απαραίτητως σίδηρο (Fe) ως κυριότερο συστατικό και χρώμιο (Cr) ως βασικό κραματικό στοιχείο κατά της διαβρώσεως, σε ποσοστά άνω του 10.5% κ.β., ενώ τα ποσοστά του άνθρακα (C) δεν ξεπερνούν το 1,2% κ.β (10).

Σε τέτοια ποσοστά, το χρώμιο (Cr) έχει την ιδιότητα, λόγω της υψηλής χημικής του συγγένειας με το οξυγόνο (O), να σχηματίζει επιφανειακά ένα λεπτό (3-5 nm), διαφανές στρώμα οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3) το οποίο προστατεύει (παθητικοποιεί) τον χάλυβα όταν αυτός εκτεθεί σε συνθήκες διαβρωτικού περιβάλλοντος (Εικόνα 6). Απαραίτητη προϋπόθεση για αυτό είναι το υποκείμενο μέταλλο να βρίσκεται σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο (O) για τον σχηματισμό του οξειδίου αλλά και για αυτόματη αναγέννηση του σε περιπτώσεις τοπικών βλαβών ή απομάκρυνσης του. (2), (10)



Εικόνα 6: Σχηματισμός και αναγέννηση προστατευτικού στρώματος παθητικοποίησης (11).

1.4 Κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων

Σε αντίθεση με άλλα υλικά που ταξινομούνται σύμφωνα με την χημική τους σύσταση, η κατηγοριοποίηση των ανοξειδωτων χαλύβων προκύπτει βάσει της επικρατέστερης φάσης που εμφανίζεται στην κρυσταλλική τους δομή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έτσι οι χάλυβες της εκάστοτε κατηγορίας φέρουν κοινά γνωρίσματα ως προς την σύνθεσή τους και ως προς τις ιδιότητές τους, καθώς η μικροδομή είναι καθοριστική για αυτές. (8), (9), (10), (12)

Οι τρεις βασικές φάσεις που διακρίνονται σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας είναι ο φερρίτης (α), ο ωστενίτης (γ) και ο μαρτενσίτης (α'). Αντίστοιχα υπάρχουν οι φερριτικοί, οι ωστενιτικοί και οι μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες. Επιπλέον κατηγορία αποτελούν οι διφασικοί ή ωστενοφερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (duplex), οι οποίοι περιέχουν ωστενίτη και φερρίτη σε αναλογία από 50:50 έως 40:60. Τελευταία κατηγορία είναι αυτή των ανοξειδωτων χαλύβων με σκλήρωση από κατακρήμνιση (Precipitation Hardening, PH), οι οποίοι σχηματίζουν καρβίδια και σκληραίνουν μέσω θερμικής κατεργασίας γήρανσης. Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σε ήμι-ωστενιτικούς, ωστενιτικούς και μαρτενσιτικούς αναλόγως της φάσης της μήτρας όπου σχηματίζονται τα καρβίδια. (8), (9), (10), (12)

1.4.1 Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζουν χωροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (bcc) ίδια με αυτή του α-σιδήρου. Είναι φερρομαγνητικοί μέχρι την θερμοκρασία Currie, όπου χάνουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες, δηλαδή μέχρι τους 770°C περίπου. (8), (9), (10), (12)

Το βασικό κραματικό στοιχείο είναι το χρώμιο (Cr), του οποίου η περιεκτικότητα συνήθως κυμαίνεται σε τιμές μεταξύ 11% και 30%. Τα ποσοστά του άνθρακα (C) είναι περιορισμένα από 0.08% έως 0.12% κ.β., ενώ το νικέλιο (Ni) περιορίζεται ή απουσιάζει πλήρως.

Η απουσία ακριβών κραματικών στοιχείων, όπως του νικελίου, καθιστά τους φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες οικονομικές λύσεις χαλύβων συνδυάζοντας καλή αντοχή στην διάβρωση και διαμορφωσιμότητα. Έτσι βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών και στην σημερινή εποχή, ιδιαίτερα σε εργαλεία κοπής. (8), (9), (10), (12)

1.4.2 Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες αποτελούν την μικρότερη κατηγορία ανοξειδωτων χαλύβων. Επιδέχονται ωστενιτοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες και κατά τη βαφή αποκτούν μαρτενσιτική δομή. Έτσι, σε θερμοκρασία δωματίου χαρακτηρίζονται από την μετασταθή φάση του μαρτενσίτη που προκύπτει από την βαφή του ωστενίτη. Κρυσταλλώνονται σε χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή (bct) και είναι μαγνητικοί. (8), (9), (10), (12), (13)

Τα ποσοστά του άνθρακα είναι αυξημένα ώστε η βαφή του κράματος να επιφέρει σκλήρωση και να επιτευχθούν οι απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες. Δίχως τον άνθρακα (C) δεν θα υπήρχε σκλήρωση, για αυτό κυμαίνεται μεταξύ 0.1% και 0.25% κ.β.. Το χρώμιο (Cr) παρατηρείται σε ποσοστά από 12% έως 17% κ.β., εξασφαλίζοντας υψηλή εμβαπτότητα, δηλαδή την βαφή σε μεγαλύτερο πάχος με απόψυξη στον αέρα. Το νικέλιο και το μολυβδαίνιο προστίθενται σπανίως. (8), (9), (10), (12)

Τα κράματα που προκύπτουν έχουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες αλλά η ολκιμότητα και η συγκολλησιμότητά τους είναι εξασθενημένες. (12)

Η αύξηση της σκληρότητας στους μαρτενσιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες δεν δημιουργεί προβλήματα στην αντοχή σε διάβρωση. (12)

1.4.3 Ανοξειδωτοι χάλυβες με σκλήρωση από κατακρήμνιση

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες με σκλήρωση από κατακρήμνιση υπόκεινται σε διπλή αύξηση της αντοχής τους μέσω μαρτενσιτικού μετασχηματισμού και σκλήρωσης με κατακρήμνιση. (8), (12)

Πέραν του βασικού κραματικού στοιχείου που είναι το χρώμιο, περιέχουν και κραματικά στοιχεία όπως νικέλιο, ταντάλιο, νιόβιο, τιτάνιο, αλουμίνιο. (8), (12)

Το μέταλλο μορφοποιείται στην ωστενιτική φάση [εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (fcc)] όπου είναι περισσότερο όλκιμο. Έτσι μετά τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό παρατηρείται η επιπλέον σκλήρωση του υλικού με την κατακρήμνιση ενδομεταλλικών ενώσεων. Τέτοιες ενδομεταλλικές φάσεις είναι τύπου Ni_3Al , Ni_3Ti , Ni_3Nb κ.α.. (8), (12)

1.4.4 Διφασικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι διφασικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (duplex) χαρακτηρίζονται από μικροδομή δύο φάσεων, η οποία αποτελείται από ένα μείγμα με 50% κ.ο. περίπου νησίδων ωστενίτη (fcc) μέσα σε κόκκους φερρίτη (bcc). Είναι μαγνητικοί λόγω της φερριτικής φάσης. (8), (9), (10), (12)

Οι ιδιότητες αυτών των χαλύβων συνδυάζουν τα θετικά αλλά και τα αρνητικά στοιχεία των οικογενειών φερριτικών και ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, προσφέροντας την ιδανική λύση όταν επιζητείται συμβιβασμός μεταξύ αντοχής σε διάβρωση και σε μηχανικές αντοχές. (10), (12)

Το χρώμιο (Cr) ως κύριο κραματικό στοιχείο, κυμαίνεται σε ποσοστά από 20% έως 25% κ.β. ενώ το νικέλιο (Ni) διατηρείται σε σχετικά χαμηλά ποσοστά από 1.5% έως 7% κ.β. για την σταθεροποίηση της ωστενιτικής φάσης. Ακόμα, είναι πιθανή η προσθήκη μολυβδαινίου και αζώτου σε χαμηλά ποσοστά για την βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση. (10), (12), (7)

1.4.5 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες αποτελούν τον πιο συνηθισμένο και πιο χρησιμοποιούμενο τύπο ανοξειδωτων. Είναι η μεγαλύτερη κατηγορία ανοξειδωτων χαλύβων και καλύπτουν ένα αρκετά ευρύ πεδίο εφαρμογών λόγω των ιδιοτήτων τους. Βρίσκουν καθημερινά εφαρμογές σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε βιομηχανίες (χημική και πετροχημική βιομηχανία, βιομηχανία τροφίμων, φαρμακευτική βιομηχανία κ.α.), στον τομέα μεταφορών, στην ιατρική, σε εξοπλισμό που βρίσκεται σε θαλασσινό περιβάλλον αλλά και στην αρχιτεκτονική. (8), (9)

Η κύρια φάση τους είναι η ωστενιτική. Ο γ-σίδηρος κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (fcc), και έτσι οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες είναι παραμαγνητικοί (μη μαγνητικοί). Η ωστενιτική δομή δεν μετασχηματίζεται σε μαρτενσιτική στην θερμοκρασία περιβάλλοντος λόγω της περιεκτικότητας του χάλυβα σε νικέλιο κι άλλων στοιχείων, που δρουν ως σταθεροποιητές γ φάσης, όπως θα αναλυθεί παρακάτω στις παραγράφους 1.6.13 Διάγραμμα Schaeffler-Delong και 2.3.2 Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni. (10), (12), (7)

Το χρώμιο (Cr) όντας κύριο κραματικό στοιχείο και σε αυτήν την κατηγορία, βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά, συνήθως πάνω από το 16% κ.β., με το νικέλιο (Ni) να έρχεται

δεύτερο και να βρίσκεται επίσης σε υψηλά ποσοστά, πάνω από 6% κ.β.. Ο άνθρακας διατηρείται σε χαμηλά ποσοστά. (10)

Συνολικά οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες προσφέρουν εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα, η αντίσταση στη γενικευμένη διάβρωση, τη διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) και τη διάβρωση κοιλοτήτων (crevice corrosion), αυξάνεται όσο αυξάνονται τα επίπεδα χρωμίου και μολυβδαινίου, που προστίθεται ως κραματικό στοιχείο. Ταυτόχρονα το μολυβδαίνιο και το νικέλιο, συμβάλλουν στην αντίσταση στην εργοδιάβρωση. Η περικρυσταλλική διάβρωση περιορίζεται με την ελάττωση του ποσοστού του άνθρακα, ενώ τα υλικά καθίστανται ικανά να αντέχουν σε διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες με την αύξηση των ποσοστών χρωμίου και σπάνιων γαιών, όπως το δημήτριο (Ce). (9), (10), (14)

Εκτός από την εξαιρετική αντίσταση σε διάβρωση, οι χάλυβες αυτοί, λόγω της ωστενιτικής τους δομής, παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα από μεταλλουργικής πλευράς. Μπορούν να γίνουν μαλακοί, με χαμηλό όριο διαρροής, ώστε να διαμορφωθούν με ευκολία χωρίς να απαιτείται ειδικός εξοπλισμός. Μπορούν όμως, με ψυχρή κατεργασία να αυξήσουν κατά πολύ την σκληρότητα και την αντοχή τους, ακόμη και δεκαπλασιάζοντας το όριο διαρροής. Το γεγονός αυτό περιγράφεται όταν δηλώνουμε ότι οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν υψηλό συντελεστή ενδοτράχυνσης. Η ολκιμότητα και η σκληρότητα τους διατηρούν τις τιμές τους σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμη και στο απόλυτο μηδέν, ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες η σκληρότητα χάνεται με παρατεταμένη παραμονή. Τέλος σημαντικό πλεονέκτημα τους έναντι των υπολοίπων κατηγοριών είναι η αυξημένη κατεργασιμότητα και η πολύ καλή συγκολλησιμότητα. (9), (10), (14)

1.5 Υποκατηγορίες ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων

Όπως επισημάνθηκε, οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες αποτελούν την μεγαλύτερη οικογένεια ανοξείδωτων χαλύβων. Έτσι με βάση την χημική τους σύσταση μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε πέντε υποκατηγορίες.

Διακρίνονται οι ωστενιτικές σειρές νικελίου Cr-Ni και Cr-Ni-Mo, η σειρά νικελίου με μαγγάνιο και άζωτο Cr-Mn-N, η σειρά υψηλής θερμοκρασίας και η σειρά υψηλής επίδοσης. (8)

1.5.1 Ωστενιτική σειρά Cr-Ni

Στην σειρά αυτή ανήκουν οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες με βασικά κραματικά στοιχεία το χρώμιο και το νικέλιο, με πλήρη απουσία μολυβδαινίου. Θεωρούνται κράματα γενικής χρήσης με πιο δημοφιλή τύπο τον 18/8, όπου το 18 και το 8 αναφέρονται σε περιεκτικότητες % κ.β. χρωμίου (Cr) και νικελίου (Ni) αντίστοιχα. Ανήκουν στην σειρά 300 σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα AISI-SAE, με πιο γνωστούς τύπους τους 304, 316, 321, 347. (8), (13)

1.5.2 Ωστενιτική σειρά Cr-Ni-Mo

Τα κράματα αυτά χαρακτηρίζονται επίσης γενικής χρήσης, με κραματική προσθήκη χρωμίου (Cr) περίπου 17% κ.β., νικελίου (Ni) από 10% έως 13% κ.β. και μολυβδαινίου (Mo) από 2% έως 3% κ.β.. Προσφέρουν αυξημένη αντοχή σε διάβρωση λόγω του μολυβδαινίου και συχνά αποκαλούνται «ανθεκτικά σε οξέα (acid-proof)». (8)

1.5.3 Ωστενιτική σειρά Cr-Mn-N

Οι χάλυβες αυτοί αναπτύχθηκαν την δεκαετία του 1930 αλλά χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο κατά την διάρκεια του πολέμου της Κορέας (1950-1953) λόγω της έλλειψης νικελίου εκείνη την εποχή. (12)

Ανήκουν στην σειρά 200 σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα AISI-SAE. Βασικό γνώρισμά τους είναι η συνδυασμένη προσθήκη μαγγανίου και αζώτου αντικαθιστώντας μερικώς το νικέλιο σαν σταθεροποιητή του ωστενίτη. Έτσι η σειρά αυτή είναι οικονομικότερη, λόγω ελάττωσης του ακριβού κραματικού στοιχείου νικελίου, προσφέροντας αξιόλογες δυνατότητες μορφοποίησης και αντοχής, ανάλογες με των στοιχείων που διαμορφώνουν την σύστασή τους. Φυσικά η απουσία νικελίου υποβαθμίζει την αντοχή σε διάβρωση. (8), (12)

1.5.4 Ωστενιτική σειρά υψηλής θερμοκρασίας

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες υψηλής θερμοκρασίας (high temperature austenitic grades) είναι σχεδιασμένοι για χρήση σε περιβάλλοντα με θερμοκρασίες ανώτερες των 550°C, δηλαδή σε θερμοκρασίες όπου το φαινόμενο του ερπυσμού είναι καθοριστικό. Έτσι οι χάλυβες αυτοί συνήθως χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 800-1150°C και ξηρά περιβάλλοντα για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα δίχως την οποιαδήποτε παραμόρφωση ή διάβρωση. (12)

Συναντώνται με υψηλά ποσοστά σε χρώμιο (Cr) και νικέλιο (Ni), από 17% έως 25% κ.β. και από 8% έως 20% κ.β. αντίστοιχα. Το μολυβδαίνιο απουσιάζει πλήρως, ενώ

είναι πιθανή κραμάτωση με πυρίτιο και δημήτριο προς βελτίωσης της αντοχής σε οξείδωση, αλλά και αζώτου για βελτίωση της αντοχής σε ερπυσμό. (12)

1.5.5 Ωστενιτική σειρά υψηλής επίδοσης

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες υψηλής επίδοσης (high performance austenitics) ή αλλιώς υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες (superaustenitic) ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των ανοξειδωτων χαλύβων υψηλής επίδοσης.

Είναι σχεδιασμένοι για χρήση σε πολύ απαιτητικά περιβάλλοντα και έχουν πολύ υψηλά ποσοστά κραματικών στοιχείων. Θα ακολουθήσει εκτενής παρουσίασή τους στην παράγραφο 2.2 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες υψηλών επιδόσεων.

1.6 Επίδραση κραματικών στοιχείων στους ανοξειδωτους χάλυβες

Για την ολοκληρωμένη μελέτη της μικροδομής ενός ισχυρά κραματωμένου ανοξειδωτου χάλυβα, όπως είναι οι υπερωστενιτικοί, απαιτείται η γνώση του ρόλου κάθε πιθανού κραματικού στοιχείου. Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων είναι σύνθετος, καθώς, επηρεάζει την στερεά διαλυτότητα των άλλων κραματικών στοιχείων, τη θερμοδυναμική σταθερότητα των φάσεων, γενικότερα την διαμόρφωση της μικροδομής στους χάλυβες καθώς και τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητές τους. Έτσι, κάθε στοιχείο προσδίδει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, αλλά ο συνδυασμών του συνόλου κραματικών στοιχείων είναι αυτός που θα καθορίσει τις τελικές ιδιότητες.

Θα πραγματοποιηθεί σύντομη ανάλυση του ρόλου των σημαντικότερων κραματικών στοιχείων για τους ανοξειδωτους χάλυβες αλλά και πιο συγκεκριμένα για τους υπερωστενιτικούς χάλυβες.

1.6.1 Άνθρακας (C)

Ο άνθρακας είναι ισχυρό γ-φερρογόνο στοιχείο και αυξάνει την μηχανική αντοχή και τη σκληρότητα, δρώντας σαν κραματικό στοιχείο παρεμβολής. Μειώνει την αντοχή των ανοξειδωτων χαλύβων στην περικρυσταλλική διάβρωση εφόσον εμφανίζεται σε μεγάλο ποσό (πάνω από 0.03% κ.β.), σχηματίζοντας καρβίδια, κυρίως με το χρώμιο (9).

Το χρώμιο, που έχει κυρίαρχο ρόλο για την αντοχή στην διάβρωση, είναι πολύ ισχυρό καρβιδιογόνο στοιχείο. Έτσι ο άνθρακας δεσμεύει χρώμιο υπό μορφή καρβιδίων με την μήτρα του κράματος να γίνεται φτωχότερη σε αυτό, και συνεπώς περισσότερο

επιρρεπής στη διάβρωση. Επιπλέον τα καρβίδια, όντας δεύτερη φάση, δρουν σαν τοπικά γαλβανικά στοιχεία διάβρωσης. (10)

Κατακρημνίζονται περικρυσταλλικά και παρατηρούνται κυρίως μετά από πολύ αργή ψύξη, θερμή κατεργασία, ανόπτηση, επαναθέρμανση ή συγκόλληση (15), (16).

Ο κίνδυνος αυτός γίνεται μεγαλύτερος στους ισχυρά κραματωμένους υπερωστεντικούς χάλυβες κι έτσι δημιουργήθηκε η ανάγκη για περαιτέρω μείωση του ποσοστού άνθρακα σε τιμές της τάξης του 0.01% κ.β., ποσοστό που σύμφωνα με τον ορισμό των χάλυβων από το διμερές διάγραμμα σιδήρου – άνθρακα, οριακά επιτρέπεται ο χαρακτηρισμός των κραμάτων ως χάλυβες. Ακόμα και υπό τον περιορισμό αυτό, υπάρχουν αρκετές αναφορές σε τέτοιου είδους καρβίδια ακόμα και σε υπερωστεντικούς χάλυβες. (17)

1.6.2 Χρώμιο (Cr)

Κατά τον ορισμό των ανοξειδωτων χάλυβων αναφέρεται η απαραίτητη προϋπόθεση κραμάτωσης με χρώμιο σε ποσοστά άνω του 10.5% κ.β.. Κρίνεται λοιπόν το σημαντικότερο κραματικό στοιχείο στους ανοξειδωτους χάλυβες, καθώς προσδίδει την αντίσταση στη διάβρωση και την αντοχή στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει, όπως αναφέρθηκε, με τον ταχύτατο σχηματισμό του οξειδίου του χρωμίου Cr_2O_3 , υπό την μορφή λεπτού, διαφανούς προστατευτικού στρώματος, μόλις το χρώμιο έρθει σε επαφή με το οξυγόνο (Εικόνα 6). (10)

Η παρουσία του άνθρακα οδηγεί στον σχηματισμό καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$ πλούσια σε χρώμιο ($Cr_{23}C_6$), τα οποία φέρουν καταστροφικές συνέπειες στην αντίσταση στην διάβρωση, προκαλώντας την απώλεια του χρωμίου στο στερεό διάλυμα (18). Εκτός των καρβιδίων, ένας ακόμα παράγοντας που δρα υποβαθμίζοντας την αντιδιαβρωτική ικανότητα αλλά και τις μηχανικές ικανότητες των χάλυβων είναι οι ενδομεταλλικές ενώσεις. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις τείνουν να σχηματίζονται από το χρώμιο κατά την θερμική κατεργασία. Σημαντικότερη είναι η ενδομεταλλική φάση σίγμα (σ) (1.7.3 Φάση σίγμα (σ)). Ο κίνδυνος αυτός είναι αυξημένος στους υπερωστεντικούς χάλυβες, όπου είναι ισχυρά κραματωμένοι και το χρώμιο (Cr) ξεπερνά το ποσοστό 30% κ.β..

1.6.3 Νικέλιο (Ni)

Η σημαντικότερη επίδραση του νικελίου στους ανοξειδωτους χάλυβες είναι η σταθεροποίηση της ωστενιτικής δομής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το γεγονός αυτό συνδέεται άμεσα με την αύξηση της ολκιμότητας, της δυσθραυστότητας, της

διαμορφωσιμότητας και της συγκολλησιμότητας του μεταλλικού κράματος καθώς προωθείται η εδροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc). Τα χαρακτηριστικά της δυσθραυστότητας και της ολκιμότητας διατηρούνται μάλιστα και σε χαμηλές και κρυογενικές θερμοκρασίες. Επιπλέον όμως, το νικέλιο συνδράμει στην αναβάθμιση της αντοχής στην οξειδωση, όχι με την δημιουργία προστατευτικού οξειδίου όπως στην περίπτωση του χρωμίου, αλλά εξευγενίζοντας το κράμα. Έτσι ο χάλυβας καθίσταται ανθεκτικός όχι μόνο σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες αλλά και σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Στους ανοξειδωτους χάλυβες με υψηλές κραματικές προσθήκες νικελίου παρατηρείται η διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) να προχωρά με σχετικά μικρότερο ρυθμό. (4), (10), (16)

Επιπροσθέτως, το νικέλιο μειώνει τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των ανοξειδωτων χάλυβων. Δεν σχηματίζει κατακρημνίσματα, εμπεριέχεται όμως σε αυτά σε διάφορα ποσοστά, ανάλογα την ενδομεταλλική φάση που μελετάται. Η ενδομεταλλική φάση σίγμα (σ) εκτιμάται ότι σχηματίζεται με πιο αργούς ρυθμούς παρουσία νικελίου. (10)

Τα ποσοστά του νικελίου στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες ανέρχονται μέχρι και 42% κ.β., όπως στην περίπτωση του Alloy 825 (Πίνακας 9) (19). Το δεδομένο αυτό, σε συνδυασμό με την αύξηση της τιμής του νικελίου, προκαλεί την τάση για εναλλακτικές, οικονομικότερες λύσεις ως προς την επίτευξη των χαρακτηριστικών που προσφέρει το νικέλιο. Ασφαλώς κυριότερο χαρακτηριστικό η διατήρηση της ωστενιτικής δομής σε θερμοκρασία δωματίου, με όλες τις ιδιότητες που αυτή προσφέρει. Οι δύο τάσεις που παρατηρούνται είναι, η μερική και η ολική αντικατάσταση του νικελίου από τα γ – φερρογόνα στοιχεία, μαγγάνιο – άζωτο, τα οποία είναι σημαντικά φθηνότερα (1.5.3 Ωστενιτική σειρά Cr-Mn-N). Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται και η περεταίρω ανάπτυξη των φερριτικών ανοξειδωτων χάλυβων με σκοπό την αντικατάσταση των ωστενιτικών.

1.6.4 Μολυβδαίνιο (Mo)

Το μολυβδαίνιο αποτελεί α -φερρογόνο στοιχείο και λειτουργεί ευεργετικά για την βελτίωση αντοχής στην διάβρωση. Συμβάλλει στην σταθεροποίηση της επιφανειακής παθητικής επίστρωσης οξειδίου του χρωμίου και μειώνει την ένταση της οξειδωτικής επίδρασης που απαιτείται για την δημιουργία της παθητικότητας αυτής. Εμποδίζει την

διάβρωση και ιδιαίτερα την διάβρωση με βελονισμούς, την διάβρωση κοιλοτήτων αλλά και την διάβρωση υπό ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση. (20)

Το μολυβδαίνιο έχει μεγάλη ατομική ακτίνα κι έτσι αυξάνει την αντοχή του κράματος σε υψηλές θερμοκρασίες, δημιουργώντας στερεό διάλυμα σκλήρυνσης. Η αύξηση της αντοχής ωστόσο, επιφέρει μείωση και της ολκιμότητας, με τα κράματα που περιέχουν μολυβδαίνιο να καθίστανται δυσκολότερα για θερμικές κατεργασίες. (16), (21), (22)

Στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες η προσθήκη μολυβδαινίου φτάνει μέχρι και το 7-8% κ.β. (2.2.5 Υποκατηγορία F-4). Τα υψηλά ποσοστά προσθήκης τείνουν να προωθούν τον σχηματισμό ανεπιθύμητων ενδομεταλλικών φάσεων, όπως της ψαθυρής σίγμα φάσης και της φάσης Laves. (16)

1.6.5 Άζωτο (N)

Το άζωτο αποτελεί επίσης κομβικό στοιχείο για τους ανοξειδωτους χάλυβες. Σταθεροποιεί την ωστενιτική δομή του σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου και βελτιώνει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες, δρώντας ως στοιχείο παρεμβολής. Ακόμη αναβαθμίζει και την αντοχή στην διάβρωση, ιδιαίτερα όταν συνυπάρχει με το μολυβδαίνιο. (23), (24)

Η προσθήκη αζώτου στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες καθυστερεί τον σχηματισμό ενδομεταλλικών φάσεων – κυρίως της φάσης σίγμα (σ) – και επιπλέον διατηρεί το μέγεθος των κατακρημνισμάτων μικρό.

Η αντοχή στην διάβρωση είναι αναβαθμισμένη με την προσθήκη άζωτου, κι αυτό συμβαίνει λόγω της κατακρήμνισης νιτριδίων του χρωμίου Cr_2N αντί των καρβιδίων του χρωμίου Cr_{23}C_6 αποφεύγοντας κατά πολύ τον χημικό διαφορισμό, αλλά όχι ολοκληρωτικά. (18)

1.6.6 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο προστίθεται στους χάλυβες, ανοξειδωτους και μη, κυρίως για τη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Αρχικά με την αποθείωση, που πραγματοποιείται με τη βοήθεια του μαγγανίου και πιο συγκεκριμένα με τον σχηματισμό σουλφιδίων, MnS . Τα σουλφίδια αυτά ευνοούν την κατεργασιμότητα και τη συγκολλησιμότητα του χάλυβα και μάλιστα η συμπεριφορά του στην εν θερμώ έλαση και σφυρηλάτηση παρουσιάζεται βελτιωμένη. Στην συνέχεια το φαινόμενο της αποξείδωσης, δηλαδή ο σχηματισμός οξειδίου του μαγγανίου MnO , το οποίο αποτρέπει την δημιουργία

οξειδίων του σιδήρου, που σχηματίζονται στον χάλυβα και λειτουργούν ως εγκλείσματα προκαλώντας ρωγμές (hot cracking). (9), (16)

Επιπλέον το μαγγάνιο προστίθεται σε ειδικά κράματα ώστε να επιτευχθεί η αύξηση της διαλυτότητας του αζώτου (N) στην ωστενιτική μήτρα. (9), (16)

Ο μείζονας λόγος που γίνεται ξεχωριστή αναφορά στο μαγγάνιο είναι ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νέων ωστενιτικών και υπερωστενιτικών τύπων με πολύ υψηλά ποσοστά μαγγανίου, με στόχο την μερική ή πλήρη αντικατάσταση του ακριβού νικελίου και τη διατήρηση των διαφόρων ιδιοτήτων. (25), (26)

1.6.7 Τιτάνιο (Ti)

Το τιτάνιο είναι ισχυρός σταθεροποιητής της φερριτικής δομής στους ανοξειδωτους χάλυβες. Παρόλα αυτά, συναντάται με την μορφή κραματικής προσθήκης χαμηλού ποσοστού στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες.

Όντας καρβιδιογόνο στοιχείο, δεσμεύει και αδρανοποιεί τον γ – φερρογόνο άνθρακα (C) με αποτέλεσμα να ενισχύεται η αντίσταση στην περικρυσταλλική διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα σχηματίζει καρβίδιο τύπου MC, το οποίο παραμένει αδρανές κατά τις θερμικές κατεργασίες κι έτσι αποτρέπει την πιθανή έναρξη δημιουργίας πυρήνων $Cr_{23}C_6$, που οδηγούν στην χημικό διαφορισμό του Cr. Στις συγκολλήσεις ωστόσο, η διαλυτότητα των καρβιδίων MC στον ωστενίτη αυξάνεται κι έτσι κατακρημνίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες. Με τη δέσμευση του C βελτιώνεται, επίσης, η συγκολλησιμότητα και οι μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. (9), (27), (28)

1.6.8 Νιόβιο (Nb)

Το νιόβιο έχει δράση παρόμοια με αυτή του τιτανίου. Όπως και το τιτάνιο, σχηματίζει καρβίδιο τύπου MC, το οποίο παραμένει αδρανές κατά τις θερμικές κατεργασίες κι έτσι αποτρέπει τον σχηματισμό πυρήνων $Cr_{23}C_6$, που ευνοούν την περικρυσταλλική διάβρωση. Ακόμη, βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ είναι κι αυτό α-φερρογόνο στοιχείο. (9), (27), (28)

Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, η προσθήκη νιοβίου αυξάνει σημαντικά το όριο διαρροής. (10)

1.6.9 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι στοιχείο που προστίθεται σε χάλυβες που προορίζονται για ειδικές εφαρμογές. Είναι σταθεροποιητής της ωστενιτικής δομής και στους ανοξειδωτους

χάλυβες, και ιδιαίτερα αυτούς που περιέχουν μολυβδαίνιο, χρησιμοποιείται γιατί αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση σε περιβάλλον θειϊκού οξέος. (9), (16), (21)

1.6.10 Πυρίτιο (Si)

Ο πρωτεύοντας ρόλος ύπαρξης πυριτίου στους ανοξειδωτους χάλυβες είναι η αποξειδωσή τους. Το πυρίτιο είναι α-φερρογόνο στοιχείο και αυξάνει την αντίσταση στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και σε ισχυρά όξινα περιβάλλοντα χαμηλότερων θερμοκρασιών. Προστίθεται σε μικρές ποσότητες πυριτίου και χαλκού σε ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες που περιέχουν μολυβδαίνιο για την βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση από θειϊκό οξύ. Παρόλα αυτά η υψηλή κραματική προσθήκη πυριτίου, μειώνει την κατεργασιμότητα του χάλυβα. (9), (16), (21)

1.6.11 Φώσφορος (P)

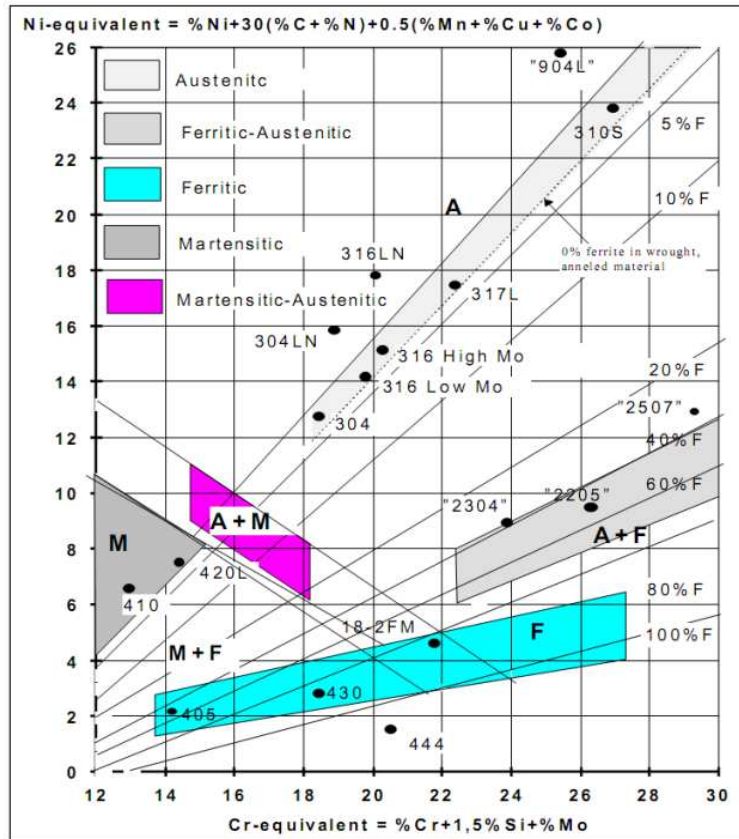
Ο φώσφορος προστίθεται στους ανοξειδωτους χάλυβες σε συνδυασμό με το θείο για την βελτίωση της κατεργασιμότητας. Έχει καταστροφικά αποτελέσματα στην αντοχή στην διάβρωση και αυξάνει την τάση του υλικού για ρηγμάτωση. Τέλος μειώνει την ολκιμότητα, τη δυσθραυστότητα, τη συγκολλησιμότητα και την αντοχή σε κρούση. (21)

1.6.12 Θείο (S)

Το θείο προστιθέμενο σε μικρές ποσότητες βελτιώνει την κατεργασιμότητα του χάλυβα. Ωστόσο, όπως κι ο φώσφορος, δρα αρνητικά στην αντοχή στη διάβρωση, στην ολκιμότητα, στη δυσθραυστότητα και στη συγκολλησιμότητα. Επιπλέον, μειώνει την αντοχή σε κρούση και αυξάνει την τάση του χάλυβα για ρηγμάτωση, ενώ σε ποσότητες πέραν του επιθυμητού αποτελεί ανεπιθύμητη ακαθαρσία. (9), (21)

1.6.13 Διάγραμμα Schaeffler-Delong

Η επίδραση των κραματικών στοιχείων στην ισορροπία των φάσεων της μικροδομής των ανοξειδωτων χαλύβων παρουσιάζεται στο διάγραμμα Schaeffler-Delong (Εικόνα 7). Τα στοιχεία διαχωρίζονται σε α-φερρογόνα και γ-φερρογόνα και έτσι προκύπτουν οι εξισώσεις ισοδύναμου χρωμίου (Cr_{eq}) και ισοδύναμου νικελίου (Ni_{eq}) (βλέπε Εικόνα 7). Το μειονέκτημα των εξισώσεων αυτών είναι ότι οι συντελεστές παραμένουν σταθεροί, και δεν λαμβάνονται υπόψιν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων κραματικών στοιχείων. (9), (10), (12)



Εικόνα 7: Διάγραμμα Schaeffler-Delong με τις εξισώσεις ισοδύναμου χρωμίου και ισοδύναμου νικελίου, και αναπαράσταση αντιπροσωπευτικών τύπων χαλύβων. (9)

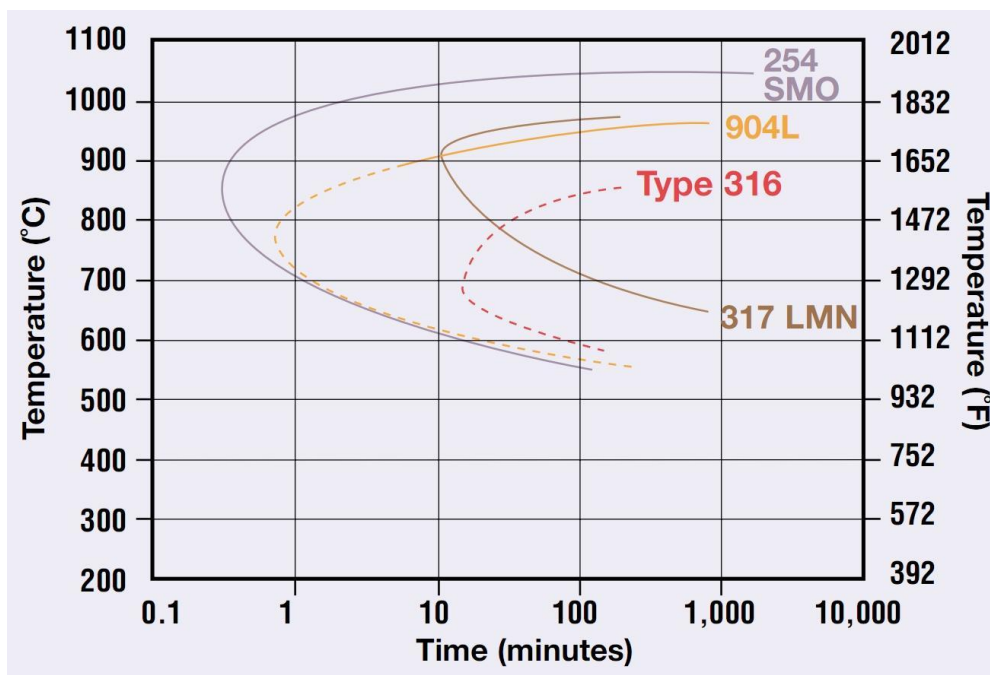
1.7 Δευτερεύουσες φάσεις στους ανοξείδωτους χάλυβες

Είναι γεγονός πως η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στους ανοξείδωτους χάλυβες οδηγεί στον μετασχηματισμό διαφόρων φάσεων στη μικροδομή των χαλύβων. Η ύπαρξη ή η απουσία των φάσεων αυτών συνδέεται άμεσα με την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Επομένως κρίνεται απαραίτητη η μελέτη των μετασχηματισμών αλλά και των ίδιων των φάσεων, για την κατανόηση τέτοιων υλικών, όπως των υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.

Έτσι θα ακολουθήσει περιγραφή των σημαντικότερων φάσεων που έχουν παρατηρηθεί στους ανοξείδωτους χάλυβες, εστιάζοντας περισσότερο στους υπερωστενιτικούς. Στην Εικόνα 8 παρουσιάζονται συνοπτικά οι πιο κοινές φάσεις που απαντώνται στους ανοξείδωτους χάλυβες ενώ στην Εικόνα 9 απεικονίζεται ένα συγκριτικό, ποιοτικό διάγραμμα TTT για τους χάλυβες 316, 317LMN, 904L και 254 SMO.

Phase	Chemical formula	Structure	Temperature range of formation (°C)	Space group	Lattice parameter (nm)
α		bcc		$Im\bar{3}m$	0.286–0.288
α'_{Cr}		bcc	300–525	$Im\bar{3}m$	0.286–0.288
γ		fcc		$Fm\bar{3}m$	0.358–0.362
σ	Fe–Cr–Mo	Tetragonal	600–1000	$P4_2/mnm$	$a = 0.879$ $c = 0.454$
χ	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	bcc	700–900	$I43m$	0.892
R	Fe–Cr–Mo	Trigonal	550–650	$R\bar{3}$	$a = 1.0903$ $c = 1.934$
π	$Fe_7Mo_{13}N_4$	Cubic	550–600	$P4_132$	0.647
τ		Orthorhombic	550–650	$Fmmm$	$a = 0.405$ $b = 0.484$ $c = 0.286$
G	$Ti_8Ni_{12}Si_{10}$	fcc	< 500		1.14
Cr_2N	Cr_2N		700–900	$P\bar{3}1m$	$a = 0.4795$ $c = 0.4469$
CrN	CrN	Cubic		$Fm\bar{3}m$	0.413–0.447
$M_{23}C_6$		fcc	600–950	$Fm\bar{3}m$	1.056–1.065

Εικόνα 8: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις δημοφιλέστερες φάσεις που απαντώνται στους ανοξείδωτους χάλυβες. (9)



Εικόνα 9: Ποιοτικό διάγραμμα TTT δευτερευόντων φάσεων για τους χάλυβες 316, 317LMN, 904L και 254 SMO. (29)

Μεταξύ των ωστενιτικών ανοξείδωτων χάλυβων οι πιο επιρρεπείς στη δημιουργία δευτερευόντων φάσεων είναι οι υψηλά κραματωμένοι (δηλαδή οι υπερωστενιτικοί) και μάλιστα με γρηγορότερους ρυθμούς σχηματισμού των φάσεων. Οι δευτερεύουσες φάσεις που μπορεί να εντοπιστούν κατηγοριοποιούνται σε καρβίδια, νιτρίδια και ενδομεταλλικές ενώσεις. Ενδομεταλλικές ενώσεις που συναντώνται είναι φάση σίγμα (σ), η φάση χ (χ), η φάση Laves και λοιπές φάσεις.

Σε όλους τους χάλυβες τα κατακρημνίσματα των ενδομεταλλικών φάσεων μπορούν να διαλυτοποιηθούν με απόπτηση, ενώ τα καρβίδια διαλυτοποιούνται με την ομογενοποίηση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίας.

1.7.1 Καρβίδια

Από τις πιο κοινές φάσεις που μπορούν να εμφανιστούν κατά την γήρανση ανοξειδωτων χαλύβων είναι τα καρβίδια, δηλαδή ενώσεις του άνθρακα με διάφορα μέταλλα που περιέχονται στον χάλυβα. Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες οι τύποι καρβιδίων που εμφανίζονται πιο συχνά είναι οι εξής: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C και MC , όπου M είναι το μέταλλο και C το άτομο του άνθρακα. Το καρβίδιο του χρωμίου με τύπο $Cr_{23}C_6$ είναι το πιο κοινό, με τις περισσότερες αναφορές. (17), (18), (30)

Στις κρίσιμες θερμοκρασίες 550-950°C, ο ωστενίτης έχει χαμηλή διαλυτότητα σε άνθρακα, οδηγώντας στην απόρριψη του στα όρια των κόκκων και στην δημιουργία καρβιδίων. Είναι επίσης πιθανό η φύτρωση να συμβεί ενδοκρυσταλλικά στα σημεία διαταραχών κι όχι περικρυσταλλικά στα όρια των κόκκων. Ωστόσο η παρουσία των καρβιδίων στα όρια των κόκκων έχει επέλθει με δέσμευση Cr από τις γειτονικές ζώνες, ευαισθητοποιώντας τον χάλυβα, κάνοντας τον επιρρεπή σε περικρυσταλλική διάβρωση καθώς και σε διάβρωση με βελονισμούς. Για αυτόν τον λόγο τα καρβίδια του χρωμίου και κυρίως το $Cr_{23}C_6$ κρίνονται ιδιαίτερα επιβλαβή. (9), (12), (29)

Το καρβίδιο $Cr_{23}C_6$ ανήκει στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και η μορφολογία του επηρεάζει επίσης τις μηχανικές ιδιότητες (31). Ο καλύτερος τρόπος για την καθυστέρηση και τον περιορισμό του, είναι η κραμάτωση με ισχυρά καρβιδιογόνα στοιχεία, όπως βανάδιο, νιόβιο, τιτάνιο, ζirkόνιο και βολφράμιο. Έτσι προάγεται ο σχηματισμός του καρβιδίου MC , το οποίο είναι λιγότερο επιβλαβές στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες (32), (33).

Διαφορετικά για την ελάττωση του αριθμού των καρβιδίων προτείνεται ομογενοποίηση με γρήγορη απόψυξη ώστε να διατηρηθεί η κορεσμένη κατάσταση.

Γενικά τα καρβίδια δεν αντιπροσωπεύουν μεγάλο ποσοστό στη δομή των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων και ιδιαίτερα σε αυτή των υπερωστενιτικών, καθώς τα ποσοστά του άνθρακα σε τέτοιους μοντέρνους χάλυβες υψηλών επιδόσεων είναι περιορισμένο. Παρόλο που θεωρητικά η ελάχιστη ποσότητα άνθρακα που μπορεί να δημιουργήσει προϋποθέσεις σχηματισμού αναφέρεται στο 0.03% κ.β., στην πράξη παρατηρούνται καρβίδια ακόμα και σε υπερωστενιτικούς χάλυβες με περιεκτικότητες της τάξης του 0.01% κ.β.. (9), (29)

1.7.2 Νιτρίδια

Τα νιτρίδια εντοπίζονται κυρίως στους ωστενιτικούς και διαφαικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: στα πρωτογενή νιτρίδια τύπου MN, όπου M: Ti, Zr, Nb και V, και τα δευτερογενή τύπου M₂N, όπου M: Cr, Fe. Το άζωτο βρίσκεται στους ανοξειδωτους χάλυβες για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντοχής σε διάβρωση. Επιπλέον όπως έχει σημειωθεί ότι σταθεροποιεί την ωστενιτική φάση. (29)

Τα πρωτογενή νιτρίδια MN σχηματίζονται στους χάλυβες που περιέχουν ποσοστά αζώτου μικρότερα του 0.1% κ.β.. Μπορούν να διαλυτοποιήσουν και μικρές ποσότητες από άλλα μεταλλικά στοιχεία που βρίσκονται στην μήτρα του χάλυβα, όπως τα Fe, Cr και Ni. Χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα για αυτό και σχεδόν όλη η ποσότητα του αζώτου που περιέχεται στους χάλυβες, δεσμεύεται στα κατακρημνίσματα αυτά. Το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 10-15μm. (32)

Τα δευτερογενή νιτρίδια M₂N σχηματίζονται στους χάλυβες με περιεκτικότητα αζώτου που ξεπερνάει το 0.1% κ.β. και το σημαντικότερο από αυτά είναι το Cr₂N. Είναι το επικρατέστερο και αποκαλείται επίσης νιτρίδιο β ή νιτρίδιο ε. Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος της ευαισθητοποίησης των χαλύβων (650-950°C), με την μορφή λεπτών κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων. Δρα επιβλαβώς στην αντίσταση στη διάβρωση. (29)

1.7.3 Φάση σίγμα (σ)

Η ενδομεταλλική φάση σ είναι η συνηθέστερη δευτερεύουσα φάση που εμφανίζεται στους ανοξειδωτους χάλυβες. Θεωρείται η πιο σημαντική καθώς έχει καταστροφικές συνέπειες για την αντιδιαβρωτική προστασία και υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες. Ανήκει στο διμερές διάγραμμα φάσεων σιδήρου – χρωμίου (Fe-Cr), σιδήρου – μολυβδαινίου (Fe-Mo) και στο τριμερές διάγραμμα φάσεων σιδήρου – χρωμίου – μολυβδαινίου (Fe-Cr-Mo). (Εικόνα 13 και Εικόνα 16)

Η κυψελίδα της κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο τετραγωνικό σύστημα. Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες ο σχηματισμός της φάσης σίγμα ενθαρρύνεται από την περιεκτικότητα του χρωμίου που υπερβαίνει το 20% κ.β., ενώ αποθαρρύνεται με την αυξημένη περιεκτικότητα νικελίου. Επιπλέον, το μολυβδαίνιο, που είναι αυξημένο στους υπερωστενιτικούς, επιταχύνει τον σχηματισμό της. (34)

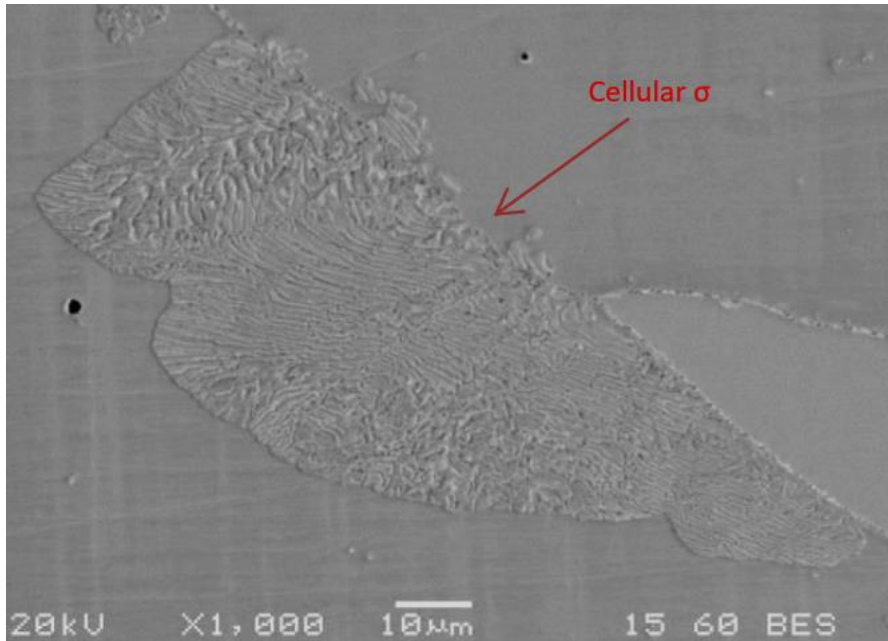
Σχηματίζεται σε θερμοκρασίες περίπου μεταξύ 550°C και 950°C και γενικά, χρειάζονται μεγάλοι χρόνοι γήρανσης για την πάχυνση της. (29)

Επιπλέον παράγοντες που μπορεί να ευνοήσουν την ανάπτυξη της σίγμα φάσης είναι: η προσθήκη α-φερρογόνων κραματικών στοιχείων, το μικρό μέγεθος κόκκων αλλά και η περιεκτικότητα σε άνθρακα και άζωτο. Πιο συγκεκριμένα, περιεκτικότητα άνθρακα και αζώτου ικανή για την δημιουργία καρβιδίων και νιτριδίων αντίστοιχα, οδηγεί στην δέσμευση χρωμίου. Έτσι η σίγμα φάση αποτρέπεται από το να δημιουργηθεί. Τέλος, πιθανή κατεργασία εν ψυχρώ σε ωστενιτικό χάλυβα επιταχύνει την διαδικασία κατακρήμνισης, στην περίπτωση που ο χάλυβας βρεθεί στις συνθήκες φύτρωσης, εφόσον προκύπτουν πολλαπλές θέσεις πυρήνωσης (5.1 Επίδραση ψυχρής έλασης). (35)

Αναφορικά με τις συνέπειες της ύπαρξής της, πρωταρχικά για να συμβεί ο σχηματισμός της, δεσμεύεται χρώμιο και μολυβδαίνιο, απεμπλουτίζοντας έτσι την μήτρα στην περιοχή γύρω από τον σχηματισμό. Η περιεκτικότητα κ.β. του νικελίου στις περιοχές αυτές αυξάνεται κατακόρυφα. Έτσι οδηγούμαστε στον σχηματισμό του δευτερεύοντος ωστενίτη (γ_2) και το υλικό μένει εκτεθειμένο και επιρρεπές στην διάβρωση παρουσιάζοντας μειωμένη αντίσταση σε αυτή. (36), (37), (10), (12)

Η φάση σίγμα είναι σκληρή και ψαθυρή μειώνοντας έτσι την ολκιμότητα και την δυσθραυστότητα, ιδιαίτερα στους ωστενιτικούς που εμφανίζουν αναβαθμισμένα αυτά τα χαρακτηριστικά. Στις συγκολλήσεις η ύπαρξή της είναι ανεπιθύμητη καθώς οδηγεί σε αστοχίες. (10), (12)

Έχει την τάση να φυτρώνει στις περιοχές αυξημένης ελεύθερης ενέργειας, δηλαδή με σειρά προτίμησης, στα τριπλά όρια κόκκων, στα όρια κόκκων και στο εσωτερικό των κόκκων (38). Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η ιδιότυπη ανάπτυξη κυτταροειδούς μορφής, όπου παρατηρείται εναλλαγή μήτρας και σίγμα φάσης (Εικόνα 10) (39).



Εικόνα 10: Κυτταροειδής μορφή σίγμα φάσης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (39).

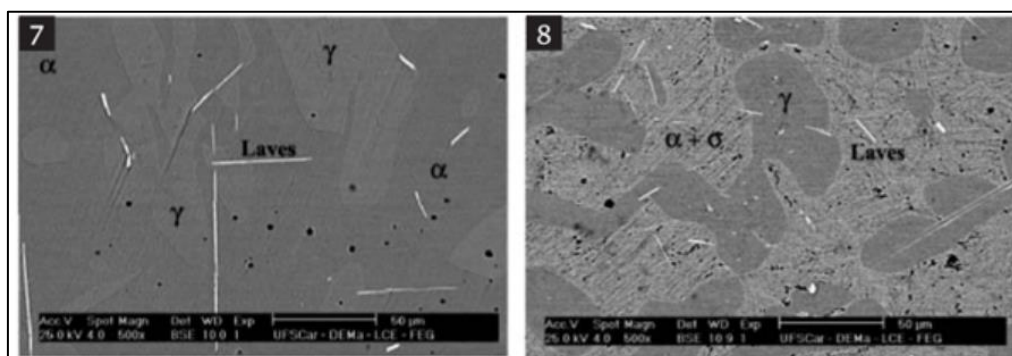
1.7.4 Φάση Laves

Κάθε φορά που χρησιμοποιούμε τον όρο «φάση Laves» αναφερόμαστε σε μια ευρύτερη ομάδα ενδομεταλλικών φάσεων με κοινό γνώρισμα τον στοιχειομετρικό τύπο AB_2 . Όπου A: Fe, Cr και B: Mo, Nb, Ti. Συνεπώς ο μοριακός τύπος είναι $(Fe,Cr)_2(Mo,Nb,Ti)$ και στους υπερωστενιτικούς σχεδόν αποκλειστικά $(Fe,Cr)_2Mo$. Η φάση Laves κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης όταν βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες και στο κυβικό σε θερμοκρασία δωματίου. (40)

Το εύρος της θερμοκρασίας σχηματισμού της μεταβάλλεται ανάλογα το είδος και την σύσταση του χάλυβα, αλλά και την θερμική κατεργασία την οποία δέχεται (συνήθως δημιουργείται αργά και σταθερά σε θερμοκρασία άνω των $600^{\circ}C$). Αυτό που δεν μεταβάλλεται όμως είναι το χαρακτηριστικό γνώρισμα του πυκνού δικτύου πλεγματικών ατελειών στην μικροδομή της, το οποίο αποτελεί πρωταγωνιστικό στοιχείο για την διάκριση από άλλες φάσεις στο μικροσκόπιο. (41), (42)

Η επίδραση της φάσης Laves στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των υλικών, θεωρείται παρόμοια με αυτήν της φάσης σίγμα. Δηλαδή, η φάση εμφανιζόμενη με υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο και μολυβδαίνιο, οδηγεί στην υποβάθμιση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας, εκθέτοντας τις περιοχές γύρω από τα κατακρημνίσματα, οι οποίες υπολείπονται σε αυτά τα κραματικά στοιχεία. (41)

Συναντάται κατά κύριο λόγο στα όρια των κόκκων και σπανιότερα στα εσωτερικά του κόκκου. Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, με την παρουσία της στα όρια των κόκκων αυξάνει την αντοχή σε ερπυσμό, εμποδίζει την ολίσθηση στα όρια των κόκκων, μειώνει την ολκιμότητα ενώ ταυτόχρονα ελαττώνει την ελαστικότητα και την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιθανή εμφάνιση ενδοκρυσταλλικά (και με βελονοειδή μορφή), επιδρά θετικά στον ερπυσμό και στην κόπωση. (32), (43)



Εικόνα 11: Φάση Laves βελονοειδούς μορφής σε διφασικό ανοξειδωτο χάλυβα. (45)

1.7.5 Φάση χι (χ)

Η φάση χι ανήκει στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, έχει χημικό τύπο $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$ και συχνά συνυπάρχει με την φάση σίγμα (32). Το θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού είναι παρόμοιο με αυτό της σίγμα, ενώ παρόμοια είναι και η μορφολογία τους. Ωστόσο η φάση χι εμφανίζεται σε μικρότερο ποσοστό και περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό μολυβδαινίου. (46)

Η διαφοροποίηση στη σύσταση των φάσεων χι και σίγμα, αποτελεί την αιτία για τον διαχωρισμό αυτών των φάσεων στην μικρογραφία των χαλύβων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας την τεχνική των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, συγκρίνοντας τις δύο φάσεις, η φάση χ παρουσιάζει υψηλότερη λευκή αντίθεση. Η εντονότερη αντίθεση πεδίου οφείλεται στην περιεκτικότητα σε μολυβδαίνιο το οποίο είναι βαρύτερο του χρωμίου και απεικονίζεται με αυτόν τον τρόπο. (29), (47)

Η φάση χι κατακρημνίζεται σε μικρά ποσοστά πριν τη σίγμα και λόγω της μετασταθούς της φύσης μετασχηματίζεται σε φάση σίγμα ύστερα από μακρά γήρανση. Η παρουσία των χι και σίγμα, οδηγεί σε ζώνες γύρω από τα κατακρημνίσματα, απαλλαγμένες από Mo και Cr αντίστοιχα. (48), (49)

Οι επιπτώσεις της φάσης χι στο υλικό εντοπίζονται στην αντοχή στη διάβρωση και στις μηχανικές ιδιότητες με πρώτη την δυσθραυστότητα. Αυτό συμβαίνει σε μικρότερο βαθμό από την φάση σίγμα μιας και συναντάται σε μικρότερο βαθμό στους χάλυβες. (9), (29), (50), (51)

2. Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες

2.1 Ανοξείδωτοι χάλυβες υψηλών επιδόσεων

Η αυξανόμενη ανάγκη για οικονομικά αποδοτικότερα κράματα στις αναδύμενες βιομηχανίες, αύξησε την απαιτούμενη αντοχή σε διάβρωση στους ανοξείδωτους χάλυβες. Έτσι, ξεκίνησαν να αναπτύσσονται οι πρώτοι ανοξείδωτοι χάλυβες με ακόμα υψηλότερα ποσοστά κραμάτωσης που διατηρούνταν μη διαβρωμένοι ακόμα και σε επιθετικά περιβάλλοντα χλωριόντων (Cl⁻). Με την πάροδο των χρόνων, οι περισσότεροι κραματωμένοι τύποι (και ιδιαίτερα οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες) τείνουν να αντικαθιστούν κράματα νικελίου σε ορισμένες εφαρμογές, με σημαντικά χαμηλότερο κόστος. (52)

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες υψηλών επιδόσεων αποτελούν υποκατηγορία η οποία προσφέρει σαφώς καλύτερη αντοχή σε διάβρωση αλλά και διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση, σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών με επιθετικό περιβάλλον, συγκρινόμενοι με τους κοινούς ανοξείδωτους χάλυβες. Οι επιδόσεις αυτές επιτυγχάνονται με υψηλά ποσοστά κραμάτωσης σε στοιχεία όπως το χρώμιο, το νικέλιο, το μολυβδαίνιο και το άζωτο, σε συνδυασμό με τον περιορισμό του ποσοστού του άνθρακα για την διατήρηση της διαμορφωσιμότητας και της συγκολλησιμότητας των κραμάτων. (29)

Διακρίνονται τρεις κύριες κατηγορίες της οικογένειας ανοξείδωτων χαλύβων υψηλών επιδόσεων: οι υπερωστενιτικοί, οι υπερφερριτικοί και οι υπερδιφασικοί. Οι τύποι της κάθε κατηγορίας έχουν γενικές ομοιότητες αλλά διαφέρουν ως προς την αντοχή σε διάβρωση και τις μηχανικές ιδιότητες. (29)

1. Η πρώτη κατηγορία, των υπερωστενιτικών, προτιμάται για εφαρμογές ιδιαίτερα όξινου περιβάλλοντος, υψηλής αντοχής σε διάβρωση χλωριόντων (Cl⁻) και εργοδιάβρωσης. Έτσι κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί σε εξοπλισμό καθαρισμού καυσαερίων που χειρίζεται όξινα συμπυκνώματα ή σε επαφή με όξινα διαλύματα που περιέχουν ισχυρά οξειδωτικά, όπως στην παραγωγή χαρτιού κατά την διαδικασία της λεύκανσης. Ακόμα, επιλέγονται και για την

υψηλή συγκολλησιμότητά τους αλλά και την ποιότητα συγκόλλησής τους, σε εφαρμογές θαλάσσιου περιβάλλοντος (όπως πλωτές βάσεις) αλλά και πυρηνικές εφαρμογές, όπου η ποιότητα συγκόλλησης είναι εξαιρετικά κρίσιμη. Περαιτέρω εφαρμογές βρίσκουν σε εξοπλισμό εγκαταστάσεων αφαλάτωσης και εξοπλισμό άντλησης πετρελαίου και υγραερίου.

2. Η δεύτερη κατηγορία, των υπερφερριτικών, συναντάται περισσότερο στην μορφή λεπτών χαλυβδόφυλλων καθώς αποτελούν την οικονομικά αποδοτικότερη λύση. Ως εκ τούτου, έχουν χρησιμοποιηθεί σαν υλικά σωλήνων σε πολλά είδη εναλλακτών θερμότητας.
3. Η τελευταία κατηγορία, των υπερδιφασικών, προτιμάται στις εφαρμογές που η μηχανική αντοχή είναι απαραίτητη. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε δοχεία πίεσης στην βιομηχανία χημικών διεργασιών, αλλά και σε πληθώρα εναλλακτών θερμότητας.

Το σύνολο των κατηγοριών των ανοξειδωτων χαλύβων υψηλών επιδόσεων καλύπτουν ευρύ φάσμα εφαρμογών με διαφορετικές απαιτήσεις σε διάβρωση χλωριόντων (Cl⁻) και εργοδιάβρωσης, επομένως η επιλογή του κατάλληλου υλικού επιτυγχάνεται με την ανάλυση του περιβάλλοντος και των συνθηκών στις οποίες θα χρησιμοποιηθεί.

2.2 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλών επιδόσεων

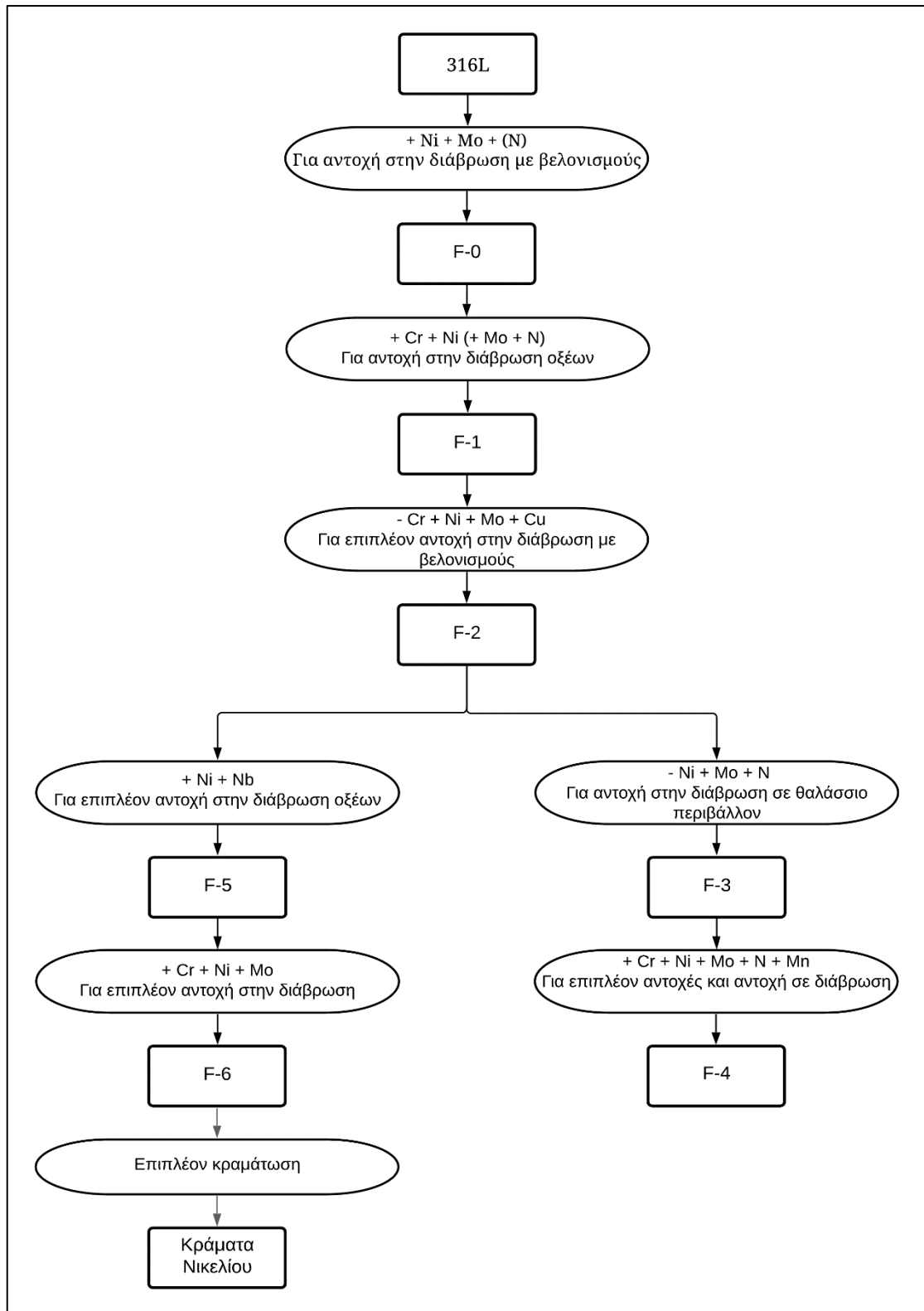
Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλών επιδόσεων ή αλλιώς υπερωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, ονομάζονται έτσι γιατί στην ανοπτημένη τους μορφή αποτελούνται αποκλειστικά και μόνο από μία κύρια φάση, την ωστενιτική. Κρυσταλλώνονται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης και είναι παραμαγνητικοί. (29)

Όπως σημειώθηκε, αποτελούν υποκατηγορία των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων με χαρακτηριστικό γνώρισμα τα υψηλά ποσοστά κραμάτωσής τους, που επιτρέπουν την χρήση σε εξαιρετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η ύπαρξη πολλών κραματικών στοιχείων σε υψηλά ποσοστά, ευνοεί την κατακρήμνιση ενδομεταλλικών φάσεων (σ, χ, Laves), οι οποίες, όπως αναλύθηκε περεταίρω στην παράγραφο 1.7 Δευτερεύουσες φάσεις στους ανοξειδωτους χάλυβες, μπορούν να αποβούν επιζήμιες σε συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες του υλικού αλλά και στην αντοχή του σε διάβρωση. Ταυτοχρόνως όμως, η υψηλή κραμάτωση εξασφαλίζει την υψηλή αντοχή των κραμάτων, μιας και πολλά από αυτά αποτελούν μέσα σκλήρωσης στερεού διαλύματος. (29)

Η υψηλή αντοχή των υπερωστενιτικών συνδυάζεται άριστα με την καλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Ακόμη, η καλή συγκολλησιμότητα και ικανότητα διαμόρφωσης τους τα καθιστά πολύ ελκυστικά υλικά. (29)

Η αυξημένη ανθεκτικότητα των υπερωστενιτικών μπορεί να επηρεάσει τον αρχικό σχεδιασμό της εκάστοτε εφαρμογής, δίνοντας την δυνατότητα χρήσης μειωμένων διατομών άρα και μειωμένου συνολικού βάρους, με άμεση θετική επίδραση στο τελικό αποτέλεσμα.

Ταξινομούνται σε υποκατηγορίες ανάλογα την κραμάτωσή τους και συνεπώς το πεδίο εφαρμογής τους. Η φιλοσοφία αυτή παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 12) και αναλύεται στην συνέχεια. (19)



Εικόνα 12: Ταξινόμηση των υπερωστενιτικών ανοξειδωτών χαλύβων σε υποκατηγορίες. (19)

Στο παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 12) παρουσιάζεται πώς με σημείο εκκίνησης τον χάλυβα 316L (Πίνακας 2) και συνεχή κραμάτωση, οδηγούμαστε σε πλήρως σταθεροποιημένους ωστενιτικούς χάλυβες με αναβαθμισμένη αντοχή στην διάβρωση.

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.03	2	0.5	<0.01	<0.02	17	12	2.5

Πίνακας 2: Τυπική ημική σύσταση χάλυβα 316. (19)

Ακολουθώντας την διακλάδωση στα αριστερά, επιλέγουμε την «παραδοσιακή» μέθοδο αναβάθμισης της αντοχής, δηλαδή την ποσοστιαία αυξανόμενη κραμάτωση μέχρι το σημείο όπου τα όρια μεταξύ υπερωστενιτικών και κραμάτων νικελίου είναι δυσδιάκριτα. (19)

Από την άλλη, στα δεξιά της διακλάδωσης παρουσιάζεται η περισσότερο σύγχρονη μέθοδος, με συνδυασμό αυξημένων ποσοστών κραμάτωσης αζώτου και μολυβδαινίου, οδηγώντας στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, με αναβαθμισμένη αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) και διάβρωση κοιλοτήτων (crevice corrosion). Τέτοια κράματα, σε συνδυασμό με τους υπερδιφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες, αντικατοπτρίζουν το βέλτιστο της εξέλιξης αυτής. (19)

Για τον χαρακτηρισμό της αντοχής των χάλυβων σε τοπική διάβρωση ωπών θα χρησιμοποιηθεί ο αριθμός PRE (Pitting Resistance Equivalent) που είναι διαφορετικός για κάθε χάλυβα και εκφράζεται ως:

$$PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N$$

Όπως είναι προφανές, για μεγαλύτερα μεγέθη του αριθμού PRE παρατηρείται μεγαλύτερη αντοχή σε διάβρωση. (29)

2.2.1 Υποκατηγορία F-0

Πρόκειται για τον χάλυβα 317L (Πίνακας 3) ο οποίος είναι ελαφρώς παραπάνω κραματωμένος από τον 316L υπερτερόντας του δευτέρου στην αντοχή σε γενικευμένη διάβρωση αλλά και διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion).

Περαιτέρω βελτίωση του 317L επιτυγχάνεται με τον ελαφρώς τροποποιημένο 317LMN (Πίνακας 3), ο οποίος κραματώνεται με 4.5% κ.β. μολυβδαίνιο (Mo) και 0.15% κ.β. άζωτο (N).

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	N
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.03	2	1	<0.01	<0.02	19	13	3.5	-
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.03	2	0.75	<0.01	<0.02	19	15	4.5	0.15

Πίνακας 3: Τυπικές χημικές συστάσεις χάλυβων 317L και 317LMN. (19)

Οι τύποι αυτοί αποτελούν την μέση λύση μεταξύ του πολύ δημοφιλούς 316 και των νεότερων, υψηλότερου κόστους υπερωστενιτικών τύπων που παρουσιάζονται στις υποκατηγορίες F-2 και F-3 (2.2.3 Υποκατηγορία F-2, 2.2.4 Υποκατηγορία F-3). (19)

2.2.2 Υποκατηγορία F-1

Η υποκατηγορία αυτή αναφέρεται στους χάλυβες 310L και 310LMoN (Πίνακας 4). Στην υποκατηγορία αυτή παρατηρείται υψηλότερη περιεκτικότητα σε χρώμιο (Cr) και νικέλιο (Ni). (19)

Στην περίπτωση του 310L, τα υψηλά επίπεδα των κραματικών στοιχείων που αναφέρθηκαν, σε συνδυασμό με την απουσία του μολυβδαινίου, εξασφαλίζουν την καλή αντοχή σε διάβρωση σε ισχυρά οξειδωτικά οξέα και πιο συγκεκριμένα του νιτρικού οξέος.

Ο τροποποιημένος τύπος 310LMoN αναπτύχθηκε για ειδικές εφαρμογές, με περιεκτικότητα μολυβδαινίου (Mo) περίπου 2% κ.β. και επιπλέον μικρή προσθήκη αζώτου.

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	N
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.02	2	0.5	<0.01	<0.02	25	21	<0.1	-
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.02	2	0.5	<0.01	<0.02	25	22/25	2.2	0.15

Πίνακας 4: Τυπικές χημικές συστάσεις χάλυβων 310L και 310LMoN. (19)

2.2.3 Υποκατηγορία F-2

Πρόκειται για τον πρόδρομο των υπερωστενιτικών. Αποτέλεσε την εκκίνηση για την ανάπτυξη και την παραγωγή των υψηλά κραματωμένων ωστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων. Ο 904L (Πίνακας 5) είναι περισσότερο κραματωμένος από τον 317LMoN. Το μολυβδαίνιο (Mo) περιέχεται σε περιεκτικότητα 4.5% κ.β., ενώ υπάρχει και προσθήκη χαλκού (Cu) 1.5%, η οποία αποσκοπεί στην βελτίωση της αντοχής στην οξείδωση σε περιβάλλον ορισμένων οξέων. (19)

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.02	2	1	<0.01	<0.02	21	26	4.5	1.5

Πίνακας 5: Τυπική χημική σύσταση χάλυβα 904L. (19)

2.2.4 Υποκατηγορία F-3

Οι χάλυβες της υποκατηγορίας αυτής είναι γνωστοί ως υπερωστενιτικοί 6% κ.β. μολυβδαινίου (6% Mo superaustenitics) (Πίνακας 6). Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, οι τύποι αυτοί είναι κραματωμένοι με μολυβδαίνιο σε ποσοστά περίπου 6% κ.β.. Το γεγονός αυτό τείνει να αποσταθεροποιεί την ωστενιτική δομή, καθώς το μολυβδαίνιο δρα ως σταθεροποιητής α φάσης (1.6.13 Διάγραμμα Schaeffler-Delong). Ακόμη, προωθεί τον χημικό διαφορισμό και συνεπώς ελαττώνει την αντοχή σε διάβρωση. Ωστόσο το αυξημένο ποσοστό νικελίου και η παρουσία αζώτου, περίπου στο 0.2% κ.β., εξασφαλίζει την πλήρη ωστενιτική δομή. Όπως και στην περίπτωση του 904L, ενδέχεται να περιέχεται ποσοστό χαλκού για την αντοχή σε διάβρωση σε περιβάλλοντα οξέων. (19)

Η χημική σύσταση που συναντάται δεν είναι συγκεκριμένη εφόσον στην κατηγορία αυτή συναντάται πλήθος κραμάτων, που το καθένα προέρχεται από διαφορετικό κατασκευαστή. Ακολουθεί η τυπική χημική σύσταση των συνηθέστερα χρησιμοποιημένων τύπων. (19)

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	N
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.02	1	0.5	<0.01	<0.02	20/24	18/25	6.5	~1	0.22

Πίνακας 6: Τυπική χημική σύσταση υπερωστενιτικών 6% κ.β. μολυβδαινίου. (19)

Το σύνολο των χαλύβων 6% κ.β. μολυβδαινίου αποτελεί μια σημαντική υποκατηγορία, η οποία αναπτύχθηκε στα μέσα του 20^{ου} αιώνα στην Σκανδιναβία ώστε να ανταποκριθεί στις απαιτητικές συνθήκες χλωρίου και οξειδίου του χλωρίου που συναντώνται στις εγκαταστάσεις λεύκανσης πολτού ξύλου για την παραγωγή χαρτιού. (19)

Η αντοχή στην διάβρωση είναι υψηλότερη κι από αυτήν του 904L. Η τιμή PRE κυμαίνεται μεταξύ 43 και 45, και για τον λόγο αυτό λοιπόν τα σιδηρούχα αυτά κράματα χρησιμοποιούνται σε περιβάλλον θαλασσινού νερού, όπως σε πλωτές βάσεις άντλησης πετρελαίου και αερίου, σε άμεση επαφή με το θαλασσινό νερό και παρουσία υδρόθειου (H₂S). (19)

2.2.5 Υποκατηγορία F-4

Η υποκατηγορία F-4 περιλαμβάνει τους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες που είναι κραματωμένοι με μολυβδαίνιο (Mo) σε ποσοστά που ξεπερνούν το 6% κ.β. και

με άζωτο (N) σε ποσοστό περίπου 0.5% κ.β. (Πίνακας 7). Είναι γνωστοί κι ως υπερωστενιτικοί υψηλού μολυβδαινίου και υψηλού αζώτου. (19)

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.02	3	0.5	<0.01	<0.02	24	22	7.5	0.5	-	0.5
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.02	3	0.5	<0.01	<0.02	24	23	6	~2	2	0.5

Πίνακας 7: Τυπική χημική σύσταση υπερωστενιτικών υψηλού μολυβδαινίου και υψηλού αζώτου 654 SMO και UR B66. (19)

Οι χάλυβες αυτοί είναι περισσότερο πρόσφατοι καθώς αναπτύχθηκαν και τέθηκαν σε παραγωγή περίπου τα τέλη του 20^{ου} αιώνα. Αιτία για την ανάπτυξή τους στάθηκε η πλήρωση του χάσματος στην απόδοση μεταξύ υπερωστενιτικών 6% μολυβδαινίου (2.2.4 Υποκατηγορία F-3) και κραμάτων νικελίου. Αποτελούν λύση για περιβάλλοντα επιθετικά, παρέχοντας αντοχή σε διάβρωση, και ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία και η πίεση είναι αυξημένες για την αύξηση της απόδοσης λειτουργίας. (19)

2.2.6 Υποκατηγορία F-5

Στην υποκατηγορία αυτή συναντάμε τον alloy 20 (Πίνακας 8). Ο τύπος εμφανίζεται περισσότερο κραματωμένος από τον 904L, με την αύξηση του νικελίου κατά 10% κ.β. περίπου. Ο σίδηρος συνεχίζει να είναι το κυρίαρχο στοιχείο με περίπου 40% κ.β. ωστόσο ο alloy 20 είναι πολύ κοντά στο σημείο μετάβασης από τους ανοξειδωτους χάλυβες στα κράματα νικελίου. (19)

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb
Ποσοστό (% κ.β.)	<0.05	<2	0.5	<0.01	<0.02	20	34	2.5	3.5	0.5

Πίνακας 8: Τυπική χημική σύσταση χάλυβα Alloy 20. (19)

Ο alloy 20 έδωσε λύση με την αναβαθμισμένη του αντοχή στα όξινα περιβάλλοντα, όπως στο θειικό οξύ, σε οξέα μετάλλων γενικότερα, σε οργανικά οξέα και μείγματά τους, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας χαλκού (Cu). (19)

2.2.7 Υποκατηγορία F-6

Στην τελευταία υποκατηγορία παρουσιάζεται το κράμα alloy 825 (Πίνακας 9), με ποσοστό νικελίου υψηλότερο από αυτό του alloy 20, διατηρώντας στις ίδιες τιμές το

μολυβδαίνιο και τον χαλκό για την καλή αντίσταση στην διάβρωση οξέων. Θεωρείται περαιτέρω εξέλιξη του alloy 20 παρόλο που αναπτύχθηκαν περίπου την ίδια εποχή.

(19)

Ο τύπος αυτός ορισμένες φορές κατηγοριοποιείται στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες αλλά στην πραγματικότητα, το νικέλιο υπερτερεί του σιδήρου στην ποσοστιαία προσθήκη. Έτσι λοιπόν, πιο σωστά, ο alloy 825 κάποιες φορές αποκαλείται κράμα νικελίου. (19)

Στοιχείο	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Fe	Mo	Cu	Ti
Ποσοστό (% κ.β.)	0.02	0.3	0.3	<0.01	<0.02	22	42	30	3	2.5	0.8

Πίνακας 9: Τυπική χημική σύσταση Alloy 825. (19)

Μετά από ανόπτηση το κράμα έχει ωστενιτική δομή αλλά με μητρική φάση αυτή του νικελίου, σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις που η μητρική φάση ήταν αυτή του σιδήρου. (19)

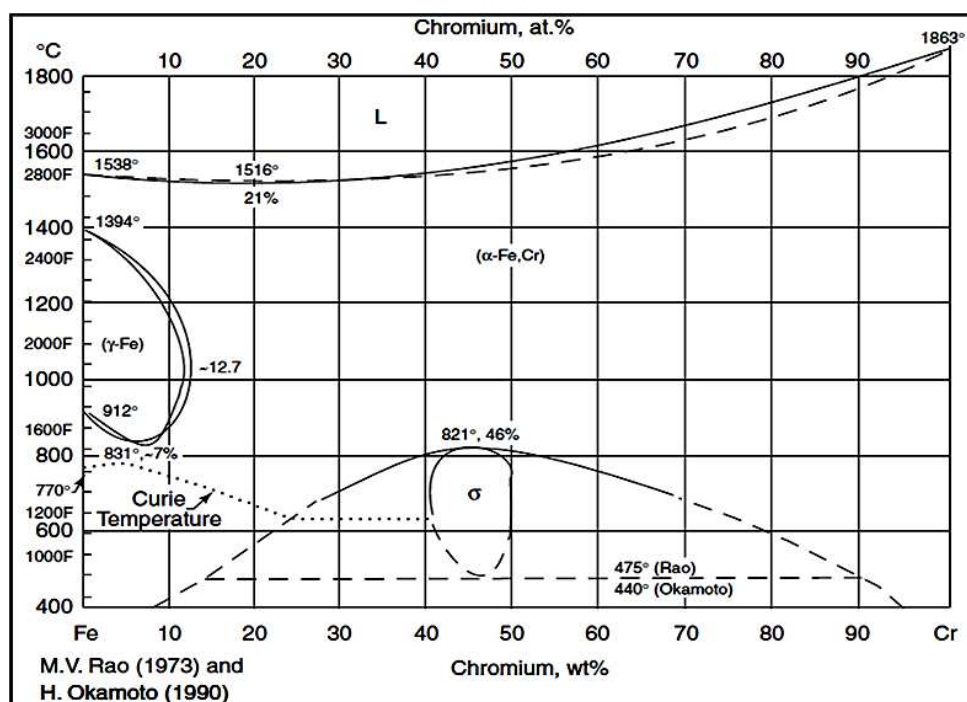
Τέλος, το alloy 825, αλλά και γενικότερα τα κράματα νικελίου, είναι ισχυρότερα από την πλειοψηφία των απλών ωστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων. Έτσι χρησιμοποιούνται συχνά αντί των ωστενιτικών για την ελάττωση διατομών και βάρους, μετριάζοντας έτσι την σημαντική αύξηση κόστους που προκύπτει. (19)

2.3 Φυσική μεταλλουργία ωστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες ανήκουν στο τετραμερές σύστημα Fe-Cr-Ni-C. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες υψηλής κραμάτωση, που έχουν πρωταγωνιστικό ρόλο στην παρούσα διπλωματική, μελετώνται στα επιμέρους διμερή διαγράμματα Fe-Cr, Fe-Ni αλλά και στο τριμερές σύστημα Fe-Cr-Ni. (10), (29)

Όπως έχει γίνει αντιληπτό κι από προηγούμενες παραγράφους, το πλήθος των κραματικών στοιχείων που συναντάται σε τέτοιους χάλυβες είναι μεγάλο. Κάθε κραματικό στοιχείο επηρεάζει την μικροδομή των χάλυβων και σε συνδυασμό με την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών οδηγούν σε μετασχηματισμούς φάσεων. Δεδομένο ότι οι φάσεις αυτές επιδρούν αρνητικά στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και σε ορισμένες μηχανικές ιδιότητες, ήρθε η στιγμή να παρουσιαστούν οι μηχανισμοί των μετασχηματισμών αυτών μέσω των διαγραμμάτων που αναφέρθηκαν.

2.3.1 Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr



Εικόνα 13: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Cr. (53)

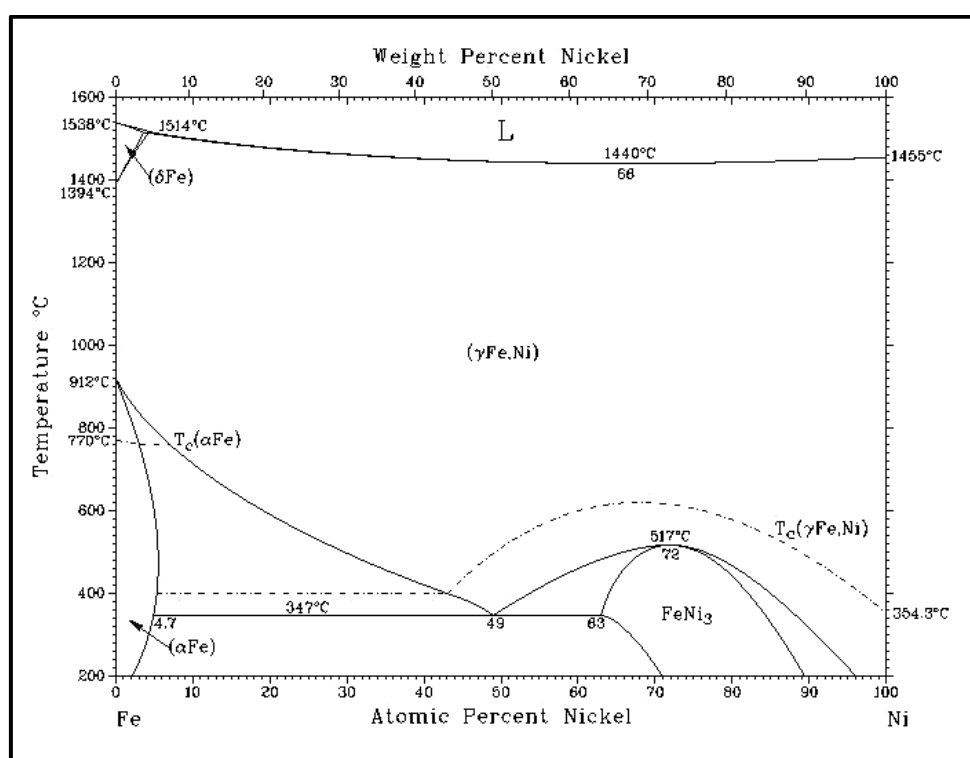
Όπως προκύπτει κι από το διάγραμμα στην Εικόνα 13, η στερεοποίηση του σιδήρου ξεκινά στην θερμοκρασία των 1538°C. Μεταξύ των θερμοκρασιών 1538°C και 1394°C η επικρατούσα δομή είναι η φερριτική και συγκεκριμένα αυτή του δ-φερρίτη. Όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο 1.1.1 Σιδήρος, ο δ-φερρίτης, όπως και ο α-φερρίτης κρυσταλλώνονται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα κρυστάλλωσης ενώ ο ωστενίτης στο εδροκεντρωμένο σύστημα κρυστάλλωσης. Ο ωστενίτης κάνει την εμφάνισή του στην θερμοκρασία των 1394°C μέχρι και τους 912°C όπου έχουμε τον μετασχηματισμό σε α-φερρίτη. (12), (34)

Από το παραπάνω διάγραμμα ωστόσο, παρατηρώντας τον ωστενιτικό βρόγχο (δηλαδή τον εσωτερικό δακτύλιο σταθερότητας του ωστενίτη), προκύπτει ότι για προσθήκη χρωμίου μέχρι 7% κ.β. μειώνεται η θερμοκρασία μετασχηματισμού από δ-φερρίτη σε γ-ωστενίτη και από γ-ωστενίτη σε α-φερρίτη. Ακόμη, για περιεκτικότητες χρωμίου από 12-13% κ.β. και άνω, δεν παρατηρείται μετασχηματισμός του φερρίτη σε ωστενίτη και έτσι ο σίδηρος παραμένει στην φερριτική δομή για όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό εξηγεί το πώς το χρώμιο σταθεροποιεί την φερριτική φάση και ονομάζεται γ-φερρογόνο στοιχείο. Τέλος διακρίνουμε και την ύπαρξη της φάσης σίγμα (σ) μεταξύ των θερμοκρασιών 450°C και 850°C αναλόγως βεβαιώς και την περιεκτικότητα του υλικού σε κραματικά στοιχεία. (10), (12), (34)

Εκτενής ανάλυση της σίγμα φάσης συνέβη παραπάνω στην παράγραφο 1.7.3 Φάση σίγμα (σ).

Η χαρακτηριστική διακεκομμένη οριζόντια γραμμή στην θερμοκρασία 475°C στην περιοχή της φάσης σίγμα, αντιστοιχεί στο φαινόμενο της ψαθυροποίησης των ανοξειδωτων χαλύβων. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 400°C και 540°C έχουμε τον σχηματισμό κατακρημνισμάτων πλούσιων σε Cr γνωστών και ως α-τόνος (ά ή a-prime). Προκαλούν ισχυρή ψαθυροποίηση σε κράματα περιεκτικότητας άνω του 14% κ.β.. (10), (12), (34)

2.3.2 Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni



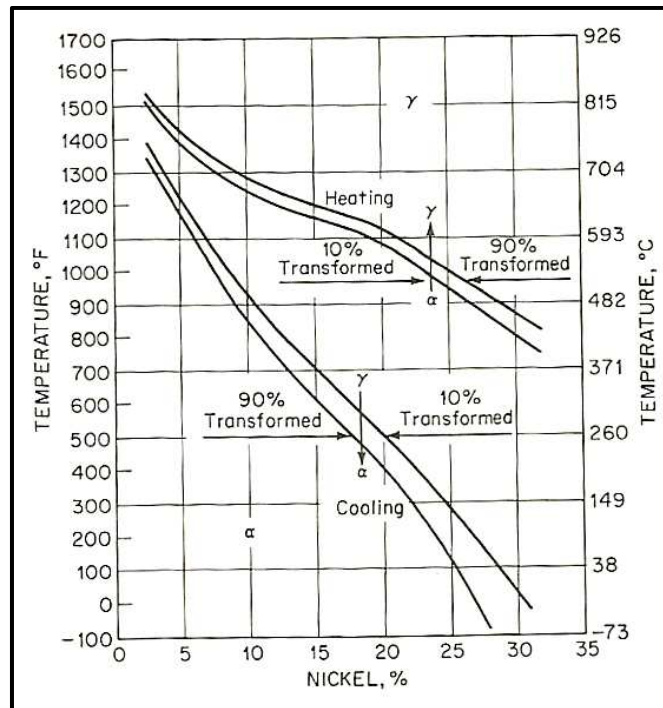
Εικόνα 14: Διμερές σύστημα ισορροπίας Fe-Ni. (54)

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες περιέχουν χρώμιο πάνω από 16% κ.β. και βασίζονται στο διμερές διάγραμμα Fe-Cr (Εικόνα 13), με περιεκτικότητα τέτοιας τάξεως προβλέπουμε πλήρη φερριτική δομή. Ο ισχυρισμός αυτός ανατρέπεται μελετώντας το διμερές διάγραμμα Fe-Ni, όπου αποδεικνύεται ο ρόλος του α-φερρογόνου νικελίου. (10), (12), (34)

Αναλυτικότερα, μέσω του διαγράμματος (Εικόνα 14), γίνεται αντιληπτό ότι ο βρόγχος του ωστενίτη διευρύνεται με αυξανόμενα ποσοστά νικελίου. Έτσι ο ωστενίτης σταθεροποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και μάλιστα για ποσοστά άνω του 5% κ.β.

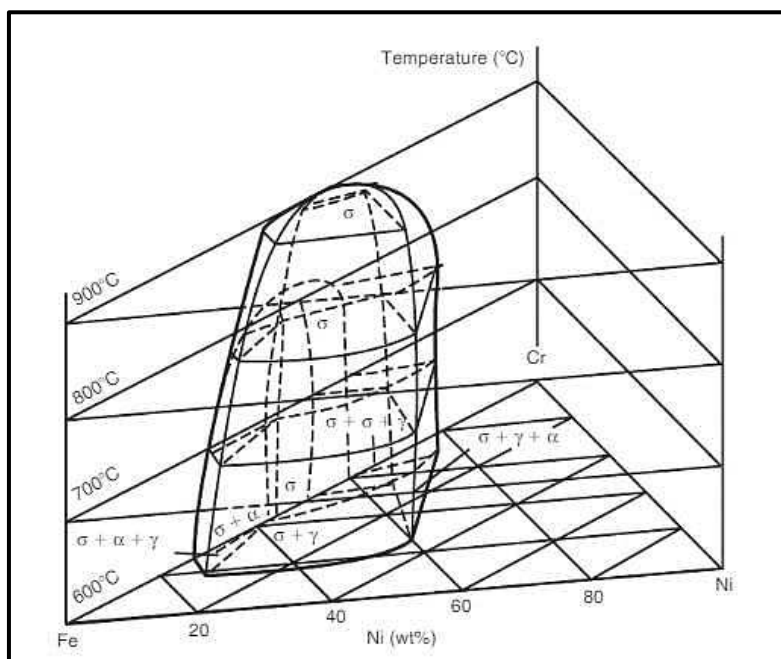
ελαχιστοποιείται η πιθανότητα σχηματισμού του φερρίτη και συνεπώς και φάσης σίγμα. (10), (12), (34)

Στο σημείο αυτό επισημαίνεται πως το παραπάνω διάγραμμα αποτελεί διάγραμμα ισορροπίας σιδήρου-νικελίου. Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του νικελίου (μεγάλο άτομο αντικατάστασης) στον σίδηρο, οι συνθήκες που παρουσιάζονται, δηλαδή οι χρόνοι και οι ρυθμοί απόψυξης, δεν επαρκούν για την επίτευξη ισορροπίας. Πρακτικά, οι μετασχηματισμοί είναι μεσταθείς και η θερμοκρασία σχηματισμού ωστενίτη σε φερρίτη είναι χαμηλότερη από αυτή που αποτυπώνεται στο διάγραμμα, ενώ η θερμοκρασία μετασχηματισμού φερρίτη σε ωστενίτη είναι υψηλότερη, όπως αποκαλύπτει το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 15). (12)



Εικόνα 15: Διάγραμμα μετασχηματισμού φάσεων Fe-Ni. (34)

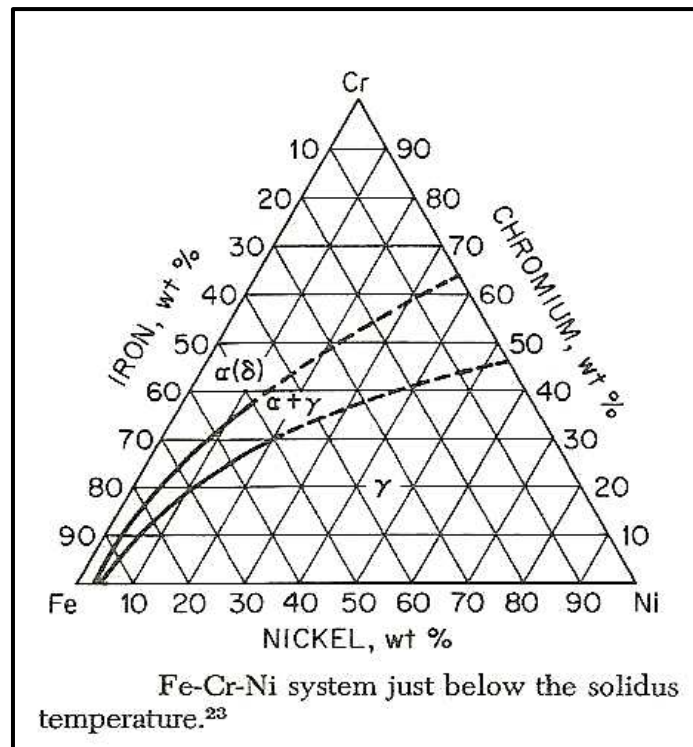
2.3.3 Τριμερές σύστημα Fe-Cr-Ni



Εικόνα 16: Τρισδιάστατη απεικόνιση του συστήματος Fe-Cr-Ni (600°C-900°C). (32)

Το τρισδιάστατο τριμερές σύστημα Fe-Cr-Ni για τις θερμοκρασίες 600°C έως 900°C (Εικόνα 16) αποτελεί την αρχή για τους ωστενιτικούς και τους διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Στο διάγραμμα διακρίνουμε την ύπαρξη τριών στερεών φάσεων, της ωστενιτικής (γ), της φερριτικής (α) και της φάσης σίγμα (σ). Γίνεται αντιληπτό ότι η περιοχή σταθερότητας της φάσης σίγμα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. (32)

Εναλλακτικά μπορεί να μελετηθεί διάγραμμα Fe-Cr-Ni δύο διαστάσεων για συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως αυτό στην Εικόνα 17, για θερμοκρασία λίγο κάτω από την θερμοκρασία στερεοποίησης δηλαδή από 1400°C έως 1450°C. Από αυτό προκύπτουν οι κύριες φάσεις των υλικών δηλαδή φερριτικών, ωστενιτικών ή διφασικών ανοξειδωτων χάλυβων. Οι δευτερεύουσες φάσεις δεν απεικονίζονται γιατί δεν έχουν σχηματιστεί στην θερμοκρασία αυτή. (29), (34)



Εικόνα 17: Διάγραμμα Fe-Cr-Ni δύο διαστάσεων για θερμοκρασία λίγο κάτω από την θερμοκρασία στερεοποίησης.

3. 254 SMO

Ο 254 SMO (UNS S31254) ανήκει στους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες και συγκεκριμένα στους υπερωστενιτικούς 6% μολυβδαίνιου (Mo) (2.2.4 Υποκατηγορία F-3). Η χημική σύσταση του παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Στοιχείο	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
Ποσοστό (% κ.β.)	0.02	0.8	1	0.03	0.01	20	18	6.1	0.2	0.7

Πίνακας 10: Τυπική χημική σύσταση 254 SMO. (55)

Λόγω της υψηλής κραμάτωσης με μολυβδαίνιο σε συνδυασμό με νικέλιο και χρώμιο παρουσιάζει πολύ υψηλή αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) και διάβρωση κοιλοτήτων (crevice corrosion). Αναπτύχθηκε για χρήση σε περιβάλλοντα που περιέχουν αλογονίδια, όπως το θαλασσίνο νερό.

Χαρακτηρίζεται από πλήρως ωστενιτική δομή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος διατηρώντας τις ιδιότητες των ωστενιτικών ανοξείδωτων χάλυβων ενώ παρουσιάζει υψηλότερη αντοχή και αντίσταση στην εργοδιάβρωση σχετικά με τους κοινούς ωστενιτικούς. (56)

Συναντάται σε: εφαρμογές που απαιτούν αντοχή στο χλωριωμένο θαλασσινό νερό, στη βιομηχανία χημικών διεργασιών, στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, σε μονάδες αποθείωσης καυσαερίων σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, σε εξοπλισμό αφαλάτωσης, σε εγκαταστάσεις χαρτοπολτού και χαρτιού. (57)

4. Θερμικές Κατεργασίες

Με τον όρο θερμική κατεργασία αναφερόμαστε στον συνδυασμό θέρμανσης και αποψύξεως, ώστε τα μεταλλικά υλικά να αποκτήσουν ορισμένη κρυσταλλική δομή και μέγεθος κόκκων. Συνεπώς επιτυγχάνεται και η πρόσδοση των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων. (2), (7)

Με τις θερμικές κατεργασίες δεν επηρεάζεται η μορφή των τεμαχίων ή η χημική τους σύνθεση αλλά μονάχα η κρυσταλλική τους δομή και τις φάσεις(τομική χημική συσταση, κρυσταλλογραφία και μορφολογία). Στους χάλυβες χρησιμοποιούνται για αύξηση της σκληρότητας, βελτίωση της αντοχής, της δυσθραυστότητας και της πλαστικότητας. (2), (7)

Κομβικοί παράμετροι της κατεργασίας είναι η θερμοκρασία κατεργασίας, ο χρόνος που παραμένει το υλικό στην θερμοκρασία αυτή, καθώς και η ταχύτητα αποψύξεως του (που επηρεάζεται από το μέσο στο οποίο αποψύχεται). (2), (7)

4.1 Ομογενοποίηση

Ως ομογενοποίηση ορίζεται η θερμική κατεργασία κατά την οποία το υλικό θερμαίνεται εντός μονοφασικής περιοχής ώστε να επέλθει ολική ή μερική διαλυτοποίηση των επιμέρους φάσεων που έχουν σχηματιστεί λόγω θερμομηχανικών κατεργασιών (για τους υπερωστενιτικούς: φάση σίγμα (σ), φάση Laves, φάση χ (χ), νιτρίδια και καρβίδια). Ταυτόχρονα το υλικό απαλάσσεται από το φαινόμενο του διαφορισμού που προέρχεται από ενδεχόμενη χύτευση ή άλλη θερμική κατεργασία. (58)

Έτσι το μέταλλο θερμαίνεται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 1150°C, αλλά και ανώτερες, ώστε η διάχυση των κραματικών στοιχείων να συμβαίνει γρηγορότερα. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται με την δυνατότητα επίτευξης ομοιόμορφης ωστενιτικής μικροδομής, στην περίπτωση των υπερωστενιτικών. Ταυτόχρονα όμως το ομογενοποιημένο υλικό χαρακτηρίζεται από εμφανώς μεγεθυμένους κόκκους έχοντας εκτεθεί σε τόσο υψηλή θερμοκρασία. (7), (58)

Για να εξασφαλιστεί η απαλλαγμένη μικροδομή αλλά και το στερεό διάλυμα αντικατάστασης, που έχει προκύψει από την υψηλή κραμάτωση στο εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα, το υλικό αποψύχεται ταχέως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την βαφή του σε νερό. (7)

Η ομογενοποίηση προηγείται της οποιασδήποτε γήρανσης ώστε το υλικό να έχει απαλλαχθεί από μη επιθυμητές φάσεις και στην συνέχεια να υποστεί περαιτέρω κατεργασία.

4.2 Γήρανση

Η γήρανση αποτελεί θερμική κατεργασία κατά την οποία επιδιώκεται ελεγχόμενη κατακρήμνιση φάσεων σε μεταλλικό υλικό που συνήθως προέρχεται από ομογενοποίηση. Αυτό συμβαίνει μέσω θέρμανσης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές της ανακρυστάλλωσης, κατάλληλες για την πραγματοποίηση αντιδράσεων κατακρήμνισης και διάχυσης κραματικών στοιχείων. (2), (7)

Η κινητική κατακρήμνισης των φάσεων μεταβάλλεται ανάλογα με τις θερμοκρασιακές συνθήκες, επομένως για υψηλότερες θερμοκρασίες η κατακρήμνιση είναι εντονότερη. Με την πάροδο του χρόνου, η γήρανση οδηγεί σε σταδιακή πάχυνση των σωματιδίων που σχηματίζονται, ενώ παρατεταμένοι χρόνοι φέρουν το φαινόμενο της υπεργήρανσης με την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. (2)

Ιδανικά, η γήρανση θεωρείται επιτυχημένη όταν προκύψει το επιθυμητό μέγεθος κατακρημνισμάτων ώστε το μέταλλο να αυξήσει την αντοχή και την σκληρότητα του. Στο σημείο αυτό το μέταλλο αποψύχεται ταχέως, με βαφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (με συνηθέστερο μέσο το νερό). Φυσικά η διαδικασία της σκλήρωσης συνοδεύεται και με την ελάττωση της ολκιμότητας του. (2)

5. Ψυχρή Παραμόρφωση

Η πλειοψηφία των μεταλλικών προϊόντων ολοκληρώνοντας το στάδιο παραγωγής έχουν υποστεί σε κάποιο βαθμό πλαστική παραμόρφωση. Η επιβολή πλαστικής παραμόρφωσης είναι κομβική για την βιομηχανία μετάλλων καθώς αποδίδει ξεχωριστές ιδιότητες στα υλικά, που δεν επιτυγχάνονται δίχως μηχανική κατεργασία.

5.1 Επίδραση ψυχρής έλασης

Η έλαση είναι η διαδικασία πλαστικής παραμόρφωσης του μετάλλου, περνώντας το μεταξύ δύο αντίθετα κινούμενων ράουλων. Κατά την έλαση, το τεμάχιο με τη μορφή ράβδου ή πλάκας υφίσταται πλαστική παραμόρφωση με αποτέλεσμα την παραγωγή αντίστοιχου προϊόντος με μικρότερη διατομή και μεγαλύτερο μήκος.

Κατά την ψυχρή έλαση αυξάνεται η πυκνότητα των σφαλμάτων κρυσταλλικής δομής. Τα σημαντικότερα σφάλματα είναι οι διαταραχές. Η ολίσθηση του πλέγματος στην διεύθυνση των διαταραχών, που προκαλούνται από το εξωτερικό φορτίο που επιβάλλεται, οδηγούν στην παραμόρφωση του χάλυβα. (1), (59)

Ταυτόχρονα, με την έλαση εξασφαλίζεται η αναβάθμιση της σκληρότητας και της αντοχής του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, το πλήθος των διαταραχών αυξάνεται. Ως αποτέλεσμα η ολίσθηση κατά μήκος διαταραχής παρεμποδίζεται από την παρουσία των υπολοίπων διαταραχών. Έτσι με αυξανόμενη πυκνότητα διαταραχών (10^9 - $10^{12}/\text{cm}^2$ σε ελασμένο υλικό) η αντίσταση στην ολίσθηση γίνεται ισχυρότερη και το εξωτερικό φορτίο που απαιτείται για παραμόρφωση του υλικού είναι μεγαλύτερο. (1), (59)

Είναι πλέον αποδεκτό ότι στους συμβατικούς, μετασταθείς ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, κατά την διάρκεια πλαστικής παραμόρφωσης, όπως η ψυχρή έλαση, λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός ωστενίτη σε μαρτενσίτη (60), (61). Παρόλα αυτά στους υπερωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες δεν έχει αναφερθεί τέτοιος μετασχηματισμός λόγω της υψηλής κραμάτωσης τους με γ -φερογόνα στοιχεία που προσδίδουν υψηλή σταθερότητα στον ωστενίτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η πληθώρα διαταραχών της μικροδομής, πληθαίνει τις πιθανές θέσεις φύτρωσης κατακρημνισμάτων που προκύπτουν κατόπιν γήρανσης (59).

Για τον ωστενίτη που κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης, η ολίσθηση γίνεται κυρίως στα επίπεδα (111) τα οποία έχουν μέγιστη πυκνότητα σε άτομα και η διεύθυνση ολίσθησης είναι $\langle 110 \rangle$. (1), (7), (59)

6. Πειραματικό Μέρος και Μεθοδολογία

6.1 Περιγραφή υλικού

Προκειμένου να διεξαχθεί το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε ψυχρή έλαση και γήρανση δοκιμίων του υπερωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα 254 SMO (UNS S32154). Το υλικό επιλέχθηκε υπό μορφή ελάσματος με διαστάσεις 115 mm (μήκος) x 42 mm (πλάτος) x 3 mm (πάχος).

Η τυπική χημική σύσταση του υπό εξέταση υλικού είναι η εξής:

Στοιχείο	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
Ποσοστό (% κ.β.)	0.02	0.8	1	0.03	0.01	20	18	6.1	0.2	0.7

Πίνακας 11: Τυπική χημική σύσταση 254 SMO. (55)

6.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά το παρεληφθέν υλικό κρίθηκε αναγκαίο να παρατηρηθεί μικροσκοπικά ώστε να ελεγχθεί για πιθανή παρουσία καρβιδίων, νιτρίδιων, δευτερευουσών φάσεων αλλά και για έλεγχο του φαινομένου του διαφορισμού (αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας που είχε υποστεί). Για τον λόγο αυτό, έγινε κοπή δοκιμίου 20 mm (μήκος) x 10 mm (πλάτος) x 3 mm (πάχος), από τμήμα του ελάσματος που αξιοποιήθηκε. Το δοκίμιο υπέστη προετοιμασία για παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο. Ύστερα από μικροσκοπική παρατήρηση, κρίθηκε αναγκαία η ομογενοποίηση του παρεληφθέντος υλικού, για την διαλυτοποίηση των δευτερευουσών φάσεων και καρβιδίων εντός της μητρικής ωστενιτικής δομής αλλά και για την απαλοιφή του φαινομένου του χημικού μικροδιαφορισμού.

Η ομογενοποίηση έλαβε μέρος στους 1250°C για 15 λεπτά, και για την διατήρηση της ωστενιτικής δομής απαλλαγμένη από μη επιθυμητές φάσεις, επιλέχθηκε ταχεία απόψυξη. Μετά την ομογενοποίηση έγινε λείανση των δύο επιφανειών του υλικού με χαρτί λείανσης πυκνότητας κόκκων 80 gritt, για την απομάκρυνση της οξείδωσης από την επιφάνεια. Το τελικό πάχος του δοκιμίου μετά την ομογενοποίηση και την λείανση ήταν 2.8 mm.

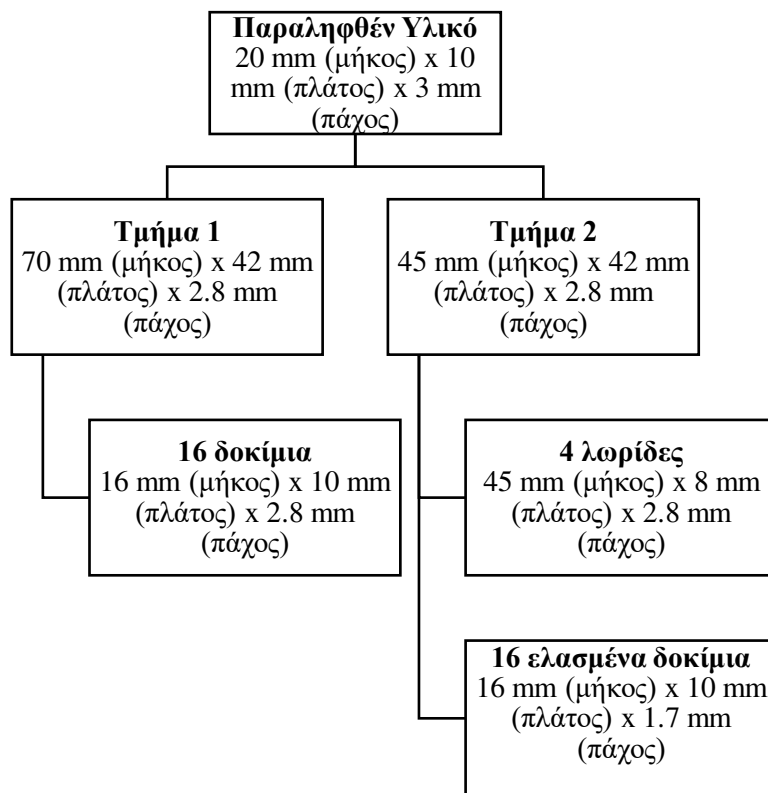
Στην συνέχεια, το υλικό υπέστη κοπή σε δύο τμήματα: το πρώτο διαστάσεων 70 mm (μήκος) x 42 mm (πλάτος) x 2.8 mm (πάχος) και το δεύτερο 45 mm (μήκος) x 42 mm (πλάτος) x 2.8 mm (πάχος). Το πρώτο τμήμα υπέστη περεταίρω κοπή σε 16 δοκίμια διαστάσεων 16 mm (μήκος) x 10 mm (πλάτος) x 2.8 mm (πάχος), ενώ το δεύτερο τμήμα υπέστη κοπή σε 4 λωρίδες 45 mm (μήκος) x 8 mm (πλάτος) x 2.8 mm (πάχος).

Στο σημείο αυτό οι 4 λωρίδες υπέστησαν ψυχρή έλαση με τελική μείωση του πάχους τους κατά 40% , ώστε μετά από κοπή της κάθε λωρίδας σε 4 δοκίμια, να προκύψουν συνολικά 16 δοκίμια διαστάσεων 16 mm (μήκος) x 10 mm (πλάτος) x 1.7 mm (πάχος).

Έτσι το παρεληφθέν υλικό μορφοποιήθηκε σε 16 ομογενοποιημένα και 16 ομογενοποιημένα και ύστερα ελασμένα δοκίμια. Στην Εικόνα 18 παρουσιάζεται διάγραμμα ροής και οργάνωσης δοκιμίων για την ευκολότερη κατανόηση.

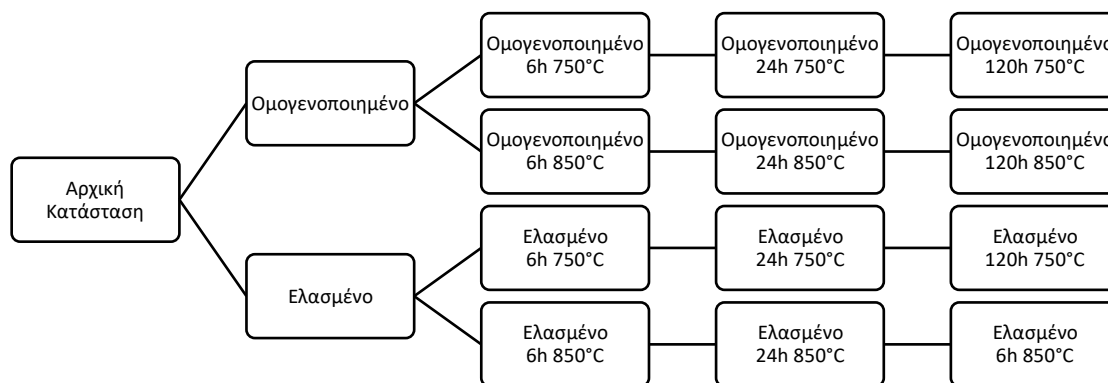
Στο επόμενο βήμα συνέβη η θερμική κατεργασία της ισοθερμοκρασιακής γήρανσης, στις θερμοκρασίες 750°C και 850°C για 6h, 24h και 120h. Για κάθε πιθανό συνδυασμό θερμοκρασίας και χρόνου, γηράνθηκε ένα ζεύγος ελασμένου και μη ελασμένου δοκιμίου. Συνεπώς υποβλήθηκαν σε γήρανση 6 ζεύγη, δηλαδή 12 δοκίμια.

Στην συνέχεια καθένα από αυτά τα δοκίμια εγκιβωτίστηκε και έλαβε την κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία ώστε να σκληρομετρηθεί, να υποβληθεί σε περιθλασιμετρία ακτίνων X και τέλος να προετοιμαστεί για την οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία.



Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής και οργάνωσης δοκιμίων.

Συνοψίζοντας, τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είναι 15 - μαζί με αυτό της αρχικής κατάστασης και τα δύο που δεν υπέστησαν γήρανση - και παρουσιάζονται ως εξής:



6.3 Ψυχρή έλαση

Για την πολύπλευρη μελέτη της γήρανσης, κρίθηκε ενδιαφέρουσα η μελέτη γήρανσης ψυχρά ελασμένων δοκιμίων του υπερωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της ψυχρής έλασης στις ισοθερμοκρασιακές γηράνσεις σχετικά με την μικροδομή που προκύπτει, με συγκριτική παρατήρηση ελασμένων και μη ελασμένων δοκιμίων.

Η ψυχρή έλαση έγινε σε 4 λωρίδες διαστάσεων 45 mm (μήκος) x 8 mm (πλάτος) x 2.8 mm (πάχος) οι οποίες κόπηκαν με την διεύθυνση του μήκους παράλληλη στη διεύθυνση της θερμής έλασης που είχε υποβληθεί πριν παραληφθεί το υλικό.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε μικρό εργαστηριακό έλαστρο 2 ράουλων. Η διαδικασία ελάττωσης του πάχους κατά 40% έγινε σε δύο βήματα, με άνοιγμα ραούλων 2 mm και 1.5 mm, και σε κάθε βήμα το υλικό ελάσθηκε δύο φορές. Κάθε φορά οι λωρίδες περιστρεφόνταν κατά 180° ώστε να αποφευχθεί η κάμψη.

6.4 Θερμικές κατεργασίες

6.4.1 Ομογενοποίηση

Η ομογενοποίηση του παρεληφθέντος υλικού εφόσον κρίθηκε απαραίτητη, έπρεπε να είναι επιτυχημένη λαμβάνοντας υπόψιν τις παραμέτρους θερμοκρασίας ομογενοποίησης και χρόνου παραμονής σε αυτή. Σύμφωνα με την βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε επιστημονικά άρθρα για το υλικό 254 SMO αλλά και σε φύλλα δεδομένων από εταιρείες που προμηθεύουν την αγορά με το υλικό, επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 1250°C με παραμονή για 15 min. Φυσικά το υλικό υπέστη βαφή σε νερό για να διατηρηθεί η μητρική ωστενιτική δομή απαλλαγμένη από μη επιθυμητές φάσεις και διατήρησή του (solid solution).

6.4.2 Γήρανση

Η ισοθερμοκρασιακή γήρανση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στις θερμοκρασίες 750°C και 850°C για χρόνους 6, 24 και 120 ωρών, υπό ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες, ακολουθούμενη από βαφή σε νερό θερμοκρασίας δωματίου. Το θερμοκρασιακό εύρος αυτό επιλέχθηκε γιατί είναι γνωστός ο σχηματισμός ενδομεταλλικών ενώσεων στη μικροδομή του υπερωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 254 SMO, οι οποίες επηρεάζουν τις ιδιότητες του. Συνεπώς είναι δυνατή η μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής του υλικού με κατακρημνίσεις φάσεων σίγμα, Laves και χι.

6.5 Προετοιμασία δοκιμίων

Η προετοιμασία των δοκιμίων και πιο συγκεκριμένα της επιφάνειας η οποία θα μελετηθεί στο οπτικό και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, απαρτίζεται από τα στάδια της κοπής, του εγκιβωτισμού, της λείανσης, της στίλβωσης και της χημικής ή ηλεκτροχημικής προσβολής.

Η κοπή του 254 SMO πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δισκοτόμου τύπου Struers Discotom. Προέκυψαν 16 ελασμένα και 16 μη ελασμένα δοκίμια όπως αναλύθηκε προηγουμένως.

Τα δοκίμια που προέκυψαν από την θερμική κατεργασία γήρανσης αφού σκληρομετρήθηκαν, εγκιβωτίστηκαν σε καλούπια με χρήση ρητίνης και σκληρυντή.

Στην συνέχεια τα εγκιβωτισμένα δοκίμια υποβλήθηκαν σε λείανση σε οριζόντιο, περιστρεφόμενο, υδρόψυκτο δίσκο με χρήση χαρτιών λείανσης. Τα χαρτιά λείανσης που επιλέχθηκαν αποτελούνταν από SiC με πυκνότητα κόκκων 200, 400, 800, 1200, 2000 και 3000 gritt (κόκκοι SiC/in²) με σκοπό αρχικά την απομάκρυνση οξειδίων που προέκυψαν επιφανειακά από την θερμική κατεργασία και στην συνέχεια την λείανση της επιφάνειας. Η λείανση σε κάθε χαρτί διήρκεσε περίπου 5 έως 10 λεπτά. Σε κάθε αλλαγή χαρτιού λείανσης, τα δοκίμια περιστρέφονταν κατά 90° με σκοπό την ευκολότερη, γρηγορότερη και πιο αποτελεσματική απαλοιφή των γραμμών λείανσης του προηγούμενου σταδίου. Μετά την χρήση λειαντικών χαρτιών 2000 και 3000 grit τα δοκίμια πλύθηκαν με απιονισμένο νερό, με αιθανόλη και ξηράθηκαν με θερμό αέρα, για να οδηγηθούν στην στίλβωση.

Η στίλβωση των δοκιμίων είχε σκοπό την ελάττωση των γραμμών λείανσης και έγινε σε δύο πάνινους τροχούς. Στον κάθε τροχό δημιουργήθηκε αιώρημα αδαμαντόπαστας με την χρήση στίλβωτικού υγρού και πάστας διαμαντιού με διάμετρο 6μm στον πρώτο και 1μm στον δεύτερο. Η στίλβωση διήρκεσε περίπου 15 λεπτά και έγινε με χαμηλή περιστροφική ταχύτητα (περίπου 100 rpm). Η διαδικασία καθαρισμού είναι ίδια με αυτή της λείανσης.

Στο τελικό στάδιο της προετοιμασίας εμφανίστηκε η πρόκληση για τη προσβολή των δοκιμίων του 254 SMO που παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση στην διάβρωση. Η χημική προσβολή είναι η τεχνική αποκάλυψης των χαρακτηριστικών της μικροδομής με την εκλεκτική διαλυτοποίηση των μικρογραφικών συστατικών. Έγινε προσπάθεια χημικής

προσβολής για όλα τα δοκίμια των ρητίνων με αντιδραστήριο Kalling's #2 (5g CuCl₂, 100ml HCl, 100ml αιθανόλη). Μόνο τα δοκίμια που υποβλήθηκαν γήρανση στους 850°C παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα με βύθιση στο αντιδραστήριο για 2 δευτερόλεπτα.

Τα υπόλοιπα δοκίμια οδηγήθηκαν σε εκ νέου λείανση και στίλβωση και ύστερα ηλεκτροχημική προσβολή. Για την ηλεκτροχημική προσβολή ήταν απαραίτητη η θραύση των ριτηρών για την δημιουργία κυκλώματος.

Χρησιμοποιήθηκε οξαλικό οξύ 10% (C₂H₂O₄) με επιβολή τάσης από 2V έως 5V ανάλογα με την αντίσταση που παρουσίασε κάθε δοκίμιο για ποικίλους χρόνους. Κατά γενικότερη ομολογία τα δοκίμια που παρουσίασαν περισσότερα κατακρημνίσματα ήταν αυτά που προσβλήθηκαν ευκολότερα μαρτυρώντας την πτώση της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας.

6.6 Μέθοδοι εξέτασης μικροδομής

6.6.1 Οπτικό μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM)

Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Olympus BX41M. Η χρήση του είχε σκοπό την σωστή μελέτη του παρεληφθέντος υλικού και τον έλεγχο της σωστής προετοιμασίας των δοκιμίων μεταξύ των σταδίων της στίλβωσης και φυσικά της χημικής προσβολής. Ωστόσο οι δομές που προέκυψαν από την θερμική κατεργασία ήταν ιδιαίτερα λεπτομερείς και έτσι η χρήση του για μελέτη και χαρακτηρισμό της μικροδομής κρίθηκε ανεπαρκής.

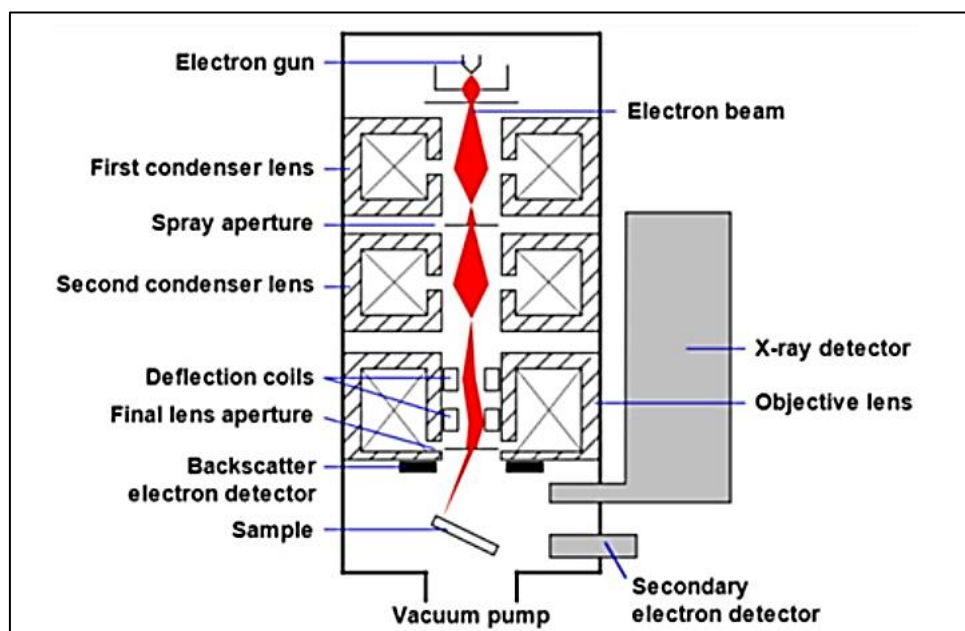
6.6.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών σε λεπτομερή κλίμακα με υψηλή διακριτική ικανότητα και μεγεθύνσεις έως x300.000. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος με την προσπίπτουσα σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.

Αποτελείται από την στήλη παραγωγής ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνση της δέσμης, το θάλαμο όπου τοποθετείται το δοκίμιο, την αντλία κενού και το σύστημα αντιχενυτών, παρουσίασης και ελέγχου. (Εικόνα 19) (62)

Τα ηλεκτρόνια παράγονται στην στήλη παραγωγής από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο θερμαίνεται σε θερμοκρασία περίπου 2800K, υπό την επίδραση κενού για την αποφυγή σκέδασης της δέσμης και οξείδωσης του νήματος. Η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων

διέρχεται από μια σειρά μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια. Η εστιαζόμενη δέσμη, περνώντας από ζεύγη πηνίων σάρωσης, εκτρέπεται οριζόντια και κάθετα, σαρώνοντας την υπό μελέτη επιφάνεια του δοκιμίου. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την επιφάνεια συλλέγονται και ενισχύονται ώστε να προκύψει ένα οπτικό σήμα. (62)



Εικόνα 19: Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. (63)

Το είδος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται εξαρτάται από την από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού και μπορεί να είναι (62):

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια: Προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων σε βάθος από 1 nm έως 10 nm. Έχουν ενέργεια 50 eV με ένταση σήματος η οποία εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Προκύπτουν πληροφορίες για την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας.
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια: Προέρχονται από τις ελαστικές κρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων σε βάθος από 0.1 μm έως 1 μm . Με ενέργεια από 5 keV έως 50 keV και ένταση ρεύματος εξαρτώμενη από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Προκύπτουν

πληροφορίες για τη χημική σύσταση, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας.

- Ηλεκτρόνια Auger
- Ακτίνες-X

Μια πρόσθετη λειτουργία του μικροσκοπίου σάρωσης είναι δυνατή μέσω του συστήματος στοιχειακής μικροανάλυσης με φασματομέτρο ακτίνων X διεσπαρμένης ενέργειας (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) και στοχεύει στην ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης επιφάνειας του δοκιμίου. (3)

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στο φαινόμενο εκπομπής ακτινοβολίας X από τις επιφανειακές στοιβάδες των ατόμων του υλικού κατά την αλληλεπίδραση του με τη δέσμη ηλεκτρονίων. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X εισέρχονται σε φασματογράφο διασποράς ενέργειας και συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή, ο οποίος διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια της ακτινοβολίας, παράγοντας κάποιο χαρακτηριστικό ρεύμα. Το ρεύμα αυτό με κατάλληλη διάταξη ενισχύεται και καταγράφεται. Μετά από ανάλογη επεξεργασία των δεδομένων λαμβάνεται το φάσμα των παλμών, συναρτήσει της ενέργειας ακτινοβολίας. (3)

Η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης στην παρούσα εργασία είχε σκοπό την μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM 6380-LV, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Οι στοιχειακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με το προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης INCA X-Sight της Oxford Instruments.

6.6.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X είναι η σημαντικότερη τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής των υλικών επιτυγχάνοντας την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, μήκους κύματος λ , στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων, με εφαρμογή του τύπου του bragg:

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

Όπου n : η τάξη περίθλασης (1, 2, 3, ...), λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, θ : η γωνία ανάκλασης και d : η πλεγματική απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάκλασης.

Η πλεγματική απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάκλασης d είναι συγκεκριμένη για κάθε κρυσταλλική ένωση. Με τον προσδιορισμό της γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων από τις οποίες απαρτίζεται το υπό εξέταση υλικό. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας του κρυσταλλικού επιπέδου που περιθλά. Με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ , μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης.

Στο διάγραμμα περίθλασης ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί σε γωνία 2θ . Σε κάθε μέγιστο του διαγράμματος αντιστοιχεί μία γωνία Bragg, από την οποία υπολογίζεται η πλεγματική απόσταση του επιπέδου (hkl) που περιθλάται, με τη βοήθεια της σχέσης:

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

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. (64)

Για την ταυτοποίηση των φάσεων που προέκυψαν στην επιφάνεια των δοκιμίων, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτινών X τύπου D8 FOCUS της Bruker. Το XRD έφερε λάμπα χαλκού (CuK α) με ακτινοβολία μήκους κύματος 1,5406Å, δυναμικό 40kV και ένταση ρεύματος 40mA. Το γωνιακό εύρος εξέτασης των δοκιμίων, μετρούμενο σε γωνία 2θ , ήταν από 30° έως 80°. Η ταχύτητα σάρωσης της δέσμης ήταν 0,02°/sec. Τα δοκίμια που μελετήθηκαν ήταν λειασμένα μέχρι και χαρτί 3000 gritt.

6.7 Μέθοδο εξέτασης μηχανικών ιδιοτήτων

6.7.1 Δοκιμές σκληρότητας

Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιήθηκε σκληρόμετρο τύπου Vickers. Στη μέθοδο Vickers, ο διεισδυτής είναι μια αδαμάντινη πυραμίδα, τετραγωνικής βάσης, της οποίας η γωνία κορυφής είναι 136°. Η πυραμίδα αυτή διεισδύει στην επιφάνεια του δοκιμίου, αφήνοντας ένα αποτύπωμα ρομβοειδούς διατομής. Κατόπιν, γίνονται οι μετρήσεις των διαγωνίων d_1 και d_2 του αποτυπώματος με την βοήθεια μικροσκοπίου με ενσωματωμένο εργαλείο μέτρησης. Από αυτές υπολογίζεται ο μέσος όρος d των

διαγωνίων και έπειτα σύμφωνα με την παρακάτω σχέση υπολογίζεται η αντίστοιχη σκληρότητα. Στην περίπτωση του F, συμπληρώνεται το φορτίο που εφαρμόζεται (Newton).

$$HV = 0.1891 \cdot \frac{F}{d^2}$$

Το κάθε δοκίμιο σκληρομετρήθηκε σε δύο επίπεδα με σκοπό την λήψη όσο το δυνατόν πιο έγκυρων αποτελεσμάτων. Στο κάθε επίπεδο έγιναν 7 μετρήσεις. Το πρώτο επίπεδο ήταν παράλληλο στην διεύθυνση της θερμής έλασης ενώ το δεύτερο ήταν σε τομή που έγινε κάθετα στην διεύθυνση της θερμής έλασης. Τα δοκίμια και στα δύο επίπεδα ήταν λειασμένα μέχρι και σε χαρτί 3000 gritt.

7. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Στο σημείο αυτό έχοντας ολοκληρώσει τις πειραματικές διαδικασίες που σχεδιάστηκαν και αναλύθηκαν προηγουμένως, παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοδευόμενα από σχολιασμό μεταλλουργικού περιεχομένου.

7.1 Εξέταση μικροδομής

Στην αρχική κατάσταση, η μικροδομή του υπερωστενιτικού ανοξειδώτου χάλυβα S31254 αποτελείται από ισαξονικούς κρυστάλλους ωστενίτη, ενώ παρατηρήθηκε μικροδιαφορισμός στο κέντρο των δοκιμίων, όπου βρέθηκαν και κατακρημνίσματα δευτερευουσών φάσεων. Ο μικροδιαφορισμός αυτός είναι αποτέλεσμα της παραγωγικής διαδικασίας ωστόσο η μελέτη του δεν αποτελεί στόχο της συγκεκριμένης εργασίας. Για τον λόγο αυτό, όπως σημειώθηκε και στο κεφάλαιο 6.4.1 Ομογενοποίηση, το υλικό υπέστη ομογενοποίηση με σκοπό την απαλλαγή των μη επιθυμητών φάσεων από την μικροδομή.

Ως κατάσταση αναφοράς για το υλικό ορίζεται η κατάσταση στην οποία βρίσκεται μόλις έχει υποστεί ομογενοποίηση, πριν την οποιαδήποτε γήρανση.

Ως κατάσταση αναφοράς στην περίπτωση του ψυχρά ελασμένου υλικού, ορίζεται η κατάσταση του μετά την ομογενοποίηση και την έλαση αλλά πριν τις θερμικές κατεργασίες.

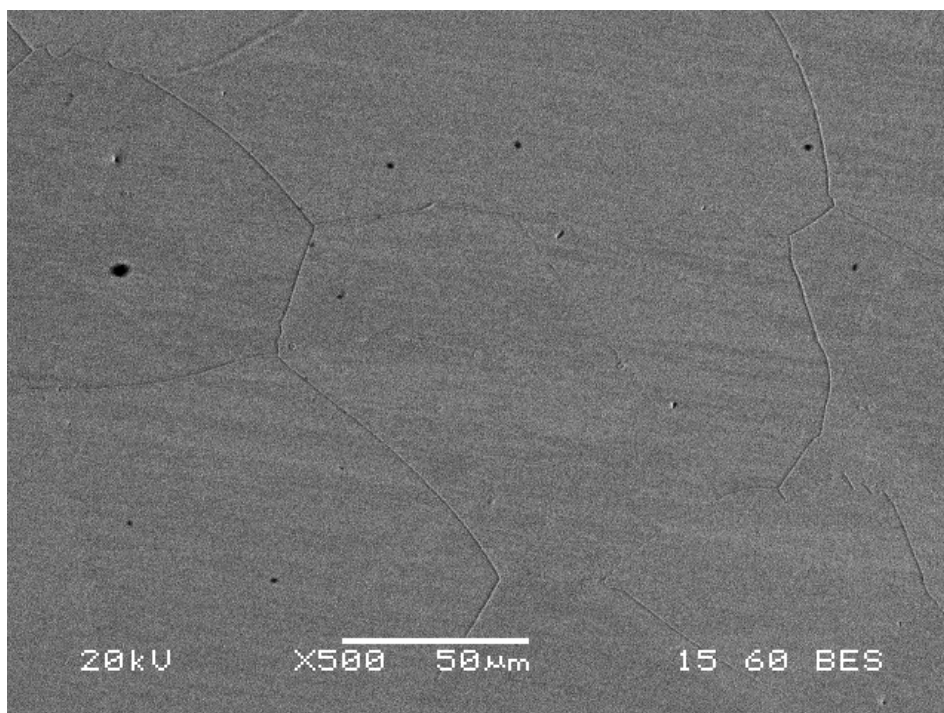
Η εξέταση της μικροδομής κατά την πορεία των γηράνσεων που συνέβησαν, θα διαχωριστεί μεταξύ ομογενοποιημένων και ελασμένων δοκιμίων για κάθε θερμοκρασία.

7.1.1 Συμπεριφορά ομογενοποιημένου στους 750°C

Για την παραμονή του χάλυβα S31254 στην θερμοκρασία των 750°C για 6 ώρες προβλέφθηκε η έναρξη των πρώτων αντιδράσεων κατακρήμνισης να έχουν ήδη λάβει χώρα. Παρόλα αυτά, μετά την παρατήρηση της μικροδομής στο SEM αποδείχθηκε ότι το υλικό χρειάστηκε παραπάνω χρόνο γήρανσης για την κατακρήμνιση νέων φάσεων οι οποίες να βρίσκονται σε παρατηρήσιμο κλάσμα όγκου.

Στην Εικόνα 20 παρουσιάζεται η μικροδομή του χάλυβα. Αρχικά, σε ορισμένα σημεία εμφανίζονται ελάχιστα κατακρημνίσματα, εντός αλλά και στα όρια των κόκκων, ανομοιόμορφα κατανεμημένα. Τα σωματίδια αυτά λόγω του μεγάλου μεγέθους αλλά και της εμφάνισής τους δίχως συγκεκριμένο μοτίβο μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι

πρόκειται για προϊόντα προηγούμενης διαδικασίας. Η ομογενοποίηση που προηγήθηκε της γήρανσης ήταν επιτυχημένη σε μεγάλο βαθμό, καθώς συντέλεσε στην επαναδιαλυτοποίηση του μεγαλύτερου μέρους των φάσεων.

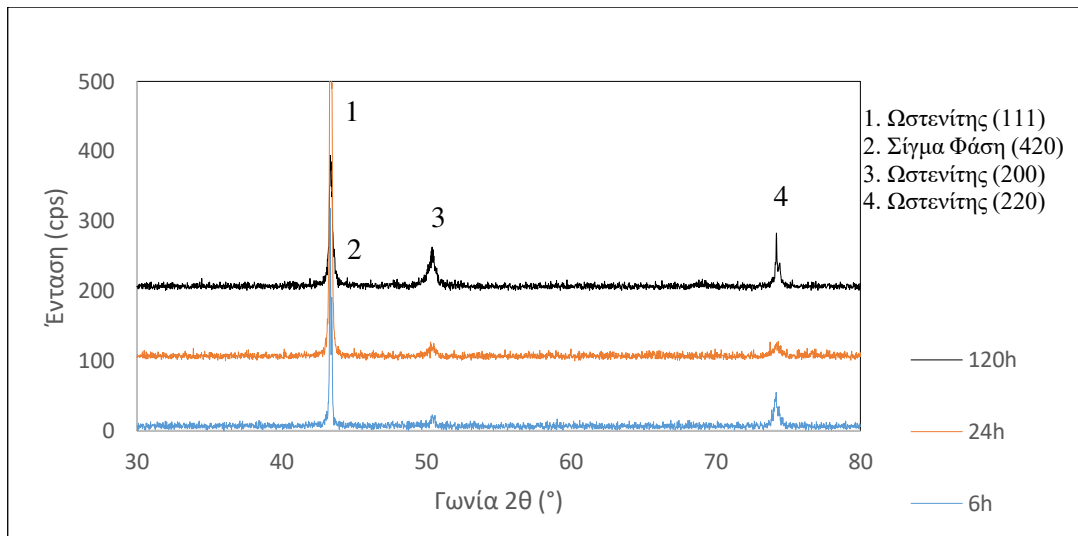


Εικόνα 20: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων εντός και στα όρια των κόκκων.
(S31254-O-750°-6h)

Ένα εκ των κατακρημνισμάτων που βρέθηκαν περικρυσταλλικά, υπέστη χημική ημιποσοτική ανάλυση EDS όπου προέκυψε η σύσταση του και παρουσιάζεται στον Πίνακα 12. Η περιεκτικότητα σε χρώμιο δείχνει αυξημένη και οδηγούμαστε στην υπόθεση για παρουσία καρβιδίου $Cr_{23}C_6$ ή σίγμα φάσης. Το σωματίδιο ενδεχομένως να μην διαλυτοποιήθηκε πλήρως κατά την ομογενοποίηση και δεν ταυτοποιείται μέσω του XRD λόγω μικρού κλάσματος όγκου.

Element	Weight %
Cr K	24.59
Fe K	57.89
Ni K	15.05
Mo L	2.48

Πίνακας 12: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος στα όρια των κόκκων στην μικροδομή του δοκιμίου 6 ωρών με θερμοκρασία γήρανσης 750°C.
(S31254-O-750°C-6h)

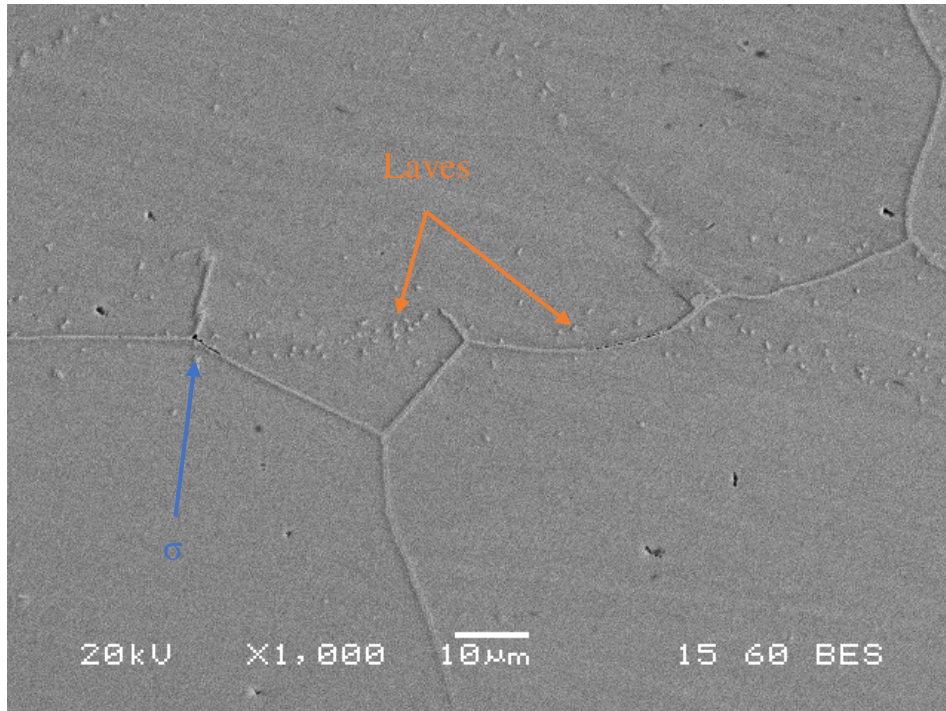


Εικόνα 21: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από θερμική κατεργασία στους 750°C.

Με περαιτέρω γήρανση του υπερωστενιτικού χάλυβα για 24 ώρες παρατηρείται ο σχηματισμός των πρώτων κατακρημνισμάτων.

Πιο συγκεκριμένα διακρίνεται ο σχηματισμός βελονοειδών κατακρημνισμάτων εντός των κόκκων και κοντά στα όρια τους (Εικόνα 22). Χαρακτηρίζονται από υψηλή αντίθεση πεδίου κατά την εξέταση στο SEM με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BES), γεγονός που οφείλεται στη διαφορά του ατομικού αριθμού των διαφόρων στοιχείων. Υπενθυμίζεται ότι για μεγαλύτερο μέσο ατομικό αριθμό, εμφανίζεται περισσότερο ανοιχτόχρωμη αντίθεση στην οθόνη του μικροσκοπίου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το στοιχείο που κάνει την διαφορά είναι το μολυβδαίνιο, το οποίο είναι το βαρύτερο κραματικό στοιχείο στον υπερωστενιτικό S31254 και γνωρίζοντας ότι συμμετάσχει στον σχηματισμό ενδομεταλλικών φάσεων συμπεραίνουμε ότι η εν λόγω φάση είναι πλούσια σε μολυβδαίνιο. Τα κατακρημνίσματα αυτά θα μπορούσαν να είναι αρχικά στάδια της φάσης Laves, ωστόσο λόγω του μικρού μεγέθους και της ανεπάρκειας δεδομένων, η ταυτοποίηση είναι αδύνατη στη παρούσα χρονική στιγμή για το συγκεκριμένο δοκίμιο.

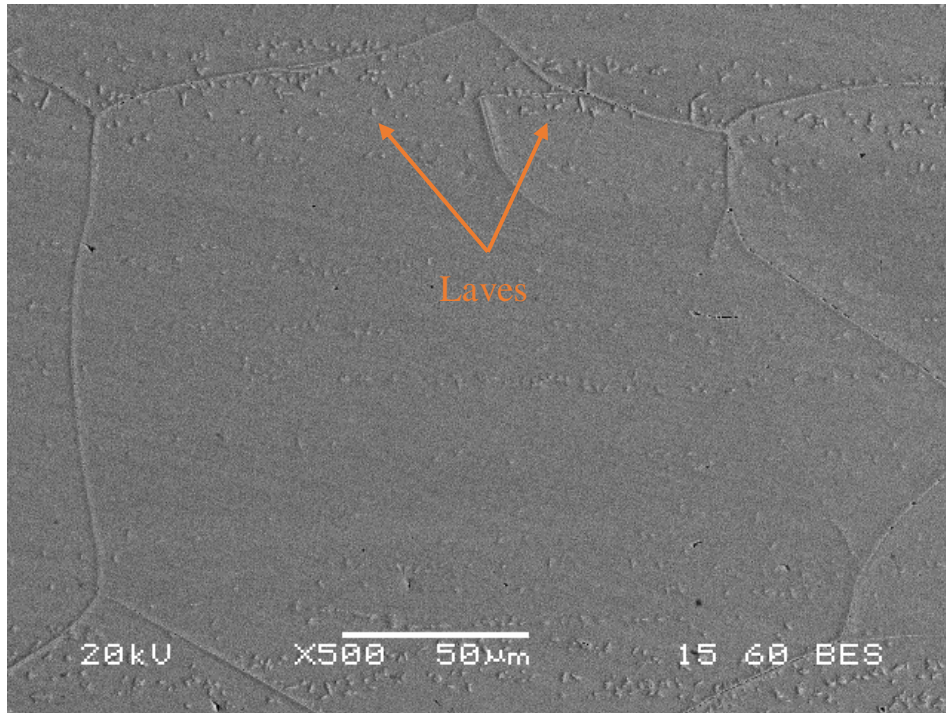
Ταυτοχρόνως διακρίνονται ορισμένα σημεία φύτρωσης σίγμα φάσης στα όρια κόκκων και πιο συγκεκριμένα στα τριπλά όρια κόκκων. (Εικόνα 22)



Εικόνα 22: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων Laves ενδοκρυσταλλικά και κατακρημνισμάτων σίγμα (σ) φάσης περικρυσταλλικά. (S31254-O-750°-24h)

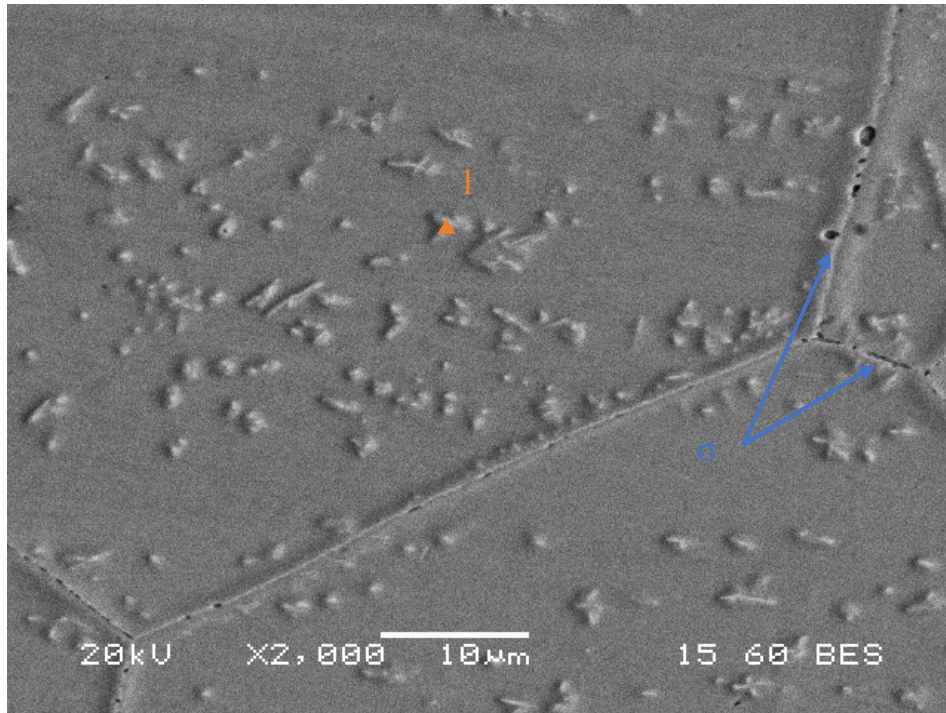
Με την πάροδο 120 ωρών τα κατακρημνίσματα υψηλής αντίθεσης πληθαίνουν και το μέγεθος αυτών γίνεται μεγαλύτερο (Εικόνα 23). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα βελονοειδή αυτά κατακρημνίσματα δείχνουν να ακολουθούν μια προτιμητέα κατεύθυνση.

Επιπλέον, όπως φαίνεται και στην μικρογραφία της Εικόνα 23, η βελονοειδής φάση βρίσκεται κοντά στα όρια των κόκκων και μακριά από το κέντρο τους. Το γεγονός αυτό συμβαίνει λόγω του μικροδιαφορισμού του μολυβδαινίου. Στο στάδιο της ομογενοποίησης, το βαρύτερο μολυβδαίνιο, που χρειάζεται περισσότερο χρόνο για την επαναδιαλυτοποίησή του, κατά την ανακατανομή του συγκεντρώνεται περισσότερο κοντά στα όρια των κόκκων. Έτσι στην συνέχεια η πλούσια σε μολυβδαίνιο φάση θα ευδοκιμήσει σε αυτές τις περιοχές. Επιπροσθέτως, παρατηρείται μικροδιαφορισμός του μολυβδαινίου και συγκεντρωσή του σε ζωνώδεις περιοχές σε ορισμένους κόκκους όπως αυτόν της Εικόνα 23.



Εικόνα 23: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων φάσης Laves ενδοκρυσταλλικά κοντά στα όρια των κόκκων και περιορισμένων κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) περικρυσταλλικά. (S31254-O-750°C-120h)

Στο σημείο αυτό με τον όγκο δεδομένων που προέκυψε κατέστη δυνατή και η ταυτοποίηση της ανοιχτόχρωμης φάσης ως φάση Laves με την χρήση ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης EDS. Η υπόθεση για την υψηλή περιεκτικότητα μολυβδαινίου στους συγκεκριμένους σχηματισμούς επιβεβαιώθηκε. (Εικόνα 24 και Πίνακας 13).



Εικόνα 24: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνίσματος φάσης Laves (Σημείο 1) και φάσης σίγμα περικρυσταλλικά. (S31254-O-750°C-120h)

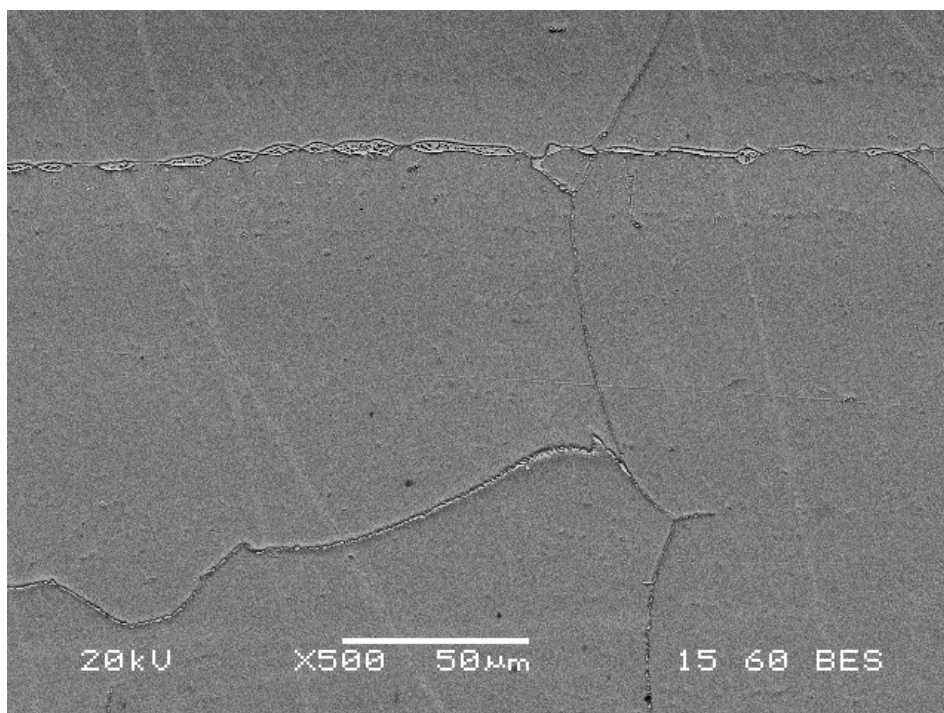
Στην μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 24) γίνεται αντιληπτό ότι η φάση σίγμα (σ) εμφανίζεται σε ελαφρώς περισσότερα σημεία περικρυσταλλικά σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο γήρανσης, δίχως όμως συμπαγή κατακρημνίσματα κατά μήκος των ορίων.

Element	Weight %
Si K	1.06
Cr K	20.38
Fe K	48.21
Ni K	14.97
Mo L	15.38

Πίνακας 13: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης Laves της Εικόνα 24 (Σημείο 1). (S31254-O-750°C-120h)

7.1.2 Συμπεριφορά ομογενοποιημένου στους 850°C

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 850°C η έναρξη των αντιδράσεων κατακρήμνισης επέρχεται σε μόλις λίγες ώρες θερμικής κατεργασίας.

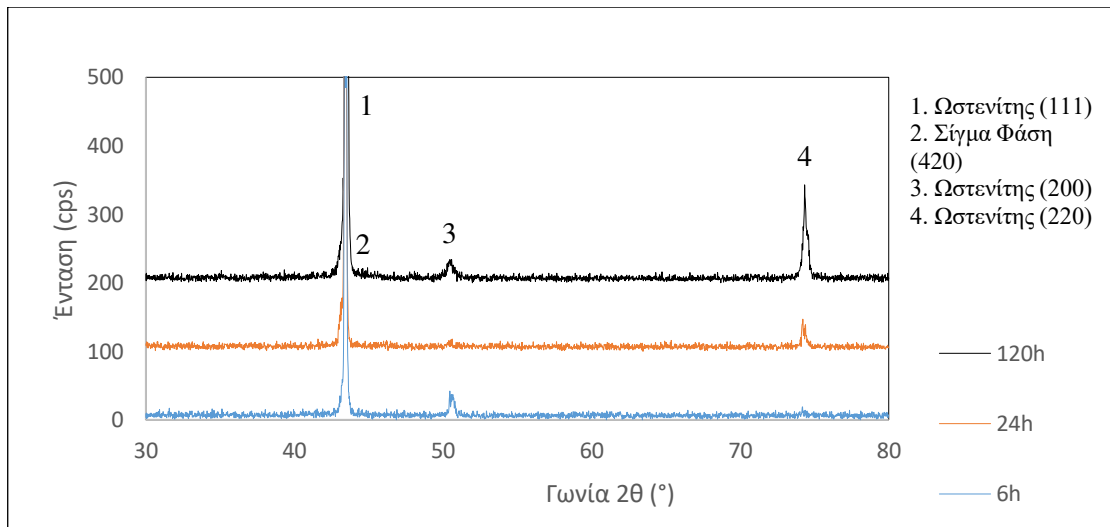


Εικόνα 25: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρήμνισμάτων κατά μήκος των ορίων των κόκκων με μορφή συνεχούς φιλμ. (S31254-O-850°C-6h)

Όπως προκύπτει από την μικρογραφία στην Εικόνα 25, στη νέα ανώτερη θερμοκρασία, ήδη από τις πρώτες 6 ώρες γήρανσης κάνει την εμφάνισής της μια φάση υπό την μορφή συνεχούς φιλμ στα όρια των κόκκων του ωστενίτη.

Η φάση αυτή αναγνωρίστηκε ως σίγμα φάση (σ) μετά από μεγέθυνση και ημιποσοτική χημική ανάλυση με το EDS ενώ επιβεβαιώθηκε και με την χρήση περίθλασης ακτίνων X (Εικόνα 26).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στα όρια του ίδιου κόκκου της Εικόνα 25 παρατηρείται η φάση σίγμα (σ) με διαφορετικά πάχη ενώ σε ορισμένα σημεία των ορίων απουσιάζει εντελώς. Συγκεκριμένα στον κόκκο αριστερά, στο πάνω μέρος η φάση σίγμα εμφανίζεται σε πάχυνση σε σχέση με χαμηλότερα στα όρια του ίδιου κόκκου. Ο λόγος για κάτι τέτοιο είναι ο μικροδιαφορισμός του μολυβδαινίου που αναφέρθηκε προηγουμένως αλλά και ο μικροδιαφορισμός του χρωμίου που οδηγεί σε προτιμητέες θέσεις φύτευσης σίγμα φάσης.



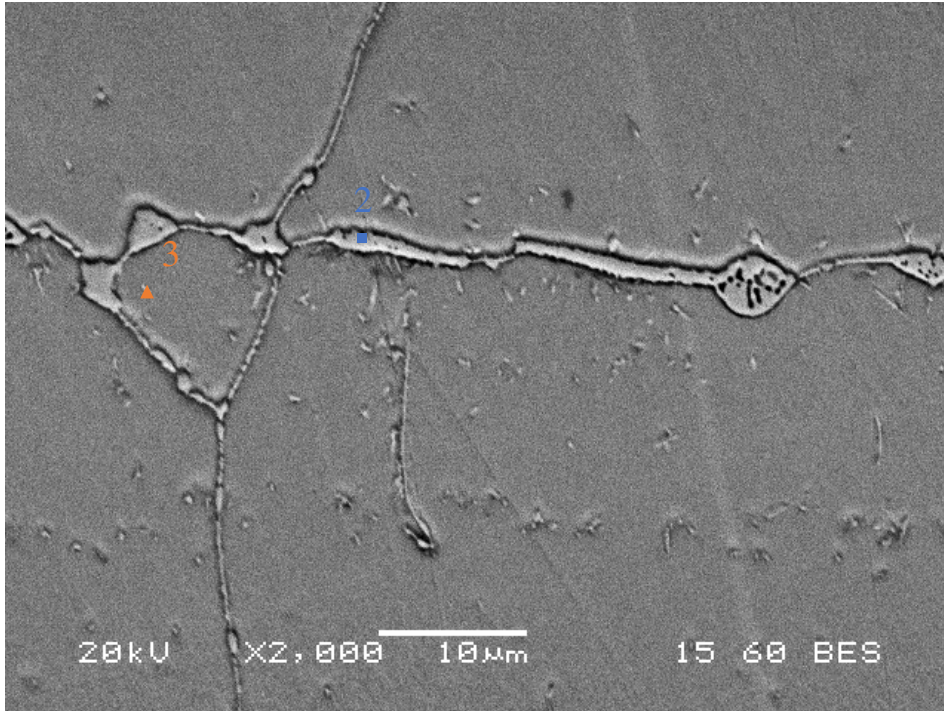
Εικόνα 26: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από θερμική κατεργασία στους 850°C.

Στην Εικόνα 27 και τον Πίνακα 14 λοιπόν μελετάται το σημείο 2. Ο σχηματισμός αυτός είναι συνεχής και εκτείνεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων, όχι όμως σε όλη την έκταση αυτών. Το πάχος των τοιχωμάτων του κατακρημνίσματος που δημιουργείται γύρω από κάθε κόκκο είναι μεταβαλλόμενο. Ο συνδυασμός των γεγονότων αυτών επίσης μαρτυρά ότι η φύτρωση της φάσης αυτής είναι σε εξέλιξη, με την προσεχή εμφάνισή της στα σημεία που δεν έχουν καλυφθεί μέχρι τώρα και με την πάχυνση της στα σημεία που βρίσκεται ήδη.

Το ποσοστό χρωμίου εμφανίζεται αυξημένο κατά πολύ (27.51%), ενώ και το μολυβδαίνιο ακολουθεί αναλόγως (16.63%).

Element	Weight %
Cr K	27.51
Fe K	44.86
Ni K	11.01
Mo L	16.63

Πίνακας 14: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος συνεχούς φιλμ σίγμα φάσης (σ) της Εικόνα 27 (Σημείο 2). (S31254-O-850°C-6h)



Εικόνα 27: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων σίγμα κατά μήκος των ορίων των κόκκων με μορφή συνεχούς φιλμ (Σημείο 2) και βελονοειδών Laves ενδοκρυσταλλικά (Σημείο 3).
(S31254-O-850°C-6h)

Στην μεγαλύτερη μεγέθυνση με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια διακρίνεται επίσης η παρουσία κατακρημνισμάτων ανοιχτόχρωμης αντίθεσης τα οποία επίσης ταυτοποιήθηκαν ως Laves. Συναντώνται ενδοκρυσταλλικά και κοντά στα όρια των κόκκων.

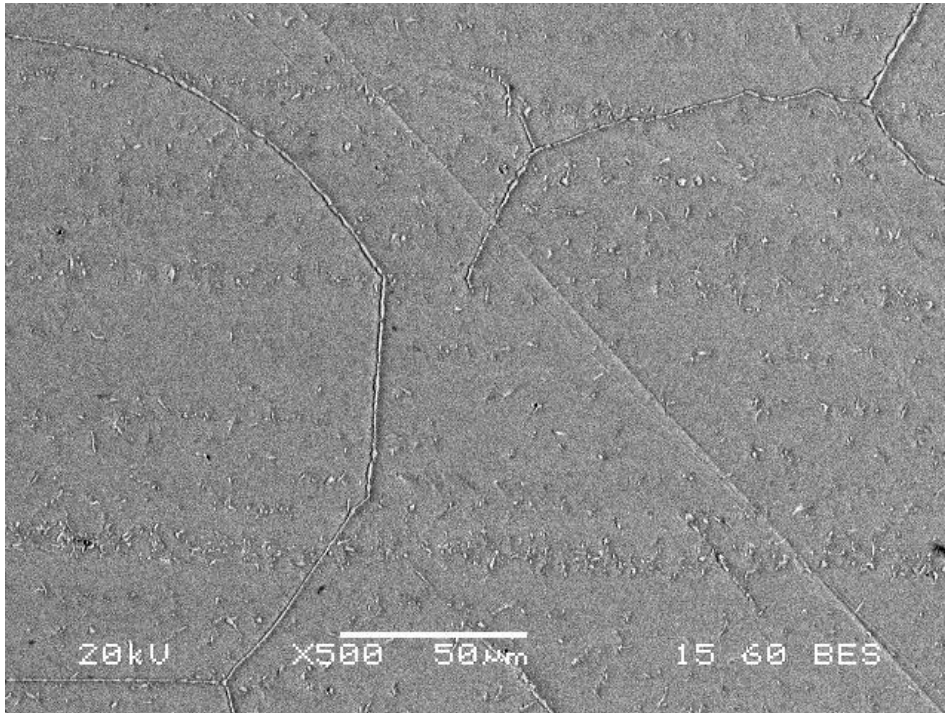
Element	Weight %
Si K	0.88
Cr K	22.75
Mn K	1.12
Fe K	45.06
Ni K	13.41
Mo L	16.78

Στον Πίνακα 15 παρατίθεται η χημική ανάλυση ενός εκ των παραπάνω κατακρημνισμάτων Laves (Σημείο 3).

Η περιεκτικότητα σε χρώμιο είναι εμφανώς χαμηλότερη της φάσης σίγμα (22.75% κ.β.) ενώ το μολυβδαίνιο παραμένει σε πολύ υψηλό ποσοστό (16.78% κ.β.).

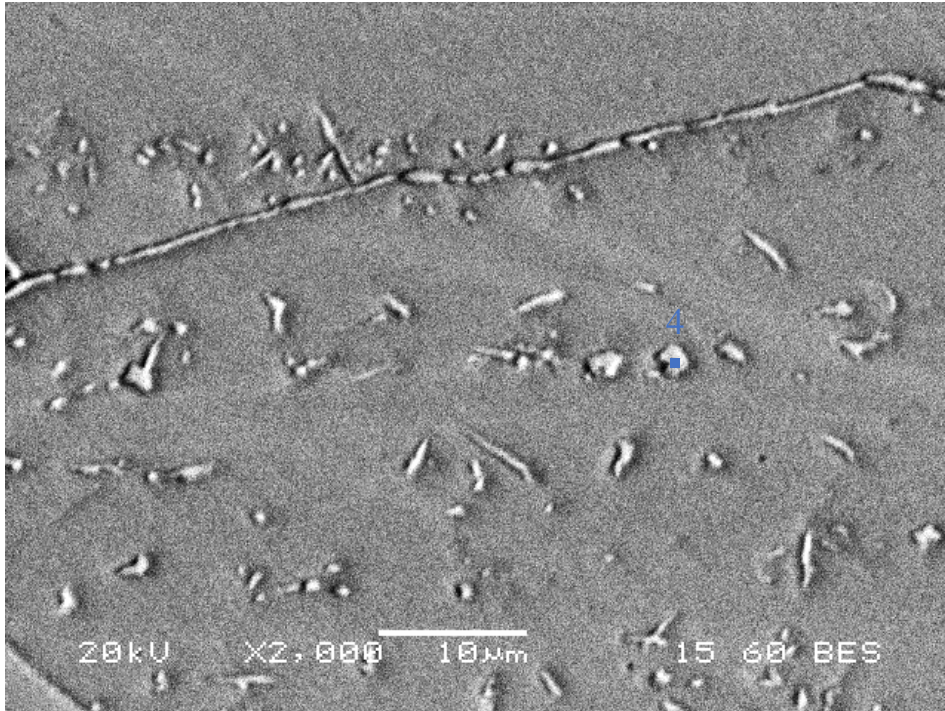
Πίνακας 15: Πίνακας χημικής ημιοσοτικής ανάλυσης φάσης Laves της Εικόνα 27(Σημείο 3).
(S31254-O-850°C-6h)

Με την συνέχεια της ισοθερμοκρασιακής γήρανσης για 24 ώρες οι αντιδράσεις κατακρήμνισης συνεχίζονται.



Εικόνα 28: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων κατά μήκος των ορίων των κόκκων και ενδοκρυσταλλικά. (S31254-O-850°C-24h)

Η πλειοψηφία των ορίων των κρυστάλλων του ωστενίτη έχουν «επικαλυφθεί» με στρώμα σίγμα φάσης (σ) και μάλιστα η φάση αυτή έχει υποστεί και πάχυνση. Τα βελονοειδή κατακρημνίσματα Laves φάσης έχουν πληθύνει και βρίσκονται ομοιόμορφα κατανεμημένα εντός των κόκκων.



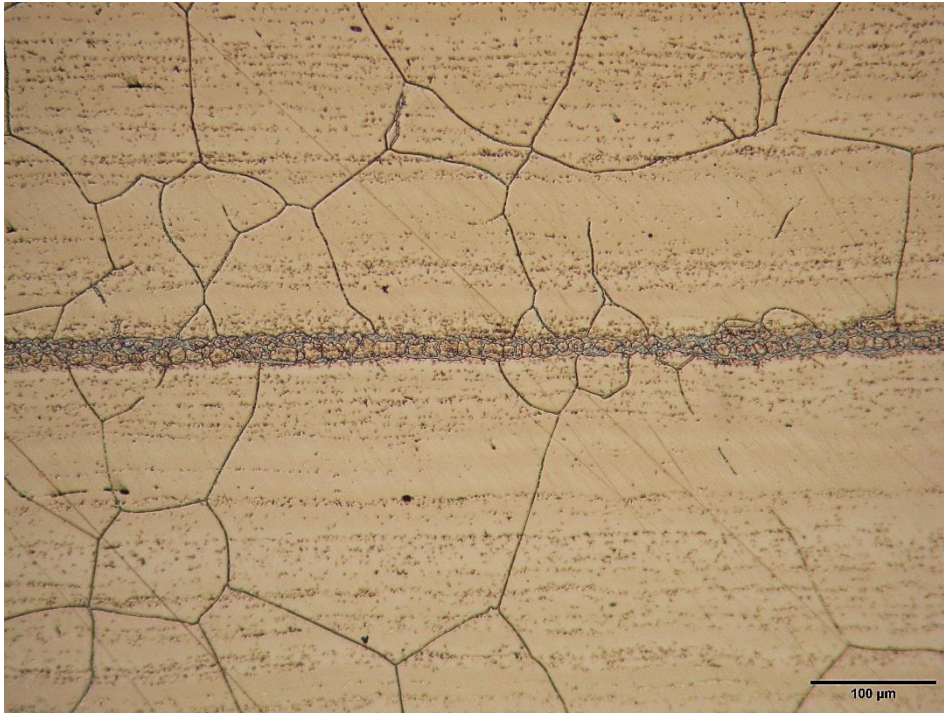
Εικόνα 29: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνίσματος φάσης σίγμα (σ) ενδοκρυσταλλικά (Σημείο 4). (S31254-O-850°C-24h)

Element	Weight %
Si K	0.64
Cr K	26.20
Fe K	46.64
Ni K	11.59
Mo L	14.94

Παράλληλα έχει ξεκινήσει η φύτρωση κατακρημνισμάτων φάσης σίγμα (σ) στο εσωτερικό των κόκκων (Σημείο 4 της Εικόνα 29). Το χρώμιο φτάνει υψηλά ποσοστά όπως στην προκειμένη περίπτωση με 26.2% κ.β., ενώ το μολυβδαίνιο βρίσκεται επίσης αυξημένο. Τα κατακρημνίσματα είναι συμπαγούς μορφής και βρίσκονται κοντά στα όρια των κόκκων. Η συχνότητα με την οποία παρατηρούνται είναι χαμηλή.

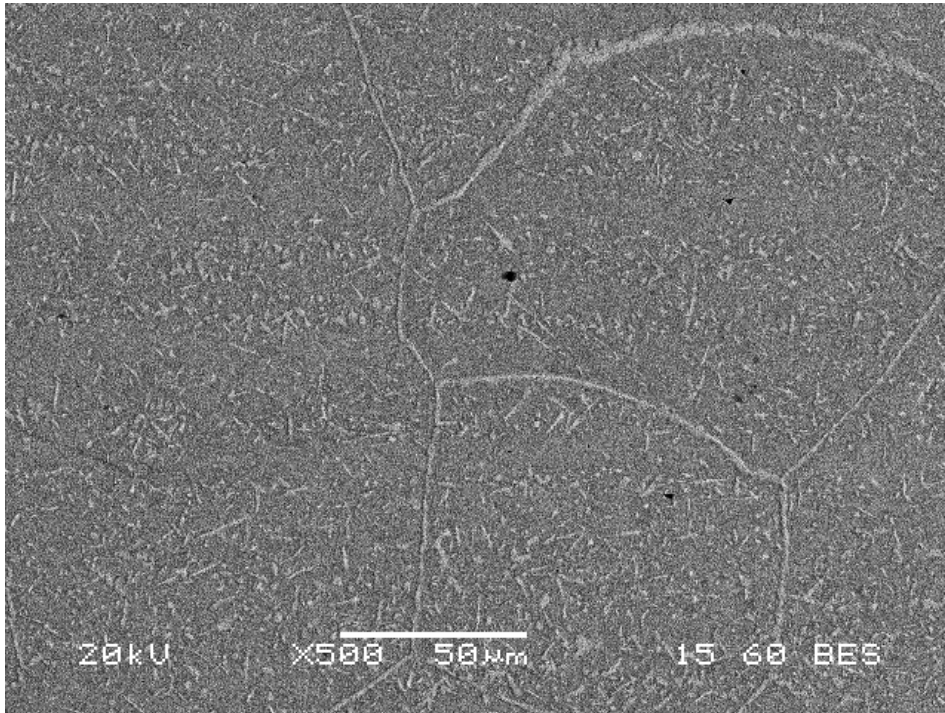
Εικόνα 30: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης φάσης σίγμα (σ) συμπαγούς μορφής της Εικόνα 29 (Σημείο 4). (S31254-O-850°C-24h)

Τέλος ακόμα και με χρήση οπτικής μικροσκοπίας παρατηρήθηκε κατά μήκος του δοκιμίου στο κέντρο, μια επιμήκης ζώνη διαφορισμού (Εικόνα 31). Η λεπτομερέστερη μελέτη της, καθώς και των μικρογραφικών συστατικών και των φασεών που συμμετέχουν θα γίνει στην συνέχεια, με την ολοκλήρωση παραπάνω ωρών ισοθερμοκρασιακής γήρανσης, όταν τα δεδομένα θα επαρκούν.



Εικόνα 31: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου. Παρουσία ζώνης διαφορισμού στο κέντρο του δοκιμίου.
(S31254-O-850°C-24h)

Όταν η θερμοκρασιακή κατεργασία ολοκληρώθηκε, δηλαδή με την πάροδο 120 ωρών στους 850°C, παρατηρήθηκε η πολύ υψηλή κατακρήμιση (Εικόνα 32).



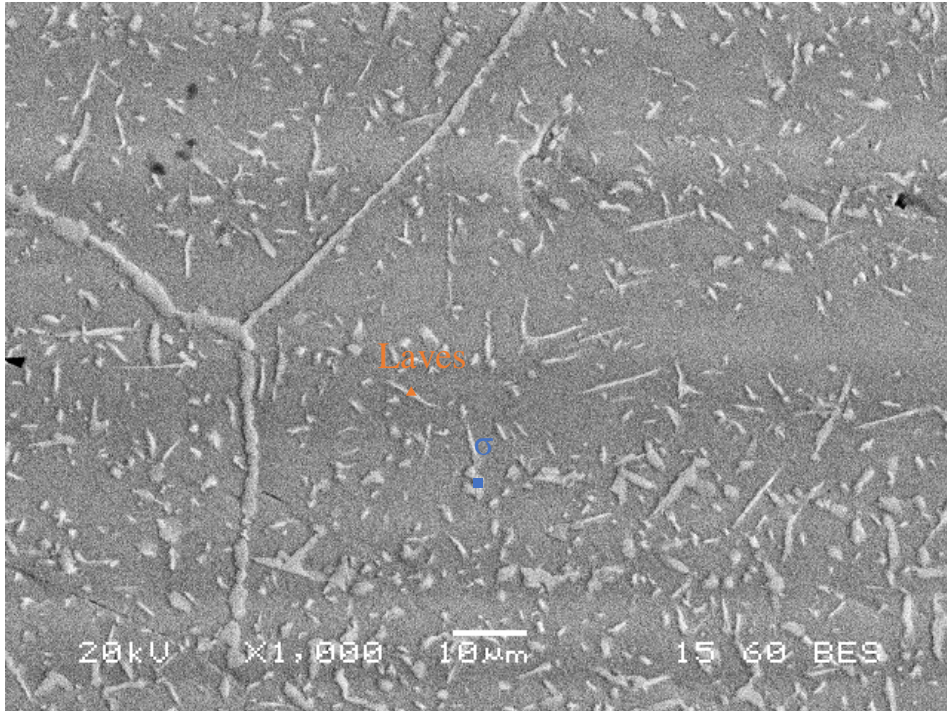
Εικόνα 32: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μέγιστης κατακρήμισης από την ισοθερμοκρασιακή γήρανση. (S31254-O-850°C-120h)

Σύμφωνα με την μικρογραφία της Εικόνα 33 διαπιστώνουμε την υψηλή ενδοκρυσταλλική κατακρήμιση με συνύπαρξη φάσεων σίγμα (σ) και Laves.

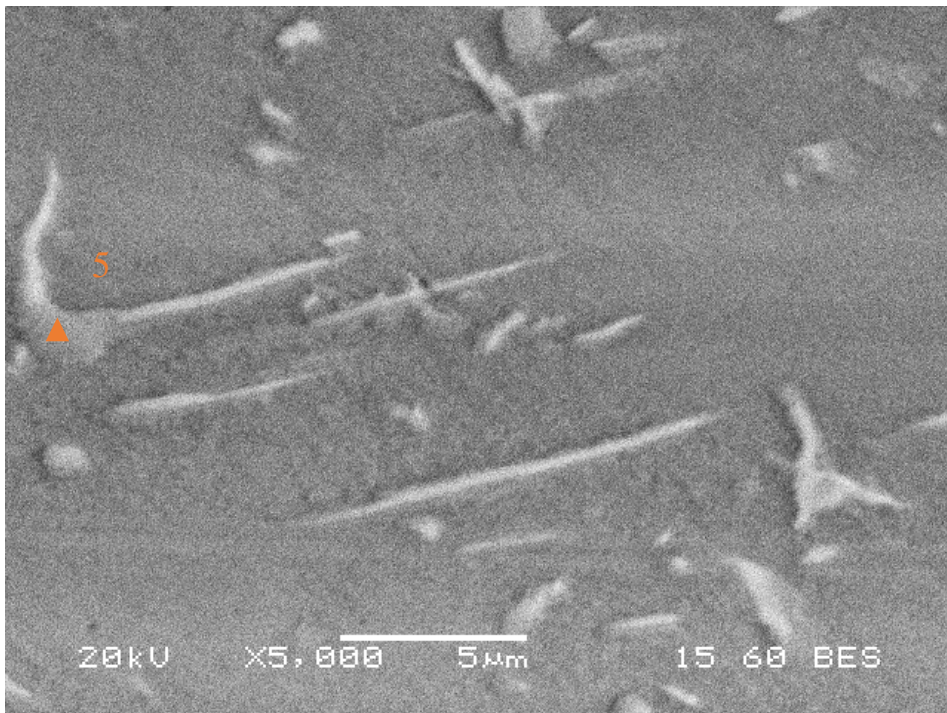
Η φάση Laves συναντάται με ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά σε μολυβδαίνιο (Mo), όπως στην περίπτωση του κατακρημνίσματος στον Πίνακας 16 με 28.62% κ.β.. Παρατηρείται επίσης η ανάπτυξη βελονοειδών κατακρημνισμάτων προς πολλές κατευθύνσεις από άλλα συμπαγή κατακρημνίσματα (Σημείο 5 Εικόνα 34). Περικρυσταλλικά η σίγμα φάση είναι κυρίαρχη, όπου με την μορφή συνεχούς φιλμ βρίσκεται σε όλα τα όρια των κόκκων που εξετάστηκαν.

Element	Weight %
Si K	2.06
Cr K	17.49
Fe K	41.83
Ni K	10.00
Mo L	28.62

Πίνακας 16: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης Laves στην Εικόνα 34. (Σημείο 5) (S31254-O-850°C-120h)

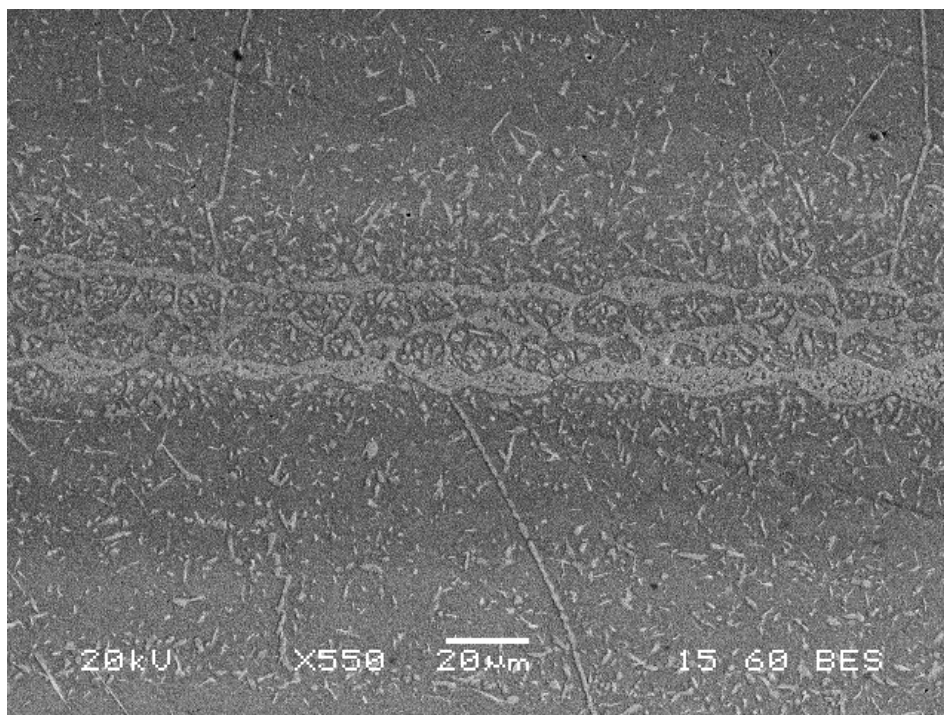


Εικόνα 33: Μικρογραφία SEM (BES). Συνύπαρξη φάσεων σίγμα (σ) και Laves ενδοκρυσταλλικά.
(S31254-O-850°C-120h)



Εικόνα 34: Μικρογραφία SEM (BES). Ανάπτυξη βελονοειδούς Laves προς πολλαπλές κατευθύνσεις (Σημείο 5).
(S31254-O-850°C-120h)

Ιδιότυπη κρίνεται η ανάπτυξη κυτταροειδούς μορφής σίγμα φάσης (σ) (Εικόνα 35) η οποία εντοπίζεται στο κέντρο του δοκιμίου στην ζώνη μικροδιαφορισμού. Η φύτρωση ξεκινά από τα όρια των κόκκων και επεκτείνεται προς το εσωτερικό. Στα πλαίσια των 120 ωρών γήρανσης η ανάπτυξη περιορίζεται σε ορισμένους μικρούς κόκκους της ζώνης μικροδιαφορισμού.



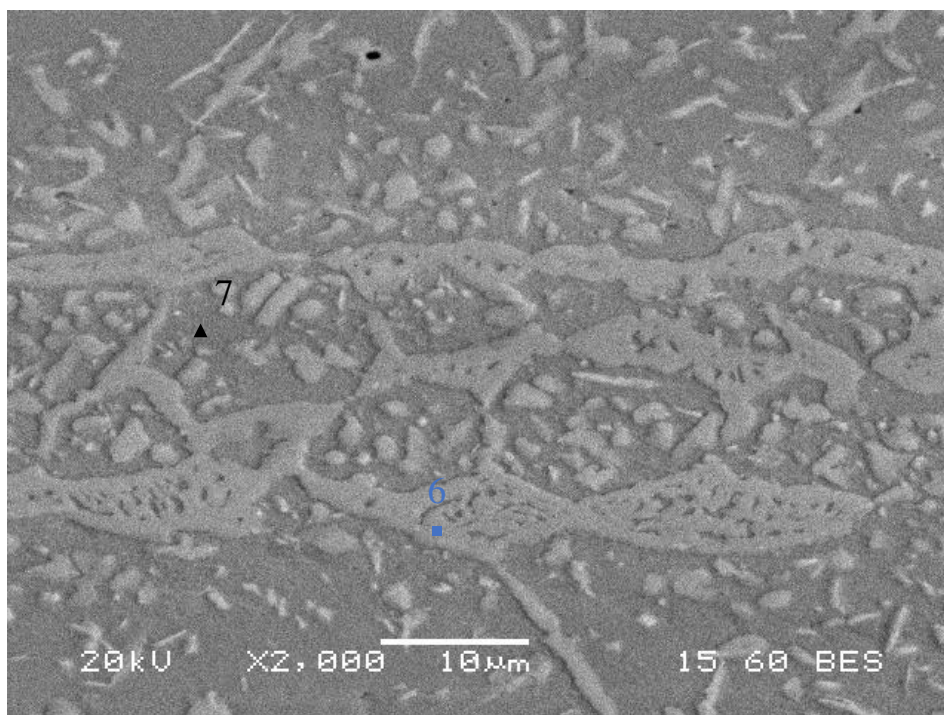
Εικόνα 35: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κυτταροειδούς ανάπτυξης φάσης σίγμα (σ). (S31254-O-850°C-120h)

Με την περαιτέρω μεγέθυνση (Εικόνα 36) γίνεται αναλυτικότερη παρατήρηση του σχηματισμού. Η δομή αυτή μαρτυρά ευτηκτοειδή μετασχηματισμό -με ορισμένες ατέλειες- και στην προκειμένη περίπτωση πρόκειται για τον αρχικό ωστενίτη που μετασχηματίζεται σε σίγμα φάση (σ) και δευτερεύον ωστενίτη (γ_2) με αυξημένο ποσοστό νικελίου σε σύγκριση με τον αρχικό. ($\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (38).

Η φάση σίγμα λοιπόν εντοπίζεται στο σημείο 6 (Εικόνα 36) και μετά την ημιποσοτική χημική ανάλυση (Πίνακας 17) διαπιστώνεται η υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο (Cr) και μολυβδαίνιο (Mo).

Παράλληλα η ωστενιτική μήτρα γύρω από αυτόν τον σχηματισμό παρατηρείται απεμπλουτισμένη με κύριο στοιχείο που είναι ελαττωμένο το μολυβδαίνιο (Mo). Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στην υπόθεση ότι ο αυτός σχηματισμός της σίγμα φάσης (σ)

απαιτεί όχι μόνο υψηλά ποσοστά χρωμίου (Cr) αλλά και μολυβδαινίου (Mo) προκειμένου να αναπτυχθεί από τα όρια των κόκκων.



Εικόνα 36: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κυτταροειδούς ανάπτυξης φάσης σίγμα (σ) (Σημείο 6) υπό μεγέθυνση. (S31254-O-850°C-120h)

Element	Weight %
Cr K	26.14
Fe K	46.52
Ni K	15.24
Mo L	12.10

Πίνακας 17: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης σίγμα Εικόνα 36. (Σημείο 6) (S31254-O-850°C-120h)

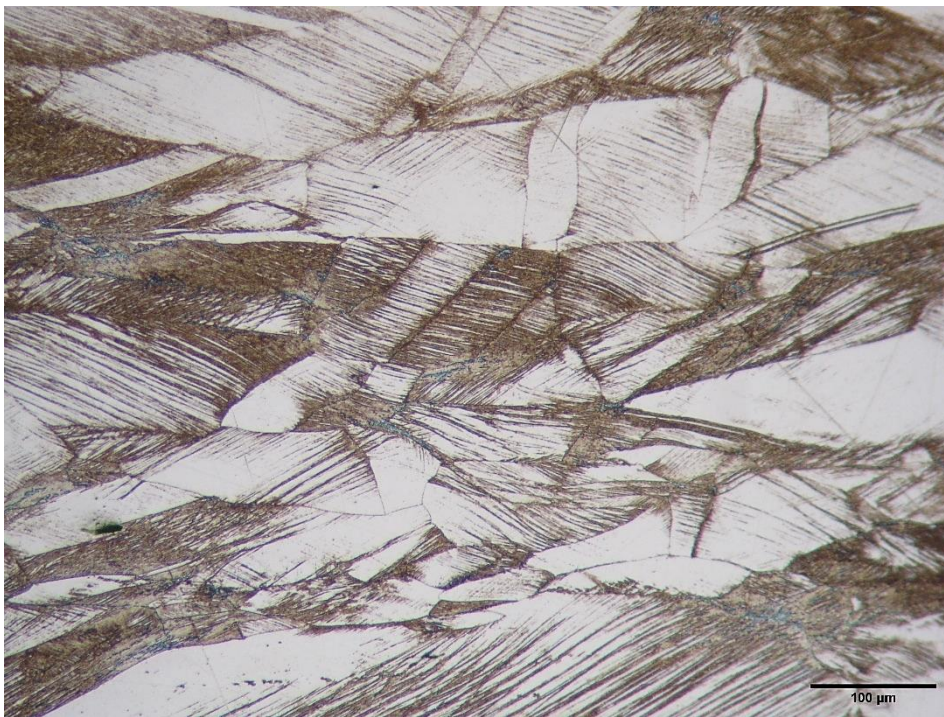
Element	Weight %
Cr K	20.41
Fe K	56.70
Ni K	19.64
Mo L	3.25

Πίνακας 18: Πίνακας χημικής ημιποσοτικής ανάλυσης απεμπλουτισμένης μητρικής φάσης Εικόνα 36. (Σημείο 7) (S31254-O-850°C-120h)

Με την ολοκλήρωση της μελέτης του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού του ωστενίτη, δίνεται η εντύπωση ότι αυτός ευδοκιμεί λόγω της παρουσίας υψηλού ποσοστού κραματικών στοιχείων σε συγκεκριμένη, περιορισμένη περιοχή μικρών κόκκων, σε συνδυασμό φυσικά με τις κατάλληλες συνθήκες όπως την θερμοκρασία γήρανσης, την αναλογία των κραματικών στοιχείων αλλά και τις πιθανές θέσεις φύτρωσης.

7.1.3 Συμπεριφορά ελασμένου στους 750°C

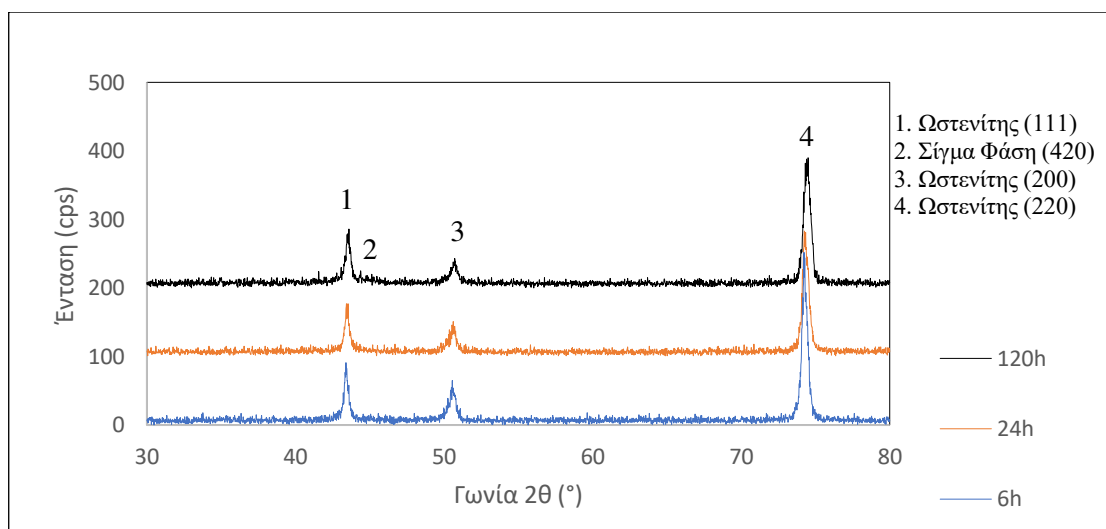
Η ψυχρή έλαση προκάλεσε επιμήκυνση των κόκκων σε διεύθυνση παράλληλη με αυτήν της διεύθυνσης της ψυχρής έλασης. Η επιμήκυνση των κόκκων είναι ανάλογη του ποσοστού μείωσης πάχους. Ασφαλώς σε κάθε κόκκο είναι δυνατή και η παρατήρηση των πολλαπλών επιπέδων ολίσθησης που σε πολλές περιπτώσεις δύο παράλληλα επίπεδα τέμνονται μεταξύ τους. Η πυκνότητα των επιπέδων ολίσθησης είναι υψηλή λόγω του υψηλού ποσοστού έλασης με ελάττωση πάχους κατά 40% (Εικόνα 37). Τέλος τα επίπεδα ολίσθησης σχηματίζουν περίπου γωνία 60° με την διεύθυνση ψυχρής έλασης σε όλα τα δοκίμια.



Εικόνα 37: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου. Παρουσία υψηλής πυκνότητας διαταραχών. (S31254-E-750°C)

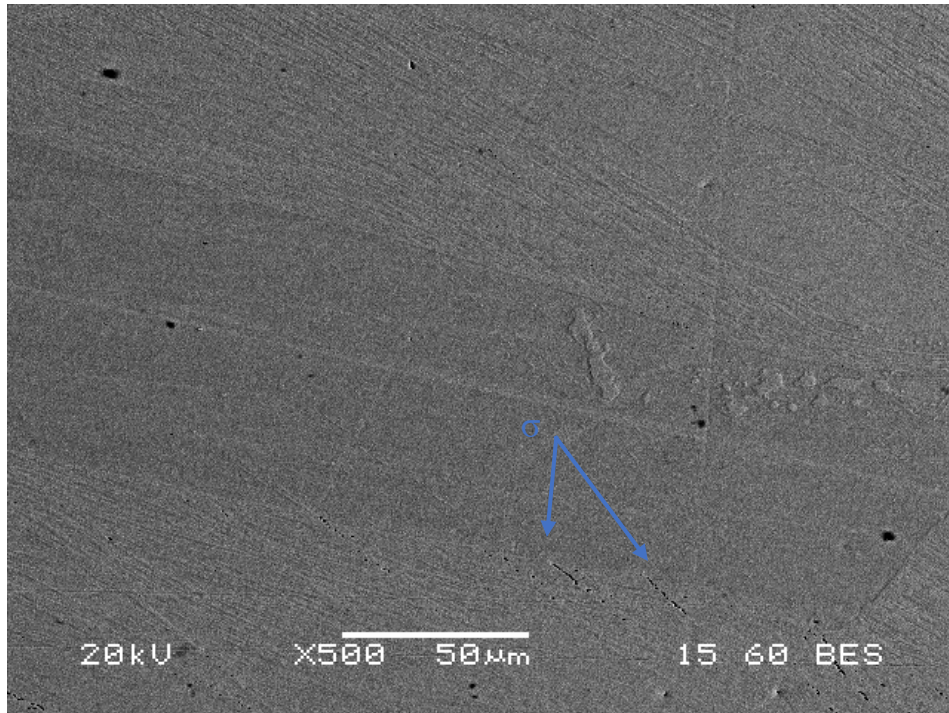
Μετά την γήρανση των ελασμένων δοκιμίων του χάλυβα στους 750°C για 6 ώρες δεν παρατηρήθηκε η κατακρήμιση δευτερευουσών φάσεων μέσω SEM παρά μόνο ελαχίστων εξαιρέσεων όπως στην Εικόνα 39 όπου είναι εμφανής κάποια φάση σε μικρό

κλάσμα όγκου, κατά μήκος των διαταραχών. Η φάση αυτή με χρήση περιθλάσης ακτίνων X ταυτοποιήθηκε ως φάση σίγμα (σ) (Εικόνα 38) και δείχνει να εμφανίζεται μόνο σε πολύ παραμορφωμένους κόκκους.



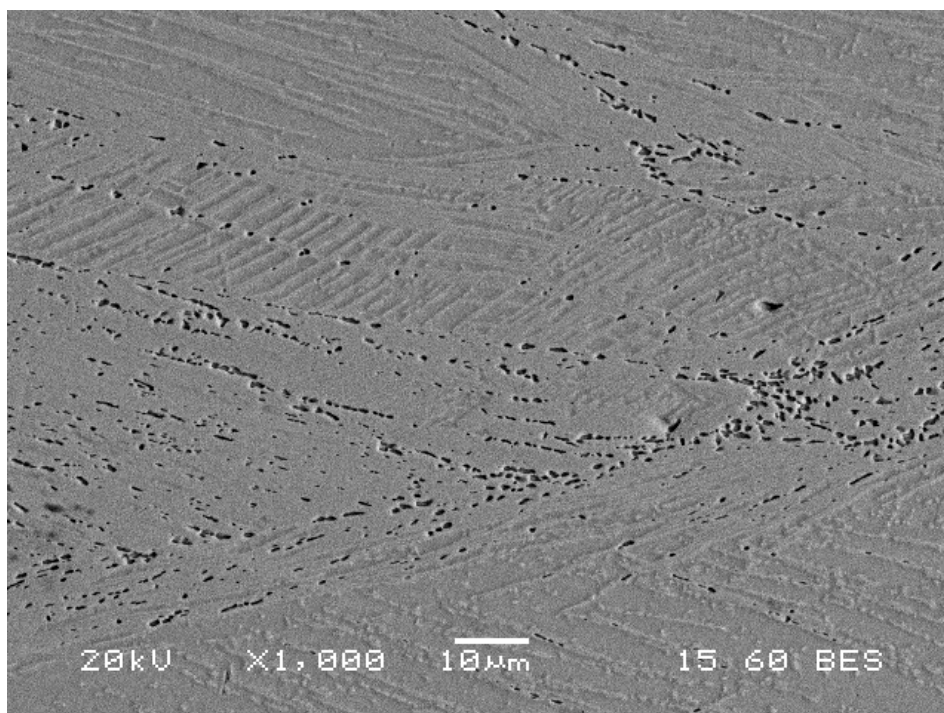
Εικόνα 38: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από ψυχρή έλαση και θερμική κατεργασία στους 750°C.

Στην περίπτωση αυτή της ψυχρή έλασης, στο διάγραμμα XRD παρατηρείται ότι τα επίπεδα (111) δεν ανιχνεύονται στην ένταση που ήταν προηγουμένως. Αντιθέτως τα επίπεδα που περιθλούν περισσότερο είναι τα (220). Με την έλαση, δηλαδή την ψυχρή παραμόρφωση που υπέστη το υλικό, δόθηκε τέτοιος κρυσταλλογραφικός ιστός στο σύνολο των κρυστάλλων του ωστενίτη.



Εικόνα 39: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) κατά μήκος ορισμένων διαταραχών.
(S31254-E-750°C-6h)

Με την πάροδο 24 ωρών ισοθερμοκρασιακής γήρανσης παρατηρήθηκε περαιτέρω κατακρήμνιση της φάσης σίγμα σε ορισμένα όρια κόκκων αλλά πρωτίστως κατά μήκος πυκνών επιπέδων ολίσθησης (Εικόνα 40).

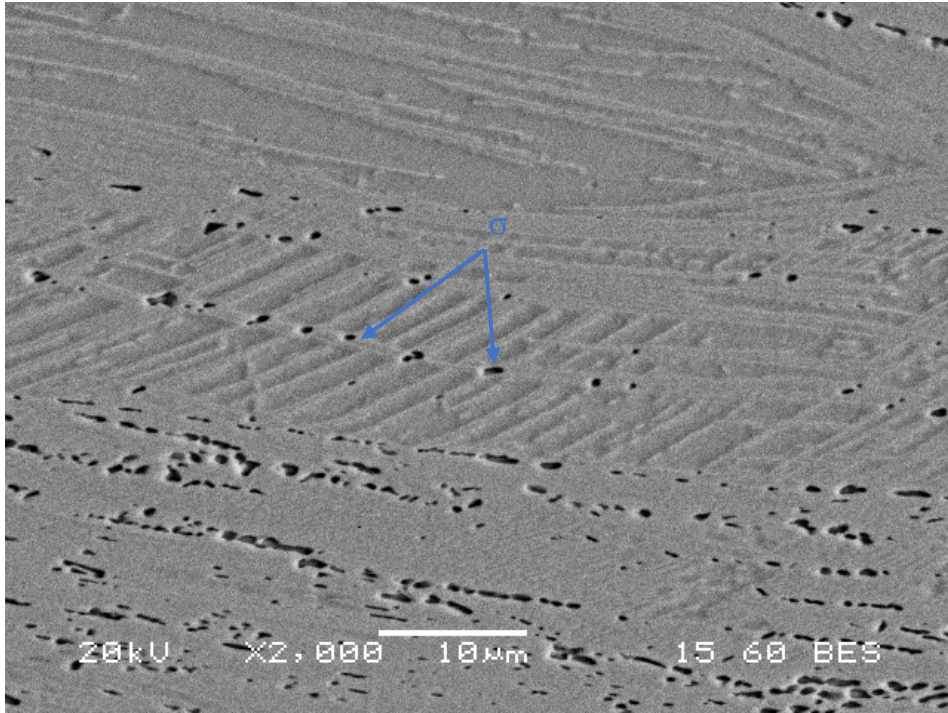


Εικόνα 40: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) κατά μήκος πυκνών διαταραχών και στα όρια των κόκκων. (S31254-E-750°C-24h)

Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση της παραπάνω μικρογραφίας (Εικόνα 41) γίνεται αντιληπτό το γεγονός ότι στα σημεία τομής των ζωνών ολίσθησης ξεκινά η φύτρωση σίγμα φάσης.

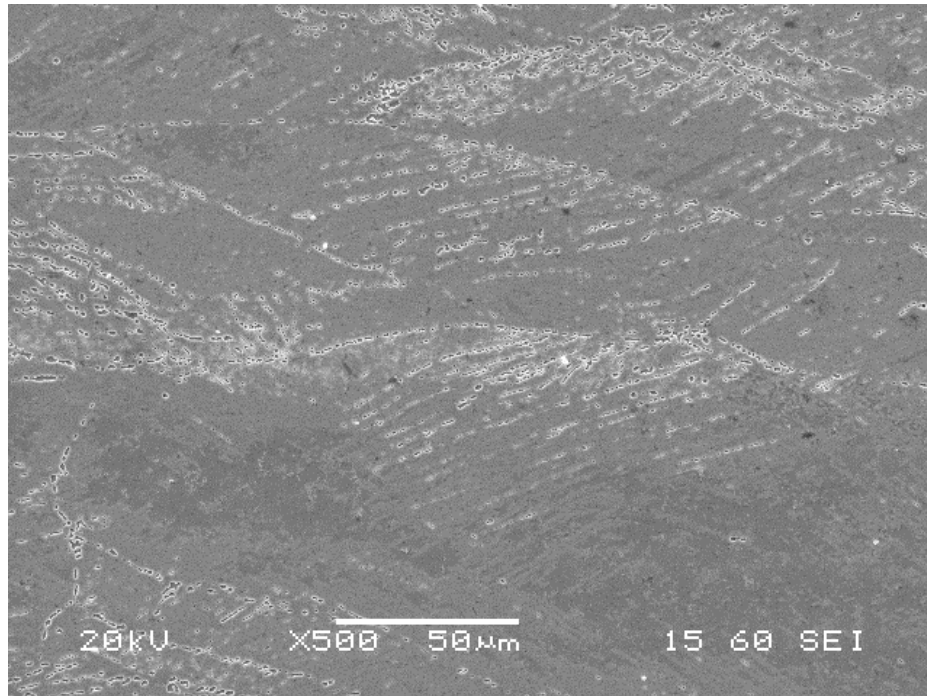
Σε κάθε άλλη περίπτωση ενδοκρυσταλλικά δεν συναντάται κάποια κατακρήμνιση της φάσης σίγμα ενώ και η φάση Laves, η οποία ενδεχομένως να αναμενόταν, απουσιάζει πλήρως. Οι διαταραχές που προκλήθηκαν μέσω της έλασης προσέφεραν υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης και έτσι κινητοποιήθηκε η κατακρήμνιση σίγμα φάσης αντί της Laves.

Το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο γήρανσης και επομένως η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης έχει επιταχυνθεί.

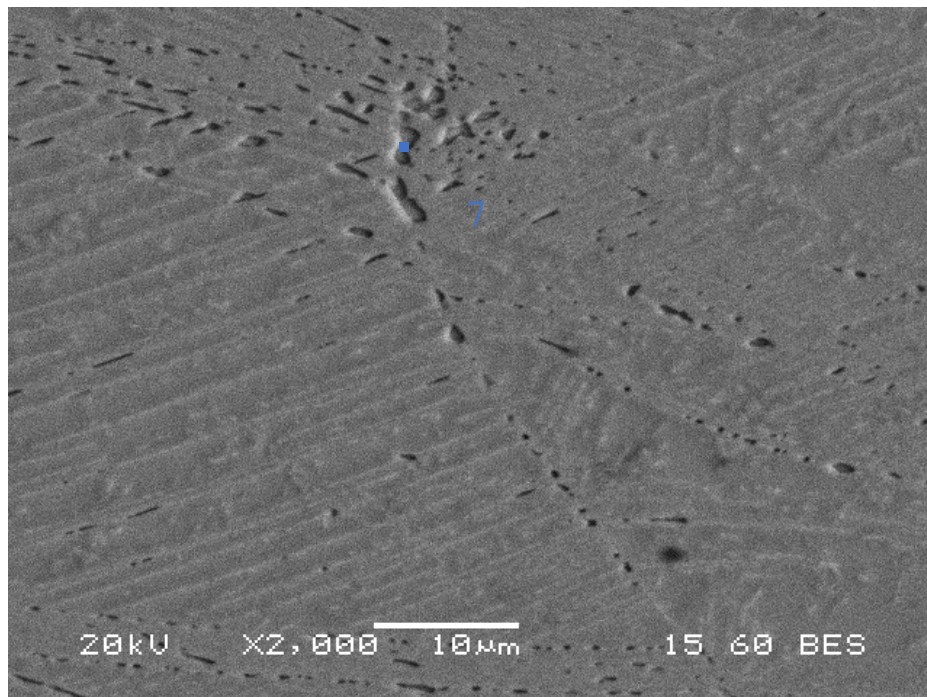


Εικόνα 41: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) κατά μήκος πυκνών διαταραχών υπό μεγέθυνση. (S31254-E-750°C-24h)

Με την ολοκλήρωση της θερμικής κατεργασίας για τους 750°C παρατηρείται η αύξηση του κλάσματος όγκου της φάσης σίγμα καθώς πλέον υφίσταται σε περισσότερα όρια κόκκων και κατά μήκος επιπέδων ολίσθησης..



Εικόνα 42: Μικρογραφία SEM (SEI). Παρουσία φάσης σίγμα (σ) περικρυσταλλικά και κατά μήκος των διαταραχών. (S31254-E-750°C-120h)

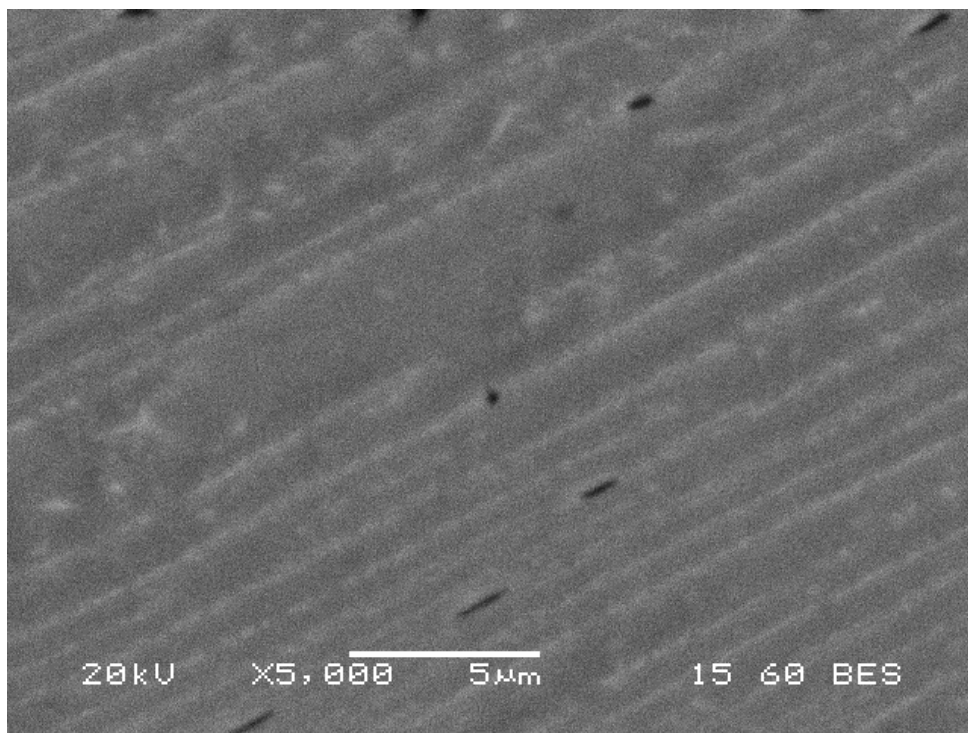


Εικόνα 43: Μικρογραφία SEM (BES). Κατακρήμνισμα σίγμα φάσης (σ) (Σημείο 7) (S31254-E-750°C-120h)

Element	Weight %
Cr K	29.94
Fe K	48.40
Ni K	10.57
Mo L	11.09

Πίνακας 19: Πίνακας χημικής ημιποσοστικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης σίγμα της Εικόνα 43. (Σημείο 7) (S31254-E-750°C-120h)

Με μεγαλύτερη μεγέθυνση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης γίνονται αντιληπτά ορισμένα κατακρημνίσματα βελονειδούς μορφής όπως εκείνα της φάσης Laves αλλά το κλάσμα όγκου και το μέγεθος τους είναι πολύ μικρό και τα δεδομένα ανεπαρκούν για την οποιαδήποτε ταυτοποίηση. Γίνονται ακόμα αντιληπτά τα πολλαπλά σημεία φύτρωσης των φάσεων που προκύπτουν.

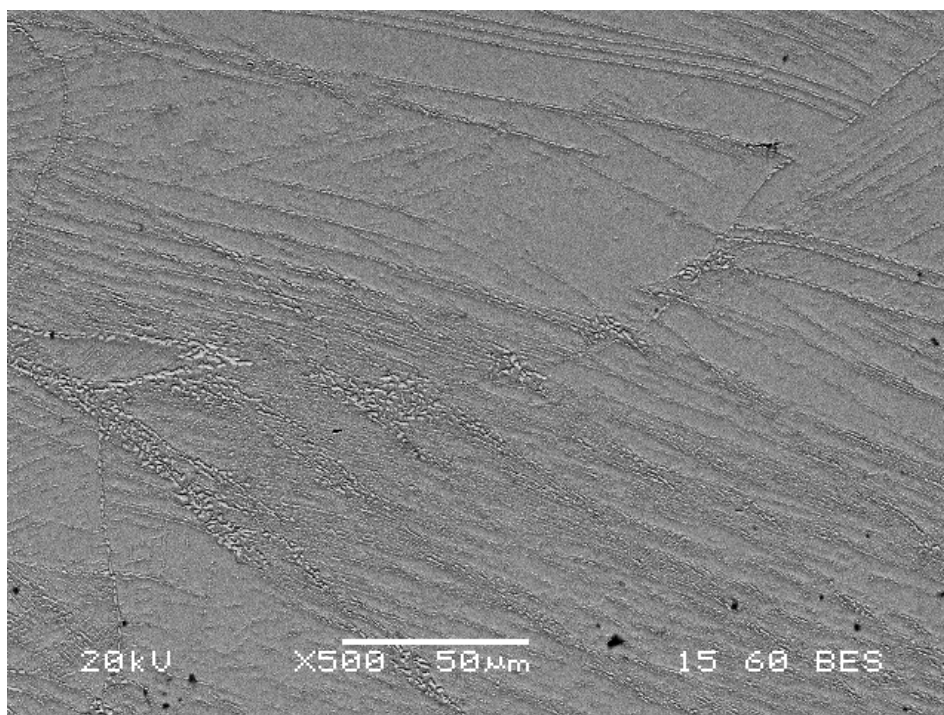


Εικόνα 44: Μικρογραφία SEM (BES). Πιθανή παρουσία κατακρημνισμάτων Laves. (S31254-E-750°C-120h)

7.1.4 Συμπεριφορά ελασμένου στους 850°C

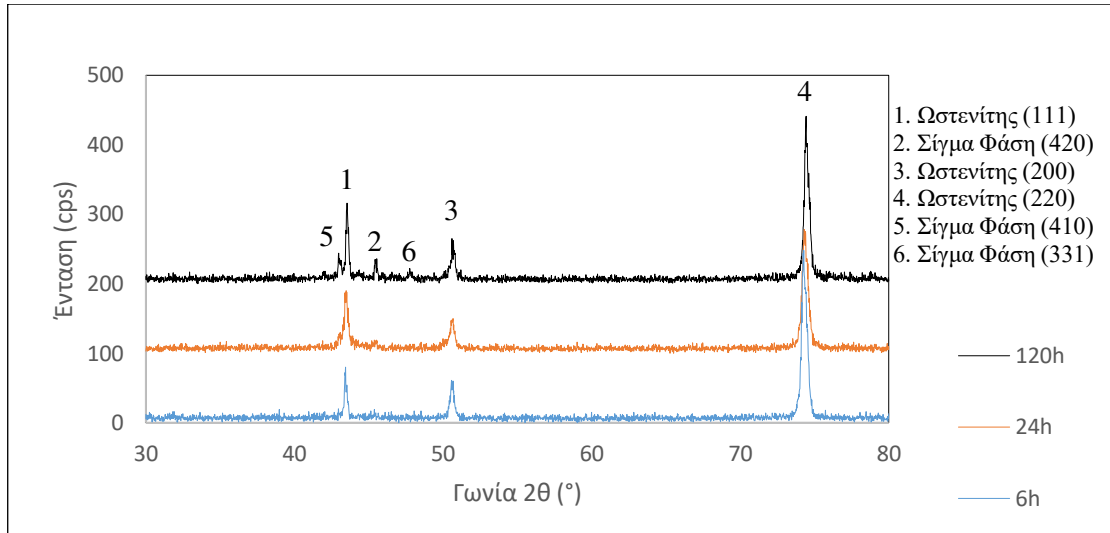
Με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης η κατακρήμνιση των δευτερευουσών φάσεων επέρχεται εντός ολίγων ωρών.

Μετά από 6 ώρες παραμονής στους 850°C, η μικροδομή του υπερωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα S31254 παρατηρήθηκε αρκετά διαφοροποιημένη σε σχέση με την αρχική κατάσταση. Στα όρια των κόκκων του ωστενίτη έχει φυτρώσει η πλέον γνωστή σίγμα φάση υπό μορφή φιλμ, ενώ ορισμένοι κόκκοι εμφανίζουν υψηλή κατακρήμνιση ενδοκρυσταλλικά.



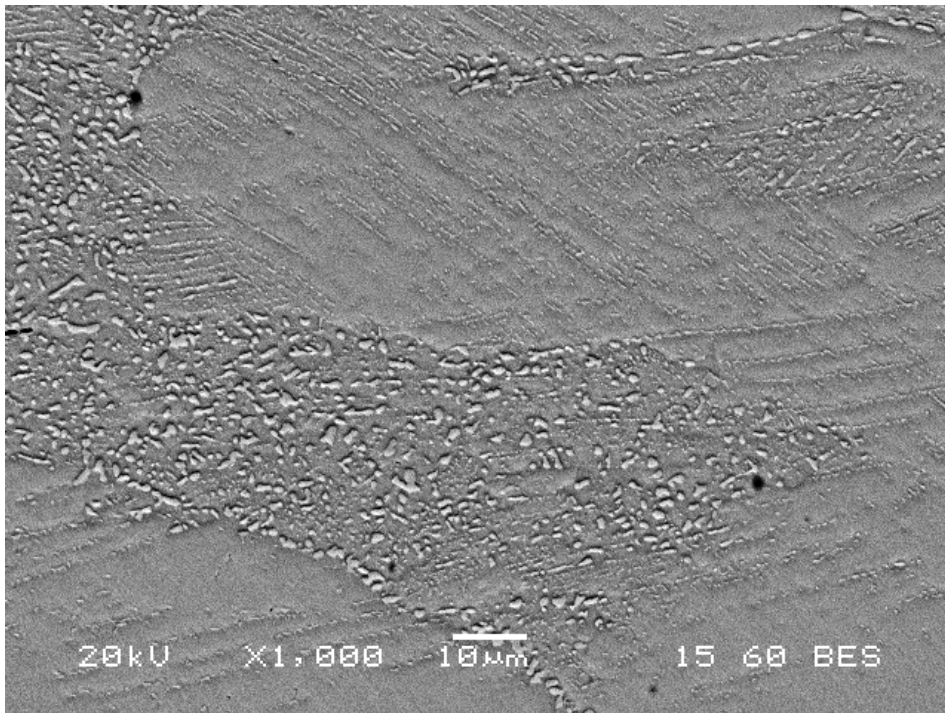
Εικόνα 45: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία κατακρημνισμάτων περικρυσταλλικά και ενδοκρυσταλλικά ορισμένων κόκκων.
(S31254-E-850°C-6h)

Στην Εικόνα 46 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X όπου όπως και στην περίπτωση ισοθερμοκρασιακής γήρανσης στους 750°C για το ψυχρά ελασμένο υλικό, τα επίπεδα που περιθλούν με μεγαλύτερη ένταση είναι τα (220) κι όχι τα (111), για τον λόγο που αναφέρθηκε παραπάνω.



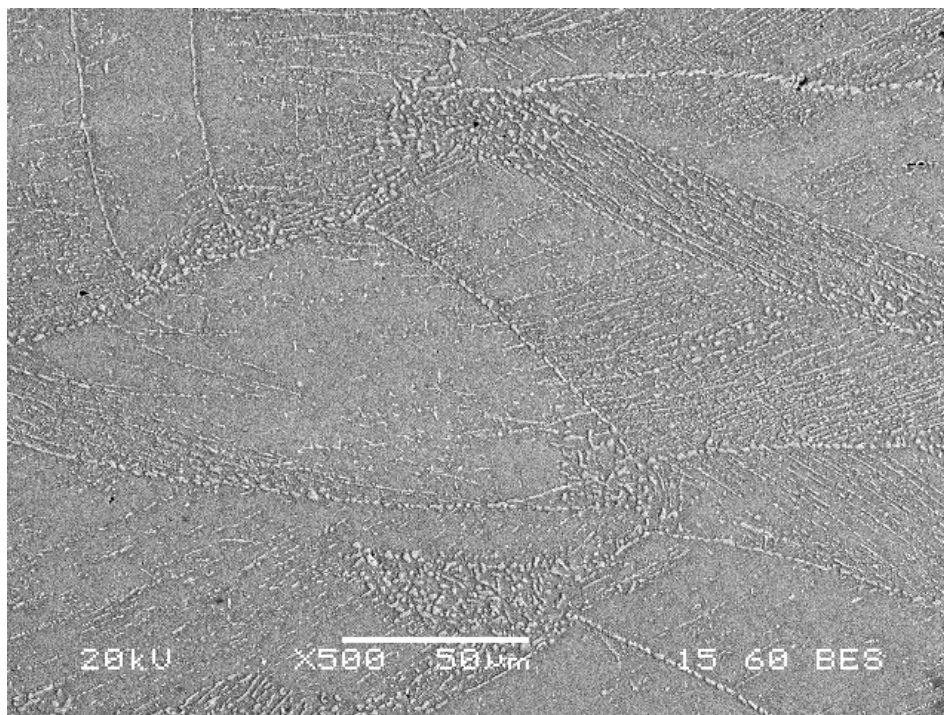
Εικόνα 46: Διαγράμματα XRD για τον S31254 μετά από ψυχρή έλαση και θερμική κατεργασία στους 850°C.

Στην μικρογραφία της Εικόνα 47 διακρίνεται η διαφοροποίηση της κατακρήμνισης μεταξύ των κρυστάλλων. Στα αριστερά ο κόκκος που έχει παραμορφωθεί παραπάνω, εμφανίζει πολλαπλά κατακρημνίσματα σίγμα φάσης ενδοκρυσταλλικά, σε αντίθεση με τους γειτονικούς κόκκους.



Εικόνα 47: Μικρογραφία SEM (BES). Διαφοροποίηση κατακρήμνισης μεταξύ κόκκων ωστενίτη. (S31254-E-850°C-6h)

Η περαιτέρω ισοθερμοκρασιακή γήρανση του ελασμένου υπερωστενιτικού για 24 ώρες προκαλεί τον εμπλουτισμό της μικροδομής με ακόμα περισσότερα κατακρημνίσματα. Πλέον τα σημεία φύτρωσης είναι πολύ περισσότερα και το κλάσμα όγκου της σίγμα φάσης έχει αυξηθεί σημαντικά (Εικόνα 48).

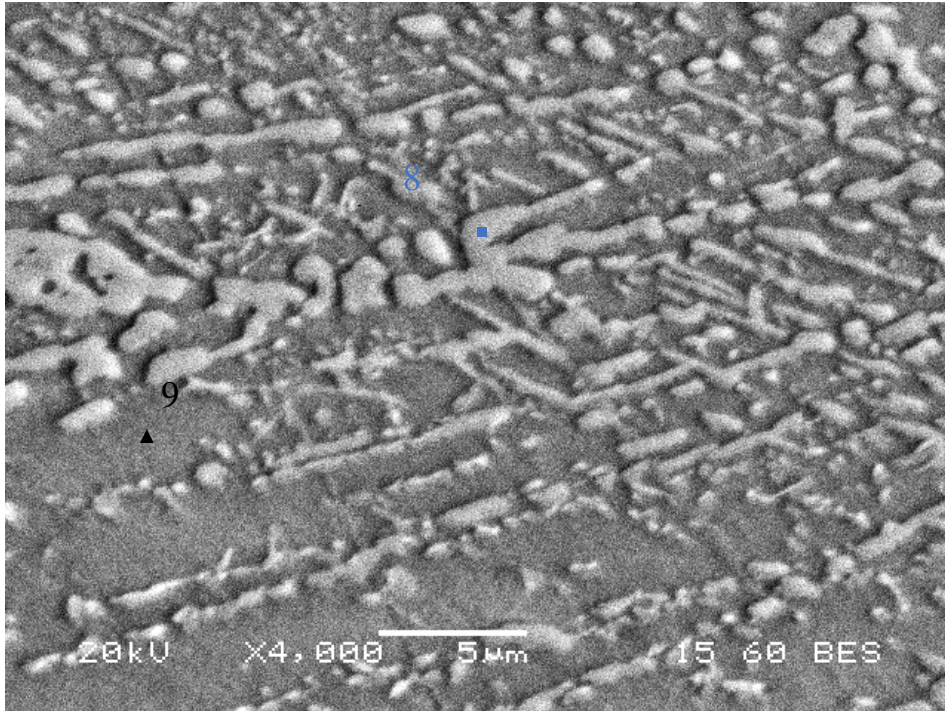


Εικόνα 48: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μικροδομής με αυξημένο κλάσμα όγκου σίγμα φάσης.
(S31254-E-850°C-24h)

Στην περίπτωση αυτή λοιπόν η μοναδική δευτερεύουσα φάση που παρατηρείται είναι η σίγμα με φύτρωση αυτής περικρυσταλλικά και ενδοκρυσταλλικά με μεγαλύτερο κλάσμα μεγέθους και κλάσμα όγκου στους περισσότερο παραμορφωμένους κρύσταλλους.

Με μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 49) παρατηρείται η πληθώρα των κατακρημνισμάτων που ξεκινούν την φύτρωση. Ακόμα, είναι διακριτή η τάση ορισμένων να συσσωματωθούν, όπως στο σημείο 8 της Εικόνα 49, του οποίου τα αποτελέσματα ημιποσοτικής χημικής ανάλυσης EDS εμφανίζονται στον Πίνακα 20. Ορισμένα κατακρημνίσματα σίγμα φάσης που συναντώνται ενδοκρυσταλλικά είναι βελονοειδούς μορφής.

Στον Πίνακα 21 παρουσιάζεται η ημιποσοτική χημική ανάλυση EDS της ωστενιτικής μήτρας (σημείο 9 της Εικόνα 49) η οποία παρουσιάζεται απεμπλουτισμένη.



Εικόνα 49: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μικροδομής υπό μεγέθυνση. (S31254-E-850°C-24h)

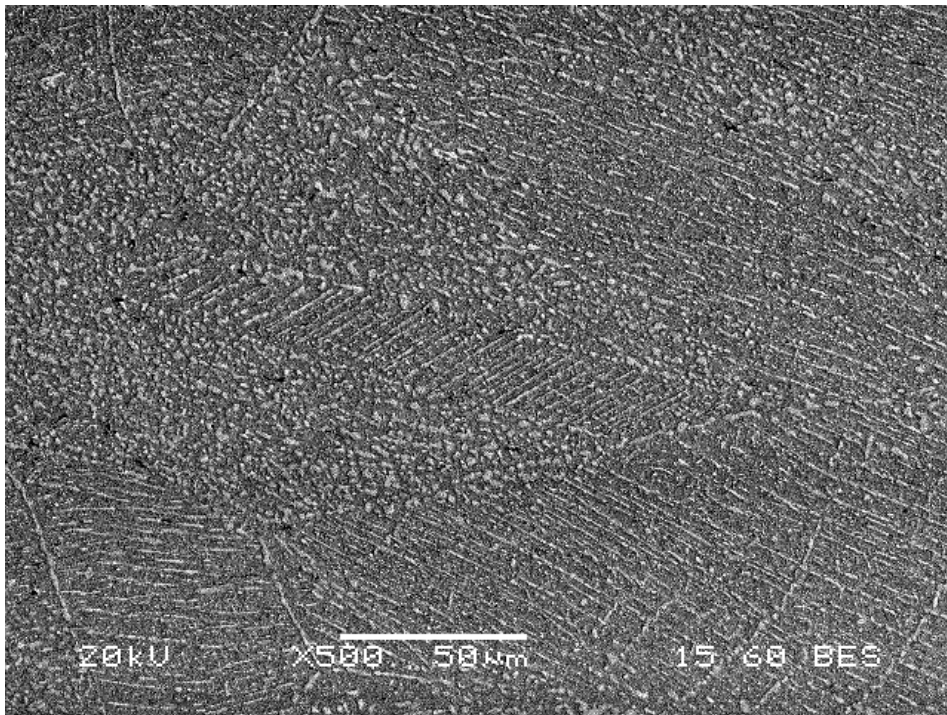
Element	Weight %
Si K	0.74
Cr K	25.27
Fe K	49.81
Ni K	13.24
Mo L	10.95

Πίνακας 20: Πίνακας χημικής ημιοσοστικής ανάλυσης κατακρημνίσματος φάσης σίγμα της Εικόνα 49. (Σημείο 8) (S31254-E-850°C-24h)

Πίνακας 21: Πίνακας χημικής ημιοσοστικής ανάλυσης μητρικής φάσης της Εικόνα 49. (Σημείο 9) (S31254-E-850°C-24h)

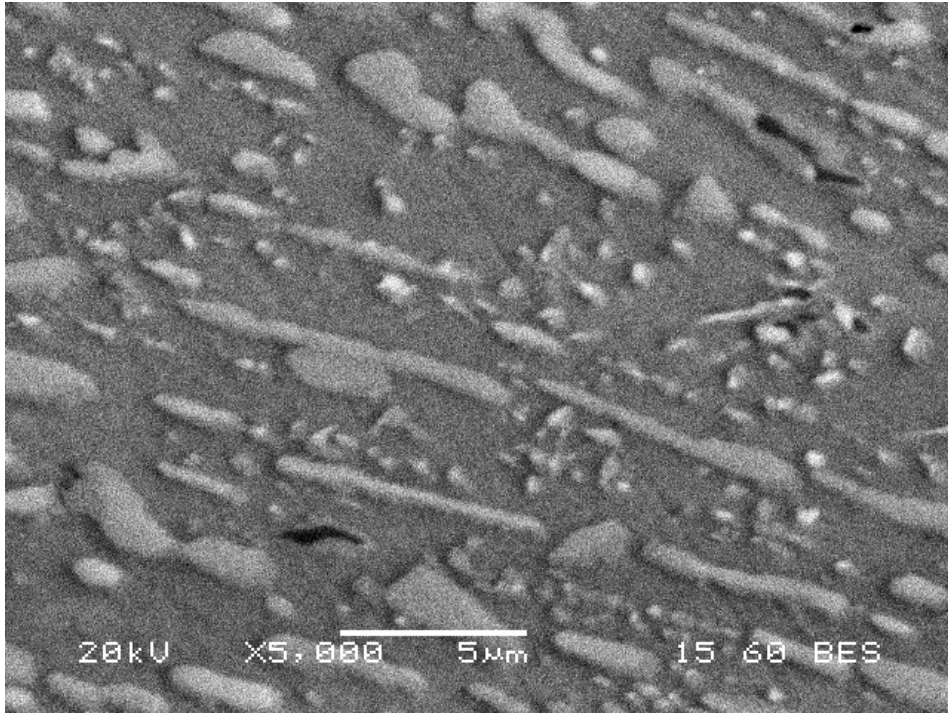
Element	Weight %
Cr K	21.47
Fe K	55.96
Ni K	17.86
Mo L	4.71

Με την ολοκλήρωση της θερμοκρασιακής κατεργασίας, δηλαδή με την πάροδο 120 ωρών στους 850°C δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αλλαγές στην μικροδομή σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο.



Εικόνα 50: Μικρογραφία SEM (BES). Παρουσία μικροδομής εμπλουτισμένης με φάση σίγμα (σ). (S31254-E-850°C-120h)

Η φάση σίγμα είναι η κυρίαρχη δευτερεύουσα φάση και συναντάται περικρυσταλλικά και ενδοκρυστάλλικά. Τα κατακρημνίσματα δεν έχουν υποστεί πάχυνση, ενώ συναντώνται και νέα σημεία φύτρωσης. Τα σημεία αυτά διακρίνονται στην Εικόνα 51 με υψηλή μεγέθυνση όπου βρίσκονται με την μορφή μικρών συμπαγών σωματιδίων.



Εικόνα 51: Μικρογραφία SEM (BES). Παρατήρηση νέων σημείων φύτρωσης.

7.2 Εξέταση σκληρότητας

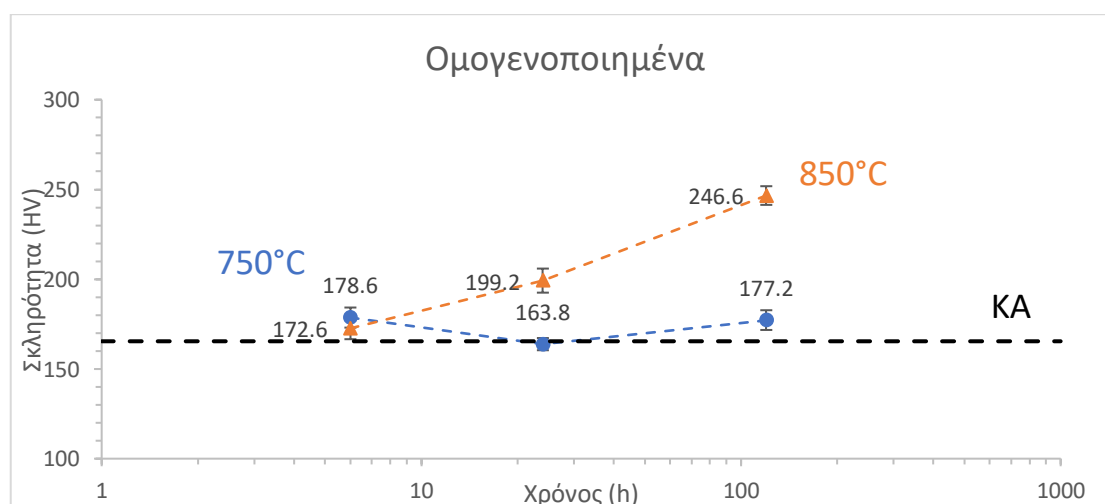
Μετά την ολοκλήρωση των θερμικών διεργασιών πραγματοποιήθηκαν σκληρομετρήσεις τύπου Vickers (HV) σε όλα τα δοκίμια με σκοπό την συσχέτιση της εξέλιξης της μικροδομής των χαλύβων με την σκληρότητά τους. Οι μετρήσεις καθώς και τα διαγράμματα σκληρότητας - χρόνου γήρανσης που προέκυψαν θα αναλυθούν παρακάτω.

Γενικότερα τα γεγονότα που αναμένεται να φέρουν επίδραση στην σκληρότητα είναι τα εξής: α. σκλήρωση από κατακρήμνιση, β. πτώση σκληρότητας λόγω εξάλειψη των διαταραχών που έχουν προκληθεί, και τέλος γ. στην περίπτωση των ελασμένων δοκιμίων σκλήρωση από εφαρμογή ψυχρής έλασης (ενδοτράχυνση).

Η σκλήρωση μέσω κατακρήμνισης επιτυγχάνεται καθώς ο σχηματισμός διαφόρων κατακρημνισμάτων οδηγεί σε σκλήρωση των χαλύβων μέσω της παρεμπόδισης της κίνησης των διαταραχών του πλέγματος. Η τιμή της σκληρότητας εξαρτάται από τη φύση των κατακρημνισμάτων (κρυσταλλική δομή, χημική σύνθεση), το κλάσμα όγκου, το μέγεθος και η διασπορά τους στην μικροδομή του χάλυβα. Πιο συγκεκριμένα λοιπόν η σκληρότητα αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των κατακρημνισμάτων, αύξηση επιμέρους σκληρότητας κατακρημνισμάτων, μείωση μεγέθους κατακρημνισμάτων και ομοιόμορφη διασπορά αυτών.

7.2.1 Σκληρότητα ομογενοποιημένων

Ως κατάσταση αναφοράς σε αυτήν την περίπτωση θεωρείται το σημείο όπου ο χάλυβας έχει ομογενοποιηθεί και δεν έχει υποστεί περαιτέρω θερμικές κατεργασίες.



Εικόνα 52: Μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τα ομογενοποιημένα δοκίμια.

Αυτό που προβλέπεται σε τέτοιες περιπτώσεις θερμικών κατεργασιών είναι αρχικά η πτώση της σκληρότητας λόγω απαλοιφής των διαταραχών του πλέγματος που αποτελούν προϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας των χαλύβων από το στάδιο της θερμής/ψυχρής έλασης. Το γεγονός αυτό έχει λάβει χώρα κατά την ομογενοποίηση του υλικού ωστόσο δεν είναι γνωστό αν η απαλοιφή των διαταραχών έχει γίνει πλήρως.

Όσο ο χρόνος γήρανσης αυξάνει, η σκληρότητα μειώνεται με μικρό ρυθμό λόγω απαλοιφής διαταραχών αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται λόγω κατακρήμνισης.

Με τις πρώτες έξι ώρες γήρανσης του S31254 στις δύο θερμοκρασίες παρατηρείται η αύξηση της σκληρότητας. Η αύξηση οφείλεται στις κατακρημνίσεις, στη διατήρηση των στοιχείων αντικατάστασης εντός του πλέγματος (η κίνηση των διαταραχών δυσχαιρένεται από την ύπαρξη ατόμων παρεμβολής) και στην ίδια την βαφή στην οποία υπόκειται το υλικό, όπου σκληραίνει ελαφρώς δίχως φυσικά τον οποιονδήποτε μετασχηματισμό. Η σκληρότητα στους 750°C είναι μεγαλύτερη από αυτήν στους 850°C, γεγονός που οφείλεται στην απαλοιφή διαταραχών. Η «ανάκτηση» της μικροδομής συμβαίνει γρηγορότερα στην υψηλότερη θερμοκρασία και μειώνει την σκληρότητα σε μικρότερο χρόνο.

Σε 24 ώρες γήρανσης στους 850°C η σκληρότητα αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση των κατακρημνισμάτων στην μικροδομή του χάλυβα, όπως και στις 120 ώρες αντίστοιχα. Η εξέλιξη της σκληρότητας συναρτήσει του χρόνου, για τους 850°C, σημειώνει αυξητική πορεία όσο το υλικό εμφανίζει στην μικροδομή του την σκληρή σίγμα φάση και τα βελονοειδή Laves κατακρημνίσματα που κατανέμονται ενδοκρυσταλλικά. Έτσι φαίνεται ο πρωτεύον παράγοντας που επηρεάζει την σκληρότητα να είναι η σκλήρωση λόγω κατακρήμνισης.

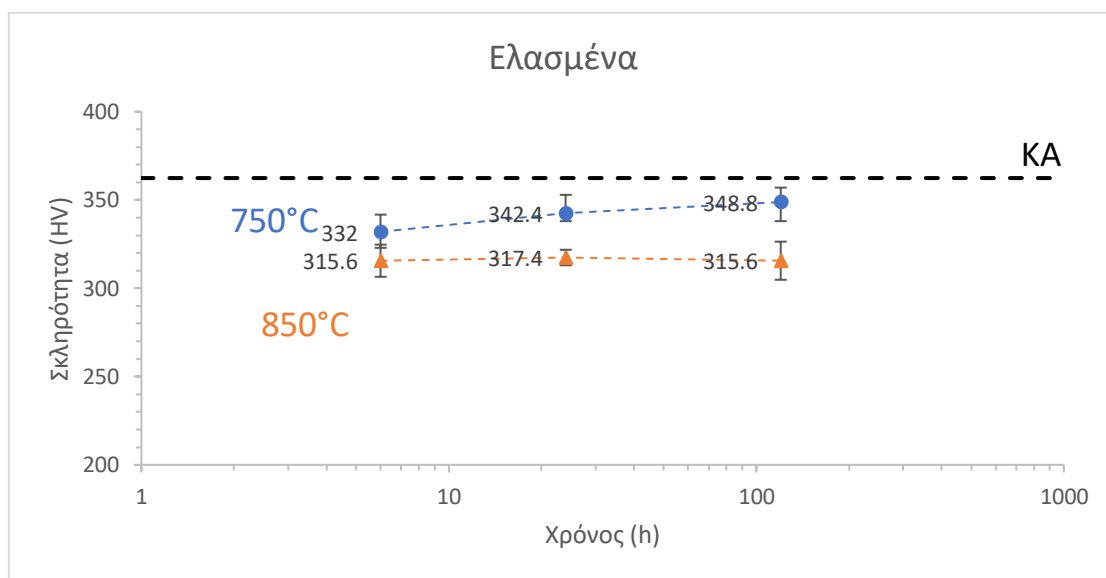
Στην περίπτωση των 750°C όμως παρατηρούνται διαφορετικά γεγονότα. Για 24 ώρες γήρανσης η σκληρότητα εξελίσσεται σε χαμηλότερη τιμή, που τείνει σε αυτήν της κατάστασης αναφοράς. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην απαλοιφή διαταραχών που επέρχεται χρονικά σε αργότερο στάδιο από εκείνο των 850°C. Για 120 ώρες γήρανση η σκληρότητα σημειώνει άνοδο σε σχέση με την προηγούμενη κατάσταση και τείνει στην τιμή που βρέθηκε για 6 ώρες γήρανση. Η άνοδος αυτή οφείλεται στην αύξηση των κατακρημνισμάτων όπως παρατηρήθηκαν από την εξέταση της μικροδομής (βλ. παράγραφο 7.1.1 Συμπεριφορά ομογενοποιημένου στους 750°C).

Δοκίμιο	Σκληρότητα (HV)	Τυπική απόκλιση
AK	165.4	7.4
750°C – 6h	178.6	5.6
750°C – 24h	163.8	3.4
750°C – 120h	177.2	5.5
850°C – 6h	172.6	6.0
850°C – 24h	199.2	6.7
850°C – 120h	246.6	5.2

Πίνακας 22: Πίνακας δεδομένων γραφήματος σκληρομετρήσεων για τα ομογενοποιημένα δοκίμια.

7.2.2 Σκληρότητα ελασμένων

Στην περίπτωση αυτή, ως κατάσταση αναφοράς θεωρείται το σημείο όπου ο χάλυβας έχει υποστεί ομογενοποίηση και ψυχρή έλαση.



Εικόνα 53: Μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης για τα ελασμένα δοκίμια.

Η ψυχρή έλαση οδήγησε στην αύξηση της σκληρότητας από τα 165.4HV στα 362.4HV λόγω ενδοτράχυνσης. Η έλαση με ελάττωση πάχους τάξεως 40% αύξησε την πυκνότητα των διαταραχών αλλά προκάλεσε και την ανάλογη πτώση της σκληρότητας μετά την θερμοκρασιακή γήρανση. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στην απαλοιφή των αυξημένων διαταραχών συνοδευόμενη από φύτρωση φάσεων ικανοποιητικού κλάσματος όγκου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και χρόνο.

Έτσι λοιπόν για την θερμοκρασία των 750°C, με 6 ώρες γήρανσης παρατηρείται η πτώση της σκληρότητας περίπου κατά 45HV. Η πορεία της γήρανσης οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας λόγω αυξανόμενης κατακρήμνισης, δίχως όμως οι τιμές σκληρότητας για 24 και 120 ώρες να ξεπερνούν την τιμή της αρχικής κατάστασης.

Με την θερμοκρασιακή κατεργασία του χάλυβα στους 850°C για 6 ώρες σημειώθηκε πτώση της σκληρότητας και μάλιστα σε τιμή χαμηλότερη από εκείνη των 750°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει την γρηγορότερη απαλοιφή διαταραχών όπως σημειώθηκε, και εκεί οφείλεται η διαφορά στην σκληρότητα μεταξύ των δύο θερμοκρασιών. Στις 24 ώρες γήρανσης η τιμή της σκληρότητας δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερος, με μόλις δύο μονάδες αύξηση. Στο σημείο αυτό η απαλοιφή των διαταραχών συνεχίζεται ωστόσο η περεταίρω κατακρήμνιση αντισταθμίζει την πτώση σκληρότητας που αναμενόταν. Στις 120 ώρες γήρανσης η σκληρότητα του χάλυβα μεταβάλλεται ξανά κατά δύο μονάδες προς ελάττωσή της κι αυτό γιατί η εξέλιξη της μικροδομής μεταξύ 24 και 120 ωρών δεν χαρακτηρίστηκε με ιδιαίτερη μεταβολή του κλάσματος όγκου και του μεγέθους των κατακρημνισμάτων.

Δοκίμιο	Σκληρότητα (HV)	Τυπική απόκλιση
AK	362.4	12.7
750°C – 6h	332	9.7
750°C – 24h	342.4	10.5
750°C – 120h	348.8	8.2
850°C – 6h	315.6	9.1
850°C – 24h	317.4	4.4
850°C – 120h	315.6	10.8

Πίνακας 23: Πίνακας δεδομένων γραφήματος σκληρομετρήσεων για τα ελασμένα δοκίμια.

8. Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Ο υπερωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας S31254 είναι υψηλά κραματομένος σε χρώμιο, νικέλιο αλλά και μολυβδαίνιο καθώς ανήκει στην 2.2.4 Υποκατηγορία F-3 των υπερωστενιτικών 6% μολυβδαινίου. Για την γήρανση του χάλυβα επιλέχθηκαν θερμοκρασίες οι οποίες ανήκουν στο εύρος σχηματισμού των φάσεων Laves και σίγμα, καθώς κρίθηκε ενδιαφέρουσα η μελέτη τους ερευνητικά και εμπορικά.

Με παρατήρηση του δοκιμίου αρχικής κατάστασης σε οπτικό μικροσκόπιο διακρίνονται κόκκοι ωστενιτικής μητρικής φάσης. Στα όρια των κόκκων αλλά και στα ενδοκρυσταλλικά παρατηρήθηκαν κατακρημνίσματα σίγμα φάσης αλλά και καρβίδια, γεγονός που αποτέλεσε την αιτία για ομογενοποίηση του υλικού.

Η ομογενοποίηση έγινε στην θερμοκρασία των 1250°C για χρόνο 15 λεπτών και κρίθηκε επιτυχημένη σε μεγάλο βαθμό διαλυτοποιώντας το μεγαλύτερο ποσοστό των φάσεων.

Συνοψίζοντας για τη συμπεριφορά του υπερωστενιτικού μετά τις διάφορες θερμικές κατεργασίες, στους 750°C είναι φανερό ότι η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης είναι σχετικά αργή, με τα πρώτα κατακρημνίσματα να κάνουν την εμφάνισή τους μετά από αρκετές ώρες έκθεσης στην θερμοκρασία αυτή. Πρώτα κάνει την εμφάνισή της η φάση Laves στις 24 ώρες η οποία συνεχίζει την πάχυνση μέχρι και στις 120 ώρες. Η φάση σίγμα, η οποία εμφανίστηκε μόνο στα όρια κοντά στα τριπλά σημεία και όχι στο εσωτερικό των κόκκων, δεν υπέστη πάχυνση μεγάλου ποσοστού καθώς ακόμα και μετά από 120 ώρες γήρανσης τα κατακρημνίσματα είναι πολύ μικρού μεγέθους ενώ και το κλάσμα όγκου παραμένει επίσης πολύ χαμηλό. Η φάση Laves είναι πλούσια σε μολυβδαίνιο, ενώ η φάση σίγμα κυρίως σε χρώμιο.

Η μελέτη της μικροδομής μετά από τις θερμικές κατεργασίες των 850°C, μαρτυρά την αύξηση της κινητικής των αντιδράσεων κατακρήμνισης, σε σχέση με αυτήν των 750°C. Η έναρξη των αντιδράσεων εντοπίζεται εντός των πρώτων 6 ωρών με κατακρημνίσματα της φάσης σίγμα που περιορίζονται στα όρια των κόκκων και κατόπιν ορισμένα Laves ενδοκρυσταλλικά. Το φαινόμενο του χημικού μικροδιαφορισμού είναι καθοριστικό για τους μηχανισμούς κατακρήμνισης λόγω της κατά τόπους διαφορετικής σύστασης της μήτρας. Η διάχυση του χρωμίου προς τα όρια των κόκκων ευνοεί τον σχηματισμό της σίγμα. Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του χρωμίου περικρυσταλλικά προωθεί τον σχηματισμό καρβιδίων Cr₂₃C₆. Στην

διεπιφάνεια των καρβιδίων και του ωστενίτη πραγματοποιείται η πυρήνωση της σίγμα φάσης αντλώντας χρώμιο εις βάρος των καρβιδίων. Παράλληλα το μεγαλύτερο σε ατομικό αριθμό και επομένως δυσκολότερο να διαχυθεί μολυβδαίνιο είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό πολλαπλών μικρότερων βελονοειδών κατακρημνισμάτων Laves φάσης. Με τη πάροδο του χρόνου η φάση Laves φτάνει σε ένα μέγιστο κλάσμα όγκου, ενώ η σίγμα φάση πλέον συναντάται και ενδοκρυσταλλικά με τη μορφή συμπαγών κατακρημνισμάτων και σπανιότερα με την κυτταροειδή μορφή. Η μορφή αυτή αναπτύσσεται μόνο στην ζώνη διαφορισμού όπου η συγκέντρωση χρωμίου και μολυβδαίνιου είναι υψηλή. Ο ρυθμός πάχυνσης είναι μεγαλύτερος από την προηγούμενη θερμοκρασία και για τις δύο φάσεις.

Σχετικά με την ψυχρή έλαση, συνοψίζοντας, τα αρχικά δείγματα σχημάτισαν ζώνες ολίσθησης με γωνία περίπου 60° με τη διεύθυνση της έλασης. Οι ζώνες ολίσθησης είναι πυκνές καθώς το ποσοστό ψυχρής έλασης ήταν υψηλό. Η προτίμηση στην ολίσθηση των επιπέδων (111) γίνεται στις διευθύνσεις $\langle 110 \rangle$ για το εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα που ανήκει ο ωστενίτης. Η μεταλλογραφική εξέταση απέδειξε την παρουσία φάσης σίγμα στις ίδιες θερμοκρασίες με τη φύτρωση των κατακρημνισμάτων να σημειώνεται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα. Αντίστοιχα, τα κατακρημνίσματα της φάσης Laves, στην περίπτωση της έλασης, ήταν ελάχιστα μικρού μεγέθους έως και μηδαμινά. Η υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης που προέκυψε μέσω των διαταραχών της έλασης, αποτέλεσε την κινητήριο δύναμη για την κατακρήμνιση της φάσης σίγμα αντί της Laves.

Για την θερμοκρασία των 750°C η φύτρωση της σίγμα φάσης παρατηρείται αρχικά κατά μήκος των ζωνών ολίσθησης ενώ με περεταίρω γήρανση κατά μήκος των ορίων των κόκκων αλλά και ενδοκρυσταλλικά σε αξιόλογο κλάσμα όγκου. Στην περίπτωση των 850°C η φύτρωση συμβαίνει σε μικρότερο χρόνο όπως συνέβη και με τα μη ελασμένα δοκίμια. Από τις πρώτες ώρες γήρανσης η σίγμα φάση εντοπίζεται περικρυσταλλικά και κατά μήκος των ζωνών ολίσθησης, ενώ στην συνέχεια της γήρανσης αναπτύσσονται και ενδοκρυσταλλικά συμπαγή κατακρημνίσματα. Στην χρονική στιγμή των 24 ωρών διακρίνεται ένα σημείο καμπής, όπου η κατακρήμνιση μοιάζει να φτάνει στο μέγιστό της. Σε ύστερο σημείο παρατηρείται διαφοροποίηση μόνο στην πάχυνση των φάσεων και σε ορισμένες συσσωματώσεις αυτών.

Στην εξέταση της μικροδομής, κατά την χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X στα ομογενοποιημένα δοκίμια τα επίπεδα που περιθλούν περισσότερο είναι τα (111) ενώ στα ελασμένα, λόγω της κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης που δόθηκε, τα επίπεδα (220). Ακόμη σε κανένα από τα δοκίμια δεν ανιχνεύτηκε η φάση Laves με την μέθοδο περιθλασιμετρίας λόγω πολύ μικρού κλάσματος όγκου.

Οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα εξαρτώνται από την μικροδομή του, επομένως συνδέονται άμεσα με τις θερμικές κατεργασίες που έλαβαν μέρος. Πιο συγκεκριμένα παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές αντοχές των δοκιμίων είναι: το μέγεθος των κόκκων του υλικού, το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων, το μέγεθός τους και η διασπορά τους στην μητρική φάση. Για την αύξηση της αντοχής απαιτείται πυκνή διασπορά λεπτομερών κατακρημνισμάτων σε όλη την έκταση του υλικού.

Στην περίπτωση των ομογενοποιημένων δοκιμίων στους 750°C το υλικό δεν παρουσιάζει αύξηση σκληρότητας καθώς η κατακρήμνιση ξεκινά μετά τις 24 ώρες με την φάση Laves. Τα βελονοειδή κατακρημνίσματα φυτρώνουν με ανομοιόμορφη διασπορά, συνήθως κοντά στις ζώνες διαφορισμού του μολυβδαινίου, και το μικρό τους μέγεθος δεν ευνοεί την σκλήρωση. Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι μεταξύ 6 και 24 ωρών το υλικό εμφανίζει πτώση της σκληρότητας, ενώ μια πιθανή εξήγηση για αυτό είναι η απαλοιφή διαταραχών η οποία επήλθε μεταξύ αυτών των χρονικών στιγμών.

Η θερμοκρασιακή γήρανση των 850°C στο μη ελασμένο υλικό επέφερε την σταδιακή σκλήρωσή του. Στην προκειμένη περίπτωση η σταδιακή φύτρωση κυρίως της σκληρότερης φάσης σίγμα αλλά και της Laves οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας. Η σκληρότητα είναι συνεχώς αυξανόμενη στα πλαίσια των 120 ωρών που μελετήθηκαν.

Το σύνολο των ελασμένων δοκιμίων που υπέστησαν ισοθερμοκρασιακή γήρανση σκληρομετρούνται σε τιμές χαμηλότερες από αυτήν του δοκιμίου κατάστασης αναφοράς. Η πιθανή μερική ανακρυστάλλωση του υλικού, που συμβαίνει κατά την θερμική κατεργασία, επηρεάζει την εξέλιξη της σκληρότητας καθώς επιφέρει αλλαγές στην μικροδομή αλλά και την απαλοιφή ή την ανακατανομή των διαταραχών. Έτσι το φαινόμενο της ενδοτράχυνσης που έχει υποστεί ο χάλυβας απαλείφεται πολύ σύντομα, εντός ολίγων ωρών. Η απαλοιφή αυτή συμβαίνει με πιο γρήγορους ρυθμούς στην θερμοκρασία των 850°C από αυτήν των 750°C. Έτσι η πτώση της σκληρότητας μετά

τις πρώτες ώρες γήρανσης είναι μεγαλύτερη για την πιο υψηλή θερμοκρασία σε σύγκριση με την αρχική κατάσταση.

Και στις δύο θερμοκρασίες η αύξηση του χρόνου γήρανσης προκαλεί αύξηση της σκληρότητας. Η απαλοιφή των συστημάτων ολίσθησης έχει συμβεί εντός των πρώτων ωρών και ο μοναδικός παράγοντας που επηρεάζει την σκληρότητα είναι ο σχηματισμός κατακρημνισμάτων. Στην περίπτωση των 850°C σε χρόνο έκθεσης 24 ωρών το κλάσμα όγκου της φάσης σίγμα είναι αυξημένο τόσο που δεν υπάρχει δυνατότητα για περαιτέρω αύξηση της σκληρότητας. Έτσι για 120 ώρες γήρανση η σκληρότητα παραμένει στα ίδια επίπεδα. Ενδεχόμενη γήρανση για περισσότερες ώρες θα σημείωνε συσσωματώσεις και πάχυνση, δηλαδή μείωση της διασποράς των κατακρημνισμάτων, προς μείωση της αντίστασης στην κίνηση των διαταραχών και επομένως μείωση της σκληρότητας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η μεταβολή της αντοχής σε διάβρωση κατά τη διάρκεια της γήρανσης δεν εξετάστηκε αλλά μετά την μικρογραφική παρατήρηση των δοκιμίων εκτιμάται η διαρκείς πτώση αυτής. Η δέσμευση χρωμίου και μολυβδαινίου από την ωστενιτική μήτρα για τον σχηματισμό των δευτερευουσών φάσεων και κυρίως της σίγμα φάσης,

9. Συμπεράσματα

- Κατά την ισοθερμοκρασιακή γήρανση του υπερωστενιτικού χάλυβα S31254 στις θερμοκρασίες των 750°C και 850°C βρέθηκαν στην μικροδομή δύο διαφορετικά είδη κατακρημνίσεων. Δηλαδή η φάση Laves και η φάση Σίγμα.
- Η φάση Laves σχηματίζεται πρώτα ενώ η φάση σίγμα ακολουθεί. Η φάση Laves επίσης κατακρημνίζεται σε θερμοκρασία των 750°C όπου η σίγμα απουσιάζει.
- Τα κατακρημνίσματα της σίγμα φάσης εμφανίζουν προτιμήσεις κατά την φύτρωση πρωτίστως σε θέσεις όπως τα τριπλά όρια κόκκων, στην συνέχεια τα όρια κόκκων και τέλος το εσωτερικό τους. Η φάση Laves παρατηρείται μόνο στο εσωτερικό των κόκκων και σε αρχικά στάδια γήρανσης σε σημεία όπου η ωστενιτική μήτρα είναι περισσότερο πλούσια σε μολυβδαίνιο.
- Η κατακρήμνιση των δευτερευουσών φάσεων και κατά κύριο λόγο της σίγμα φάσης είναι υπεύθυνη για την αύξηση των τιμών της σκληρότητας. Η σκλήρωση είναι ανάλογη του κλάσματος όγκου της φάσης.

- Κατά την ισοθερμοκρασιακή γήρανση του υπερωστενιτικού μετά από ψυχρή έλαση με ελάττωση πάχους 40% στα πλαίσια 120 ωρών, λαμβάνει χώρα μόνο η κατακρήμνιση της φάσης σίγμα κι όχι της Laves φάσης.
- Η ψυχρή έλαση δημιουργεί πολλαπλές ατέλειες στην κρυσταλλική δομή, συνεπώς πολλαπλά πιθανά σημεία φύτρωσης κατακρημνισμάτων. Η κινητικότητα των αντιδράσεων κατακρήμνισης επιταχύνεται και η φύτρωση και πάχυνση κατακρημνισμάτων συμβαίνει συντομότερα, ασχέτως θερμοκρασίας.
- Κατά την γήρανση του ελασμένου χάλυβα η σκληρότητα μεταβάλλεται εξαρτώμενη από την σκλήρωση λόγω ενδοτράχυνσης, από την σκλήρωση μέσω κατακρήμνισης αλλά και την πτώση σκληρότητας λόγω απαλοιφής των διαταραχών. Η ταχύτητα απαλοιφής είναι γρηγορότερη σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Γενικότερα για τον χάλυβα S31254:

- Σχετικά με την χρήση του χάλυβα σε εφαρμογές με υψηλότερες απαιτήσεις μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχών, η ενδεχόμενη γήρανσή του θα οδηγήσει στην σκλήρωση αλλά και την ταυτόχρονη υποβάθμιση της αντιδιαβρωτικής προστασίας. Η χρήση κάποιου τύπου υπερδιπλοφασικού ανοξειδώτου χάλυβα ίσως να είναι καταλληλότερη για τέτοιου είδους εφαρμογές.
- Η χρήση του S31254 με την μορφή εξαρτήματος ψυχρής έλασης ή ψυχρής παραμόρφωσης χρήζει προσοχής καθώς οι μηχανικές ιδιότητες και η αντιδιαβρωτική προστασία υποβαθμίζονται γρηγορότερα μέσω του μετασχηματισμού της σίγμα φάσης. Ιδανικά προτείνεται παρακολούθηση του εξαρτήματος για εμπρόθεσμη αντικατάσταση του.
- Στην περίπτωση της γήρανσης, είναι δυνατή η αποφυγή της κατακρήμνισης της φάσης Laves (η οποία παρουσιάστηκε με ανομοιόμορφη διασπορά), με την εν ψυχρώ έλαση του υλικού. Στην περίπτωση αυτή η σκλήρωση θα πραγματοποιηθεί σε μικρότερο χρονικό διάστημα λόγω της ενέργειας ενεργοποίησης για την κατακρήμνιση της σίγμα φάσης που προκύπτει.

10. Βιβλιογραφία

1. **William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch.** *Materials science and engineering: an introduction.* s.l. : Wiley, 2018.
2. **Παπαευθυμίου, Σπυρίδων Α.** *Τεχνολογία Υλικών.* Αθήνα : Ίδρυμα Ευγενίδου, 2017.
3. **Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής.** *Επιστήμη και τεχνολογία μεταλλικών υλικών.* Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2003.
4. **Φούρλαρης, Γεώργιος.** *Σημειώσεις μαθήματος Μεταλλογνωσίας Ι.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2018.
5. **Khan, Muhd Hanzelah Zameer.** slideshare. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 23 5 2021.] <https://www.slideshare.net/muhdhanelah/iron-phase-diagram>.
6. **Παπαδημητρίου, Γ.Δ.** *Γενική Μεταλλογνωσία ΙΙ.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1993.
7. **Φούρλαρης, Γεώργιος.** *Σημειώσεις μαθήματος Μεταλλογνωσίας ΙΙ.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2019.
8. **Outokumpu.** *Handbook of Stainless Steel.* s.l. : Outokumpu Oyj, 2013.
9. **Leffler, B.** *Stainless steels and their properties.*
10. **Παπαδημητρίου, Γ.Δ.** *Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2000.
11. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 3 5 2021.] <https://www.roofinox.com/en/home-en/about-roofinox-stainless-steel/>.
12. **Φούρλαρης, Γεώργιος.** *Σημειώσεις μαθήματος Φυσικής Μεταλλουργίας Σιδήρου και Χάλυβα.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2021.
13. **Δ.Ι. Παντελής, Β.Ι. Παπάζογλου, Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος.** *Επιστήμη και τεχνολογία των συγκολλήσεων.* Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Τζιόλα, 2019.
14. **McGuire, Michael.** *Stainless Steels For Design Engineers.* Materials Park, Ohio : ASM International, 2008.

15. E. A. Trillo, L. E. Murr. Effects of carbon content, deformation, and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel. *Acta Materialia*. 1999, σσ. 235-245.
16. Cunat, P. *Alloying elements in stainless steel and other chromium containing alloys*. Paris : International Chromium Development Association, 2004.
17. T.H. Lee, S.J. Kim. Phase identification in an isothermally aged austenitic 22Cr-21Ni-6Mo-N stainless steel. *Scripta Materialia*. 4 September 1998.
18. K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai. Recent developments in stainless steel. *Materials Science and Engineering R*. 26 April 2009, σσ. 39-104.
19. Farrar, J. C. M. *The alloy tree: A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel base alloys*. Albington : Woodhead Publishing Limited, 2004.
20. J.M. Bastidas, C.L. Torres, E. Canno, J.L. Polo. Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment. *Corrosion Science*. 2002, σσ. 625-633.
21. Γ. Χριστοφορίδης. Γ. Χριστοφορίδης. [Ηλεκτρονικό] Γ. Χριστοφορίδης. [Παραπομπή: 4 9 2021.] <https://www.christoforidis.gr/index.php>.
22. International Molybdenum Association. International Molybdenum Association. [Ηλεκτρονικό] International Molybdenum Association. [Παραπομπή: 27 9 2021.] www.imoa.info.
23. V.G. Gavriljuk, H. Berns, C. Escher, N.I. Glavatskaya, A. Sozinov, Yu.N. Petrov. Grain boundary strengthening in austenitic nitrogen steels. *Materials Science and Engineering A*. 199, 271, σσ. 14-21.
24. S. Frechard, A. Redjaimia, E. Lach, A. Lichtenberger. Dynamical behaviour and microstructural evolution of a nitrogen-alloyed austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2008, 480, σσ. 89-95.
25. M. Onozuka, T. Saida, S. Hirai, M. Kusuhashi, I. Sato, T. Hatekeyama. Low-activation Mn–Cr austenitic stainless steel with further reduced. *Journal of Nuclear Materials*. 1998, 255, σσ. 128-138.

26. S. R. Chen, H. A. Davies, W. M. Rainforth. Austenite Phase Formation in Rapidly Solidified Fe-Cr-Mn-C Steels. *Acta Metallurgica*. 12 10 1999, σσ. 4555-4569.
27. Φουντουκίδης, Ε. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 7 11 2021.] <http://eclass.teipir.gr/openeaclass/modules/document/index.php?course=MECH102&openDir=/55d46d45zgUv>.
28. A. F. Padilha, I. F. Machado, R. L. Plaut. Microstructures and mechanical properties of Fe-15% Cr-15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005, Τόμ. 170, σσ. 89-96.
29. Curtis W. Kovach. *High-Performance Stainless Steels*. s.l.: Nickel Development Institute, 2000.
30. M. Terada, M. Saiki, I. Costa, A.F. Padilha. Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970. *Journal of Nuclear Materials*. 15 11 2006, 358, σσ. 40-46.
31. K.J. Kim, J. Ginzler, S.W. Nam. The role of carbon on the occurrence of grain boundary serration in. *Materials Letters*. 2005, 59, σσ. 1439-1443.
32. A.F. Padilha, P.R. Rios. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. *ISIJ International*. 2002, 42, σσ. 325-337.
33. S. Vervynckt, K. Verbeken, P. Thibaux, M. Liebeherr, Y. Houbaert. Austenite Recrystallization-Precipitation Interaction in Niobium Microalloyed Steels. *ISIJ International*. 2009, σσ. 911-920.
34. D. Peckner, I.M. Bernstein. *Handbook of Stainless Steels*. New York : McGraw - Hill.
35. T. Koutsoukis, S. Zormalia, P. Kokkonidis, E. Papadopoulou, P. Tsakiridis, G. Fourlaris. Effect of Cold Deformation upon Ageing of Superaustenitic Stainless Steels. *Advanced Materials Research*. 2010, 89-91, σσ. 301-306.
36. C.M. Garzon, A.J. Ramirez. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. *Acta Materialia*. 2006, 54, σσ. 3321-3331.

37. J.-O Nillsson, L. Karlsson, J.-O. Andersson. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. *Materials Science and Technology*. 1995, σσ. 279-283.
38. T. Koutsoukis, K. Konstantinidis, E.G. Papadopoulou, P. Kokkonidis, G. Fournalis. Comparative study of precipitation effects during aging in superaustenitic and superferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*. 2011, 27, σσ. 943-950.
39. N. Kountouris, N.-I. Makris, A. Alexandratou, S. Deligiannis, A. Kaldellis, P. Tsakiridis, G. Fournalis. Microstructure evolution and mechanical properties of super-austenitic stainless steel S32654 at elevated temperatures for various ageing time. *7th Pan-Hellenic Conference on Metallic Materials*. 2019.
40. K.S. Kumar, P.M. Hazzledine. Polytropic transformations in Laves phases. *Intermetallics*. 2004, 12, σσ. 763-770.
41. T. Koutsoukis, A. Redjaïmia, G. Fournalis. Characterization of Precipitation Sequences in Superaustenitic Stainless Steel. *Solid State Phenomena*. 2011, 172-174, σσ. 493-498.
42. M. Svoboda, A. Kroupa, J. Sopousek, J. Vrestal, P. Miodownik. Phase changes in superaustenitic steels after long-term annealing. *Z. Metallkd.* 95. 2004, 11, σσ. 1025-1030.
43. Sourmail, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*. January 2001, 17, σσ. 1-14.
44. T.Koutsoukis, A.Redjaïmia, G. Fournalis. Phase transformations and mechanical properties in heat treated superaustenitic stainless steels. *Materials Science & Engineering: A*. 2013, 561, σσ. 477-485.
45. André Itman FilhoI, Wandercleiton da Silva CardosoII, Leonardo Cabral Gontijo, Rosana Vilarim da Silva, Luiz Carlos Casteletti. Austenitic-ferritic stainless steel containing niobium. *Metallurgy and Materials*. 2013.
46. D.M. Escriba, E. Materna-Morris, R.L. Plaut, A.F. Padilha. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2009, 60, σσ. 1214-1219.

47. J. Michalska, M. Sozanska. Qualitive and quantitative analysis of σ and χ phsases in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2006, 4-5, σσ. 355-362.
48. S.J. Kim, T.H. Lee. Precipitation sequences in austenitic Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) stainless steel. *Materials Science Forum*. 1999, 318-320, σσ. 109-114.
49. I.Calliari, K.Brunelli, M.Dabala, E.Ramous. Measuring secondary phases in duplex stainless steels. *JOM*. 2009, σσ. 80-83.
50. J.K.L. Lai, C.H. Shek, Y.Z. Shao, A.B. Pakhomov. Magnetic properties of thermal-aged 316 stainless steel and its precipitated phases. *Materials Science and Engineering A*. 2004, 379, σσ. 308-312.
51. W. Xu, D. San Martin, P.E.J. Rivera Diaz del Castillo, S. van der Zwaag. Modeling and charecterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe-Cr-Ni-Mo stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2007, 467, σσ. 24-32.
52. International Molybdenum Association. *Practical Guidelines for the Fabrication of Austenitic Stainless Steels*. London : International Molybdenum Association, 2020.
53. AL-Mangour, Bandar. Powder metallurgy of stainless steel: state-of-the art, challenges and development. *Noca Science Publishers*. σσ. 37-80.
54. O. Avalo, F.J. Moura, E. De albuquerque Brocchi, R.C.s. Navarro. Synthesis of Fe-Ni alloys by reduction with hydrogen. *MEtallurgical and materials transactions B*. December 2014, 45B, σσ. 2033-2039.
55. Alloys, Avesta Steels &. *Brochure of Avesta Steels & Alloys*.
56. Sandvik. *Sandvik 254 SMO Datasheet*.
57. CentraVis. *Alloy 6Mo Datasheet*.
58. Banerjee, M.K. 2.1 Fundamentals of Heat Treating Metals and Alloys. *Comprehensive Materials Finishing*. s.l. : Elsevier, 2015, σσ. 1-49.
59. Dieter, G. E. *Mechanical Metallurgy*. s.l. : McGraw-Hill Book Company, 1961.

60. Xiao Li, Yinghui Wei, Zhengyan Wei and Jie Zhou. Effect of Cold Rolling on Microstructure and Mechanical Properties of AISI 304N Stainless Steel. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2019, 252.
61. Kangda Hao, Ming Gao, Run Wu. Cold rolling performance for austenitic stainless steel with equilibrium and non- equilibrium microstructures. *Journal of Materials Research and Technology*. Elsevier, 2019.
62. Γ.Παπαδημητρίου. *Μεταλλογνωσία Ι, Εργαστηριακές Ασκήσεις*. Αθήνα : s.n., 1999.
63. [Ηλεκτρονικό] Nanoscience Instruments. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>.
64. M. Ladd, R. Palmer. *Structure Determination by X-ray Crystallography*. New York : Springer, 2013.
65. Avner, Sidney H. *Introduction to physical metallurgy*. Singapore : McGraw-Hill, 1974.
66. AZO materials. AZO materials. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 9 9 2021.] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8282>.
67. 317L, Outokumpu stainless steel. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 9 9 2021.] <https://secure.outokumpu.com/steelfinder/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=4438&Category=Ultra>.
68. Industeel - ArcelorMittal. Industeel - ArcelorMittal. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 9 9 2021.] <https://industeel.arcelormittal.com/fichier/urea-310moln/>.
69. Sandmeyer steel company. Sandmeyer steel. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 9 9 2021.] <https://www.sandmeyersteel.com/images/Alloy904L-SpecSheet.pdf>.
70. ATI metals. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 2021 9 9.] https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/stainless-specialty-steel/superaustenitic/ati_20_tds_en_v1.pdf.
71. VDM Metals by ACERINOX. vdm-metals. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 9 9 2021.] <https://www.vdm->

metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Aloy_20.pdf.

72. Hull, F. C. Delta Ferrite and Martensite Formation in Stainless Steels. *The Welding Journal*. 5 1973, σσ. 193-203.

73. Raghavan, V. Effect of Manganese on the Stability of Austenite in Fe-Cr-Ni Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1995, 26A, σσ. 237-242.

74. S.H. Wang, C.C. Wu, C.Y. Chen, J.R. Yang, P.K. Chiu , J. Fang. Cyclic deformation and phase transformation of 6Mo superaustenitic stainless steel. *Metals and Materials International*. 2007, 13, σσ. 275-283.

75. I. Calliari, M. Zanescio, E. Ramous. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *Journal of Materials*. 2006, 41, σσ. 7643-7649.