



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία: Μεσομεταλλικές ενώσεις (Intermetallics) και μαλακός χάλυβας (mild steel): υποκατάσταση κρίσιμων υλών εξόρυξης (Critical Raw Materials), διάβρωση και μηχανικές ιδιότητες

Σταματογιάννη Παναγιώτα

Επιβλέπων: κ. Χαριτίδης Κωνσταντίνος

Αθήνα, 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία: Μεσομεταλλικές ενώσεις (Intermetallics) και μαλακός χάλυβας (mild steel): υποκατάσταση κρίσιμων υλών εξόρυξης (Critical Raw Materials), αποτίμηση διάβρωσης και μηχανικών ιδιοτήτων

Σταματογιάννη Γιώτα

Τριμελής επιτροπή: κ. Χαριτίδης Κωνσταντίνος, κα Κόλλια Κωνσταντίνα,
κ. Στεφανίδης Γεώργιος

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των προπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την απόκτηση του διπλώματος Χημικού Μηχανικού.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Κωνσταντίνο Α. Χαριτίδη για την εξαιρετική συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή, με την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Ήταν διαθέσιμος κάθε στιγμή που τον χρειάστηκα και το εκτιμώ ιδιαίτερα. Εγκάρδιες ευχαριστίες έχουν ο Δρ. Ιωάννης Καρτσωνάκης και ο Δρ. Παναγιώτης Κάβουρας, καθώς και η ομάδα του R-Nano, για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση και βοήθεια που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΣΥΜΒΟΛΑ

i	πυκνότητα ρεύματος
i_{cat}	ρεύμα που οφείλεται στην αντίσταση της διεπιφάνειας ανά μονάδα επιφάνειας
i_F	φαρανταϊκό ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας
S_i	συνεργιστική παράμετρος
R_{ct}	αντίσταση μεταφοράς φορτίου
$\eta(\%)$	αποδοτικότητα προστασίας από τη διάβρωση
G	ελεύθερη ενέργεια Gibbs
H	ενθαλπία
T	θερμοκρασία
S	εντροπία
Fe-Al	υλικά ή φάσεις σιδήρου-αργιλίουδ
sat	saturated, κορεσμένο διάλυμα
R_p	αντίσταση πόλωσης
aq	aquatic, υδατικό διάλυμα

ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

HSLA	high-strength low alloy steels, χάλυβες υψηλής αντοχής χαμηλής κραμάτωσης
FCC	face-centered cubic, εδροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλικό σύστημα
(2-)MBT	2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη (2-mercaprobenzothiazole)
BCC	body-centered cubic, χωροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλικό σύστημα
CRMs	critical raw materials, κρίσιμες πρώτες ύλες
REEs	rare earth elements, σπάνιες γαίες
ΣΜΜ	σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας
SEM	scanning electron microscopy, ηλεκτρονική μικροσκοπία
OCP	open circuit potential, δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος
XRD	X-ray diffraction, διαθλασιμετρία ακτίνων X
LPR	linear polarization resistance, αντίσταση γραμμικής πόλωσης
PP	potentiodynamic polarization, ποτενσιοδυναμική πόλωση
WSS	water supply system, σύστημα παροχής νερού
LDH	layered double hydroxides, διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια
SLM	selective laser melting, επιλεκτική τήξη με λέιζερ
YUZ	δοκίμια της εταιρίας Yuzhnoye (state design office)
MIM	metal injection molding, χύτευση με έγχυση τήγματος
KE	Kochanek-process, διεργασία Kochanek
EDX	Φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray)
EIS	Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Περιεχόμενα

Κατάλογος εικόνων.....	8
Περίληψη.....	11
Abstract.....	12
Θεωρητικό Μέρος.....	13
Κεφάλαιο 1ο: Ο χάλυβας ως κατασκευαστικό υλικό.....	13
Εισαγωγή - Σημειώσεις ιστορίας.....	13
1.1 Είδη και χρήσεις κατασκευαστικού χάλυβα.....	14
1.2 Σύσταση και κρυσταλλικότητα κατασκευαστικών χαλύβων.....	17
1.3 Μεταλλουργία χάλυβα-συσχέτιση με δομή.....	20
1.4 Κραματικά στοιχεία και το ζήτημα των κρίσιμων πρώτων υλών.....	22
Κεφάλαιο 2ο : Σύνθετα Μεταλλικής Μήτρας.....	25
2.1 Σύνθετα μήτρας χάλυβα και υβριδικά υλικά.....	25
2.2 Ελαφροβαρείς και υψηλά κραματωμένοι χάλυβες.....	26
2.3 Συνδυασμός σιδήρου-αργιλίου για τη μείωση της πυκνότητας.....	29
2.4 Θερμική και μηχανική κατεργασία μεταλλικών υλικών - Συμβατικές και καινοτόμες διεργασίες.....	30
Κεφάλαιο 3ο : Μεσομεταλλικές ενώσεις.....	35
3.1 Δομή και ιδιότητες μεσομεταλλικών ενώσεων.....	35
3.2 Στοιχεία κρυσταλλογραφίας για τα μεσομεταλλικά υλικά:.....	38
3.3 Μεσομεταλλικές ενώσεις χάλυβα και φάσεις Fe-Al.....	41
3.4 Ιδιότητες και κατεργασία μεσομεταλλικών ενώσεων Fe-Al.....	45
Κεφάλαιο 4ο : Μελέτη φθοράς και διάβρωσης.....	47
4.1 Συμπεριφορά στη διάβρωση.....	47
4.2 Σχεδιασμός με βάση την επίδοση (performance based design).....	49
II. Πειραματικό Μέρος.....	51
Κεφάλαιο 5ο: Μαλακός Χάλυβας Θερμής Έλασης.....	51
5.1 Αντιδρώντα και διαλύματα.....	51
5.2 Προετοιμασία των υποστρωμάτων.....	51
5.3 Δομικός Χαρακτηρισμός.....	52
Κεφάλαιο 6ο: Μαλακός Χάλυβας Θερμής Έλασης - Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	54
6.1 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός.....	54
6.2 Δομικός Χαρακτηρισμός.....	64
6.3 Ηλεκτροχημική Ανάλυση.....	70
6.4 Μηχανισμός Αναστολής Διάβρωσης.....	84
Κεφάλαιο 7ο: Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με μεσομεταλλικές φάσεις.....	88

Παρασκευή των δειγμάτων:.....	88
Για τα προμορφώματα (πρόδρομα υλικά ή preforms):.....	88
Διάβρωση σιδηρούχων αργιιδίων (Fe-Al):.....	91
Κεφάλαιο 8ο: Μετρήσεις στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με μεσομεταλλικές φάσεις	95
8.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία.....	95
8.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις.....	96
8.3 Δομικός Χαρακτηρισμός.....	99
III Συμπεράσματα.....	102
Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή.....	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	104
Παράρτημα Α:.....	104
Παράρτημα Β:.....	105
Παράρτημα Γ:.....	108
DO3 δομή:.....	108
Παράρτημα Δ:.....	109
Αναστολείς διάβρωσης και συνεργιστικό φαινόμενο στο σύστημα [μαλακός χάλυβας- Na ₂ HPO ₄ -MBT]:.....	109
Βιβλιογραφία.....	116

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Διάγραμμα φάσεων Fe-C [πάνω οριζόντιος άξονας: at % C, κάτω οριζόντιος άξονας: % κ.β. C] [12].....	20
Εικόνα 2: Διάγραμμα φάσεων Fe-Al [36].....	30
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση των τριών κύριων σχημάτων ΣΜΜ υλικών με ίνες.....	31
Εικόνα 4: Δομή και ιδιότητες επιλεγμένων μεσομεταλλικών ενώσεων [44].....	36
Εικόνα 5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Al με της σημαντικότερες θερμοκρασίες μετασχηματισμού [50].....	43
Εικόνα 6: Ζώνη αντίδρασης που σχηματίστηκε μεταξύ του χάλυβα και του Al (99,99 %) της 675 οC μετά από 30 sec (ενδοδιάχυση στερεού/υγρού): (a) μικρογραφία SEM, (b) γραμμή σάρωσης EDX κατά μήκος του κόκκινου βέλους στο (a) [51].....	44
Εικόνα 7: Οπτικές εικόνες των δειγμάτων του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν για 96 : σε WSS (a) Steel-WSS-blank, λευκό δείγμα χάλυβα στο νερό, (b) Steel-WSS-Na ₂ HPO ₄ , δείγμα με όξινο φωσφορικό νάτριο στο νερό (c) Steel-WSS-MBT, δείγμα με MBT στο νερό (d) Steel-WSS-Na ₂ HPO ₄ -MBT, δείγμα και με τους δύο αναστολείς στο νερό, σε υδατικό διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl (e) Steel-NaCl-blank, λευκό δείγμα στο αλατούχο διάλυμα (f) Steel-NaCl-Na ₂ HPO ₄ , δείγμα με όξινο φωσφορικό νάτριο στο NaCl _(aq) (g) Steel-NaCl-MBT, δείγμα με MBT στο NaCl _(aq) (h) Steel-NaCl-Na ₂ HPO ₄ -MBT, δείγμα και με τους δύο αναστολείς στο NaCl _(aq)	55
Εικόνα 8: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα πριν την έκθεσή του στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα (Steel-blank).....	56
Εικόνα 9: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε WSS για 96 ώρες απουσία αναστολέων διάβρωσης.....	57
Εικόνα 10: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε WSS για 96 ώρες παρουσία Na ₂ HPO ₄	59
Εικόνα 11: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε για 96 ώρες σε WSS παρουσία MBT.....	60
Εικόνα 12: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε WSS για 96 ώρες παρουσία Na ₂ HPO ₄ και MBT.....	60
Εικόνα 13: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες απουσία αναστολέων διάβρωσης.....	61
Εικόνα 14: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσία Na ₂ HPO ₄	62
Εικόνα 15: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσία MBT.....	63
Εικόνα 16: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 παρουσία Na ₂ HPO ₄ και MBT.....	63
Εικόνα 17: Φάσματα Raman για τα δείγματα μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση στο νερό WSS για 96 ώρες: (a) Steel-WSS-blank, (b) Steel-WSS-Na ₂ HPO ₄ , (c) Steel-WSS-MBT, (d) Steel-WSS-Na ₂ HPO ₄ -MBT.....	66
Εικόνα 18: Φάσματα Raman για τα δείγματα μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες: (a) Steel-NaCl-blank, (b) Steel-NaCl-Na ₂ HPO ₄ , (c) Steel-NaCl-MBT, (d) Steel-NaCl-Na ₂ HPO ₄ -MBT.....	68
Εικόνα 19: Φάσμα XRD των δειγμάτων μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για 96 ώρες: (a) Steel-WSS-blank, (b) Steel-WSS-Na ₂ HPO ₄ , (c) Steel-WSS-MBT, (d) Steel-WSS-Na ₂ HPO ₄ -MBT.....	69

Εικόνα 20: Φάσμα XRD για τα δείγματα μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες: (a) Steel–NaCl–blank, (b) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ , (c) Steel–NaCl–MBT, (d) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ –MBT.....	69
Εικόνα 21: Η εξέλιξη του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) με το χρόνο για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για 23 ώρες: (filled square) Steel–WSS–blank, (filled circle) Steel–WSS–Na ₂ HPO ₄ , (filled triangleD) Steel–WSS–MBT, (filled triangleU) Steel–WSS–Na ₂ HPO ₄ –MBT.....	71
Εικόνα 22: Η εξέλιξη του OCP με το χρόνο για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 23 ώρες: (filled square) Steel–NaCl–blank, (filled circle) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ , (filled triangleD) Steel–NaCl–MBT, (filled triangleU) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ –MBT.....	72
Εικόνα 23: Η καμπύλες (a) καθοδικής πόλωσης, (b) ανοδικής πόλωσης, που καταγράφηκαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για 24 ώρες: (filled square) Steel–WSS–blank, (filled circle) Steel–WSS–Na ₂ HPO ₄ , (filled triangleD) Steel–WSS–MBT, (filled triangleU) Steel–WSS–Na ₂ HPO ₄ –MBT.....	73
Εικόνα 24: Διάγραμμα Pourbaix σιδήρου στο νερό στους 25 °C.....	73
Εικόνα 25: Οι καμπύλες: (a) καθοδικής και (b) ανοδικής πόλωσης, που καταγράφηκαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 24 ώρες: (filled square) Steel–NaCl–blank, (filled circle) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ , (filled triangleD) Steel–NaCl–MBT, (filled triangleU) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ –MBT.....	74
Εικόνα 26: Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), που καταγράφηκαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα, μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για: (a) 24 ώρες and (b) 96 ώρες: (filled square) Steel–WSS–blank, (filled circle) Steel–WSS–Na ₂ HPO ₄ , (filled triangleD) Steel–WSS–MBT, (filled triangleU) Steel–WSS–Na ₂ HPO ₄ –MBT, (—) Fitted curve.....	76
Εικόνα 27: Διαγράμματα EIS για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για: (a) 24 ώρες και (b) 96 ώρες: (filled square) Steel–NaCl–blank, (filled circle) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ , (filled triangleD) Steel–NaCl–MBT, (filled triangleU) Steel–NaCl–Na ₂ HPO ₄ –MBT, (--) Fitted curve.....	77
Εικόνα 29: Ισοδύναμο κυκλώματα, που κατασκευάστηκαν με κατάλληλη αριθμητική προσαρμογή, από τις τιμές που ελήφθησαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα παρουσία και απουσία αναστολέων διάβρωσης, από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS): (a) ισοδύναμο κύκλωμα με τρία στοιχεία, (b) ισοδύναμο κύκλωμα με πέντε στοιχεία....	78
Εικόνα 30: Η εξέλιξη των μέσων τιμών των παραμέτρων της προσομοίωσης της EIS ως συνάρτηση του χρόνου για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση στο νερό: (a) R _{ct} , (b) C _{dl}	83
Εικόνα 31: Η εξέλιξη των μέσων τιμών των παραμέτρων προσομοίωσης της EIS με το χρόνο για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl: (a) R _{ct} , (b) C _{dl}	84
Εικόνα 32: Διάγραμμα Pourbaix για το Al στους 25 °C [109].....	92
Εικόνα 33: (a) G δείγμα μετά από 24h καταβύθισης στο 3,5 % κ.β. NaCl _{aq} (b), (c) A δείγμα μετά 24h καταβύθισης στο 3,5 % κ.β. NaCl _{aq}	95
Εικόνα 34: (a), (b): Διαγράμματα Bode από τις EIS μετρήσεις, (c): καθοδικές καμπύλες και (d): ανοδικές καμπύλες από τις ποτενοδυναμικές μετρήσεις για τα δείγματα με τις μεσομεταλλικές φάσεις, που καταβυθίστηκαν σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 24 ώρες.....	97
Εικόνα 35: Ιδανική κυβική περοβσκιτική μοναδιαία κυψελίδα και ο τρόπος σύνδεσης των οκταέδρων [124].....	104

Εικόνα 36: Δομή $MgCu_2$ [125].....	105
Εικόνα 37: Ο ρόλος του τρίτου διαμερίσματος, μ_3 , στη διαμόρφωση του σχήματος της κατανομής DOS. Απεικονίζονται καμπύλες με μ_3 : (a) <0 , (b) $=0$, (c) >0 . Η σκιασμένες περιοχές κάτω από τις καμπύλες δείχνουν τα επίπεδα που είναι κατειλημμένα κατά 50 % [125].....	106
Εικόνα 38: Δομή Fe_3Al [45].....	107
Εικόνα 39: Σχηματική αναπαράσταση των αναστολέων διάβρωσης: (a) ταυτομερή MBT, (b) Na_2HPO_4 [1].....	110
Εικόνα 40: Σχηματική αναπαράσταση των συνδέσεων των φωσφορικών ανιόντων και του MBT πάνω στην επιφάνεια του μαλακού χάλυβα, που καταλήγουν στον σχηματισμό του προστατευτικού υμενίου.....	114

Περίληψη

Από τις αρχές, σχεδόν, της γνωστής ιστορίας των ανθρώπινων κοινωνιών μέχρι σήμερα, η χρήση και η τεχνογνωσία των μεταλλικών υλικών και ιδιαίτερα του σιδήρου συμβαδίζει με την ανάπτυξη του πολιτισμού. Σε αυτήν τη διπλωματική εργασία, αναπτύσσονται τόσο η σημασία και οι ιδιότητες των μεταλλικών υλικών, που σχετίζονται με τον χάλυβα, στις κατασκευές όσο και η σύγκριση σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (ΣΜΜ) σιδήρου-αργιλίου με μεσομεταλλικές φάσεις με τα συμβατικά προϊόντα χάλυβα, με σκοπό τη μερική ή ολική υποκατάσταση του σιδήρου από ελαφρύτερα υλικά και την επακόλουθη μείωση της πυκνότητας των τελικών υλικών, αλλά και τη διερεύνηση γνωστών και νέων μεταλλικών υλικών, για τη χρήση τους σε εφαρμογές με ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες. Στα πλαίσια των ζητημάτων αυτών, μελετώνται οι ιδιότητες και οι διεργασίες παραγωγής και μορφοποίησης των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας και οι μεσομεταλλικές ενώσεις, με ιδιαίτερη βαρύτητα στα σιδηρούχα αργίλια. Μελετώνται εκτενώς οι διεργασίες διάβρωσης του μαλακού χάλυβα και σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας με μεσομεταλλικές φάσεις σιδήρου-αργιλίου (κυρίως $FeAl$ και Fe_3Al) και σχολιάζονται οι μηχανικές τους ιδιότητες. Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές δοκιμές σε συνθήκες προσομοίωσης ατμοσφαιρικής διάβρωσης σε δείγματα χάλυβα τύπου API 5L X42, ο οποίος ανήκει σε μία κατηγορία κατασκευαστικών χαλύβων που δεν περιέχουν χρώμιο και νικέλιο, στην αρχική του μορφή και μετά από καταβύθιση σε υδατικά διαλύματα δύο τυπικών αναστολέων διάβρωσης, με σκοπό τη μελέτη και κατανόηση της μικροδομής του και κατ' επέκταση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων του, ως προς τα φαινόμενα διάβρωσης και μηχανικής καταπόνησης. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στα δείγματα από τα ΣΜΜ με τις μεσομεταλλικές φάσεις σιδήρου αργιλίου (κυρίως $FeAl$, Fe_3Al), τα οποία διατέθηκαν από το ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα EQUINOX (Grant agreement ID: 689510, <https://equinox-project.eu/>), σε συνθήκες προσομοίωσης σε επιταχυνόμενη ατμοσφαιρική διάβρωση (καταβύθιση για 24 h σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl) και συγκρίθηκαν τα δύο είδη υλικών, ως προς την αντίστασή τους στη διάβρωση και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), της οποίας η διάταξη διαθέτει σύστημα στοιχειακής ανάλυσης (EDX), για τη μελέτη και την ταυτοποίηση της μικροδομής των δειγμάτων, μετά την καταβύθισή τους στα αλατούχα υδατικά διαλύματα. Στην παρούσα διπλωματική, αποδεικνύεται ότι τα ΣΜΜ με μεσομεταλλικές φάσεις σιδήρου-αργιλίου μπορούν να υποκαταστήσουν τον μαλακό χάλυβα σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα και τη χρήση κρίσιμων πρώτων υλών, όπως το χρώμιο και το νικέλιο [1].

Abstract

Almost since the emergence of the first human societies up to date, the utilization and the expertise of metallic materials, and especially of iron have kept pace with the evolution of the civilization. In this diploma thesis, they are being elaborated both the significance and the properties of metallic materials, which are related to steel in construction, and also takes place the comparison of iron-aluminide materials with intermetallic phases with the conventional steel products, for the purpose of the partial or full substitution of the iron, by lighter materials, and the following reduction of the density of the final products. Additionally, it is being developed the investigation of both known and innovative metallic materials, in relation with their application in extreme environments. In the context of these issues, the properties and the production and formatting processes of metal matrix composites are being examined, with particular emphasis on the iron aluminides. For the drawing and the design of a scientific way of research on metallic materials, the corrosion and wear processes of mild steel and particular iron-aluminide metal matrix composites are being examined thoroughly and their mechanical properties are being commented, on a first level. Specifically, electrochemical tests of atmospheric corrosion simulation took place on API 5L X42 steel specimens, a construction steel grade that does not contain chromium and nickel, in their original form and after their immersion in solutions of two typical corrosion inhibitors, in order to study and comprehend their microstructure, and hence their behavior and properties relating to corrosion and mechanical stress phenomena. Additionally, similar tests on the specimens with intermetallic phases, which were retrieved from the EQUINOX project, in accelerating atmospheric corrosion conditions simulation (immersion for 24 and more hours in aquatic solution of 3.5 wt % NaCl) and the two different materials were compared for their corrosion resistance and their mechanical properties. Furthermore, the scanning electron microscopy technique (SEM) was utilized, which incorporates an elemental composition detection system (EDX), for the study and the identification of the specimens microstructure, after their immersion in the saline aquatic solutions. In this thesis, it is proved that the metallic matrix composites with intermetallic iron-aluminum phases are capable of substituting mild steel in a large range of applications, thus reducing the density and the utilization of critical raw materials, as chromium and nickel [1].

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1ο: Ο χάλυβας ως κατασκευαστικό υλικό

Εισαγωγή - Σημειώσεις ιστορίας

Τα πρώτα μεταλλεύματα σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο θεωρείται ότι είναι εκείνα, της Εποχής του Χαλκού, που έπεσαν από τον ουρανό, δηλαδή μετεωριτικός σίδηρος, γι' αυτό και οι Αιγύπτιοι (≈ 3.000 π.Χ.) και οι Σουμέριοι τα ονόμασαν αρχικά, κατ' αντιστοιχία, "μέταλλα από τον Παράδεισο". Ο μετεωριτικός σίδηρος περιείχε υψηλή περιεκτικότητα νικελίου, ήταν εύκαμπτος και ελατός, χωρίς να θραύεται εύκολα κατά την κατεργασία του. Οι Χάλυβες, μία φυλή κοντά στις ακτές της Μαύρης Θάλασσας, υποστηρίζεται πλέον ότι ήταν οι πρώτοι που επιδόθηκαν στην οργανωμένη παραγωγή και επεξεργασία του χάλυβα, ίσως από το 1800 π.Χ. Ορισμένοι υποστηρίζουν ότι οι Χετταίοι κατείχαν παρόμοιες μεθόδους παραγωγής κατεργασμένου σιδήρου από το 2.300 π.Χ. [2]. Κατά την Κλασική περίοδο, οι Χάλυβες σχολιάζεται ότι ενώθηκαν με τους Χετταίους (Καύκασος) και έφτιαξαν έναν από τους ισχυρότερους στρατούς, ενώ η μεταλλουργική τους δραστηριότητα γύρω από τον χάλυβα, μαζικά, άνθισε και κατά την Κλασική και κατά την Ελληνιστική περίοδο και μετέπειτα σημαντική δραστηριότητα καταγράφηκε και από τους Ρωμαίους. Αργότερα, σημαντική δραστηριότητα γύρω από τον χάλυβα, όσον αφορά σε προσπάθειες μαζικής παραγωγής, αναφέρεται από την εποχή της Αναγέννησης από το 1774 μ.Χ., έως την εμφάνιση πρωτοποριακής τεχνολογίας, που αναπτύχθηκε από τον Άγγλο Henry Bessemer το 1856, που βοήθησε στην αύξηση του παραγόμενου χάλυβα σε μεγαλύτερες ποσότητες [3]. Το 2ο μισό του 19ου αιώνα έγιναν σημαντικά βήματα, ως προς την απόδοση της Χαλυβουργίας, με τη μία χώρα μετά την άλλη να παίρνουν τα ηνία της παγκόσμιας τεχνολογικής και οικονομικής αγοράς.

Οι ΗΠΑ ξεπέρασαν το Ηνωμένο Βασίλειο στην παραγωγή ακατέργαστου σιδήρου και στην τεχνολογία γύρω από τη σιδηρομεταλλουργία και καθώς η παραγωγή σιδήρου της Γερμανίας αναπτύχθηκε ταχύτατα, αυτή επίσης ξεπέρασε το επίπεδο της Βρετανίας, γύρω στο 1892 μ.Χ. [4]. Από τους σιδηρόδρομους και τα καράβια έως τις ανερχόμενες βιομηχανίες ενέργειας (πετρελαίου, φυσικού αερίου και παραγωγής ηλεκτρισμού), καθώς και τις καινοτόμες τεχνολογίες μεταφοράς (Μηχανές Εσωτερικής Καύσης, αυτοκίνητα και πετρελαιοκίνητα καράβια), η προσιτή τιμή και η πληθώρα επιθυμητών δυνατοτήτων του χάλυβα του έδωσαν πρωταγωνιστικό ρόλο στην εξέλιξη της ανθρώπινης ζωής, έως και τον 1ο Παγκόσμιο Πόλεμο. Από τότε αυξήθηκε σημαντικά η ζήτηση σε όπλα και πυρομαχικά και η παραγωγή χάλυβα αυξήθηκε κατά πολύ σε ΗΠΑ, Γερμανία και Ηνωμένο Βασίλειο, έως την μεγάλη οικονομική κρίση (Κραχ του 29'). Την περίοδο 1940-1945 (2ος ΠΠ) υπήρξε και πάλι μεγάλη αύξηση παραγωγής και εξαγωγής χάλυβα, οδηγώντας σε νέα ρεκόρ επίδοσης τις ΗΠΑ, την ΕΣΣΔ, τη Γερμανία και την Ιαπωνία. Το 1973 ο ΟPEC (Οργανισμός Εξαγωγών Πετρελαιοπαραγωγών Χωρών) πενταπλασίασε την τιμή του πετρελαίου και η συνολική

εξαγωγή χάλυβα περιορίστηκε σημαντικά (σε 20 χρόνια αυξήθηκε μόνο 5 %), ταυτόχρονα με μία αργή ανάπτυξη της χαλυβουργικής δραστηριότητας στην Κίνα. Από το 1993 έως το 2013 η Κίνα αύξησε το κεφάλαιό της στην παγκόσμια εξαγωγή χάλυβα από 12 % σε 48 % [5].

Ευρέως σχολιάζεται ότι, ο περιορισμός της χαλυβουργικής δραστηριότητας στον δυτικό κόσμο και την Ιαπωνία και η επιμονή της Κίνας σε μία στρατηγική που δίνει βάρος στην ποσότητα και όχι τόσο στην ποιότητα έχουν οδηγήσει την Ινδία στη θέση της χώρας με τη μεγαλύτερη ανερχόμενη δυναμικότητα στον τομέα της χαλυβουργίας, αν και υποστηρίζεται από πολλούς ότι δύσκολα θα ξεπεράσει στο άμεσο μέλλον τα επιτεύγματα της Κίνας των τελευταίων δεκαετιών [6].

1.1 Είδη και χρήσεις κατασκευαστικού χάλυβα

Ο σίδηρος έχει αναγνωριστεί και μελετηθεί ευρέως για την τεχνολογική του αξία. Ενδεικτικά, αξίζει να σημειωθεί, ότι ήδη στη μεσαιωνική Αγγλία τα περισσότερα δάση καταστράφηκαν, προκειμένου να φτιαχτεί ξυλάνθρακας και να λιώσει το σιδηρομέταλλευμα. Παρατηρήθηκε δε, ότι η φωτιά έκαιγε πιο αποτελεσματικά όταν φυσούσε. Αυτή η παρατήρηση οδήγησε στη χρήση ενός εξαναγκασμένου ρεύματος αέρα, μέσω ενός φυσητήρα (ή αλλιώς φουσερό), ο οποίος τοποθετήθηκε ώστε να αυξήσει την παροχή του αέρα και να παραχθεί έτσι ο σίδηρος γρηγορότερα. Τέτοιοι πρώιμοι φούρνοι συνιστούν τον πρόδρομο των σύγχρονων υψικαμίνων, με τον ξυλάνθρακα αντικαθίσταται από το κοκ, ένα προϊόν που προέρχεται από το κάρβουνο και όχι από το ξύλο. Ο σίδηρος που εξαγόταν με χρήση πρώιμων μεθόδων δεν έλιωνε πραγματικά, αλλά μπορούσε να σφυρηλατηθεί και να μορφοποιηθεί με κατάλληλο τρόπο σφυρηλάτησης. Από την άλλη πλευρά, ο τηγμένος σίδηρος, που παραγόταν στις υψικαμίνους, ήταν σκληρός και ψαθυρός, από τη στιγμή που απορροφούσε 3 με 5 % κ.β. άνθρακα από το καιγόμενο μέσο, δηλαδή τον ξυλάνθρακα ή το κοκ, εξίσου καλές πηγές καθαρού άνθρακα και οι δύο [6].

Από τον εκάστοτε τρόπο κατεργασίας των σιδηρομεταλλευμάτων προέκυψαν οι εξής τρεις κύριες κατηγορίες προϊόντων σιδήρου, που κατεξοχήν χρησιμοποιήθηκαν μέχρι σήμερα στις κατασκευές: α) ο χυτοσίδηρος β) ο σφυρηλάτος σίδηρος και γ) ο χάλυβας. Η βασική τους διαφορά, ως προς τη χημική τους σύσταση, είναι η περιεκτικότητα των υλικών σε άνθρακα, καθώς και σε άλλες προσμίξεις, που περιλαμβάνονται στο προϊόν μαζί με τον σίδηρο και κατ' επέκταση οι τρεις αυτές κατηγορίες εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στις μηχανικές τους ιδιότητες. Τα τήγματα σιδήρου θα μπορούσαν να λαμβάνονται απευθείας από το τηγμένο μέταλλο, που έρχεται από την υψικάμινο· στο παρελθόν αυτά προέκυπτε να έχουν κατώτερη ποιότητα. Έτσι, συνηθιζόταν να οδηγείται το μέταλλο να τρέξει μέσα στις κλίνες του ακατέργαστου σιδήρου, έτσι ώστε να παράγεται χυτοσίδηρος, ξαναλιώνοντας τον ακατέργαστο σίδηρο και έπειτα οδηγώντας το τήγμα σιδήρου μέσα στα καλούπια του ζητούμενου σχήματος. Οι χυτοσίδηροι περιέχουν από 2,0 έως 6,0 % κ.β. άνθρακα. Συγκρινόμενοι, χαρακτηρίζονται ως ψαθυροί, μη σφυρηλατήσιμοι και μη όλκιμοι. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι κατασκευαστικών χυτοσίδηρων: α) ο λευκός, β) ο φαιός και γ) ο διάστικτος.

Ο κατασκευαστικός χάλυβας, διαχρονικά το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό στην κατασκευαστική βιομηχανία και ίσως το περισσότερο μελετημένο, παρουσιάζει προβλεπόμενη φυσικοχημική συμπεριφορά και πλέον υπόκειται σε πληθώρα προτύπων και κωδικών ονομασιών, κατοχυρωμένων από κατάλληλους οργανισμούς προτυποποίησης, όπως είναι το **Αμερικανικό Ίδρυμα Σιδήρου και Χάλυβα** [American Institute of Steel Construction (AISC)], όπως αποδίδεται και από το Ευρωπαϊκό Δίκαιο. Με αυτόν τον τρόπο, καθορίζονται συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως σχήμα, διατομή, χημική σύσταση και μηχανικές ιδιότητες κάθε προϊόντος χάλυβα. Ο πρωταρχικός του ρόλος είναι η δημιουργία του κυρίως σκελετού μικρών και μεγάλων οικοδομημάτων ή από άλλη οπτική, ως **υλικό ενίσχυσης** του σκυροδέματος και όμοιων δομικών υλικών, αντισταθμίζοντας κυρίως τη σχετικά χαμηλή τους αντοχή σε μονοαξονικό εφελκυσμό και την αρκετά χαμηλή **ολκιμότητα** (ή **δυσθραυστότητα**, ductility) [7].

Η τελευταία ιδιότητα είναι ίσως και η πιο σημαντική στην πλειοψηφία των κατασκευαστικών εφαρμογών, αφού η **υψηλή ολκιμότητα** του χάλυβα επιτρέπει την ανακατανομή των εισερχόμενων τάσεων, ιδιαίτερα στα ενιαία τμήματα της κατασκευής αλλά και στα σημεία συσσώρευσης υψηλών τοπικά τάσεων, όπως σε οπές και άλλες ασυνέχειες της κατασκευής. Παρόλο που χρησιμοποιείται πάντα σε εφαρμογές στην ελαστική περιοχή τάσεων, δηλαδή σε εντατικές συνθήκες, κάτω από την τάση διαρροής του υλικού, η ολκιμότητα του προσδίδει ένα ακόμα πλεονέκτημα, αφού η μελέτη και παρακολούθησή της κρούει τον κώδωνα του κινδύνου για την διάρρηξη της κατασκευής, αρκετά νωρίς για να εξομαλυνθούν οι συνέπειες των φαινομένων φθοράς και διάβρωσης. Ο κατασκευαστικός χάλυβας είναι πλήρως ανακυκλώσιμος και επομένως το ευρύτερα επαναχρησιμοποιημένο υλικό στον κόσμο. Αρχικά, μια απλή ταξινόμηση των ειδών του τον διακρίνει σε **ανθρακοχάλυβα** (carbon steel), **χάλυβα υψηλών αντοχών χαμηλής κραμάτωσης** (HSLA) και θερμικά επεξεργασμένο, κατασκευαστικό, **χαμηλής κραμάτωσης χάλυβα** (alloy steel) [8].

Οι χάλυβες **Υψηλών Αντοχών Χαμηλής Κραμάτωσης** (High-strength low-alloy, HSLA), κατηγορία μικροκραματομένων χαλύβων, είναι σχεδιασμένοι να παρέχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες ή/και μεγαλύτερη αντίσταση σε ατμοσφαιρική διάβρωση από τους συμβατικούς ανθρακοχάλυβες. Δεν θεωρούνται κραματοποιημένοι χάλυβες, με την συνήθη έννοια του όρου, διότι είναι σχεδιασμένοι με γνώμονα να επιτυγχάνουν συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες, αντί για μία ορισμένη χημική σύσταση. Ενδεικτικά, οι HSLA έχουν αντοχή σε εφελκυσμό μεγαλύτερο από 275 MPa ή 40 ksi. Η χημική σύσταση ενός ορισμένου HSLA χάλυβα μπορεί να ποικίλει για διαφορετικό πάχος προϊόντος, για να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις σε μηχανικές ιδιότητες. Οι HSLA σε μορφή φύλλου ή πλάκας έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, κανονικά από 0,05 έως 0,25 % κ.β., έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική ευχέρεια μορφοποίησης και συγκόλλησης και έχουν περιεκτικότητα σε μαγγάνιο έως 2%. Μικρές ποσότητες χρωμίου, νικελίου, μολυβδαίνιου, χαλκού, αζώτου, βανάδιου, νιόβιου, τιτανίου και ζιρκόνιου χρησιμοποιούνται σε πληθώρα συνδυασμών [8, 9].

Οι HSLA χάλυβες περιλαμβάνουν πολλούς κανονικούς και ειδικούς βαθμούς προτυποποίησης, σχεδιασμένοι να παρέχουν τον εκάστοτε επιθυμητό συνδυασμό ιδιοτήτων, όπως υψηλές μηχανικές αντοχές, αυξημένη σκληρότητα, πλαστικότητα (ή μορφοποιησιμότητα), συγκολλησιμότητα και ενισχυμένη αντίσταση σε ατμοσφαιρική διάβρωση. Αυτή η κατηγορία χάλυβων δεν θεωρείται υποκατηγορία των λεγόμενων κραματωμένων χάλυβων, ακόμα και όταν οι επιθυμητές τους ιδιότητες αποκτώνται με τη χρήση μικρής ποσότητας κραματικών πρόσθετων. Οι HSLA αποτελούν χωριστή κατηγορία χάλυβων, η οποία είναι όμοια με αυτή των **Μαλακών Χάλυβων Μορφοποιημένων με Έλαση** (As-rolled Mild Steels), χάλυβες με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, που αποκτήθηκαν με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων κραματικών στοιχείων και πιθανώς, με ειδικές μεταλλουργικές διεργασίες και τεχνικές, όπως με ελεγχόμενη έλαση ή μεθόδους επιταχυνόμενης ψύξης. Ο διαχωρισμός αυτής της ιδιαίτερης κατηγορίας χάλυβων γίνεται αισθητός και από τον τρόπο κοστολόγησης των προϊόντων, που γίνεται με βάση τους **Ανθρακοχάλυβες** (Carbon steels) και όχι με βάση τους **Κραματωμένους Χάλυβες** ή **Χαλυβοκράματα** (Alloy steels) [8].

Οι HSLA χάλυβες δύναται να χωριστούν στις εξής έξι κατηγορίες:

- **Διαβρούμενοι χάλυβες ή Ατμοσφαιρικής γήρανσης (Weathering steels)**, περιέχουν μικρές ποσότητες κραματικών στοιχείων, όπως χαλκό και φωσφόρο, για βελτίωση της αντίστασής τους στην ατμοσφαιρική διάβρωση και βελτίωση των μηχανικών τους αντοχών, μέσω στερεού διαλύματος (solid-solution strengthening).
- **Μικροκραματωμένοι φερριτικοί-περλιτικοί χάλυβες**, περιέχουν πολύ μικρή ποσότητα (γενικά λιγότερο από 0,10% κ.β.) ισχυρών κραματικών στοιχείων, συνολικά, για την δημιουργία καρβιδίων ή καρβονιτριδίων, όπως το νιόβιο, το βανάδιο και το τιτάνιο, με σκοπό την ενίσχυση της κατακρήμνισης των συγκεκριμένων φάσεων, την ανακρυστάλλωση των κόκκων και πιθανώς τη ρύθμιση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού.
- **Περλιτικοί χάλυβες μορφοποιημένοι με έλαση (As-rolled pearlitic steels)**, μπορεί να περιέχουν χάλυβες άνθρακα-μαγγανίου, αλλά ακόμη μπορεί να έχουν μικρές προσθήκες άλλων κραματικών στοιχείων, ώστε να ενισχύσουν την αντοχή, τη σκληρότητα, την ευπλαστότητα και την συγκολλησιμότητα.
- **Βελονοειδείς φερριτικοί (χαμηλού άνθρακα, μπαινιτικοί) χάλυβες**, είναι χαμηλού άνθρακα χάλυβες (με λιγότερο από 0,05 % κ.β. άνθρακα) και παρέχουν έναν βέλτιστο συνδυασμό υψηλών αντοχών σε μονοαξονικό εφελκυσμό (της τάξης των 690 MPa ή 100 ksi), συγκολλησιμότητας, ευπλαστότητας και ικανοποιητικής σκληρότητας.
- **Διφασικοί χάλυβες (Dual-Phase steels)**: έχουν μικροδομή μαρτενσίτη διασπαρμένου σε μία φερριτική μήτρα και παρέχουν έναν ικανοποιητικό συνδυασμό επιθυμητής ολκιμότητας και υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό.
- **Χάλυβες Μεταβαλλόμενου ή Ελεγχόμενου Σχήματος Εγκλεισμάτων (inclusion-shape-controlled steels)**, παρέχουν αυξημένη σκληρότητα, εξαρτώμενη από το πάχος και ενισχυμένη ολκιμότητα, μέσω της προσθήκης μικρών ποσοτήτων ασβεστίου, ζirkονίου ή τιτανίου και συχνά σπάνιες γαίες, έτσι ώστε το σχήμα των θειούχων **εγκλεισμάτων**

(ingot) να αλλάζει από επιμηκυμένες δοκούς σε μικρές, διασπαρμένες, στρογγυλές σφαίρες.

Αυτές οι κατηγορίες δεν είναι κατ' ανάγκη διακριτές ομάδες χαλύβων, καθώς οι HSLA χάλυβες μπορεί να έχουν χαρακτηριστικά από περισσότερες της μίας κατηγορίας. Για παράδειγμα, όλοι οι προηγούμενοι τύποι χαλύβων μπορούν να είναι και τύπου **μεταβαλλόμενου σχήματος εγκλεισμάτων**, δηλαδή να έχουν **εγκλείσματα ελεγχόμενου σχήματος** (inclusion-shape-controlled) για την βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων [9].

Η χρήση των μετάλλων ως **διακοσμητικά δομικά υλικά** είναι μακρόχρονη, ενώ η διάκρισή τους πραγματώνεται σε δύο κύριες κατηγορίες, διαχρονικά στη διεθνή βιβλιογραφία, με βάση τη **σιδηρούχο ή μη σιδηρούχο** σύστασή τους (**ferrous or non-ferrous materials**). Τα βασικά συστατικά των σιδηρούχων υλικών είναι είτε καθαρός σίδηρος είτε σιδηρούχες φάσεις και κράματα, ενώ τα λεγόμενα μη σιδηρούχα υλικά αποτελούν μία ονομασία για όλα τα άλλα χρησιμοποιούμενα μέταλλα και κράματα, όπως το αργίλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος κ.ά. [8].

Από τα κοινά μεταλλικά υλικά, ο χάλυβας αποτελεί το πλέον διαδεδομένο κατασκευαστικό και κατ' επέκταση ένα διαχρονικά προτιμώμενο διακοσμητικό υλικό, λόγω του συνδυασμού των αρκετά ικανοποιητικών θερμικών ιδιοτήτων και μηχανικών αντοχών του, μαζί με ομοιόμορφη ποιότητα των χαρακτηριστικών του. Συγκεκριμένα, τα χάλυβδινα υλικά επιδίδονται σε συγκριτικά **υψηλή ελατότητα** και **ολκιμότητα** (ή/και δυσθραυστότητα), σφυρηλασιμότητα, συγκολλησιμότητα, κοπτική και καμπτική επιδεκτικότητα, διατηρώντας πολλές από τις ιδιότητές τους, τόσο ως **σύρματα** και **φύλλα** όσο και ως **συμπαγές** κατασκευαστικό υλικό (ή αλλιώς **υλικό όγκου**, bulk), αλλά και σε περιπτώσεις πολυπλοκότερης γεωμετρίας, όπως σε γωνίες, σωλήνες, καλώδια, συνδέσμους, δίκτυα και άλλα. Επομένως, ο χάλυβας και πολλά από τα παράγωγα υλικά του εξυπηρετούν όχι μόνο κατασκευαστικές ανάγκες και απαιτήσεις, αλλά χρησιμεύουν και ως δομικά υλικά κριωμάτων για τη στήριξη και τη διακόσμηση σε εξωτερικούς τοίχους, στέγες, ψευδοροφές, χρωματιστές προσόψεις κτιρίων και σε συνδυασμό με την εξαιρετική συνεκτικότητά τους με τα περισσότερα υλικά, ακόμα και με οργανικές επικαλύψεις ή υφάσματα, χρησιμοποιούνται ως προηγμένα διακοσμητικά υλικά, ακόμη και σήμερα [9].

1.2 Σύσταση και κρυσταλλικότητα κατασκευαστικών χαλύβων

Ως **χάλυβες**, ορίζονται τα κράματα του σιδήρου με **καθορισμένη περιεκτικότητα σε άνθρακα**, ως το πιο σημαντικό κραματικό στοιχείο, που καθορίζει σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού υλικού, όπως, ιδιαίτερα, στους χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης και διάφορα άλλα κραματικά, όπως θα αναλυθεί στο εξής. Γενικά, για δεδομένη μικροδομή, το υψηλότερο ποσοστό άνθρακα συνοδεύεται και από υψηλότερες μηχανικές αντοχές. Στους χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, όπου περιέχεται έως και 0,25% κατά βάρος άνθρακας, απαντώνται μικροδομές με μεγάλη περιεκτικότητα σε φερριτικές φάσεις, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να παρουσιάζουν έναν επιθυμητό συνδυασμό σχετικά χαμηλών μηχανικών αντοχών και υψηλής **πλαστικότητας** (formability) και **συγκολλησιμότητας** (weldability) [10].

Μια πρώτη διαφοροποίηση των χαλύβων χαμηλής κραμάτωσης πραγματοποιείται με βάση την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα. Οι μετρίου άνθρακα χάλυβες περιέχουν 0,20 έως 0,50% κ.β. άνθρακα και είναι αυτοί που υπόκεινται συνήθως σε θερμική επεξεργασία, ώστε να παράξουν δομικά συστατικά με υψηλές μηχανικές αντοχές και σκληρότητα, μέσω διεργασιών ανόπτησης του υλικού, προς σχηματισμό μαρτενσίτη και ακολούθως επαναφορά. Οι υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα χάλυβες περιέχουν περισσότερο από 0,50 % κ.β. άνθρακα, υπόκεινται επίσης σε ανόπτηση προς σχηματισμό μαρτενσίτη και επαναφορά και χάρη στο σχετικά υψηλό ποσοστό τους σε άνθρακα, παράγουν μικροδομές με την μέγιστη δυνατή σκληρότητα, για εφαρμογές όπως σε ελατήρια και ρουλεμάν. Παρόλα αυτά, η αντίσταση στη ρώγμωση, που παρουσιάζει η συγκεκριμένη κατηγορία είναι χαμηλή και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην θερμική επεξεργασία τους και στις **παραμένουσες θλιπτικές τάσεις**, που δημιουργούνται από την **ενανθράκωση** και την **επιφανειακή σκλήρυνση μέσω επαγωγικής βαφής** (induction annealing), ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική λειτουργικότητα του υλικού [10].

Η μικροδομή του χάλυβα, που προκύπτει από τα αρχικά φαινόμενα διάχυσης, χαρακτηρίζεται από τον συνδυασμό των κύριων κρυσταλλικών φάσεων της επιφάνειας, όπως αυτή του φερρίτη, του **περλίτη** (pearlite) ή/και του **μπαινίτη** (bainite), που αποτελούν συνήθως τις πρόδρομες φάσεις του χάλυβα, πριν την θερμομηχανική του επεξεργασία, για την τελική, μικροδομή του υλικού, με τις βελτιωμένες ιδιότητες. Από το διάγραμμα φάσεων σιδήρου-άνθρακα, διαφαίνονται οι φάσεις που ισορροπούν στις διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και περιεκτικότητας σε άνθρακα. Στο σύστημα Fe-C, θεωρείται ότι ο άνθρακας βρίσκεται σε μετασταθείς φάσεις, όπως στο **καρβίδιο του σιδήρου**, του λεγόμενου και **σεμεντίτη** (cementite, Fe_3C) ή και σε πιο σταθερή φάση, τον **γραφίτη**. Ο τελευταίος, αποτελεί σημαντική φάση του χάλυβα, ιδιαίτερα όταν η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι σχετικά υψηλή, όπως στους **χυτοσιδήρους** (cast iron), αλλά στους χάλυβες τυπικά ανιχνεύεται σπάνια σε κράματα με λιγότερο από 2% κ.β. άνθρακα. Επομένως, στους κοινούς χάλυβες ο άνθρακας απαντάται κυρίως στον σεμεντίτη ή στο **στερεό διάλυμα του φερρίτη και του ωστενίτη**. Η μικροδομή του χάλυβα, που αποτυπώνεται κατά την θερμική επεξεργασία, είναι ουσιαστικά διφασική, μέχρι το επιμέρους σύστημα, στην περίπτωση εισαγωγής νέου συστατικού, να έρθει σε ισορροπία με μια νέα τρίτη φάση (Εικόνα 1) [11, 12].

Οι χαρακτηριστικές τριφασικές ισορροπίες που προκύπτουν, στο διάγραμμα σιδήρου-άνθρακα είναι οι εξής:

- Στους 1495 °C λαμβάνει χώρα η **περιτηκτική αντίδραση**: δ-φερρίτης + υγρό = γ-Fe (ωστενίτης), που καθορίζεται από την διεργασία ψύξης του κράματος, κατά την οποία μία στερεή φάση συνδυάζεται με μία υγρή, για να σχηματίσουν μία μοναδική στερεή νέα φάση.
- Στους 1148 °C λαμβάνει χώρα η **ευτηκτική αντίδραση**: υγρό = Fe_3C + γ-Fe, που καθορίζεται από την ψύξη του υγρού κράματος προς σχηματισμό δύο στερεών φάσεων.

- Στους 727 °C λαμβάνει χώρα η **ευτηκτοειδής αντίδραση**: $\gamma\text{-Fe} = \alpha\text{-φερρίτης} + \text{Fe}_3\text{C}$, που χαρακτηρίζεται από την μετατροπή μίας στερεάς σε δύο νέες διαφορετικές στερεές φάσεις.

Συγκεκριμένα, η περιτηκτική αντίδραση είναι σημαντική για την **στερεοποίηση του χάλυβα**, η ευτηκτική συμβάλλει περισσότερο στην **στερεοποίηση του χυτοσίδηρου**, ενώ, όσον αφορά στους τελικώς μορφοποιημένους χάλυβες, τον πιο σπουδαίο ρόλο παίζει η ευτηκτοειδής αντίδραση.

Οι περισσότεροι **εμπορικοί χάλυβες**, δηλαδή με **περιεκτικότητα σε άνθρακα μεγαλύτερη του 0,02 % κ.β.**, κατά την ψύξη τους, είτε ξεκινώντας από ορισμένη θερμοκρασία στην περιοχή ωστενιτοποίησης είτε μετά από θερμική επεξεργασία, έχουν ικανή ποσότητα άνθρακα, ώστε να σχηματιστεί σεμεντίτης. Καθώς ψύχονται οι **χαμηλού και μετρίου άνθρακα ανθρακοχάλυβες** (carbon steels), οι οποίοι περιέχουν έως και 0,77% κ.β. C, σχηματίζεται **φερρίτης**: αρχικά πάνω στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Ο φερρίτης που σχηματίζεται **πάνω από την ευτηκτοειδή θερμοκρασία** λέγεται **προευτηκτικός**. Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του άνθρακα **στον φερρίτη**, αυτός θα απορριφθεί από τα όρια των κόκκων και θα συγκεντρώνεται στην παρακείμενη μητρική ωστενιτική φάση, προοδευτικά με την πτώση της θερμοκρασίας, μέχρι η συγκέντρωσή του να φτάσει, ιδανικά, σε ποσοστό 0,77% κ.β. άνθρακα. Σε εκείνο το σημείο, ο **ευτηκτοειδής μετασχηματισμός** στερεάς κατάστασης ενεργοποιείται και η σύσταση του υλικού καθορίζεται από την οριζόντια γραμμή (ευτηκτοειδής) στους 727°C και η φάση του ωστενίτη μετατρέπεται σε ένα μίγμα φερρίτη και σεμεντίτη, μέσω της ευτηκτοειδούς αντίδρασης [13].

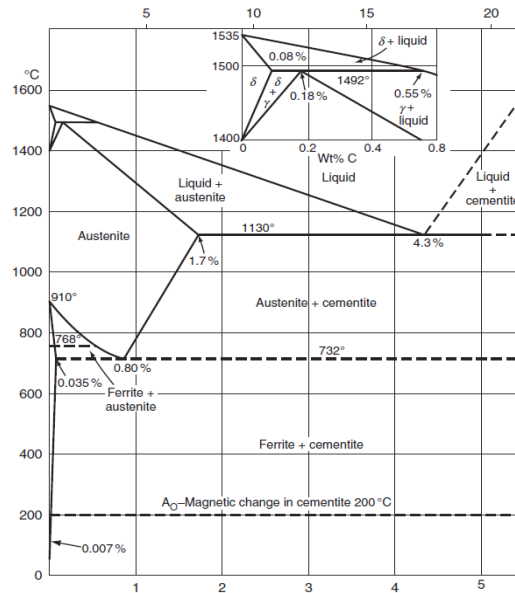
Οι κρυσταλλικές δομές του φερρίτη και του σεμεντίτη παίρνουν χαρακτηριστικό πτυχωτό σχήμα και παρατάσσονται παράλληλα, μέχρι τη δημιουργία μίας χαρακτηριστικής φάσης που λέγεται **περλίτης**, που διακρίνεται περίπου από τη θερμοκρασία των 550 °C. Οι περλιτικές φάσεις που προκύπτουν υπόκεινται σε περεταίρω επεξεργασία, ώστε να καταλήξουν σε δομές με σημαντικά μειωμένη απόσταση μεταξύ των εναλλασσόμενων πτυχών φερρίτη και σεμεντίτη, παράγοντας υλικά με υψηλές μηχανικές αντοχές και σκληρότητα, που βρίσκουν εφαρμογή σε ράβες τρένων, υψηλών αντοχών καλώδια κ.ά.. Ο **ρυθμός ψύξης** του ωστενίτη είναι καθοριστικός παράγοντας για τη δομή και τις ιδιότητες του τελικού υλικού, διότι ο σχηματισμός της περλιτικής φάσης εξαρτάται από τη **διάχυση του άνθρακα** και των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων, μεταξύ των πτυχώσεων από φερρίτη και σεμεντίτη, διεργασία σημαντικά πιο χρονοβόρα από την μεταφορά θερμότητας [12].

Με τη μείωση των θερμοκρασιών μετασχηματισμού, στην περιοχή του διαγράμματος φάσεων όπου ευνοείται ο μετασχηματισμός του ωστενίτη, η διαχυτότητα και οι ενεργές αποστάσεις για την διάχυση μειώνονται, με αποτέλεσμα να μειώνονται τα διάκενα μεταξύ φερρίτη και σεμεντίτη στην περλιτική φάση, μέχρι τους 550 °C, οπότε η διάχυση του άνθρακα πρακτικά σταματά να παράγει τις διαδοχικές, παρατεταγμένες πτυχωτές δομές, δηλαδή και περλίτη. Συνεχίζεται η παραγωγή μίγματος φερρίτη και σεμεντίτη, με τον τελευταίο να σχηματίζει λεπτότερες δομές, που διασπείρονται στον φερρίτη και προκύπτει, έτσι, μία νέα φάση που λέγεται μπαινίτης. Συγκεκριμένα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες της διεργασίας, λίγο πριν την έναρξη του **περλιτικού μετασχηματισμού**, σχηματίζεται ο

ανώτερος μπαινίτης (upper bainite), που αποτελείται από κρυσταλλικές φάσεις παράλληλων, διαδοχικών πτυχών από φερρίτη, με σχηματιζόμενο σεμεντίτη ανάμεσά τους, διασπαρμένες μεταξύ των κρυστάλλων τού φερρίτη. Παρόλο που η δομή παρουσιάζει ασυνέχεια στον ανώτερο μπαινίτη, ο σεμεντίτης έχει συγκριτικά πιο αδρούς κρυστάλλους και η διαχυτότητα του άνθρακα στη φάση αυτή παραμένει σχετικά υψηλή [14].

Σε περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών, κοντά σε εκείνη του **μαρτενσιτικού μετασχηματισμού**, ο σεμεντίτης που δημιουργείται είναι αρκετά πιο λεπτόκοκκος και χαρακτηρίζεται από περιορισμένη διαχυτότητα του άνθρακα, λόγω του βελονοειδούς σχήματος και της πεπλεγμένης διάταξης των κρυστάλλων του. Ειδικότερα, αναφέρουμε ότι, ενώ στους **χαμηλοκραματωμένους χάλυβες μετρίου άνθρακα** (medium-carbon low-alloy steels) σχηματίζονται αυθόρμητα οι φερριτικές και σεμεντιτικές φάσεις, στους **χάλυβες χαμηλού άνθρακα** προκύπτουν, κατά την ψύξη, μπαινιτικές δομές χωρίς σεμεντίτη, κάτω από ορισμένες συνθήκες ψύξης. Σε εκείνη την περίπτωση, ο άνθρακας έχει απορριφθεί από τις φερριτικές στρωματώσεις, ενώ όσος υπάρχει διαλυμένος στον χάλυβα δεν επαρκεί ώστε να σχηματιστεί σεμεντίτης. Στην περιοχή ωστενιτοποίησης, ο παρακείμενος στον φερρίτη ωστενίτης είναι εμπλουτισμένος με και σταθεροποιημένος από τον άνθρακα. Μέρος τού ωστενίτη μεταξύ των πλακιδίων του φερρίτη μετατρέπεται μερικώς σε μαρτενσίτη, με τέτοιο τρόπο που προκύπτει ένα μίγμα μαρτενσίτη με υπολειπόμενο ωστενίτη, που αποτελεί ένα **μικροδομικό συστατικό** (microstructural component), αποκαλούμενο από πολλούς ως **μικροκραματικό στοιχείο** (microalloying element) και το παρόν, συγκεκριμένα, συναντάται στη διεθνή βιβλιογραφία ως M/A από το **διφασικό στοιχείο μαρτενσίτη/ωστενίτη** (Martensite/Austenite) [15].

Τα μικροκραματικά στοιχεία, σε συνδυασμό με την κατάλληλη θερμική κατεργασία, έχουν επιφέρει σημαντική πρόοδο στον έλεγχο και τον σχεδιασμό υλικών με βάση τη μικροδομή. Όσον αφορά στους χαμηλής κραμάτωσης και χαμηλού άνθρακα χάλυβες, τα μικροκραματικά στοιχεία μπορούν να επανακαθορίσουν το μέγεθος κόκκων, να προκαλέσουν την **κατακρήμνιση καρβιδίων** και άλλων στερεών φάσεων που ενισχύουν την **σκληρότητα** (precipitation hardening) και να συμβάλουν στην αύξηση της σκληρότητας μέσω του στερεού διαλύματος.



Εικόνα 1: Διάγραμμα φάσεων Fe-C [πάνω οριζόντιος άξονας: at % C, κάτω οριζόντιος άξονας: % κ.β. C] [12]

1.3 Μεταλλουργία χάλυβα-συσχέτιση με δομή

Η χημική και φυσική μεταλλουργική κατεργασία του χάλυβα περιλαμβάνει συνήθως διεργασίες τήξης, χύτευσης, θερμικών κύκλων, μηχανικής μορφοποίησης, **θερμής ή ψυχρής έλασης** (hot or cold rolling), συγκόλλησης και συνδυασμούς αυτών. Κατά τη στερεοποίηση του τήγματος του χάλυβα, τα κραματικά στοιχεία κατανομούνται μεταξύ των αναπτυσσόμενων στερεών **δενδριτών** (dendrites) και του περιβάλλοντος υγρού χάλυβα, δημιουργώντας μία ανομοιογενή μικροκατανομή των στοιχείων, που παραμένουν στο στερεό μετά τη θερμική κατεργασία και που μπορούν να επιφέρουν διαφοροποίηση τοπικά στη μικροδομή, δημιουργώντας εμφανείς λωρίδες ή αλλιώς **μπάντες παραμόρφωσης** (deformation bands) ή άλλες ασυνέχειες, φαινόμενο που συνολικά αναφέρεται ως **banding** [16].

Οι μετασχηματισμοί φάσης στερεάς κατάστασης, **με έλεγχο στάδιο τη διάχυση**, χρησιμοποιούνται στον σχεδιασμό και τη μορφοποίηση υλικών, με διαφοροποιημένες, ως προς τη μικροδομή, περιοχές, έτσι ώστε να διατίθενται τόσο η **υψηλή δυσθραυστότητα (ολκιμότητα, ductility)**, από την πρότερη ωστενιτική φάση, όσο και η **σκληρότητα της μαρτενσιτικής φάσης ή των σχηματιζόμενων καρβιδίων** των ενδιάμεσων ή των τελικών προϊόντων χάλυβα, σε συμφωνία με τις προδιαγραφές και τις συνθήκες λειτουργίας της εκάστοτε εφαρμογής. Οι σημαντικότερες εμφανείς επιδράσεις της κρυσταλλικότητας στη δομή και τις ιδιότητες των μετάλλων είναι οι εξής: (α) στην κραμάτωση: η δυνατότητα ενός μετάλλου να σχηματίσει κράματα και κυρίως στερεά διαλύματα εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα, (β) στην πλαστική παραμόρφωση: τα **πυκνά επίπεδα** και οι **πυκνές διευθύνσεις** τής κρυσταλλικής δομής έχουν σημαντικότερη επίδραση στην πλαστική παραμόρφωση των μετάλλων, διότι αυτή πραγματοποιείται με την ολίσθηση των κρυσταλλικών ατελειών (των γραμμοαταξιών) πάνω στα επίπεδα αυτά. Τα μέταλλα του **εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος** (face-centered cubic, FCC), **τα οποία διαθέτουν τα πυκνότερα επίπεδα-** τα [111] (δείκτες Miller)- **και τις πυκνότερες διευθύνσεις**, αποκρίνονται καλύτερα στις κατεργασίες διαμορφώσεως και για αυτόν τον λόγο, **ο χάλυβας**

έχει μεγαλύτερη διαμορφωσιμότητα (formability) σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου, λόγω της αλλοτροπίας του σιδήρου, έχει δομή FCC και (γ) στη διάχυση των συστατικών: η μετακίνηση ατόμων μέσα στην κρυσταλλική δομή πραγματοποιείται ταχύτερα στις αραιές δομές, λ.χ η διάχυση του άνθρακα είναι πιο γρήγορη στον α-Fe (δομή κυψελίδας κυβική χωροκεντρωμένη, body-centered cubic, BCC) απ' ό τι στον γ-Fe (FCC). Τα μέταλλα του εδροκεντρωμένου συστήματος (FCC) παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στον ερπυσμό (creep), διότι η διάχυση σε αυτά είναι βραδύτερη. Είναι, επομένως, φυσικό τα περισσότερα θερμοάντοχα μέταλλα να έχουν δομή FCC [12].

Ορισμένοι χάλυβες περιέχουν μερικώς διαφοροποιημένο μαρτενσίτη (partially transformed martensite), ο οποίος, μετά από μία διεργασία θερμικού προγραμματισμού, στα πλαίσια του διαστήματος θερμοκρασιών του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού (θερμοκρασίες έναρξης και λήξης τού μετασχηματισμού για το εκάστοτε σύστημα), μπορεί να απομνημονεύσει διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, οι οποίες εμφανίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, να τις ανακτήσει και να τις επανεμφανίσει ακριβώς, στις ίδιες τιμές θερμοκρασίας που πρωτοεμφανίστηκαν. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ ξεχωριστό, αξιοποιείται σήμερα σε ευρύ φάσμα εφαρμογών σε συμβατικά και προηγμένα υλικά, γενικότερα στα μέταλλα καλείται μνήμη σχήματος και στην συγκεκριμένη περίπτωση, φαινόμενο μνήμης θερμοκρασίας (temperature memory effect), χαρακτηριστικό του μαρτενσίτη. Οι φάσεις που το εμφανίζουν χαρακτηρίζονται ως μαρτενσιτικές και ολοκληρώνουν τον μετασχηματισμό σε ένα στάδιο (one-way Shape Memory Effect), σε αντίθεση με την αντιστρεπτή διεργασία εκδήλωσης, του φαινομένου μνήμης σχήματος (two-way SME) [14].

1.4 Κραματικά στοιχεία και το ζήτημα των κρίσιμων πρώτων υλών

1.4.1 Κραματικά στοιχεία

Στους κοινούς εμπορικούς χάλυβες, υπάρχουν τουλάχιστον δέκα ευρέως χρησιμοποιούμενα κραματικά στοιχεία, εκτός του άνθρακα, που είτε προστίθενται για βελτίωση των ιδιοτήτων των ενδιάμεσων ή/και των τελικών προϊόντων είτε εγκλείονται στον χάλυβα ως υπολείμματα προηγούμενων διεργασιών. Ιδιαίτερα, το πυρίτιο (Si), το μαγνήσιο (Mg) και το αργίλιο (Al), ως κραματικά, χρησιμοποιούνται για την αποξείδωση του τήγματος του χάλυβα, κατά την κραμάτωση και μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν για να αυξήσουν τις μηχανικές αντοχές των στερεών μικροδομών του, συμβάλλοντας στην σκληρότητα ή/και το μέγεθος των κόκκων. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για έμμεση παρέμβαση στη μικροδομή, δημιουργώντας νέες φάσεις, όπως είναι η κατακρήμνιση (precipitation) λεπτόκοκκων κρυστάλλων νιτριδίου του αργιλίου, από την ένωση αργιλίου και αζώτου, η οποία συνεισφέρει στην ανάσχεση της αύξησης του μεγέθους των κόκκων του οστενίτη, σε ορισμένο εύρος θερμοκρασιών [17].

Ομοίως, το μαγγάνιο (Mn) συνδυάζεται με υπολειμματικό θείο (S), ώστε να δημιουργηθούν εγκλείσματα (ingot) θειούχου μαγγανίου. Το χρώμιο, το μολυβδαίνιο και το μαγγάνιο διαλύονται στον οστενίτη και επιβραδύνουν την κινητική του μετασχηματισμού

στερεάς κατάστασης, που συμβαίνει κατά την ψύξη του ωστενίτη και είναι στοιχεία που μπορούν να σχηματίζουν **καρβίδια**, που ενισχύουν την ικανότητα σκλήρυνσης. Το νικέλιο δεν σχηματίζει καρβίδια, σταθεροποιεί τον ωστενίτη, επιβραδύνοντας τους μετασχηματισμούς φάσης του και προσδίδει σκληρότητα στον χάλυβα. Το σύστημα που προκύπτει από την προσθήκη **βανάδιου, νιόβιου ή τιτάνιου** στον χάλυβα φέρονται ως μικροκραματικά στοιχεία και προστιθέμενα σε πολύ μικρές ποσότητες (συχνά οριακά ανιχνεύσιμες) ενισχύουν τις μηχανικές αντοχές ή βοηθούν στον έλεγχο του μεγέθους του κόκκου του ωστενίτη. Ο **φωσφόρος**, ως υπόλειμμα από την παραγωγή του χάλυβα (κατά την **φωσφάτωση**, phosphating) και λόγω της δύσκολης, συχνά, αποτελεσματικής απομάκρυνσής του, ευθύνεται για αστοχίες τού υλικού λόγω αυξημένης ευθραυστότητας και γίνεται προσπάθεια για την διατήρησή του σε περιορισμένη περιεκτικότητα στα προϊόντα χάλυβα. Στους ανοξείδωτους χάλυβες, η προσθήκη μολυβδαινίου (Mo) είναι γνωστό ότι αυξάνει την αντίσταση των ανοξείδωτων χαλύβων στη **βελονοειδή διάβρωση** (pitting) [17]. Το νικέλιο (Ni) μειώνει τη διαλυτότητα του άνθρακα στο πλέγμα του κράματος, επομένως η σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο μπορεί να ευνοήσει την αντίσταση στην περικρυσταλλική διάβρωση. Ωστόσο, η σημαντική μείωση του νικελίου και του άνθρακα καθιστά το κράμα ανεπαρκές σε συστατικά που σταθεροποιούν την ωστενιτική φάση. Παρουσία μολυβδαινίου (Mo), μειώνεται η δραστική περιεκτικότητα του χρωμίου στο πλέγμα του χάλυβα (και τα δύο σταθεροποιητικά για τις φερριτικές φάσεις) και αυξάνεται η αντίστοιχη περιεκτικότητα του νικελίου, έτσι ώστε, συνδυαστικά, να ενισχύεται η σταθερότητα της ωστενιτικής φάσης, οπότε και η αντίσταση στη **ρώγμωση λόγω διάβρωσης** (stress corrosion cracking), που συμβαίνει σε έντονα διαβρωτικά συστήματα, όπως σε περιβάλλοντα πλούσια σε χλωριόντα [18]. Τέλος, το νικέλιο μειώνει τον ρυθμό διάχυσης του υδρογόνου, αναστέλλοντας την καταστροφή του πλέγματος του χάλυβα από τις φυσαλλίδες υδρογόνου [19].

1.4.2 Το ζήτημα των Κρίσιμων Πρώτων Υλών

Από τη μέση, περίπου, του 20ου αι. έως και τις αρχές του 21ου αι. μ.Χ., ο τομέας της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών έφερε πρωταγωνιστικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία. Για αρκετά χρόνια, διάφοροι οργανισμοί και συμμαχίες από τις πλουσιότερες εταιρίες και βιομηχανίες, αλλά και εκπρόσωποι κυβερνήσεων από τις ισχυρότερες οικονομικά χώρες προπαγάνδιζαν την ανθρωπότητα υπέρ του αφηγήματος της παγκοσμιοποίησης, μέσα από πολύ συγκεκριμένες πολιτικές και άμβλυναν, έτσι, ακόμη περισσότερο τις ανισότητες μεταξύ των χωρών, ως προς την οικονομία και την κατανομή των πόρων. Αυτό έφερε ως αποτέλεσμα πολλοί να αντιπαρατεθούν σε αυτήν την κατάσταση, με αρκετούς στην παγκόσμια κοινότητα να αποζητούν την “αποανάπτυξη” (degrowth), δηλαδή την ανάσχεση των σχεδίων “ανάπτυξης” και της γενικότερης πανεμπορευματοποίησης (omnicommodification), που παρουσίαζαν οι εκπρόσωποι των ισχυρότερων, ένα πρόταγμα με σημαντικές ανθρωπιστικές και πολιτισμικές προεκτάσεις [20]. Έτσι, από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, το Ινστιτούτο Wuppertal για το Κλίμα, το Περιβάλλον και την Ενέργεια πρότεινε, για πρώτη φορά, το σχέδιο του Παράγοντα 10 (Factor X) και ορισμένες

κατευθύνσεις αποϋλοποίησης (dematerialization concepts). Σημαντικό έρεισμα, για αυτήν την στροφή πολιτικής διαχείρισης των πόρων, ήταν η διαπίστωση ότι το 80 % των παγκόσμιων πόρων κατανέμεται μεταξύ των εθνών του λεγόμενου Πρώτου Κόσμου, που είχε συνεισφορά στον παγκόσμιο πληθυσμό 20 %. Ο παράγοντας 10 δηλώνει ότι, τα επόμενα από αυτό το σχέδιο 30 με 50 χρόνια (μία γενιά), χρειάζεται να μειωθεί η χρησιμοποίηση ενέργειας και η ροή των πόρων και να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της χρήσης τους τουλάχιστον κατά 10 %, ώστε να κληρονομηθούν επαρκείς πόροι για την επόμενη γενιά και να περιοριστεί ο αντίκτυπος της υπάρχουσας και μελλοντικής βιομηχανικής δραστηριότητας. Τον Παράγοντα 10 διαδέχθηκε το σκεπτικό των **Κρίσιμων Πρώτων Υλών** (Critical Raw Materials, CRMs) [21]. Ήδη από την προηγούμενη δεκαετία, εγείρεται όλο και περισσότερο ενδιαφέρον για την εκτίμηση της διαθεσιμότητας σημαντικών πόρων και ιδιαίτερα ορισμένων μεταλλευμάτων και μετάλλων, σε βιομηχανικές χώρες με υψηλή εξάρτηση σε εισαγωγές, όπως η Γερμανία, η Ιαπωνία και οι ΗΠΑ. Μετά από μία ορισμένη περίοδο σχετικά χαμηλού κόστους, στις πρώτες ύλες, μετά το τέλος του Ψυχρού Πολέμου, η ανάδυση της Κίνας σε κυρίαρχο παραγωγό και καταναλωτή μεταλλευμάτων, μετάλλων και ενέργειας οδήγησε σε πίεση των δυτικών αλλά και παγκόσμιων αγορών και αύξησε την ανησυχία για την πιθανή ελλιπή προμήθειά τους [22].

Βεβαίως, το έναυσμα για την διεξαγωγή επισταμένων κυβερνητικών ερευνών, πάνω στις πρώτες ύλες που δεν αφορούν σε καύσιμα, δόθηκε με τη μείωση των εξαγωγών της Κίνας σε **σπάνιες γαίες** (rare earth elements, REEs) έως περίπου 25 %, από το 2007 έως το 2009. Εδώ και μερικά χρόνια, η Κίνα κατέχει περισσότερο από το 95 % των εξαγωγών σπάνιων γαίων, παγκόσμια, οπότε και καθορίζει την αυξομείωση της τιμής αυτών των υλικών. Το θέμα της κρισιμότητας των πρώτων υλών έγκειται στον πυρήνα αυτής της διαμάχης. Αρκετοί επιστήμονες και άλλοι υποστηρίζουν, ότι οι εκτιμήσεις γενικευμένης κρισιμότητας των πρώτων υλών μπορεί να είναι παραπλανητικές και συνεπώς, ίσως να μην φανούν ικανές να καταδείξουν τους σημαντικότερους οικονομικούς κινδύνους, που εγκυμονούνται στις σύγχρονες αγορές. Οι μελέτες αυτές χρησιμοποιούν απλοποιημένες προσεγγίσεις material-by-material, δηλαδή με κέντρο βάρους τις ανάγκες των σχεδιαζόμενων υλικών [23, 24].

Δύο από τους πολυπληθείς ορισμούς για την κρισιμότητα των πρώτων υλών, που θεωρούνται αντιπροσωπευτικοί, ξεχωρίζουν στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους Graedel και Nuss [25], η κρισιμότητα σχετίζεται με την ποιότητα, το επίπεδο ή τον βαθμό της υψηλότερης σημασίας ενός υλικού, ενώ για τον Gleigh και άλλους [26], η κρισιμότητα υποδεικνύει το μέγεθος των σύγχρονων και των μελλοντικών κινδύνων, που συνδέονται με ένα συγκεκριμένο μέταλλο. Οι πρώτες ύλες με υψηλή κρισιμότητα χαρακτηρίζονται ως **κρίσιμες πρώτες ύλες** ή CRMs. Διεθνώς, αναγνωρίζονται δύο κύριοι παράγοντες, που μελετώνται, ώστε να αναγνωριστεί ένα υλικό ως CRM: 1) η ευπάθεια ενός καταναλωτή σε πιθανές διαταραχές στην προμήθεια των υλικών και 2) η πιθανότητα να λάβουν χώρα τέτοιες πιθανές διαταραχές, η οποία συχνά καλείται **κίνδυνος προσφοράς** (ή **προμήθειας**) (supply risk). Οι CRMs πρέπει να εμφανίζουν και τα δύο χαρακτηριστικά σε υψηλό επίπεδο, ώστε να θεωρηθούν κρίσιμες, συγκρινόμενες με άλλες πρώτες ύλες.

Από τη βιβλιογραφία, συμπεραίνεται εύκολα ότι η εκτίμηση της κρισιμότητας είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ανάλυση κινδύνου. Με άλλα λόγια, οι περισσότερες μελέτες κρισιμότητας αφορούν, κυρίως, στους οικονομικούς κινδύνους, που κρύβει η εκμετάλλευση και διακίνηση ορισμένων πρώτων υλών, παρότι, ο καθορισμός τής κρισιμότητας ενός υλικού μπορεί να έγκειται σε κοινωνικούς ή περιβαλλοντικούς παράγοντες. Σημαντικό είναι να αναφερθεί, ότι πρακτικά όλες οι μελέτες κρισιμότητας δεν περιλαμβάνουν τις καύσιμες πρώτες ύλες (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) [23]. Μεγάλο πλήθος σύγχρονων μελετών εστιάζουν στα κρίσιμα υλικά, που αφορούν στην παραγωγή χάλυβα, δηλαδή μεταλλεύματα σιδήρου, άνθρακας, χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni) και στην παραγωγή ενέργειας, όπως ο χαλκός (Cu) [23]. Επιπλέον, πολλές πρόσφατες μελέτες προσδιορίζουν συγκεκριμένες επιστημονικές-τεχνικές δράσεις, με διάφορες μεθόδους που μπορούν να επιστρατευτούν, κατά περίπτωση, ώστε να απαντηθούν τα εξής κύρια ζητήματα: 1) η παράταση του χρόνου ζωής των υπαρχόντων υλικών, 2) η ανάπτυξη και σύνθεση νέων υλικών, που μπορούν επαρκώς, μερικώς ή ολοκληρωτικά να υποκαταστήσουν τις CRMs, που χρησιμοποιούνται σε εργαλεία, 3) η εκτεταμένη χρήση εργαλείων μοντελοποίησης και προσομοίωσης και 4) ενδυνάμωση της ανακύκλωσης των εργαλείων, μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους [27].

Κεφάλαιο 2ο : Σύνθετα Μεταλλικής Μήτρας

Παρόλο που τα **Σύνθετα υλικά Μεταλλικής Μήτρας (ΣΜΜ)** (Metal Matrix Composites) συναντώνται καθημερινά σε πολλούς τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας, συνήθως δεν γίνονται αντιληπτά ως τέτοια και πολλά από αυτά παράγονται επί τόπου, κατά την παραγωγή των κύριων μετάλλων. Στην αυτοκινητοβιομηχανία, συνήθη εμπορικά ΣΜΜ ευρίσκονται σε πιστόνια ενισχυμένα με ίνες, **σκληρυμένες** (strengthened) επιφάνειες κυλίνδρων και σε διάφορα μέρη μηχανών εσωτερικής καύσης. **Η τεχνολογία των ΣΜΜ** παρέχει τη δυνατότητα συνδυασμού μετάλλου, κεραμικού και μη μεταλλικού υλικού, αλλά και τελικών προϊόντων και υλικών σχεδιασμένων κατά παραγγελία. Παρόλο που, στα πλαίσια των εφαρμογών της, βρίσκεται σε ανταγωνισμό με άλλες σύγχρονες τεχνολογίες, όπως η **Μεταλλουργία Κόνεων** (Powder Metallurgy), η πλεονεκτική της θέση γίνεται εύκολα αντιληπτή, κυρίως λόγω της **απόδοσης** (performance) και της σχέσης του επιθυμητού κόστους με την **αποτελεσματικότητα** (ή/και απόδοση, performance) ή την **επιτελεστικότητα** (serviceability) των υλικών στην εκάστοτε εφαρμογή και επομένως ενδείκνυται για τον σχεδιασμό και την παραγωγή κατασκευαστικών και λειτουργικών υλικών [28].

2.1 Σύνθετα μήτρας χάλυβα και υβριδικά υλικά

Μία προσπάθεια μείωσης της πυκνότητας σε υλικά παράγωγα του χάλυβα, ικανά για μαζική παραγωγή, χωρίς την απώλεια των επιθυμητών ιδιοτήτων των χαλύβων, είναι η παραγωγή **Σύνθετων υλικών με Μήτρα Χάλυβα** (Steel Matrix Composites). Η ενίσχυση γίνεται με σωματίδια ελαφρύτερων, ως επί το πλείστον, **κεραμικών** ή/και **μεσομεταλλικών** υλικών όπως ορισμένα **καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια** και **οξειδία μετάλλων**, όπως τα **TiC, VC, SiC, TiB₂, VB₂, Cr₂B₃, Si₃N₄, Al₂O₃** κ.ά., μέσα σε φερριτική είτε ωστενιτική μήτρα. Η ενίσχυση της χαλύβδινης μήτρας μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων γνωστών διεργασιών σύνθεσης, όπως με **τήξη και χύτευση**, με **κονιορτοποιήση και συμπίεση** ή/και **πυροσυσσωμάτωση της σκόνης, αυτοπολλαπλασιαστική σύνθεση υψηλής θερμοκρασίας** (self-propagating high-temperature synthesis), **χύτευση σε καλούπι με έγχυση** κ.ά. [29]. Η συμβατική οδός στην παραγωγή τέτοιων υλικών, με **τήξη και χύτευση**, κατά την οποία τα σωματίδια ενίσχυσης σχηματίζουν μεγάλους κόκκους κατά τη στερεοποίηση, θεωρείται η πιο βιώσιμη για την μαζική τους παραγωγή. Η επιλογή των σωματιδίων ενίσχυσης, λαμβάνοντας υπόψη πρωτίστως την συμβατότητά τους με τον χάλυβα, είναι υψίστης σημασίας για την παρασκευή **στιβαρών** (robust) σύνθετων υλικών με μήτρα χάλυβα. Για την επίτευξη ικανοποιητικών μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων, είναι αναγκαίο να προσεχθούν ιδιαίτερα η διατήρηση ομοιογενούς κατανομής των σωματιδίων, η σχετικά χαμηλή διαφορά συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ ενισχυτικού υλικού και μήτρας, καθώς και οι **ιδιότητες της διεπιφάνειάς τους**. Χαρακτηριστικό, λοιπόν, πλεονέκτημα των σύνθετων με μήτρα χάλυβα, φαίνεται πως είναι ο συνδυασμός μειωμένης πυκνότητας, ως προς τον χάλυβα, με υψηλότερο **μέτρο ελαστικότητας** (μέτρο Young), χάρη στην αυξημένη

δυσκαμψία (rigidity or stiffness, ~ ακαμψία) των συνήθων σωματιδίων ενίσχυσης. Αυτό το πλεονέκτημα γίνεται αισθητό, αν αναλογιστεί κανείς τη χρήση των μεσομεταλλικών υλικών στην παραγωγή **λεπτών μεταλλικών πλακών** (laminates) με υψηλές μηχανικές αντοχές, όπως για παράδειγμα σε μεταλλικά μέρη αυτοκινήτων και αεροπλάνων [29].

Τα υλικά **αφρών μετάλλων** φτιάχνονται από συνήθη μέταλλα (χάλυβα, αλουμίνιο κ.ά.), λεπτομερώς μελετημένα και σε πολλές περιπτώσεις ήδη προσομοιωμένα από μοντέλα μεγάλου βαθμού ακριβείας. Η **αφροποίηση** (foaming) του μετάλλου, λ.χ. εισάγοντας κενά στην μικροδομή, μειώνει την πυκνότητα και αυξάνει το φαινόμενο πάχος. Αν σχεδιαστεί με προσοχή, η τελικώς αφροποιημένη φάση μπορεί να έχει μεγαλύτερη **διαμήκη ακαμψία** (plate bending stiffness) και να ζυγίζει λιγότερο από τον συμπαγή χάλυβα. Επιπλέον, το τελικό υλικό εμφανίζει αυξημένη **ικανότητα διασποράς ενέργειας** (energy dissipation capability) και βελτιωμένες δονητικές, θερμικές και ακουστικές ιδιότητες [30].

2.2 Ελαφροβαρείς και υψηλά κραματωμένοι χάλυβες

Διαχρονικά, οι χάλυβες συνδέονται με την εξέλιξη της ανθρώπινης τεχνολογίας και του πολιτισμού, αφού αυτοί και τα παράγωγα υλικά τους αποτελούν τα πλέον διαδεδομένα τεχνολογικά υλικά, που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και βρίσκουν εφαρμογή σε μικρούς και μεγάλους κατασκευαστικούς τομείς, όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία και τις μεταφορές, την αεροναυπηγική, την κατασκευαστική βιομηχανία και τον μηχανολογικό εξοπλισμό. Εκτός από την εξέλιξη των **ελαφροβαρών χαλύβων**, τη μελέτη και παραγωγή μη σιδηρούχων μεταλλικών υλικών, όπως τα κράματα και οι φάσεις με βάση το αργίλιο (Al) ή/και το μαγνήσιο (Mg) και διάφορα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, έχει αναπτυχθεί πληθώρα από υβριδικά σύνθετα, πολυμερή, ινώδη και δισδιάστατα υλικά με εξαιρετικά ικανοποιητικό συνδυασμό μηχανικών αντοχών, πλαστικότητας, ικανότητας ανακύκλωσης και χαμηλού κόστους, με σκοπό την μερική ή ολική υποκατάσταση του σιδήρου και συνεπώς την μείωση της πυκνότητας. Παρόλ' αυτά, οι περισσότερες κατηγορίες χαλύβων μελετώνται, εξελίσσονται και βελτιώνονται συστηματικά, ακόμη, τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερα στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική και την διαστημική τεχνολογία και τις κατασκευές.

Οι πρώτες αναφορές στους **ελαφροβαρείς χάλυβες** (lightweight steels) ανάγονται στη δεκαετία του 1930, στην μελέτη και τη χρήση του συστήματος Fe-Mn-Al-C από τους Korter και Top για πρώτη φορά. Κατά τη δεκαετία του 1950, οι Ham και Carin προσπάθησαν να αντικαταστήσουν τα κοστοβόρα και δυσεύρετα (**κρίσιμα**, critical) στοιχεία **νικέλιο** και **χρόμιο** στους ανοξείδωτους χάλυβες με τα φθηνότερα μαγγάνιο (Mn) και αργίλιο (Al), αντίστοιχα, θεωρώντας ότι θα μειωνόταν κατά συνέπεια και η πυκνότητα. Τις δεκαετίες 1980 και 1990, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν τα **σιδηρούχα αργιλίδια** (Fe-based aluminides) και συγκεκριμένα οι φάσεις FeAl και Fe₃Al, οπότε και μελετήθηκαν εκτενώς, υποσχόμενα σημαντική μείωση της πυκνότητας και του συνολικού κόστους παραγωγής, αλλά και τη διατήρηση των υπόλοιπων θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων κοντά σε αυτές των ανοξείδωτων χαλύβων.

Επιπλέον, μελετήθηκαν και αναπτύχθηκαν **νικελιούχα υπερκράματα** (superalloys) και συνεχίστηκε, παράλληλα, η έρευνα για την προσπάθεια **υποκατάστασης των Ni και Cr** στους χάλυβες, που παρήγαγε πληθώρα υβριδικών και βελτιστοποιημένων παλαιότερων υλικών, σιδηρούχων και μη, σύμφωνα με τις συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις και περιορισμούς από τις διεθνείς συμφωνίες και τα ευρείας χρήσης πρότυπα, που επιβάλλονται για βελτιστοποίηση των διεργασιών παραγωγής και μορφοποίησης των μεταλλικών υλικών, για μείωση των συνολικών εκπομπών τοξικών ουσιών, αερίων του θερμοκηπίου κ.ά.. Μία προσπάθεια μείωσης της πυκνότητας σε υλικά παράγωγα του χάλυβα, ικανά για μαζική παραγωγή, χωρίς την απώλεια των επιθυμητών ιδιοτήτων του, είναι η παραγωγή σύνθετων υλικών με μήτρα χάλυβα. Η ενίσχυση γίνεται με σωματίδια ελαφρύτερων, ως επί το πλείστον, κεραμικών ή/και μεσομεταλλικών υλικών όπως ορισμένα καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια και οξειδία μετάλλων, όπως τα TiC, VC, SiC, TiB₂, VB₂, Cr₂B₃, Si₃N₄, Al₂O₃ κ.ά. μέσα σε **φερριτική ή ωστενιτική μήτρα**. Η ενίσχυση της χαλύβδινης μήτρας μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων γνωστών διεργασιών σύνθεσης, όπως με **τήξη και χύτευση** (casting), με **κονιορτοποίηση** (powdering) και **συμπύεση** (compaction) ή **πυροσυσσωμάτωση** (sintering) της σκόνης, **αυτοπολλαπλασιαστική σύνθεση υψηλών θερμοκρασιών** (self-propagating high-temperature synthesis), χύτευση **σε καλούπι με έγχυση** (injection moulding) κ.ά. [29].

Η συμβατική οδός στην παραγωγή τέτοιων υλικών, με **τήξη και χύτευση**, κατά την οποία τα σωματίδια ενίσχυσης σχηματίζουν μεγάλους κόκκους κατά τη στερεοποίηση, θεωρείται η πιο βιώσιμη για τη μαζική τους παραγωγή. Η επιλογή των σωματιδίων ενίσχυσης, λαμβάνοντας υπόψη πρωτίστως την συμβατότητά τους με τον χάλυβα, είναι υψίστης σημασίας για την παρασκευή **στιβαρών** σύνθετων υλικών με μήτρα χάλυβα. Για την επίτευξη ικανοποιητικών μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων, είναι αναγκαίο να προσεχθούν ιδιαίτερα η διατήρηση ομογενούς κατανομής των σωματιδίων, η σχετικά χαμηλή διαφορά συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ ενισχυτικού και μήτρας, καθώς και οι ιδιότητες της **διεπιφάνειάς** τους. Χαρακτηριστικό, λοιπόν, πλεονέκτημα των σύνθετων με μήτρα χάλυβα, φαίνεται πως είναι ο συνδυασμός μειωμένης **πυκνότητας**, συγκριτικά με τον χάλυβα, με υψηλότερο **μέτρο ελαστικότητας** (Young), χάρη στην αυξημένη δυσκαμψία των συνήθων σωματιδίων ενίσχυσης. Αυτό το πλεονέκτημα γίνεται περισσότερο αισθητό, αν αναλογιστεί κανείς τη χρήση τους στην παραγωγή λεπτών μεταλλικών πλακών με υψηλές μηχανικές αντοχές, όπως για παράδειγμα σε πολλά από τα μεταλλικά μέρη των αυτοκινήτων και των αεροπλάνων.

Στο σκεπτικό για την μείωση του βάρους σε κατασκευαστικές και άλλες εφαρμογές, που απαιτούν σχετικά υψηλές μηχανικές αντοχές, μελετώνται, βελτιώνονται και χρησιμοποιούνται ευρέως **σύνθετα μεταλλικά ελάσματα** με βάση τον **χάλυβα** (steel-based laminates). Πολλά από αυτά είναι από υβριδικά υλικά και περιέχουν εναλλασσόμενα στρώματα χάλυβα με κάποιο ελαφρύτερο υλικό. Το υλικό ενίσχυσης μπορεί να είναι είτε μέταλλο είτε αμέταλλο σε μορφή ινών. Τα ελάσματα αυτά μπορούν να συνδυαστούν με κατάλληλα κράματα του αργιλίου, με αποτέλεσμα σημαντική μείωση στην πυκνότητα του συνολικού σύνθετου υλικού. Οι ίνες ενίσχυσης μπορεί να είναι SiC, γραφιτικές, ίνες γυαλιού

κ.ά.. Τα μεμονωμένα στρώματα του σύνθετου ελάσματος συνδέονται με μία διεργασία **στοίβαξης και συγκόλλησης σε ρολά** (roll-bonding laminating) ή και με χρήση θερμής συγκόλλησης και πρόσθετων συγκολλητικών υλικών, όπως κατάλληλων ρητινών. Τα σύνθετα ελάσματα μπορούν να παρέχουν υψηλή **καμπτική ικανότητα** (bending) και **διαμήκη ακαμψία** (in-plane stiffness), μειωμένη πυκνότητα και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, για αυτό και έχουν προταθεί για τη χρήση τους στην κατασκευή τρένων και συγκεκριμένα σε καλύμματα κιβωτίων ταχυτήτων, ταψιά λαδιού και καλύμματα μιάτων κίνησης [31].

Γενικά, είναι γνωστό ότι η **προσθήκη αργιλίου (Al)** ή/και **μαγγανίου (Mn)** στους χάλυβες βοηθά στη μείωση της πυκνότητας της μάζας τους και επιδρά στις μηχανικές ιδιότητες, αλλά και γενικότερα σε όσες ιδιότητες εξαρτώνται από τη μικροδομή, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι, στους ελαφροβαρείς χάλυβες, αυτές αλλάζουν αναλογικά με την σύσταση ως προς τα Al και Mn. Η δημιουργία του **κ -(Fe,Mn)₃AlC καρβιδίου** ή απλά **κ -καρβιδίου**, αυξάνει με την προσθήκη αργιλίου, γι' αυτό και τα **κ -καρβίδια** απαντώνται σε όλα τα είδη ελαφροβαρών χαλύβων με υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο, σε φερριτικούς, ωστενιτικούς και φερριτικούς-ωστενιτικούς, δηλαδή **διπλής φάσης** (duplex steels) και επιδρά σημαντικά στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων. Τα κ -(Fe,Mn)₃AlC καρβίδια έχουν κυβική **περοβσκιτική** (perovskite) κρυσταλλική δομή, στην οποία το αργίλιο καταλαμβάνει τις γωνίες των οκταέδρων, ο σίδηρος και το μαγγάνιο τις εδροκεντρωμένες θέσεις και ο άνθρακας τις χωροκεντρωμένες ενδιάμεσες οκταεδρικές θέσεις. Η δομή τους, ως προς τη διάταξη των ατόμων, είναι διαφορετική για τους γ -ωστενιτικούς εδροκεντρωμένους και τους α -φερριτικούς χωροκεντρωμένους κρυστάλλους στους χάλυβες. Η **διεπιφάνεια μήτρας/ κ -καρβιδίου** καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή της μήτρας. Κανονικά, η **διεπιφάνεια γ -φάσης/ κ -καρβιδίου** εμφανίζει μεγάλη συνεκτικότητα, ενώ η **α/κ διεπιφάνεια** έχει σχετικά μέτρια συνεκτικότητα, γεγονός που δείχνει ότι η **ασυμβατότητα πλέγματος (lattice misfit)** της μήτρας και των καρβιδίων είναι άμεσα εξαρτώμενη από το είδος και τις ιδιότητες της **διεπιφάνειας** [32].

Η αποτελεσματικότητα του αργιλίου στη μείωση της πυκνότητας των χαλύβων έχει επίσης ερευνηθεί περαιτέρω, τόσο στις Fe-Al φάσεις όσο και σε υλικά υψηλά κραματωμένων χαλύβων, όπως τα Fe-Mn-Al-C. Το **μαγγάνιο** προστίθεται συχνά στους χάλυβες **χαμηλής κραμάτωσης πολλαπλών φάσεων** (multiphase low-alloyed steels) και επιφέρει και αυτό μικρή μείωση της πυκνότητας (ενδεικτικά, πυκνότητα Mn σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: 7.44 g/cm³). Οι ελαφροβαρείς χάλυβες, παράγωγοι των συστημάτων Fe-Al και Fe-Mn-Al-C, μπορούν να είναι **φερριτικοί, ωστενιτικοί, διπλής** (dual-phase) ή και **τριπλής φάσης** (triplex), ανάλογα με τη σύσταση των φάσεων μέσα στο υλικό και μπορούν να παρουσιάσουν **σκλήρυνση με κατακρήμνιση φάσεων** (καρβιδίων και άλλων, precipitation hardening), μηχανική **αντοχή σε φαινόμενα γήρανσης** (strain aging) ή διάφορα φαινόμενα ελέγχου της πλαστικότητας του υλικού, όπως η ενίσχυση **πλαστικότητας** μέσω **μετασηματισμού φάσης** (transformation-induced plasticity, TRIP), η ενίσχυση **πλαστικότητας** μέσω **κρυσταλλικών διδυμίων** (twinning-induced plasticity, TWIP), **πλαστικότητα** μέσω **διατμητικών τάσεων** (shear-band-induced plasticity) και **πλαστικότητα** μέσω

μικροκραματικών στοιχείων (microband-induced plasticity, MIBP). Ακόμα και με χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας λόγω του αργιλίου, οι ελαφροβαρείς χάλυβες των ανωτέρω συστάσεων ενδείκνυνται για εφαρμογές στις οποίες απαιτείται ενισχυμένη ακαμψία, με αποτελεσματική μείωση της πυκνότητας, συγκρινόμενοι με τους HSLA χάλυβες [31, 33, 34].

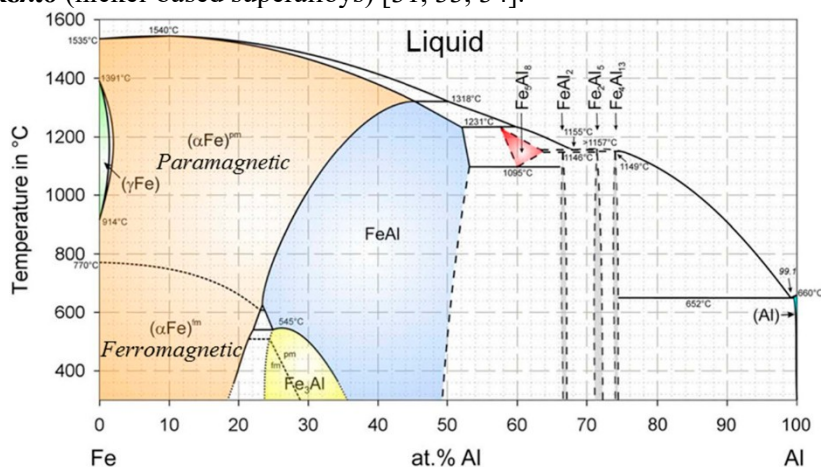
2.3 Συνδυασμός σιδήρου-αργιλίου για τη μείωση της πυκνότητας

Ενώ οι αρχικές μελέτες, για μειωμένης πυκνότητας αλουμινούχα υλικά τροποποιημένου σιδήρου, εστίασαν στην επίδραση του αργιλίου σε λευκούς και φαιούς χυτοσίδηρους, οι μεταγενέστερες οδηγήθηκαν από την ιδέα της υποκατάστασης του χρωμίου και του νικελίου στους πυράντοχους χάλυβες και κατέληξαν σε μία μεγάλης κλίμακας παραγωγή τριαδικών υλικών Fe-Al-C. Το αποτέλεσμα αυτών των ερευνών, στο παρελθόν, ήταν ορισμένα ονομαστά υλικά, όπως το Pyroferal[®] στην πρότερη Τσεχοσλοβακία, το Tchugal[®] στην πρότερη ΕΣΣΔ και το Thermagal[®] στη Γαλλία. Τα κραματωμένα με αργίλιο υλικά σιδήρου είναι γνωστά στο χώρο της ανάπτυξης θερμοάντοχων υλικών ήδη από το 1890. Οι Ploye, Thyssen και άλλοι μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης Al 16 % κ.β. και παρατήρησαν ότι η ολκιμότητα μειωνόταν σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν η περιεκτικότητά σε Al ήταν μεγαλύτερη, αλλά και τις αρκετά κακές μηχανικές ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου [35]. Συνέδεσαν αυτήν την επίδραση με την εμφάνιση του ψαθυρού περοβσκήτη Fe₃AlC. Στα κράματα με περισσότερο από 28 % κ.β. Al εμφανιζόταν το καρβίδιο του αργιλίου, Al₄C₃. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι τα υλικά τύπου Pyroferal[®] περιέχουν επιπλέον πυρίτιο, το οποίο πιθανότατα ευθύνεται για την εμφάνιση του σκληρού Al₄C₃. Την προηγούμενη δεκαετία τα υλικά αυτά δοκιμάστηκαν εκ νέου, ώστε να βρεθούν οι λόγοι για την εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση και τις ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, σε υψηλές θερμοκρασίες. Ενδεικτικά, δοκιμάστηκε η σχέση των ιδιοτήτων ερπυσμού και της δομής στους 600 °C, με την περιεκτικότητα σε Al και C [35].

Πληθώρα διαφορετικών μεθόδων σχεδιασμού και κατεργασίας των κατασκευαστικών μεταλλικών υλικών, με σκοπό τη **μείωση της πυκνότητας**, έχουν κατατεθεί, ερευνηθεί και υλοποιηθεί τις προηγούμενες δεκαετίες, σε μια προσπάθεια μείωσης ή και υποκατάστασης κυρίως του σιδήρου, στους χάλυβες και τα παράγωγα υλικά του. Έτσι, προέκυψε η παραγωγή νέων και η βελτίωση παλαιότερων τεχνολογικών υλικών χάλυβα, όπως μεταλλικοί αφροί, ελάσματα και πλάκες **υψηλά κραματωμένων χάλυβων** (high alloy steels) αλλά και βελτιστοποιημένα κράματα χάλυβα, για τα πεδία εφαρμογής στα οποία η **αντικατάσταση του σιδήρου** φαίνεται ακόμη ασύμφορη ή αδύναμη και ειδικά όσον αφορά στην **μαζική παραγωγή** και χρήση μεταλλικών υλικών. Με την αυξημένη παραγωγή προϊόντων κοινού χάλυβα (τόσο ανοξείδωτου όσο και μαλακού) τον προηγούμενο αιώνα, αλλά και τις σημαντικά μεγάλες εκπομπές θερμότητας και αερίων του θερμοκηπίου, κατά την παραγωγή και τροποποίησή του, ενισχύθηκε ο σχεδιασμός κραμάτων χάλυβα με αυξημένη περιεκτικότητα σε αργίλιο, στηριζόμενος στη μεγάλη διαλυτότητα του αργιλίου στον σίδηρο, την αυξημένη **κατεργασιμότητα** (workability) και την σημαντική μείωση της πυκνότητας των τελικών προϊόντων (πυκνότητα Al σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: 2.7 g/cm³). Τα

μεσομεταλλικά κράματα σιδήρου-αργιλίου (Fe-Al) έχουν μελετηθεί εκτενώς τις προηγούμενες δεκαετίες, παρουσίασαν φάσεις με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες και μέτρια αλλά σταθερή ολκιμότητα, σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, σε βαθμό συγκρίσιμο με πολλούς κοινούς χάλυβες. Οι μεσομεταλλικές φάσεις που ξεχώρισαν είναι οι FeAl και Fe₃Al, με αξιοσημείωτη επίδοση σε συνθήκες θερμικής και μηχανικής καταπόνησης, αλλά σε μορφή δισδιάστατων υλικών και διεπιφανειών μέσα στο τελικό **συμπαγές υλικό** (ή αλλιώς **υλικό όγκου**, bulk).

Μολαταύτα, συνεχίζει να παρουσιάζει ενδιαφέρον η παραγωγή συμπαγών υλικών από κράματα χάλυβα με αυξημένο αργίλιο, μέσω της ανάπτυξης και χρήσης καινοτόμων μεθόδων χύτευσης και μορφοποίησης, εφόσον άλλα κραματικά πρόσθετα, που μελετήθηκαν για τον ίδιο σκοπό δοκιμάστηκαν και απορρίφθηκαν, όπως το πυρίτιο. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα φάσεων σιδήρου-αργιλίου, το αργίλιο σχηματίζει με τον σίδηρο ακανόνιστο στερεό διάλυμα, σε ποσοστό κραμάτωσης έως και 11%. Σε εκείνη την περιοχή, εμφανίζονται μία σειρά από μεσομεταλλικές ενώσεις, με πιο ενδιαφέρουσες εκείνες του τύπου DO₃, όπου κρυσταλλώνεται η φάση Fe₃Al και του τύπου B₂, για την FeAl. Αυτές οι φάσεις συνήθως είναι **ψαθυρές** φύσης (brittle) και είναι από τις πιο μελετημένες μεσομεταλλικές ενώσεις τις τελευταίες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα, ιδιαίτερα για εφαρμογές σε **υψηλές θερμοκρασίες**, με το σκοπό να αντικατασταθεί ο **ανοξειδωτος χάλυβας** μαζί με τα λεγόμενα **υπερκράματα με βάση το νικέλιο** (nickel-based superalloys) [31, 33, 34].

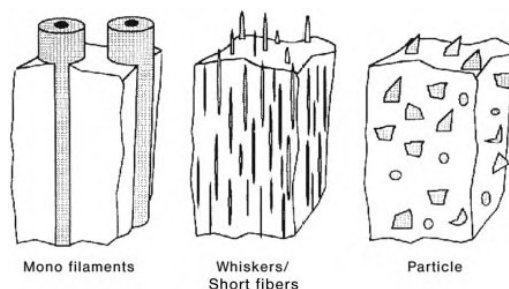


Εικόνα 2: Διάγραμμα φάσεων Fe-Al [36]

2.4 Θερμική και μηχανική κατεργασία μεταλλικών υλικών - Συμβατικές και καινοτόμες διεργασίες

Τα Σύνθετα υλικά Μεταλλικής Μήτρας (ΣΜΜ) μπορούν να ταξινομηθούν με πολλούς τρόπους. Ένας από αυτούς είναι με βάση τον τύπο και τη συνεισφορά των υλικών ενίσχυσης, ανάλογα με το αν αυτά είναι σωματίδια διαφόρων γεωμετριών, στρώματα ίνες ή σύνθετα υλικά ενίσχυσης. **[Εικόνα 3]** Τα σύνθετα με ίνες μπορούν να χωριστούν περαιτέρω σε σύνθετα με συνεχείς ίνες (πολλαπλά ή μονά νήματα ινών) και σε σύνθετα με κοντές ίνες ή αλλιώς whiskers. Για την παραγωγή των ΣΜΜ χρησιμοποιούνται πολλές διαφορετικές τεχνικές. Η παραγωγή ενός κατάλληλου πρόδρομου υλικού (precursor ή preform), η

επεξεργασία του προς μία κατασκευαστική μονάδα ή προς ένα ημιτελειωμένο υλικό και η επεξεργασία φινιρίσματος πρέπει να διαχωρίζονται [36].



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση των τριών κύριων σχημάτων ΣΜΜ υλικών με ίνες.

Το **πρόδρομο** υλικό (precursor ή preform) είναι ένα άκαμπτο, πορώδες σώμα, που περιέχει ένα μίγμα ενός ή περισσότερων υλικών ενίσχυσης. Η παραγωγή του πρόδρομου έχει τυπικά τρία βασικά στάδια: την επεξεργασία ημίρυστης σκόνης, τη συμπίεση και τη διαμόρφωση και την πυροσυσσωμάτωση του πρόδρομου. Η κύρια ιδέα στον τρόπο παρασκευής του πρόδρομου στηρίζεται στον συνδυασμό μιας κεραμικής πάστας (ή ενός τήγματος μετάλλου) και ενός οργανικού θυσιαστικού υλικού, με το τελευταίο να χρησιμοποιείται για την κατασκευή πόρων μέσα στο πρόδρομο, αφού υποστεί πυρόλυση. Ενδεικτικά, χρησιμοποιούνται ως θυσιαστικά υλικά ίνες άνθρακα, σωματίδια κυτταρίνης και ορισμένα πολυμερή [37]. Γενικά, είναι δυνατοί οι εξής τεχνικές παραγωγής προϊόντων ΣΜΜ:

- Μεταλλουργικές διεργασίες τήξης:
 - Έγχυση κοντών ινών, σωματιδίων ή υβριδικών πρόδρομων υλικών με χρήση χύτευσης με συμπίεση, έγχυση υπό κενό ή έγχυση με επιβολή πίεσης
 - Έγχυση με αντίδραση ινών ή σωματιδίων
 - Κατεργασία του πρόδρομου υλικού με ανάδευση των σωματιδίων μέσα σε μεταλλικά τήγματα, που ακολουθείται συνήθως από χύτευση άμμου, χύτευση με μόνιμο καλούπι ή χύτευση με καλούπι υψηλής πίεσης
- Μεταλλουργικές διεργασίες κόνεων:
 - Συμπίεση και πυροσυσσωμάτωση ή/και σφυρηλάτηση μιγμάτων και σκόνης σύνθετων υλικών
 - Εκβολή ή σφυρηλάτηση μιγμάτων σωματιδίων σκόνης μετάλλου
 - Εκβολή ή σφυρηλάτηση πρόδρομων υλικών συμβατών με ψεκασμό
 - Θερμή ισοστατική συμπίεση μιγμάτων σκόνης και συμπλεγμάτων ινών
 - Περαιτέρω επεξεργασία πρόδρομων υλικών από τη μεταλλουργία τήξης με θιξοτροπική χύτευση, εκβολή σφυρηλάτηση, ψυχρή μαζική διαμόρφωση ή υπερελαστική διαμόρφωση
- Σύνδεση και συγκόλληση ημιτελειωμένων προϊόντων
- Φινίρισμα με τεχνικές μηχανικής κατεργασίας
- Συνδυασμένη παραμόρφωση μεταλλικών συρμάτων (για υπεραγωγία υλικά)

Οι μεταλλουργικές διεργασίες τήξης θεωρούνται μεγαλύτερης τεχνικής σπουδαιότητας από εκείνες της μεταλλουργίας κόνεων, ως περισσότερο οικονομικές και λόγω του

πλεονεκτημάτων της χρήσης έγκριτων και βελτιωμένων διεργασιών χύτευσης για την παραγωγή των ΣΜΜ.

Ένας διαφορετικός τρόπος ταξινόμησης των διεργασιών παραγωγής και επεξεργασίας των ΣΜΜ είναι ο εξής:

- ◆ Διεργασίες υγρής κατάστασης:
 - Διεργασίες έγχυσης (infiltration processes):
 - Έγχυση χωρίς επιβολή πίεσης (αυθόρμητη ή με αντίδραση)
 - Καθοδηγούμενη από την πίεση έγχυση (χύτευση υπό συμπίεση, έγχυση με επιβολή πίεσης ή χύτευση υπό κενό)
 - Διεργασίες διασποράς
- ◆ Διεργασίες στερεάς κατάστασης:
 - Μεταλλουργία κόνεων
 - Συναρμογή με διάχυση
 - Υψηλής ταχύτητας σταθεροποίηση ή μηχανική κραμάτωση
- ◆ Διεργασίες αέριας και ατμώδους φάσης:
 - Απόθεση με ψεκασμό
 - Απόθεση ατμώδους φάσης
- ◆ Διεργασίες επί τόπου διεξαγωγής:
 - Διεργασίες ελεγχόμενης στερεοποίησης
 - Διεργασίες χημικών αντιδράσεων

Ειδικότερα, θα αναφερθούμε σε ορισμένες διεργασίες έγχυσης και χύτευσης. Οι διεργασίες έγχυσης, γενικά, περιλαμβάνουν την έγχυση ενός τήγματος κατάλληλου μετάλλου ή κράματος μέσα στα δημιουργημένα κανάλια ενός πορώδους πρόδρομου υλικού (κεραμικού ή μεταλλικού), προς παραγωγή ΣΜΜ. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των διεργασιών είναι η παραγωγή πολύπλοκων σχημάτων υλικών, με τη χρήση του κατάλληλου είδους και μεγέθους πρόδρομου για την εκάστοτε εφαρμογή, με χαμηλό υπολειπόμενο πορώδες και με σχετικά χαμηλό κόστος [38].

Έγχυση με διείσδυση (injection infiltration):

Η μέθοδος παρασκευής σύνθετων μεταλλικής μήτρας με **έγχυση χωρίς επιβολή πίεσης** (pressureless infiltration), χρησιμοποιείται ευρέως από την δεκαετία του 90' στην αυτοκινητοβιομηχανία και παρουσιάζει ποικιλία πλεονεκτημάτων, για δημιουργία συμπαγών μεταλλικών σύνθετων [39]. Λαμβάνει χώρα όταν το υλικό ενίσχυσης, ως τήγμα, διεισδύει χωρίς την επιβολή εξωτερικού δυναμικού πίεσης. Σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, την επιφανειακή τραχύτητα και τα κραματικά στοιχεία του τήγματος, αναπτύσσονται **τριχοειδείς δυνάμεις**, που αποτελούν και την αρχή λειτουργίας της μεθόδου. Κατά την **αεριοθούμενη έγχυση** (gas-pressure infiltration) το τήγμα ωθείται από ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό πίεσης, που δημιουργείται από κατάλληλο αέριο, μέσα στο **προμόρφωμα** (προεπεξεργασμένη μήτρα, το πρόδρομο, preform). Σημαντικό είναι να επιλέγεται αέριο αδρανές στην περιοχή θερμοκρασιών κοντά στο σημείο τήξης του υλικού ενίσχυσης.

Υπάρχουν δύο κύριες παραλλαγές της μεθόδου. Είτε το προμόρφωμα βυθίζεται στο τήγμα και η πίεση επιβάλλεται στην επιφάνεια του τήγματος είτε το τήγμα ωθείται μέσω **ψευδοκεφαλής** (riser) στο προμόρφωμα και διηθείται εκεί ώστε να παραχθεί το σύνθετο. Με αυτές τις μεθόδους, παράγονται μεν πυκνά υλικά, επιδεκτικά σε θερμική επεξεργασία, αλλά συγκρινόμενες με την παραγωγή σύνθετων με χύτευση με συμπίεση είναι πιο χρονοβόρες. Επομένως, πρέπει να επιλέγονται συνδυαστικά τα μέταλλα για το προμόρφωμα και την ενίσχυση, ώστε οι παραπάνω μέθοδοι να είναι συμφέρουσες.

Έγχυση με αντίδραση: (reaction infiltration):

Οι διεργασίες που συμβαίνουν κατά την αντίδραση των μεταλλικών τηγμάτων με τα υλικά ενίσχυσης είναι γνωστό ότι λαμβάνουν χώρα εκ των προτέρων. Μία από τις πιο γνωστές διεργασίες για την παρασκευή συγκεκριμένου σύνθετου με έγχυση με αντίδραση, είναι η προοδευτική άμεση αντίδραση κραμάτων αργιλίου με τα υλικά ενίσχυσης, έχει κατοχυρωθεί ως πατέντα και είναι γνωστή υπό την ονομασία DIMOX (DIrect Metal OXidation). Μία ακόμη κατοχυρωμένη μέθοδος παραγωγής σύνθετου με αυτή τη μέθοδο, είναι η Lanxide, μία διεργασία παραγωγής σύνθετου αλούμινας-αργιλίου, μέσω ελεγχόμενου από την αντίδραση εμποτισμού της μήτρας [36].

Χύτευση με αναρρόφηση (suction casting):

Η χύτευση με αναρρόφηση είναι μία τεχνική που συχνά χρησιμοποιείται για την παραγωγή συμπαγών υαλωδών κραμάτων, διαφόρων συστημάτων υλικών, για την παραγωγή δειγμάτων σε μορφή ράβδων ή σωλήνων. Η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην παραγωγή κραμάτων με βάση των σίδηρο, ώστε να αποκτηθούν άμορφα δείγματα σημαντικού μεγέθους. Συνδυάζει την τεχνολογία επιβολής κενού με τη χύτευση άμμου. Η επιφάνεια και η πίσω πλευρά του καλουπιού από άμμο σφραγίζονται με ένα πλαστικό υμένιο, παράγοντας αρνητικό δυναμικό πίεσης στο εσωτερικό με τη βοήθεια αντλίας κενού, συμπιέζοντας το καλούπι. Το καλούπι από άμμο σπάει αφού κλείσει το σύστημα, μέχρι να ολοκληρωθεί η χύτευση εσωτερικά και σταματά η εξαγωγή του αέρα μέχρι να στερεοποιηθεί το προϊόν. Η μέθοδος αυτή προσφέρει σημαντικά υψηλούς ρυθμούς ψύξης του προϊόντος, αλλά και τη δυνατότητα απόκτησης λεπτόκοκκων κραμάτων με χαμηλό ποσοστό δενδριτικών κλάδων και με σχετικά ομοιόμορφη κατανομή των χημικών τους στοιχείων [40].

Φυγοκεντρική χύτευση (centrifugal casting):

Πολλές από τις τεχνικές χύτευσης και μορφοποίησης των ΣΜΜ αφορούν σε μία μεγαλύτερη οικογένεια υλικών, τα λεγόμενα **λειτουργικά βαθμωτά υλικά** (functionally graded materials). Ευρεία διερεύνηση των βέλτιστων τεχνικών χύτευσης για αυτά τα υλικά έχει διεξαχθεί στο παρελθόν, όπως για παράδειγμα για τα βαθμωτά σύνθετα υλικά μήτρας αργιλίου, δηλαδή για υλικά που εμφανίζουν σημαντική αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες, τη φθορά και τη διάβρωση, υψηλά μέτρα ελαστικότητας, υψηλή σκληρότητα και άλλες ιδιότητες που σχετίζονται με εφαρμογές ακραίων περιβαλλοντικών συνθηκών. Εξέχουσα

θέση μεταξύ των τεχνικών χύτευσης τέτοιων υλικών κατέχει η φυγοκεντρική χύτευση. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου αποτελείται από την εισαγωγή του τήγματος του μετάλλου ή του κράματος σε ένα περιστρεφόμενο καλούπι, με το προϊόν να δύναται να στερεοποιηθεί πριν τον τερματισμό της περιστροφής του συστήματος. Η μέθοδος έχει σχολιαστεί στη βιβλιογραφία ως μία από τις προτιμότερες, κυρίως λόγω της δυνατότητας του ελέγχου του βαθμού πυκνότητας του υλικού με τη διαχείριση των επιμέρους παραμέτρων της διεργασίας.

Οι φυγοκεντρικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στο σύστημα ωθούν το πυκνότερο υλικό προς την εξωτερική επιφάνεια και μέσα στο ίδιο υλικό επιφέρουν πυκνότερη δομή στο εξωτερικό μέρος, αφού οι δυνάμεις αυξάνονται από τον άξονα του καλουπιού προς τα έξω. Για αυτόν το λόγο, στο παρελθόν, η φυγοκεντρική χύτευση χρησιμοποιούταν για την κατασκευή προϊόντων σωλήνων ή δακτυλίων, δηλαδή σωμάτων με στρογγυλή επιφάνεια και αξονική συμμετρία και ακόμη χρησιμοποιείται για την κατασκευή προϊόντων με επιφανειακή ή αξονική συμμετρία, όπως κύβους και κυλίνδρους. Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η εξοικονόμηση χρόνου της διεργασίας, αφού δε χρειάζεται ιδιαίτερο σύστημα εισαγωγής του τήγματος, η ποιότητα των προϊόντων χύτευσης, που έγκειται στην ακρίβεια των ζητούμενων διαστάσεων, το σχετικά ικανοποιητικό φινίρισμα της επιφάνειας και τον περιορισμό του πορώδους του προϊόντος, η γρήγορη στερεοποίηση του προϊόντος, ανάλογα και με τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά του υλικού, οι αυξημένες τάσεις που παράγονται μηχανικά από τις φυγόκεντρες δυνάμεις έναντι των βαρυτικών και η απαίτηση απλού και σχετικά ελαφρού μηχανολογικού εξοπλισμού που χρησιμοποιείται [41].

Κεφάλαιο 3ο : Μεσομεταλλικές ενώσεις

3.1 Δομή και ιδιότητες μεσομεταλλικών ενώσεων

Τα μεσομεταλλικά υλικά είναι γνωστά και χρησιμοποιούνται, πιθανότατα, από την αρχή της ενασχόλησης του ανθρώπου με την μεταλλουργία. Διμεταλλικές φάσεις του χαλκού σε χρώματα και κράματα μελετώνται συστηματικά, ως ενυπάρχουσες φάσεις σε συνήθη υλικά αλλά και χωριστά, ήδη από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα, με λεπτομερειακή μελέτη της σταθερότητας, της ισορροπίας και των μετασχηματισμών των μεσομεταλλικών φάσεων, ώστε να εξάγουν πρωταρχικά διαγράμματα φάσεων και να εκτιμήσουν τις ιδιότητές τους, όπως έγινε λόγου χάρη από τους Tammann και Dahl (Γερμανία), τους Kurnakov και Zhemchuzhny (Ρωσία) και άλλους ερευνητές. Οι μεσομεταλλικές φάσεις χαρακτηρίζονται από τα **περισσότερα χαρακτηριστικά των μετάλλων**, όπως **στιλπνότητα** (μεταλλική λάμψη), **ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα**, προτιμώνται για τις υψηλές μηχανικές αντοχές που παρουσιάζουν και έχουν, συχνά, **σημαντικά χαμηλή δυσθραυστότητα** (δηλαδή και **ολκιμότητα**, ductility). Μπορούν να παραχθούν είτε από **δύο μεταλλικά χημικά στοιχεία** είτε από **ένα μέταλλο και ένα μεταλλοειδές*** (*δηλαδή ένα από τα: B, Si, Ge, As, Sb, Te, At), σε **στοιχειομετρική αναλογία με ακέραιους** συντελεστές. Τα μεσομεταλλικά υλικά διατηρούν τη δομική τους σταθερότητα, ακόμα και όταν συνδυάζονται με άλλα χημικά σώματα και εμφανίζονται ως **διατεταγμένες δομές στερεού διαλύματος** στα διαγράμματα φάσεων. Οι χημικοί τύποι των συνήθων μεσομεταλλικών ενώσεων με δύο στοιχεία, που θα σχηματίσει ένα σύστημα, έστω A και B χημικών στοιχείων, είναι οι εξής: AB, A₂B και A₃B. Ιδιαίτερες δομές αποτελούν και οι ενώσεις της μορφής A₅B₃ και A₇B₆ και αφορούν σε ενώσεις όπως είναι οι Mo₅Si₃, Ti₅Si₃, Nb₆Fe₇ και W₆Co₇.

Αξιοσημείωτη και εκτενής έρευνα έχει πραγματοποιηθεί τις τελευταίες δεκαετίες, όσον αφορά στα συστήματα Ti–Al, Ni–Al και Fe–Al. Γενικά, η οικογένεια των μεσομεταλλικών υλικών είναι ακόμα μεγαλύτερη, αφού πολλές ενδιαφέρουσες φάσεις συντίθενται από **τρία διαφορετικά στοιχεία**, σε ποικιλία αναλογιών. Οι **διατεταγμένες δομές τους και η ιδιαίτερη φυσικοχημική σταθερότητα** των μεσομεταλλικών συστημάτων δείχνουν να ενδιαφέρουν εκ νέου, εδώ και λίγες δεκαετίες, τους ερευνητές στις επιστήμες και την τεχνολογία υλικών και ιδιαίτερα σε εφαρμογές με απαιτήσεις υψηλών θερμοκρασιών και ενισχυμένων μηχανικών αντοχών [42, 43]. Σήμερα, η ανάπτυξη προϊόντων με μεσομεταλλικές φάσεις αποσκοπεί στα εξής επιθυμητά χαρακτηριστικά: 1) υψηλά σημεία τήξης, 2) μειωμένη πυκνότητα μάζας, σε σύγκριση με τα κράματα και τα άλλα υλικά που πρόκειται να υποκαταστήσουν, 3) χαμηλό σημείο **μετάβασης από την ψαθυρή στην όλκιμη** θερμοκρασία (brittle-to-ductile transition), 4) υψηλή **αντοχής σε θραύση** (fracture toughness), ήτοι όριο έναρξης της ρώγμωσης και σε θερμοκρασία δωματίου και 5) υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, σε όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες έκθεσής τους.

Τα **διατεταγμένα μεσομεταλλικά υλικά** (ordered intermetallics) με βάση τα **αργιλίδια** (aluminides) και τα **πυριτίδια** (silicides) θεωρούνται, ακόμη, **πολλά υποσχόμενα υλικά**, ως προς τις επιθυμητές ιδιότητές τους, για εφαρμογή σε **συνθήκες υψηλών**

θερμοκρασιών. Αν πάρουμε υπόψη την **πυκνότητα** και το **μέτρο Young** (ή μέτρο ελαστικότητας) [Εικόνα 4],

Intermetallic	Crystal structure	Melting point (°C)	Critical ordering temperature (°C)	Density (g/cc)	Young's modulus (GPa)	BDTT of polycrystalline intermetallic (°C)
Ni ₃ Al	fcc (L1 ₂ , cP4)	1390	1390	7.5	179	Ductile at room temperature (in dry air)
NiAl	bcc (B2, cP2)	1640	1640	5.86	294	400
Fe ₃ Al	Tetragonal (D0 ₃ , cF16)	1540	540	6.72	141	Ductile at room temperature (in dry air)
FeAl	bcc (B2, cP2)	1540	760			300–400
FeAl	fcc (B2, cP2)	1250	1250	5.56	261	600
Ti ₃ Al	hcp(D0 ₁₉ , hP8)	1600	1180	4.2	145	700–800
TiAl	fcc (L1 ₀ , tP4)	1460	1460	3.91	176	Brittle at all temperatures
Al ₃ Ti	Tetragonal (D0 ₂₂ , tI8)	1350	1350	3.36	215.7	Compressive ductility above 750°C
	fcc (L1 ₂ stabilized cP4)					

Εικόνα 4: Δομή και ιδιότητες επιλεγμένων μεσομεταλλικών ενώσεων [44]

είναι προφανές ότι τα αργιλίδια **χαμηλής πυκνότητας** (ή **ελαφροβαρή**, lightweight) επιδεικνύουν την υψηλότερη **ειδική** (ή **επιφανειακή**, in-plane) **ακαμψία** (specific stiffness), σε σύγκριση με τα **υπερκράματα με βάση το Ni** (Ni-based superalloys). Βεβαίως, περαιτέρω ενίσχυση της ακαμψίας μπορεί να επιτευχθεί **στα αργιλίδια** με την προσθήκη κατάλληλου **κεραμικού ενίσχυσης** (ceramic reinforcement) με υψηλότερο μέτρο Young. Οι μέθοδοι που επιστρατεύονται, συνήθως, για την **ενίσχυση** της ικανότητας διατήρησης ή/και αύξησης **των αντοχών** των **μεσομεταλλικών** σε **υψηλές θερμοκρασίες**, περιλαμβάνουν: σκλήρυνση με δημιουργία **στερεού διαλύματος** (solid solution), προσθήκη κεραμικών (σωματιδίων) ενίσχυσης, όπως αναφέρθηκε, **σκλήρυνση με κατακρήμνιση** (precipitation hardening) ή με **διασπορά σκληρότερων φάσεων**, καθώς επίσης και σκλήρυνση μέσω επέμβασης στη μικροδομή μέσω κατευθυνόμενης στερεοποίησης ή κατάλληλης θερμομηχανικής επεξεργασίας, προς απόκτηση μιας δομής κόκκων με μεγαλύτερη τραχύτητα από την αρχική ή και μέσω χρήσης μονοκρυστάλλων.

Τα **μεσομεταλλικά υλικά** (intermetallics), αλλά και τα **Σύνθετα Μεσομεταλλικής Μήτρας** (Intermetallic Matrix Composites) με καθορισμένη χημική σύσταση, αποτελούν σήμερα ιδιαίτερη κατηγορία υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξης, δυνατότητα διατήρησης ή/και ανάκτησης των (μηχανικών) αντοχών τους σε υψηλές θερμοκρασίες και επίσης επιδεικνύουν ικανοποιητική αντίσταση στα φαινόμενα φθοράς και διάβρωσης, από εξωγενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων, καθώς και το συγκριτικά χαμηλό κόστος πρώτων υλών και παραγωγής τους, τα καθιστά, ίσως, τα πλέον κατάλληλα υλικά για εφαρμογές σε συνθήκες ακραίων θερμικών και μηχανικών τάσεων ή γενικότερα **ακραίων περιβαλλοντικών συνθηκών** (extreme environments), ήτοι τις κατασκευές και τον εξοπλισμό στην αεροναυπηγική, την αυτοκινητοβιομηχανία και την τεχνολογία πυρηνικής ενέργειας. Η πλειοψηφία των μεσομεταλλικών υλικών έχει **διατεταγμένη** (ordered) κρυσταλλική δομή με μερικώς ομοιοπολικό χαρακτήρα, ο οποίος είναι κρίσιμος για το ιδιαίτερα υψηλό όριο Peierls των μεσομεταλλικών, στο οποίο οφείλεται και η σχετικά χαμηλή **δυσθραυστότητα**, δηλαδή και ολκιμότητα -συχνά χρησιμοποιείται εναλλακτικά η έννοια: υψηλή **ευθραυστότητα**

(embrittlement)- σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά και για την κινητικότητα των ατελειών.

Ορισμένα μεσομεταλλικά συστατικά παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή ολκιμότητα, τόσο σε μορφή **μονοκρυστάλλων με κατεύθυνση κατ' επιλογή** (single crystals with selected orientations), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε πολυκρυσταλλική μορφή, λόγω της έλλειψης ικανού αριθμού **ανεξάρτητων επιπέδων ολίσθησης** (independent slip systems). Πολλά από τα πολυκρυσταλλικά μεσομεταλλικά υλικά εμφανίζουν μία ψαθυρή προς όλκιμη μετατροπή κατάστασης σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς ενεργοποιούνται περισσότερα **συστήματα ολίσθησης** (slip systems) κρυσταλλικών επιπέδων. Επομένως, αυτά τα υλικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές πρωτίστως σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, η προστασία των υλικών στη διάβρωση παρέχεται με τον σχηματισμό προστατευτικών υμενίων από **αλούμινα** (alumina, Al_2O_3) ή από **σίλικα** (silica, SiO_2), τα οποία είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερά από τα οξειδία των άλλων πιθανών δομικών κραματικών στοιχείων. Τα μεσομεταλλικά όπως τα **αλουμινίδια** (aluminides) ή τα **πυριτίδια** (silicides), με επαρκή συγκέντρωση Al ή Si, παρουσιάζουν το φαινόμενο του σχηματισμού ενός συνεχούς και σχεδόν αδιαπέραστου στρώματος απόθεσης από Al_2O_3 ή SiO_2 , αντίστοιχα, το οποίο με τη σειρά του παρέχει προστασία σε περαιτέρω οξείδωση, αναχαιτίζοντας την είσοδο του οξυγόνου στην διεπιφάνεια οξειδίου-μετάλλου ή/και την επιθετική διάχυση από εξωτερικά κατιόντα.

Σημαντικό ζητούμενο είναι η ανάπτυξη υλικών με βάση τα μεσομεταλλικά, που διαθέτουν έναν ιδιαίτερο συνδυασμό επιθυμητών ιδιοτήτων, ήτοι ενισχυμένες μηχανικές αντοχές, σκληρότητα και αντίσταση στη διάβρωση, το οποίο ήδη επιτυγχάνεται με την ανάπτυξη επιλεγμένων σειρών **Σύνθετων υλικών Μεσομεταλλικής Μήτρας** (Intermetallic Matrix Composites). Η προσθήκη κατάλληλου όλκιμου ή ψαθυρού ενισχυτικού σε αυτά τα υλικά, ταυτόχρονα με την κραμάτωση είναι σε διαρκή προσπάθεια έρευνας και εξέλιξης και με αξιοσημείωτη επιτυχία στην ενίσχυση της **αντοχής σε θραύση** (fracture toughness), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την ικανότητα να διατηρούν τις αντοχές τους αλλά και την αντίσταση στη διάβρωση, σε υψηλές θερμοκρασίες. Αξιόλογη έρευνα έχει διεξαχθεί, για την ανάπτυξη μεσομεταλλικών υλικών, με σκοπό τη χρήση τους στην κατασκευή εξατμίσεων μηχανών αεροσκαφών και επιμέρους τμημάτων αυτοκινήτων, εργαλείων και βαφών, υλικά **ανθεκτικά στη διάβρωση** (corrosion-resistant) για την παραγωγή σωλήνων, επιμεταλλώσεις και επενδύσεις για τη Χημική Βιομηχανία, σε εξαρτήματα συστημάτων θερμικής επεξεργασίας, σε μαγνητικές και ηλεκτρονικές συσκευές και σε υλικά αποθήκευσης υδρογόνου. Σήμερα, η έρευνα στα μεσομεταλλικά κράματα και σύνθετα αυτών έχει κυρίως καθοδηγηθεί από την απαίτηση της διαστημικής τεχνολογίας σε **προηγμένα** (advanced) υλικά, με σημαντικά υψηλή **ειδική αντοχή** (specific strength) και **ακαμψία** (stiffness), αλλά και μία **ιδιαίτερη ικανότητα να διατηρούν τις αντοχές τους και να αντιστέκονται** ικανοποιητικά **στη φθορά από το περιβάλλον** (environmental degradation) σε υψηλές θερμοκρασίες. Το κύριο ζητούμενο στην έρευνα των μεσομεταλλικών μοιάζει να είναι η ανάπτυξη υλικών κατάλληλων για υψηλότερες **θερμοκρασίες λειτουργίας** (operation temperatures) ή γενικότερα για θερμοκρασίες που

αφορούν σε **ακραία περιβάλλοντα** (extreme environments), αρκετά πιο μακριά από το εύρος τιμών των ιδιοτήτων της εφαρμογής, οπότε και το εύρος χρήσης των συμβατικών υλικών [44].

3.2 Στοιχεία κρυσταλλογραφίας για τα μεσομεταλλικά υλικά:

Στα περισσότερα κρυσταλλικά στερεά, η **διάχυση** θεωρείται ότι πραγματοποιείται μέσω της ανταλλαγής ατόμων των **πλεγματοκέντρων** (lattice sites) του κρυστάλλου με τις **ατέλειες** (defects), όπως είναι τα **κενά** (vacancies) που παράγονται από την απομάκρυνση ατόμων κανονικής πλεγματοκέντρων και τα **άτομα παρεμβολής** (interstitial atoms), άτομα που μπαίνουν σε θέσεις **παραπλεγματοκέντρων**. Οι πλεγματοκέντρων ατέλειες διαταράσσουν την περιοδικότητα του κρυστάλλου. Ο τέλειος κρύσταλλος θεωρείται ότι είναι σταθερός μόνο στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν (0 βαθμοί κλίμακας Kelvin). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα κρυσταλλικά υλικά περιέχουν ορισμένο αριθμό σημειακών ατελειών, ως θερμοδυναμικό χαρακτηριστικό, σε αντίθεση με τα άλλα είδη κρυσταλλικών ατελειών, όπως τις **γραμμικές**. Ο **επικρατέστερος μηχανισμός διάχυσης** είναι αυτός που πραγματοποιείται μέσω των **κενών θέσεων** (vacancy diffusion) ή αλλιώς **διάχυση αντικατάστασης** (substitutional diffusion), παρών σχεδόν σε όλα τα κρυσταλλικά υλικά. Γύρω από μία κενή θέση στο πλέγμα, δημιουργείται **παραμόρφωση** (distortion), η οποία οφείλεται στη «χαλάρωση» των γειτονικών ατόμων, που κινούνται προς τον κενό αυτόν χώρο. Η κενή πλεγματοκέντρων θέση εύκολα ανταλλάσσεται με ένα άτομο από τα γειτονικά του πλέγματος στην κοντινή της περιοχή.

Δύο δείχνουν να είναι οι **καθοριστικοί παράγοντες** για την **ανταλλαγή**, η οποία θα πραγματοποιηθεί μεταξύ του **ατόμου και της κενής θέσης** του πλέγματος και χαρακτηρίζεται από την **συχνότητα αλμάτων** (jumps frequency) ατόμων/κενών θέσεων: α) η ενέργεια του ατόμου που πηδά και β) το χρονικό διάστημα που χρειάζεται η κενή θέση για να ισορροπήσει στην περιοχή του ενεργητικού ατόμου. Ο χρόνος που χρειάζεται η κενή θέση καθορίζει και την ταχύτητα των αλμάτων. Απουσία αυτών των αναγκαίων συνθηκών, ένα άτομο δεν μπορεί να ανταλλάξει θέση, οπότε ταλαντώνεται στην θέση ισορροπίας του. Επιπρόσθετα, για να λάβει χώρα η διάχυση, πρέπει η κενή θέση να μπορεί να μεταναστεύει μέσα στο υλικό, γεγονός που πραγματώνεται με **διαδοχικά άλματα** από τη μία πλεγματοκέντρων θέση στην επόμενη γειτονική. Ο δεύτερος πιο διαδεδομένος μηχανισμός διάχυσης είναι η **ενδοπλεγματοκέντρων διάχυση** [(direct) interstitial diffusion] και χαρακτηρίζει τη διάχυση των στοιχείων με μικρότερη ατομική ακτίνα, ως προς εκείνη των ατόμων του υλικού **ξενιστή** (host). Τα άτομα καταλαμβάνουν ενδιάμεσες θέσεις, ως προς τις πλεγματοκέντρων και μπορούν να μετακινούνται από μία **ενδιάμεση** θέση σε μια άλλη. Η **ενδοπλεγματοκέντρων διάχυση** (interstitial diffusion) **είναι ταχύτερη** από την διάχυση αντικατάστασης και κάθε άλμα ενός μικρού ατόμου είναι ανεξάρτητο από το προηγούμενο. Τα ξένα άτομα ωθούν εκείνα του ξενιστή σε ενδιάμεσες παραπλεγματοκέντρων θέσεις ή και σε άλλη παραπλεγματοκέντρων θέση, προκαλώντας σειρά από άλματα γειτονικών ατόμων του αρχικού ή του **διαχεόμενου υλικού** (diffusant). Μία ακόμα ταχύτερη διεργασία διάχυσης, από εκείνες που συμβαίνουν μέσα στο πλέγμα,

είναι αυτή που λαμβάνει χώρα **στα όρια των κόκκων** (περικρυσταλλικά) και είναι **αποτέλεσμα μετατόπισης ατόμων** (grain-boundary ή dislocation diffusion). Συχνά αναφέρεται και ως **βραχυκύκλωμα** (short-circuit diffusion), λόγω της εύκολης και ταχύτατης διέλευσης του διαχεόμενου υλικού. Στα πολυκρυσταλλικά υλικά, η περικρυσταλλική διάχυση συνυπάρχει με τα φαινόμενα διάχυσης που πραγματοποιούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, τα οποία, όμως, είναι σημαντικά βραδύτερα [45].

Πολλές από τις γνωστές μεσομεταλλικές φάσεις, που μπορούν να περιγραφούν γεωμετρικά ως **ενδοεδρικές συστάδες** (endohedral clusters), αποτελούνται από εναλλασσόμενα **φουλλερένια** και **Frank-Kasper πολύεδρα**, δύο ιδιαίτερες **υπερκρυσταλλικές** διατάξεις, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον και μελετώνται εκτενώς εδώ και αρκετές δεκαετίες, ευρισκόμενες σε φυσικά και τεχνητά υλικά. Τα **φουλλερένια** (fullerenes) αποτελούνται από πολύεδρα, με πλευρές δώδεκα κανονικά πεντάγωνα και περισσότερα από ένα κανονικά εξάγωνα. Χαρακτηριστικές γνωστές φουλλερενικές δομές συναντώνται στα νανοϋλικά άνθρακα (<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00184-4>). Οι **Frank-Kasper κρυσταλλικές δομές** αποτελούνται από πολύπλευρα, με πλευρές κανονικά ή και μη κανονικά τρίγωνα. Από τους ερευνητές Frank και Kasper [46], οι φάσεις αυτές περιγράφηκαν ως πολύπλοκες κραματικές διατάξεις **σε σφαίρες**. Το πιο χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι η τοπολογική διάταξη των ατόμων, τα οποία ισορροπούν έτσι ώστε **κάθε ένα άτομο να βρίσκεται στο κέντρο ενός πολύεδρου με τριγωνικές έδρες**. Από όλες τις Frank-Kasper φάσεις, η πιο δημοφιλής είναι αναμφισβήτητα η **σ-φάση** (σ-phase [47]), αρχικά αναγνώστηκε σε κράμα Fe-Cr-Ni και μελετήθηκε από τους Bain και Griffiths το 1927. Όπως και οι υπόλοιπες Frank-Kasper δομές, εμφανίζεται σε περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος, όπως για παράδειγμα στην περιοχή των 500-830 °C, για το σύστημα Fe-Cr ή των 1500-1600 °C, για το Fe-Mo. Η **σ φάση** παραμένει σταθερή υπό τη θερμοκρασία μετασχηματισμού της σε άλλες και αποσυντίθεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οι μηχανικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν την σ φάση, όπως η σχετικά χαμηλή δυσθραυστότητα (ολκιμότητα) σε συνδυασμό με την αρκετά υψηλή σκληρότητα, είναι χαρακτηριστικές και για όλες τις άλλες Frank-Kasper φάσεις.

Ο **δυνατός αριθμός των ατόμων ανά** κρυσταλλική **κυψελίδα** των γνωστών μεσομεταλλικών υλικών κυμαίνεται **μεταξύ του ενός ατόμου και των είκοσι χιλιάδων** και σε ορισμένα από αυτά δεν υπάρχει καθόλου επαναλαμβανόμενη **μοναδιαία κυψελίδα** (unit cell), που αναπαραγόμενη να δίνει τον κρύσταλλο, όπως στα συμβατικά κρυσταλλογραφικά συστήματα, όμως, υπάρχει **κανονικότητα** στον τρόπο διάταξης και σύνδεσης των ατόμων, όπως συμβαίνει στις δομές που από πολλούς αναφέρονται ως **οιονεί κρύσταλλοι** (quasicrystals) ή όπως στις **ασύμμετρες κρυσταλλικές δομές** του τύπου **φιλοξενούμενου/ξενιστή** (incommensurate host/guest structures) ορισμένων χημικών στοιχείων. Συχνά χρησιμοποιείται η έννοια του **τύπου του ατομικού περιβάλλοντος** (atomic environment type), για την περιγραφή του **αριθμού** και του **είδους των ατόμων** που “βλέπει” κάθε στοιχείο του κρυστάλλου γύρω του [48].

Όπως σε κάθε φυσικοχημικά αυθόρμητη διεργασία, η κινητήρια δύναμη, για τον σχηματισμό μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής, παρέχεται από την ελαχιστοποίηση

της **ελεύθερης ενέργειας Gibbs** (ΔG) του εκάστοτε συστήματος χημικών ειδών (από την καταστατική εξίσωση, ως προς την ελεύθερη ενέργεια Gibbs: $G = H - TS$, H: ενθαλπία, T: θερμοκρασία, S: εντροπία). Συγκεκριμένα, αυτό μπορεί να επιτευχθεί: α) με την μεγιστοποίηση της **πλήρωσης** του **όγκου** της κρυσταλλικής δομής από τα άτομα, πάντα υπό τον περιορισμό των ελκτικών και απωστικών διατομικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους, για δεδομένη στοιχειομετρία (για παράδειγμα, ψευδοκενά στην ενεργειακή στάθμη Fermi για την ενέργεια σχηματισμού του κρυστάλλου μπορεί να προέλθουν είτε από ελαχιστοποίηση της τιμής της ενέργειας είτε από δομική βελτιστοποίηση, με χρήση των κανόνων Hume-Rothery ή/και από υβριδοποίηση συστάδων ηλεκτρονίων), β) με τη μεγιστοποίηση της εντροπίας του συστήματος, από τη δημιουργία ενός δομικού επιπέδου για την υποδοχή δονήσεων από τα φωνόνια (*phonon, στη φυσική συμπεκνωμένης ύλης, είναι μια μονάδα δονητικής ενέργειας που προκύπτει από ταλαντούμενα άτομα μέσα σε έναν κρύσταλλο, www.britannica.com) και από δομικές διαταραχές. Συνοπτικά, οι **κανόνες Hume-Rothery**, που αφορούν την πλήρη στερεά διαλυτότητα κατά το σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος αντικαταστάσεως μεταξύ δύο μετάλλων A και B, είναι οι εξής : (1) η **διαφορά** μεταξύ των **μεγεθών** των ατόμων να είναι μικρότερη του 15%, (2) να έχουν μικρή **διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας**, (3) να έχουν την ίδια **κρυσταλλική δομή**, (4) να έχουν το ίδιο **σθένος**. Πρακτικά, η στερεά διαλυτότητα περιορίζεται, όταν η διαφορά μεταξύ των μεγεθών των ατόμων A και B, που σχηματίζουν ένα στερεό διάλυμα, ξεπερνά το 15%. Η διαφορά μεγέθους των ατόμων εκφράζει τις **παραμορφώσεις**, που δημιουργούνται, όταν το άτομο B φιλοξενείται στο κρυσταλλικό πλέγμα του A και αντίστροφα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η **μεγιστοποίηση της εντροπίας** αντισταθμίζει την ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Παρ' όλα αυτά, σε επαρκώς υψηλή θερμοκρασία, η **συνεισφορά της εντροπίας μπορεί να είναι καθοριστική** για την σταθερότητα της δομής. Η τελική κρυσταλλική δομή θεωρούμε ότι προκύπτει από την συνισταμένη επίδραση της ενεργειακά **προτιμητέας διάταξης** των ατόμων -δηλαδή των ευνοούμενων τύπων ατομικού περιβάλλοντος και επιπέδων διάταξης, στον κρύσταλλο-, αλλά και της **υπερκρυσταλλικής διάταξης**, που προκύπτει από την περισσότερο ενεργειακά **ευνοούμενη στοίβαξη** (stacking) των αλληλεπικαλυπτόμενων τύπων ατομικού περιβάλλοντος ή/και κρυσταλλικών επιπέδων. Η βελτιστοποίηση της στοίβαξης, αυτής των επιμέρους στοιχείων του κρυστάλλου, συνήθως απαιτεί τροποποιήσεις στις διατομικές διατάξεις και αποστάσεις, οι οποίες μπορεί να μειώσουν την συμμετρία του κρυστάλλου. Αυτό σημαίνει ότι, για την τελική δομή της μεσομεταλλικής ένωσης, συχνά χρειάζεται μεγαλύτερο πλήθος διαφορετικών τύπων ατομικού περιβάλλοντος, που διαμορφώνονται συναρτήσει της **χημικής σύστασης** (δηλαδή εξαρτώνται από την στοιχειομετρία, την αναλογία ατομικών ακτίνων, την τοπική διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας, τον προσανατολισμό των δεσμών κλπ) και γι' αυτό, η βέλτιστη σύζευξη μπορεί να καταλήξει σε μια κρυσταλλική δομή αρκετά πολύπλοκη.

Στα μεταλλικά υλικά, συχνά, ο αριθμός των διαφορετικών χημικών συστατικών δεν αποτελεί άμεσα καθοριστικό παράγοντα για την πολυπλοκότητα του κρυστάλλου, όπως θα σκεφτόταν αρχικά κανείς και με βάση **τον κανόνα των φάσεων του Gibbs** και αυτό διαφαίνεται από την ύπαρξη των λεγόμενων **κραμάτων υψηλής εντροπίας** (high-entropy

alloys), που μπορούν να περιέχουν ακόμα και δέκα διαφορετικά δομικά χημικά στοιχεία. Μεγαλύτερο ειδικό βάρος, εν προκειμένω, παρουσιάζει η μελέτη των τοπικών διατομικών αλληλεπιδράσεων και της συνολικής ηλεκτρονικής δομής. Για τη μελέτη της δομής των πολύπλοκων μεσομεταλλικών ενώσεων, είναι αρκετά χρηστική η θεώρηση ενός είδους **υπομονάδων** (subunits) στον κρύσταλλο. Μπορεί να υπάρχουν **συστάδες** (clusters) ή υπομονάδες, διαχωρισμένες μέσω ατομικών στρωμάτων, τα οποία είναι είτε επίπεδα είτε **ελαφρώς πτυχωτά** (ruckered *αναφερόμενα και ως **παχιά ατομικά στρώματα**, thick atomic layers). Τα τελευταία μπορούν να εμφανιστούν και ως σχηματιζόμενες διεπιφάνειες μεταξύ των κύριων δομικών υπομονάδων και των πλευρών των μικρότερων κρυστάλλων. Για τις φάσεις που περιέχουν ένα στοιχείο, A, σε συνθήκες περιβάλλοντος, οι δομές των στοιχείων είναι στην πλειοψηφία τους απλές. Στην περίπτωση ύπαρξης μη προσανατολισμένων δεσμών, κάθε είδος ατόμων μπορεί να έχει εξίσου πυκνή διάταξη, σε συνεργεία με τα υπόλοιπα είδη ατόμων. Μικρές διαφορές διαθέσιμης ενέργειας καθορίζουν την τελική δομή, μεταξύ των **κυβικών** (cubic, τύπου AB), **εξαγωνικών** (hexagonal, τύπου ABC) ή **διπλών εξαγωνικών** (double-hexagonal, τύπου ABAC) διατάξεων των κρυσταλλικών επιπέδων.

Στα **δυναμικά διαγράμματα φάσεων** (binary phase diagrams) τα μεσομεταλλικά υλικά εμφανίζονται σαν **συστατικά γραμμής** (line compounds), με καθορισμένες στοιχειομετρικές αναλογίες μεταξύ των μετάλλων που τα αποτελούν ή σαν **φάσεις** (phases), που έχουν καλά προσδιορισμένο εύρος συστάσεων, το οποίο συχνά ποικίλει με αλλαγή θερμοκρασίας. Ο σχηματισμός μεσομεταλλικών φάσεων ευνοείται όταν οι κανόνες Hume-Rothery, για τον σχηματισμό κράματος από **στερεό διάλυμα** (solid solution), παραβαίνονται, εν μέρει. Για παράδειγμα και ο χρυσός και ο χαλκός έχουν **εδροκεντρωμένη κυβική** κρυσταλλική δομή (fcc), αλλά έχουν διαφορά μεταξύ των **πλεγματικών σταθερών** (lattice constants) κατά περίπου 12,8 %, γεγονός το οποίο πυροδοτεί τη δημιουργία των μεσομεταλλικών φάσεων, στο σύστημα χαλκού-χρυσού (Cu-Au). Διατεταγμένα στερεά διαλύματα έχουν την τάση να σχηματίζονται μέσα στο δυαδικό σύστημα κραμάτωσης, δεδομένου ότι **ο δεσμός μεταξύ δύο ανόμοιων ατόμων, ανά ζεύγος, είναι ισχυρότερος** από εκείνον που σχηματίζεται μεταξύ δύο όμοιων ατόμων και επομένως, κάθε άτομο στο κράμα προσπαθεί να αποκτήσει έναν μέγιστο αριθμό τέτοιων ζευγαριών· όσα περισσότερα, δηλαδή, **ανόμοια άτομα σε άμεση γειτνίαση** (unlike nearest neighbors) δύναται. Μία διατεταγμένη μεσομεταλλική φάση μπορεί να συμπεριληφθεί σαν ένα παράδειγμα ενός κανονικού στερεού διαλύματος με μεγάλη τιμή αρνητικής ενέργειας ανταλλαγής (ενθαλπίας, ΔH):

$$H_0 = H_{AB} - [(H_{AA} - H_{BB})/2] \quad (1)$$

όπου H_{AB} , H_{AA} και H_{BB} οι ενθαλπίες σχηματισμού των A-B, A-A και B-B δεσμών, αντίστοιχα για στοιχεία A, B [44].

3.3 Μεσομεταλλικές ενώσεις χάλυβα και φάσεις Fe-Al

Της και οι μαλακοί χάλυβες, τα **μεσομεταλλικά υλικά** (intermetallics) είναι επιρρεπή σε φαινόμενα **ομοιόμορφης διάβρωσης** (uniform corrosion), κατά την έκθεσή της στην ατμόσφαιρα για ορισμένο χρονικό διάστημα. Συγκεκριμένες κατηγορίες χάλυβων, της

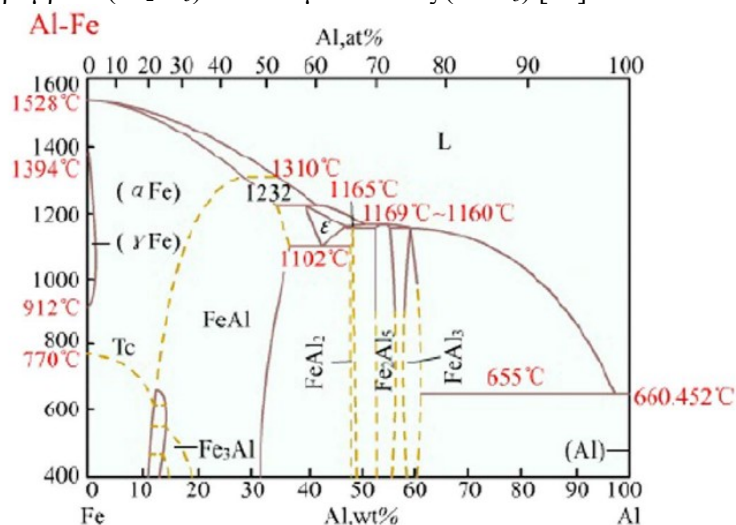
οι **διαβρούμενοι χάλυβες** (weathering steels), είναι γενικά ανθεκτικοί στην ατμοσφαιρική έκθεση και συνήθως δε χρειάζονται βάψιμο για προστασία από τη διάβρωση. Διαθέτουν μία **φερριτική-περλιτική** (ferritic-pearlitic) **μικροδομή** και αντλούν **αντοχές** (strength), κυρίως, από διεργασίες **σκλήρυνσης** με σχηματισμό **στερεού διαλύματος** (solid-solution strengthening). Της χάλυβες, η πιο γνωστή μεσομεταλλική φάση είναι ο σεμεντίτης (Fe_3C), αρκετά σημαντικός για τη σκληρότητά του, ενώ σε της κατηγορίες ελαφροβαρών χαλύβων εμφανίζεται η χαρακτηριστική φάση $\kappa-(Fe,Mn)_3AlC$ καρβιδίου της αναφέρεται και στη θεματική των κραματικών στοιχείων των χαλύβων παραπάνω.

Η μελέτη του συστήματος σιδήρου-αργιλίου [Εικόνα 5] απαιτεί ιδιαίτερη γνώση, κυρίως λόγω των δομικών μετασχηματισμών, που συμβαίνουν στην περιοχή της Fe_3Al φάσης, μεταξύ της χαμηλών θερμοκρασιών DO_3 δομής, της μερικώς παραμορφωμένης B_2 και της υψηλών θερμοκρασιών παραμορφωμένης A_2 δομής. Μία ρεαλιστική τιμή, για την θερμοκρασία **μετασχηματισμού από την πλέον διατεταγμένη δομή (DO_3) σε περισσότερο παραμορφωμένες** (order-disorder transformation), φαίνεται, στη βιβλιογραφία, πως βρίσκεται κοντά της 1014 K (=741 °C), για ένα στοιχειομετρικό κράμα τύπου AB. Στα πλαίσια μιας προσεγγιστικής εκτίμησης, για τα διφασικά συστήματα AB, η διάχυση του σιδήρου, της και στην Fe_3Al φάση, θεωρείται ότι εξελίσσεται με **μηχανισμό αντικατάστασης ή κενών θέσεων** (vacancy diffusion). Για παράδειγμα, στο **διάγραμμα φάσεων σιδήρου-αργιλίου**, στην περιοχή των Fe-25 at% Al, σχηματίζεται η διατεταγμένη κυβική δομή DO_3 . Η τελευταία, ενυπάρχει σε χαμηλές θερμοκρασίες, στην περιοχή των 23-26 at% Al και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι της βέλτιστου σημείου κοντά της 825 K, για σύσταση 26,8 at% Al. Οι **κύριες δομικές ατέλειες της DO_3** προέρχονται κυρίως από άτομα υποκατάστασης. **Μονήρεις κενές θέσεις** (monovacancies) της κυψελίδας μπορεί να σχηματιστούν και στα δύο είδη **υποπλεγμάτων** (sublattice) (σιδήρου, αργιλίου), το οποίο σημαίνει **ότι τα άτομα του σιδήρου μπορούν να μετακινούνται με τη βοήθεια των κενών θέσεων του πλέγματος του αργιλίου**. [Αναλυτικότερη αναφορά στην DO_3 δομή υπάρχει στο Παράρτημα Γ.]

Οι μεσομεταλλικές ενώσεις, που σχηματίζονται από μέταλλο (ή μέταλλα) της ομάδας του σιδήρου με το αργίλιο, κρυσταλλώνονται στην **B_2 υπερκρυσταλλική δομή**, στο **κυβικό κρυσταλλικό σύστημα** (cubic), κατά B2raivais και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κατά την εφαρμογή της **σε υψηλές θερμοκρασίες**, επιδεικνύοντας **ικανοποιητικές μηχανικές, φυσικές και θερμικές ιδιότητες**, οι οποίες σχετίζονται με τη συμπεριφορά των υλικών αυτών κατά τη διάχυση. Μεταξύ των διαφόρων μηχανισμών διάχυσης, στο παρόν σύστημα, πρωτεύοντα ρόλο κατέχει η **ενδοδιάχυση** (interdiffusion), που αναφέρεται στην ταυτόχρονη διάχυση δύο στοιχείων [45]. Τυπικά, σε ένα σύστημα δύο διαφορετικών μετάλλων, το ένα διαχέεται με μεγαλύτερη ταχύτητα από το άλλο και δημιουργούνται κενές πλεγματικές θέσεις, από την αναρρίχηση (αλλαγή επιπέδου ολίσθησης) ατόμων ή κενών μετατόπισης. Στο πλέγμα του πρώτου συστατικού προκαλείται συρρίκνωση και στο πλέγμα του δεύτερου διόγκωση, οπότε η διεπιφάνειά της μετατοπίζεται της το πρώτο συστατικό [49].

Στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Al εμφανίζονται **πέντε κύριες δυαδικές φάσεις, τύπου Fe_xAl_y** . Το διάγραμμα φάσεων Fe-Al δείχνει ότι η $FeAl$ φάση έχει το

υψηλότερο σημείο τήξης, της 1310 °C, ενώ η Fe₃Al παρουσιάζει το μικρότερο σημείο τήξης, της 660 °C. Τα διαφασικά Fe-Al συστατικά κρυσταλλώνονται σε τέσσερις διαφορετικές τάξεις κρυσταλλικού πλέγματος: στο κυβικό (οι φάσεις Fe₃Al και FeAl), στο τρικλινές (FeAl₂) στο ορθορομβικό (Fe₂Al₅) και στο μονοκλινές (FeAl₃) [50].



Εικόνα 5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Al με τις σημαντικότερες θερμοκρασίες μετασχηματισμού [50]

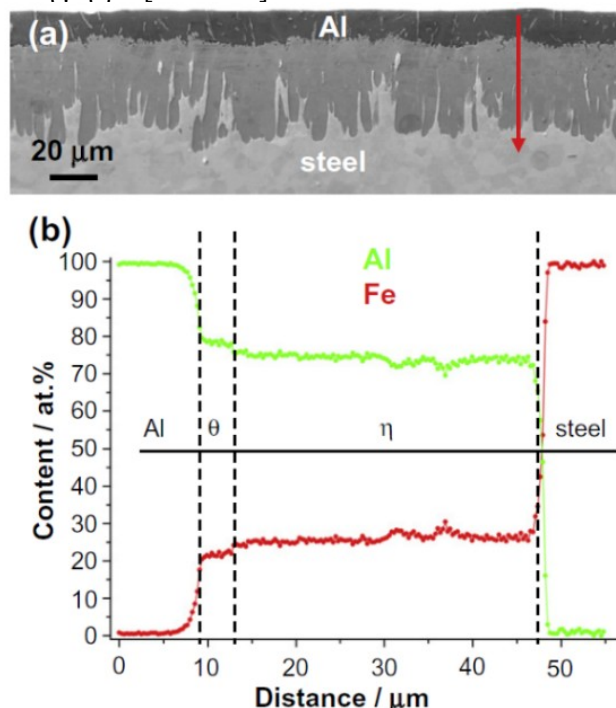
Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Al χαρακτηρίζεται από υψηλή διαλυτότητα του σιδήρου στο αργίλιο. Οι κύριες μεσομεταλλικές φάσεις που είναι πλούσιες σε αργίλιο είναι τρεις: Al₂Fe, Al₅Fe₂, θ-Al₁₃Fe₄. Η πλούσια σε αργίλιο περιοχή του διαγράμματος παριστάνει μία **ευθηκτική αντίδραση**, με την οποία το τήγμα του αργιλίου που περιέχει σίδηρο μετατρέπεται σε θ-φάση (=Al₁₃Fe₄) και αργίλιο (Al).

Οι τελικώς σχηματιζόμενες φάσεις, που προκύπτουν από την επαφή ανόμοιων μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες (προϊόντα ενδοδιάχυσης), παράγονται συναρτήσει τριών παραγόντων:

- 1) τα **χημικά δυναμικά** των φάσεων
- 2) τη φάση στην οποία βρίσκεται η **διεργασία της πυρινοποίησης**, στην έναρξη του μηχανισμού της ενδοδιάχυσης
- 3) οι **κινητικότητες των στοιχείων** που αποτελούν της φάσεις [https://doi.org/10.1016/0022-3115(61)90175-1].

Σαν αποτέλεσμα των 2) και 3), προκύπτει ότι δεν σχηματίζονται πάντα της οι φάσεις που εμφανίζονται στο διάγραμμα φάσεων. Οι H. Springer, A. Kostka et al το 2011 [51] διεκπεραίωσαν και σχολίασαν σειρές πειραμάτων για την ακριβέστερη **μελέτη της ενδοδιάχυσης**, σε συστήματα που περιέχουν **χαμηλού-άνθρακα χάλυβα** (low-carbon steel) σε συνδυασμό, αφενός, με καθαρό **αργίλιο** (Al) (καθαρότητας 99,99%) και αφετέρου με κράμα αργιλίου – **πυριτίου** (Si) και συγκεκριμένα, σύστασης Al- 5% κ.β. Si, με σκοπό να μελετηθεί τόσο η ενδοδιάχυση και τα παρακείμενα φαινόμενα όσο και η ab initio μελέτη της επίδρασης κάθε χημικού στοιχείου της το σύστημα και ανά μεταξύ της. Από της αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ενδοδιάχυση, δημιουργείται ένα νέο στρώμα προϊόντων

μεταξύ του χάλυβα και του αργιλίου, με χαρακτηριστικές προεκβολές (γλώσσες) του νέου υλικού της τη χαλύβδινη μήτρα [Εικόνα 6].



Εικόνα 6: Ζώνη αντίδρασης που σχηματίστηκε μεταξύ του χάλυβα και του Al (99,99 %) της 675 οC μετά από 30 sec (ενδοδιάχυση στερεού/υγρού): (a) μικρογραφία SEM, (b) γραμμή σάρωσης EDX κατά μήκος του κόκκινου βέλους στο (a) [51]

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων ενδοδιάχυσης και μετρήσεων φασματοσκοπίας, οι ερευνητές σχολιάζουν ότι: η η-φάση, σταθερά αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος των στρωμάτων αντίδρασης, που σχηματίζονται κατά την ενδοδιάχυση μεταξύ του **χαμηλού-άνθρακα χάλυβα** (low-carbon steel) και του υγρού **αργιλίου** (Al) και είναι γνωστό, της, ότι η προσθήκη **πυριτίου** (Si) μπορεί να μειώσει τον ρυθμό ανάπτυξης του η-υμενίου, όταν το Al-Si κράμα είναι σε υγρή μορφή. Η ταχεία ανάπτυξη της η-φάσης, κατά την κύρια κρυσταλλογραφική της διεύθυνση, διευκολύνεται από έναν εξαιρετικά ανοιχτό τρόπο δομικής διάταξης των ατόμων, ένα είδος **δομικών κενών** (structural vacancies), που βοηθούν στον περιορισμό διάδοσης της ρώγμωσης. Όταν ο **χάλυβας** αντιδρά **με καθαρό Al**, σε μορφή **τήγματος κοντά της 675 °C**, παρατηρείται η δημιουργία της μικρού υμενίου **θ-φάσης** (θ-phase), μεταξύ της η-φάσης και του Al. Όταν οι αντιδράσεις διεξάγονται **με στερεό αργίλιο κοντά της 600 °C**, δεν ανιχνεύεται καθόλου θ-φάση και μπορούν να ανιχνευτούν **πολύ λεπτά υμένια από β- και κ-φάσεις**, μεταξύ της η-φάσης και του χάλυβα. Η συγκεκριμένη μελέτη ιχνηθέτησε την εξέλιξη του σχηματισμού των ζωνών αντίδρασης, κατά την ενδοδιάχυση μεταξύ χαμηλού-άνθρακα χάλυβα (~0,08 % w/w C, European grade DC04) αφενός και αφετέρου, αργιλίου υψηλής καθαρότητας (99,99%) στη μία περίπτωση και κράματος Al-5% κ.β. Si στην άλλη περίπτωση, οι οποίες μελετήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή των 600-675 °C [51].

3.4 Ιδιότητες και κατεργασία μεσομεταλλικών ενώσεων Fe-Al

Τα μεσομεταλλικά υλικά, αλλά και τα **Σύνθετα Μεσομεταλλικής Μήτρας** (Intermetallic Matrix Composites) με ορισμένη χημική σύσταση, αποτελούν σήμερα μία ξεχωριστή κατηγορία υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξης, έχουν δυνατότητα ανάκτησης των (μηχανικών) αντοχών της σε υψηλές θερμοκρασίες και επιδεικνύουν ικανοποιητική αντίσταση στα φαινόμενα φθοράς και διάβρωσης από το περιβάλλον, γεγονός που τα καθιστά ίσως τα πλέον ικανά υλικά για εφαρμογές σε συνθήκες ακραίων θερμικών και μηχανικών τάσεων, ήτοι της κατασκευές και τον εξοπλισμό στην αεροναυπηγική, την αυτοκινητοβιομηχανία και την τεχνολογία πυρηνικής ενέργειας. Η πλειοψηφία, δε, των μεσομεταλλικών υλικών έχει διατεταγμένη κρυσταλλική δομή με μερικώς ομοιοπολικό χαρακτήρα, ο οποίος είναι κρίσιμος για το ιδιαίτερα υψηλό φράγμα Peierls των μεσομεταλλικών, στο οποίο οφείλεται και η σχετικά χαμηλή δυσθραυστότητα/ολκιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά και την κινητικότητα των ατελειών. Ορισμένα μεσομεταλλικά συστατικά/φάσεις παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή ολκιμότητα, τόσο σε μορφή **μονοκρυστάλλων με κατεύθυνση κατ' επιλογή** (single crystals with selected orientations), τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε πολυκρυσταλλική μορφή, λόγω της έλλειψης ικανού αριθμού **ανεξάρτητων επιπέδων ολίσθησης** (independent slip systems). Πολλά από αυτά τα πολυκρυσταλλικά μεσομεταλλικά υλικά εμφανίζουν μία ψαθυρή της όλκιμη μετατροπή κατάστασης σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς ενεργοποιούνται περισσότερα **συστήματα ολίσθησης** (slip systems) (κρυσταλλικών επιπέδων). Επομένως, αυτά τα υλικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές πρωτίστως σε υψηλές θερμοκρασίες.

Σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, η προστασία των υλικών στη διάβρωση παρέχεται με τον σχηματισμό προστατευτικών αποθέσεων/ υμενίων από **αλούμινα** (alumina, Al_2O_3) ή από **σίλικα** (silica, SiO_2), οι οποίες/ τα οποία είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερά από τα οξειδία των άλλων δομικών κραματικών στοιχείων. Τα μεσομεταλλικά της τα **αργιλίδια ή αλουμινίδια** (aluminides) ή τα **πυριτιδία** (silicides), με επαρκή συγκέντρωση (ως ατομικό κλάσμα/ at%) από Al ή Si, παρουσιάζουν το φαινόμενο του σχηματισμού της συνεχούς και σχεδόν αδιαπέραστου στρώματος απόθεσης από Al_2O_3 ή SiO_2 , αντίστοιχα, το οποίο με τη σειρά του παρέχει προστασία ενάντια σε περαιτέρω διάβρωση, αναχαιτίζοντας την είσοδο του οξυγόνου στην διεπιφάνεια οξειδίου-μετάλλου ή/και την επιθετική διάχυση από εξωτερικά κατιόντα. Σήμερα, το κύριο ζητούμενο στην έρευνα των μεσομεταλλικών υλικών είναι η ανάπτυξη υλικών με βάση τα μεσομεταλλικά που διαθέτουν έναν ιδιαίτερο συνδυασμό επιθυμητών ιδιοτήτων, δηλαδή ενισχυμένων (μηχανικών) αντοχών, σκληρότητας και αντίστασης στη διάβρωση, το οποίο επιτυγχάνεται σε επιλεγμένες σειρές Σύνθετων υλικών Μεσομεταλλικής Μήτρας (Intermetallic Matrix Composites). Η προσθήκη κατάλληλου όλκιμου ή ψαθυρού **ενισχυτικού** (reinforcement), ταυτόχρονα με τη διεργασία κραμάτωσης είναι σε διαρκή προσπάθεια έρευνας και ανάπτυξης και με σημαντικά επίπεδα επιτυχίας στην ενίσχυση της **αντοχής σε θραύση** (fracture toughness) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την ικανότητά της να διατηρούν της αντοχές αλλά και την ανθεκτικότητα στη διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Σημαντική έρευνα έχει διεξαχθεί για

την ανάπτυξη των μεσομεταλλικών για πιθανή εφαρμογή της σε εξατμίσεις μηχανών αεροσκαφών και επιμέρους τμήματα αυτοκινήτων, εργαλείων και βαφών, υλικά **ανθεκτικά στη διάβρωση** (corrosion-resistant) για την παραγωγή σωλήνων, επιμεταλώσεις και **επιστρώσεις** (coatings) για τη Χημική Βιομηχανία [44].

Από τη βιβλιογραφία, προκύπτει ότι τα υλικά μεσομεταλλικών φάσεων σιδήρου-αργιλίου έχουν σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής, περιέχουν ανόμοιους και διαφορετικούς δεσμούς, γεγονός που προσδίδει ευελιξία στην επιλογή χρήσης της σε αρκετές περιπτώσεις μηχανολογικών εφαρμογών και εκτός από τη σημαντικά μειωμένη τιμή του λόγου βάρους της αντοχή που τα χαρακτηρίζει, σε σύγκριση με της χάλυβες, υπάρχουν αρκετά πεδία εφαρμογών στα οποία χρησιμοποιούνται της από της επιθυμητές ιδιότητες του σιδήρου ή/και του αργιλίου, οι οποίες διατηρούνται της δεσμούς Fe-Al. Έτσι, οι μεσομεταλλικές φάσεις Fe-Al προσφέρουν ταυτόχρονα υψηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή αντίσταση στη **διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες** (hot corrosion), όσον αφορά σε εφαρμογές των υλικών αυτών της κατασκευές, σε καθημερινά υλικά αλλά και στη βιομηχανία. Οι εύθραυστες μεσομεταλλικές φάσεις μπορούν να αποβούν εξαιρετικά καταστροφικές για της μηχανικές ιδιότητες των δεσμών μεταξύ Fe και Al, κατά της διεργασίες (μορφοποίησης/κατεργασίας) τύπου **χαλκοσυγκόλλησης** (brazing), **συγκόλλησης** (soldering) και **επένδυσης** (coating) του τελικού υλικού [51].

Κεφάλαιο 4^ο : Μελέτη φθοράς και διάβρωσης

4.1 Συμπεριφορά στη διάβρωση

Ως **ατμοσφαιρική διάβρωση** (atmospheric corrosion) του **σιδήρου** και του **μαλακού χάλυβα**, κοινώς, θεωρείται ένα σύνολο διαφόρων αντιδράσεων, της ο σχηματισμός ιόντων υδρογόνου στην **κάθοδο** (cathode), η διάλυση του Fe(II) και των κραματικών μετάλλων στην **άνοδο** (anode), η οξείδωση του δισθενούς ή/και του τρισθενούς σιδήρου από το οξυγόνο και τον αέρα, ο σχηματισμός υδροξο-συμπλόκων (hydroxo complexes), η κατακρήμνιση και διάλυση υδροξειδίου του Fe(III), του μαγνητίτη (Fe₃O₄) και των **φερριτών** (ferrites, λ.χ. MnFe₂O₄), ο μετασχηματισμός των προϊόντων αυτών σε άλλα μέσω των φαινομένων **γήρανσης**, η απορρόφηση ιόντων από το **στρώμα σκουριάς** (rust layer), η επίθεση στο στρώμα σκουριάς από χλωριόντα και της αντιδράσεις. Συνεπώς, η ατμοσφαιρική διάβρωση μπορεί να θεωρηθεί ότι **προσομοιάζει** σε ένα **υδατικό σύστημα** του σιδήρου ή του μαλακού χάλυβα. Με αυτήν την παραδοχή, κρίνεται σημαντικό να προσεγγίζεται η μελέτη τέτοιων φαινομένων μέσα σε υδατικά διαλύματα, **ουδέτερα** ή **ελαφρώς αλατούχα** (ASTM G-40), ώστε να ερευνώνται ποιοτικά και ποσοτικά τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του υλικού και του υμενίου των προϊόντων διάβρωσής του και να προβλέπεται η συμπεριφορά του για μακρύ χρονικό διάστημα έκθεσης σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Μία ενδιαφέρουσα μελέτη, από την πληθώρα των διεθνώς δημοσιευμένων διατριβών για την **ατμοσφαιρική διάβρωση**, είναι αυτή της ομάδας του καθηγητή T.Ohtsuka (από την Ιαπωνική Κοινότητα Μηχανικής της Διάβρωσης), που μελέτησε **διαβρώνόμενο χάλυβα** (weathering steel) για την κατασκευή μεταλλικής γέφυρας και έχει συνοψίσει της εξής παρατηρήσεις:

- Σε υγρό περιβάλλον με χλωριόντα, ο σίδηρος και ο χάλυβας διαβρώνονται σχηματίζοντας σκουριές κυρίως καστανόχρωμης όψης
- Σε ορισμένες περιπτώσεις η επιφάνεια της σκουριάς παραμένουν κιτρινωπές και φαίνεται ότι έχει προκληθεί από την ανάδυση προϊόντων διάβρωσης που σχηματίστηκαν κάτω από την επιφάνεια, ένδειξη για το γεγονός ότι η **διάβρωση** είναι ένα **δυναμικό φαινόμενο**, που δεν αποτρέπεται αλλά αναστέλλεται ή επιβραδύνεται
- Οι σκουριές αναπτύσσονται μέσα σε ένα στρώμα, που αποτελείται από επαναλαμβανόμενα πυκνά και τραχιά **λεπτά υμένια**
- Τα χλωριόντα συγκεντρώνονται στα όρια του υμενίου και κυρίως στην **διεπιφάνεια του υμενίου σκουριάς** με το μεταλλικό υπόστρωμα
- Με άμεση μέτρηση του pH με απλό πεχαμετρικό χαρτί της εκτειθέμενες επιφάνειες της σκουριάς, διαφαίνεται η ύπαρξη όξινων και αλκαλικών περιοχών (με τιμές pH από 3 έως 10, για πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος)
- Μικροσκοπικά, παρατηρούνται της ρωγμές που σχηματίστηκαν είτε κατά μήκος είτε κάθετα στο επίπεδο του υμενίου των προϊόντων διάβρωσης καθώς και κενά

- Της χάλυβες που εκτίθενται συνεχώς στο υδατικό διάλυμα, οι σκουριές συνεχίζουν να αναπτύσσονται στον χώρο και τελικά αποκολλώνται ως νιφάδες ή ως ολόκληρες πλάκες, στη διεπιφάνεια σκουριάς-υποστρώματος
- Οι σκουριές που σχηματίζονται της περισσότερο διαβρωμένες περιοχές περιέχουν κατά προσέγγιση 25% μαγνητίτη, 10% γκαϊτίτη (goethite, α - FeOOH), 5% β και γ - FeOOH αντίστοιχα και η υπόλοιπη ποσότητα περιέχει κυρίως άμορφα συστατικά.

Η Θεωρία Μικτού Δυναμικού, ένα εξέχον εργαλείο για τη μελέτη και κατανόηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των διαβρώμενων συστημάτων, παρουσιάστηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από της Wagner και Traud το 1938, οι οποίοι υπέθεσαν ότι οι οξειδωτικές και οι αναγωγικές αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα στην διεπιφάνεια του μετάλλου με τον ηλεκτρολύτη, θεωρώντας για κάθε αντίδραση τυχαία διάρκεια και θέση στο σύστημα. Η θεωρία επανεξετάστηκε αναλυτικά και εφαρμόστηκε από τον Kaesche για υδατικά διαβρούμενα συστήματα το 2003.

•Κύριες παραδοχές:

-Κατά την καταβύθιση του διαβρωνόμενου μετάλλου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φορτίου, γεγονός που οδηγεί την ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα να αποκτήσει συμπεριφορά πυκνωτή, με χαρακτηριστική χωρητικότητα (C_{dl} : double layer capacitance) για κάθε σύστημα.

-Στην μεταλλική επιφάνεια, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (red/ox) συμβαίνουν κάθε στιγμή σε κάθε θέση, με συνολικό ρυθμό διάβρωσης, που είναι ίσος με τον ρυθμό κατανάλωσης ή παραγωγής των εκάστοτε αντιδρώντων και ακολουθεί τον Νόμο του Faraday.

-Συνεπώς, όταν εφαρμοστεί σταθερό δυναμικό σε ένα διαβρούμενο σύστημα μετάλλου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος, η απόκριση του συστήματος, δηλαδή το μετρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα, θα οφείλεται από κοινού στην αντίσταση της διεπιφάνειας-πυκνωτή (ως i_{cdl}) και της οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, της προκύπτει από την φαρανταϊκή εξάρτηση του ρεύματος από την μεταβολή της μάζας (ως i_F). Τότε και το συνολικό ιοντικό ρεύμα θα δίνεται από τη σχέση: (σε A/cm²):

$$I = i_{cdl} + i_F \quad (2)$$

Evans και Mears: Ορίζουν το **Κρίσιμο Διάλυμα Διάβρωσης σε Σχισμές** (link TEE) ή **Χασματοδιάβρωση** (Crevice), [Critical Crevice Solution (CCS)], ως το επιθετικό διάλυμα στην αποκλεισμένη περιοχή, που σχηματίζεται τοπικά, κοντά στην μεταλλική επιφάνεια και προκαλεί μία σειρά φαινομένων τοπικής διάβρωσης.

Απλό μοντέλο για τον ανοξειδωτο χάλυβα σε σχεδόν ουδέτερο υδατικό διάλυμα NaCl, το οποίο με μερικές τροποποιήσεις θεωρείται κατάλληλο, ευρέως, για τα περισσότερα κράματα:

Fontana και Greene (μοντέλο τεσσάρων σταδίων): Στο πρώτο στάδιο, λαμβάνει χώρα στοιχειομετρική διάλυση του κράματος, οπότε μεταλλικά κατιόντα στο διάλυμα ανακτούν την αναλογία που είχαν και στο κράμα (π.χ. Fe²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺). Αυτή είναι μία διαδικασία οξείδωσης και συμβαίνει σε όλη την μεταλλική επιφάνεια, ενώ η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου, θεωρούμενη ως η κύρια καθοδική αντίδραση,

συναντάται και εντός και εκτός των αποκλεισμένων περιοχών. Εξαιτίας της περιορισμένης διάχυσης μέσα στις ρωγμές (crevices), η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται, καταλήγοντας σε σαφή διαχωρισμό των ανοδικών και των καθοδικών περιοχών, συνθήκη που είναι απαραίτητη για την έναρξη σειράς φαινομένων τοπικής διάβρωσης και αποτελεί ορόσημο για την έναρξη του δεύτερου σταδίου. Καθώς η διάλυση του κράματος συνεχίζεται, η συσσώρευση των μεταλλικών κατιόντων αυξάνεται, πυροδοτώντας την ηλεκτρομετανάστευση των ανιόντων χλωρίου από τον κύριο όγκο του διαλύματος, η οποία θα αντισταθμίσει την τοπική αύξηση της πυκνότητας θετικού φορτίου.

Στο ουδέτερο σύστημα μαλακού χάλυβα/ $\text{NaCl}_{(aq)}$, η μετανάστευση των χλωριόντων είναι κυρίαρχη, λόγω της μεγάλης **ευκινησίας** και συγκέντρωσής τους, σε σύγκριση με άλλα ανταγωνιστικά ανιόντα στο σύστημα. Κατά την επαφή τους με τα μεταλλικά κατιόντα, σχηματίζουν ευδιάλυτα άλατα (FeCl_2 και FeCl_3), τα οποία υδρολύονται αμέσως μετά. Η υδρόλυση, με τη σειρά της, προκαλεί την παραγωγή κατιόντων υδρογόνου, διεργασία που επιφέρει και την **τοπική μείωση του pH στις ρωγμές**, που ακολουθείται από αύξηση του **παθητικοποιητικού ρεύματος** (passivating current) στις αποκλεισμένες περιοχές. Συνεπώς, η μετανάστευση των χλωριόντων από το διάλυμα εντείνεται, προκαλώντας εκ νέου υδρόλυση των σχηματιζόμενων αλάτων και συνεπώς περεταίρω υποβιβασμό του pH (αυτοκαταλυτική διεργασία). Στην περιοχή των συνήθων ουδέτερων υδατικών διαλυμάτων, η περιορισμένη συγκέντρωση των υδροξειλίων ($[\text{OH}^-] \approx 0.1 \mu\text{M}$) αποτρέπει την μετανάστευσή τους στις ρωγμές και επομένως την επίδρασή τους στο pH στη ρωγμή. Το τρίτο στάδιο χαρακτηρίζεται από την **διάρρηξη του παθητικού υμενίου**, η οποία παρατηρείται όταν η συγκέντρωση των ανιόντων στις αποκλεισμένες περιοχές φτάσει αυτήν του **Κρίσιμου Διαλύματος Χασματοδιάβρωσης** (Critical Crevice Solution). Σε αυτές τις συνθήκες, το pH τοπικά κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών κάτω του ενός, ενώ η μετανάστευση των χλωριόντων από το κυρίως διάλυμα στη ρωγμή ευνοείται και πάλι με τοπική συγκέντρωση της τάξης μερικών M (= mol/L).

4.2 Σχεδιασμός με βάση την επίδοση (performance based design)

Από τις αρχές του 20ου αιώνα, με την ανάπτυξη και την πρόοδο των Επιστημών και της Μηχανικής στον δυτικό κόσμο, η συνεχώς διευρυνόμενη επιστημονική έρευνα οδήγησε στην επίλυση πολλών ζητημάτων, επιστημονικών και τεχνολογικών και συνέβαλε στη βελτίωση του τρόπου σκέψης και αντίληψης ολόκληρου του δυτικού πολιτισμού. Ήδη από τις πρώτες δεκαετίες του 20ου αιώνα, αναπτύχθηκαν σημαντικά ερευνητικά εργαλεία, για τη βελτίωση της έρευνας, όπως το σύνολο των μεθοδολογιών που ανήκουν στον **Σχεδιασμό Πειραμάτων** (Design Of Experiments), θεμελιώδες εργαλείο για την εξέλιξη και υποστήριξη των επιστημονικών πειραμάτων, με μία σειρά καινοτόμων στατιστικών εργαλείων, που αφορούν: στη σύγκριση παραμέτρων, στη συνδυαστική επίδραση δύο και περισσότερων παραγόντων, στον τρόπο συσχέτισης των σημαντικών για κάθε διεργασία παραμέτρων, στη βελτιστοποίηση ενός συστήματος παραμέτρων και στον συστηματοποιημένο, ενδεδεγμένη

σχεδιασμό προϊόντων (αγαθών και υπηρεσιών). Γενικότερα, η έννοια της ποιότητας στη βιομηχανική παραγωγή, που σχετίζεται με τη συστηματική μελέτη και παραμετροποίηση των χαρακτηριστικών των προϊόντων, τόσο ως προς τις διεργασίες παραγωγής τους όσο και τις συνέπειες των διεργασιών, δηλαδή το κόστος, τις περιβαλλοντολογικές συνέπειες κ.ά., έχει εισαχθεί στη Βιομηχανία από τη δεκαετία του 1920 και χρησιμοποιήθηκε από τις ΗΠΑ ακόμα και στην πολεμική βιομηχανία στις επιχειρήσεις του 2ου ΠΠ [<https://www.etq.com/blog/the-history-of-quality-management>]. Από τις δεκαετίες του 1970 και 1980, άρχισε μία ευρύτερη συζήτηση, από διεθνείς και ευρωπαϊκούς οργανισμούς, για τη διαχείριση των πόρων και της ποιότητας προϊόντων και υπηρεσιών, η οποία στράφηκε προς τη βιωσιμότητα του τρόπου παραγωγής και σχεδιασμού των βιομηχανικών διεργασιών και τις επιπτώσεις τους στην υγεία και το περιβάλλον. Από τη δεκαετία του 1990, έγινε σαφές ότι ορισμένες σημαντικές παράμετροι έλειπαν ή υστερούσαν στον σχεδιασμό και τη διαχείριση της βιομηχανικής παραγωγής και της εκμετάλλευσης των υλικών, με πρώτο και κύριο το λεγόμενο οικολογικό αποτύπωμα, αλλά και την ασφάλεια και υγιεινή των εργαζομένων και το συνολικό κόστος σε πόρους και κεφάλαιο, για την εκάστοτε διεργασία. Πολλά από τα σκεπτικά που αναπτύχθηκαν για τη διαχείριση πόρων και ποιότητας αναφέρονται στη θεματική των Κρίσιμων Πρώτων Υλών, παραπάνω [52].

Παράδειγμα σημαντικού εργαλείου, που αναπτύχθηκε για την ποιότητα των διεργασιών, αποτελεί η **Ανάλυση του Κύκλου Ζωής** (Life Cycle Assessment), που σχετίζεται με τους πόρους και το κόστος, που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια ορισμένων διεργασιών και βοηθά στην εκτίμηση των περιβαλλοντολογικών τους επιπτώσεων. Τον 21ο αιώνα, πλέον, επιστήμονες και μηχανικοί αναπτύσσουν συστηματικά πρωτόκολλα και μεθόδους που σχετίζονται με τη σύγχρονη, πολυπαραγοντική, συστηματική έρευνα στους περισσότερους επιστημονικούς κλάδους. Εδώ και αρκετές δεκαετίες, χαρακτηριστική είναι η χρήση των νομοθετικών πλαισίων **σχεδιασμού με βάση την επίδοση** (performance based design), στον τομέα των Κατασκευών και ιδιαίτερα στους τομείς της αντισεισμικής και αντιπυρικής προστασίας, κατά την ανέγερση κτιρίων, γεφυρών κλπ. Ο σχεδιασμός με βάση την επίδοση αρχικά αφορούσε κυρίως στα δομικά υλικά, όπως την **επιτελεστικότητα** (serviceability) και τις οριακές συνθήκες στις οποίες πρέπει αυτά να ανταπεξέλθουν, ενώ το σκεπτικό της πολυπαραγοντικής έρευνας και τα πλεονεκτήματα που αυτή αποφέρει πέρασε και σε άλλους επιστημονικούς τομείς και σήμερα, συνεχώς αυξάνονται οι ερευνητές που χρησιμοποιούν στατιστικά εργαλεία ποιότητας και βελτιστοποίησης διεργασιών και προϊόντων, στην Επιστήμη και τη Μηχανική [53].

II. Πειραματικό Μέρος

Ιδιαίτερες ευχαριστίες έχει το ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα “EQUINOX” (A novel process for manufacturing complex shaped Fe-Al intermetallic parts resistant to ex-treme environments, Grant agreement no.: 689510, Funding scheme: H2020-EU.3.5.3.), για τη διάθεση των δειγμάτων των ΣΜΜ με μεσομεταλλικές φάσεις, καθώς και όλων των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών μετρήσεων σε αυτά και τις πληροφορίες προετοιμασίας τους.

Κεφάλαιο 5ο: Μαλακός Χάλυβας Θερμής Έλασης

5.1 Αντιδρώντα και διαλύματα

Όλα τα συστατικά και τα αντιδρώντα είχαν κατάλληλη καθαρότητα για εργαστηριακή ανάλυση. Χρησιμοποιήθηκαν διβασικός διυδρίτης φωσφορικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Τα δείγματα μαύρου (αγαλβάνιστου), μαλακού χάλυβα θερμής έλασης, σε μορφή πλακών, παρασκευάστηκαν από την TMK-ARTROM A.E. και συνοδεύονταν από όλα τα απαραίτητα πιστοποιητικά (δοκιμών) (ASTM A568/A568M-09). Έλαβαν χώρα ηλεκτροχημικές μετρήσεις στον μαλακό χάλυβα, τύπου API 5L X42, για σωλήνες μεταφοράς, με την παρακάτω χημική σύσταση (% κ.β.): C:0,15, Mn:0,56, S:0,002, P:0,12, Si:0,21, Ni: 0,07, Cr:0,04, Mo:0,01, Cu:0,22, Al:0,020, N:0,009, V+Ti+Nb:0,004 και το υπόλοιπο Fe.

5.2 Προετοιμασία των υποστρωμάτων

Τα πλακίδια μαλακού χάλυβα λειάνθηκαν σε φύλλα SiC (ανθρακοπυριτίου), έως βαθμού κόκκων 5 μm (P4000) και μετά καθαρίστηκαν σύμφωνα με το ASTM D6386-99 (επανεγκρίθηκε το 2005) (ASTM D6386-99 /*Standard Practice for Preparation of Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coated Iron and Steel Product and Hardware Surfaces for Painting*; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1999), πριν τη χρήση τους στα διεξαγμένα πειράματα. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη, διότι ο εκτεθειμένος χάλυβας (αυτού του τύπου) αλληλεπιδρά με τους (εξωγενείς) περιβαλλοντικούς παράγοντες και διαμορφώνει ορισμένα οξειδία του σιδήρου, όπως: $\alpha\text{-FeO(OH)}$, $\beta\text{-FeO(OH)}$, $\gamma\text{-FeO(OH)}$ και Fe_3O_4 [54]. Σύμφωνα με το προαναφερθέν πρότυπο, η διαδικασία καθαρισμού περιλαμβάνει την απολίπανση των πλακιδίων χάλυβα, με την υποβολή (/βύθισή) τους σε μίγμα ακετόνης και αιθυλικής αλκοόλης (1:1), καθαρότητας 96% v/v, για περίπου 20 λεπτά και μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaOH, με pH 11, για 5 λεπτά, στους 60 °C. Τελικά, τα πλακίδια ραίνονται με απεσταγμένο νερό και αφήνονται να στεγνώσουν σε ξηραντήρα, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός νέων προϊόντων διάβρωσης, καθώς ο απροστατευτος (άβαφτος) μαύρος χάλυβας είναι επιδεκτικός στη διάβρωση από την υγρασία (του περιβάλλοντος), όπως αναλύθηκε προηγουμένως.

5.3 Δομικός Χαρακτηρισμός

Ποικίλες τεχνικές επεξεργασίας εικόνας, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σε μακρο- και μικροσκοπική κλίμακα, χρησιμοποιήθηκαν για να αξιολογηθεί η μορφολογία της επιφάνειας των πλακιδίων μαλακού χάλυβα. Οι πληροφορίες μικροκλίμακας συλλέχθηκαν με τη βοήθεια της **ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας** (scanning electron microscope, SEM), με τη χρήση του οργάνου Hitachi Tabletop Microscope TM3030 SEM, εξοπλισμένου με σύστημα φασματοφωτόμετρου ακτίνων X με διασπορά ενέργειας (energy dispersive X-ray spectrophotometer, EDS), (QUANTAX 70) και με τη βοήθεια ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας εξαιρετικά υψηλής ανάλυσης (ultra-high resolution scanning electron microscopy, UHR-SEM), με τη χρήση του οργάνου NOVA NANOSEM 230 (εταιρεία FEI). Οι πληροφορίες μακροκλίμακας, σε σχέση με τις οπτικές λεπτομέρειες, αποκτήθηκαν με τη χρήση τριπλής κάμερας Samsung Galaxy A7 αυτόματης εστίασης, 24 MP + 5 MP + 8 MP. Η χημική ανάλυση διεξήχθη μέσω μετρήσεων micro-Raman, με τη χρήση φασματόμετρου Renishaw inVia, ρυθμισμένο σε λειτουργία ανίχνευσης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και εξοπλισμένο με δίοδο εκπομπής, μονοχρωματικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου, στα 532 και 785 nm. Το φάσμα καταγραφόταν κατά την εστίαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας στην επιφάνεια του δείγματος, προσαρμόζοντας την ένταση του φωτός, έτσι ώστε 1 mW να παρέχεται για ένα σημείο διαμέτρου περίπου 1 μm. Οι ενώσεις που δημιουργούνται στην επιφάνεια των υποκείμενων δειγμάτων μαλακού χάλυβα μελετήθηκαν μέσω μετρήσεων διαθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Η κρυσταλλική δομή ταυτοποιήθηκε με τη χρήση διαθλασιμετρίας ακτίνων X με σκόνη, με τη χρήση του οργάνου X Bruker D8 Advance Twin Twin, εφαρμόζοντας ακτινοβολία Cu-K (= 1.5418 Å).

Οι ηλεκτροχημικοί χαρακτηρισμοί, που βασίστηκαν στις τεχνικές της ανάλυσης της αντίστασης γραμμικής πόλωσης (linear polarization resistance, LPR) και της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (potentiodynamic polarization, PP), έλαβαν χώρα με τη χρήση του οργάνου ποτενσιοστατικής/γαλβανοστατικής απόκρισης συχνότητας αναλυτή VersaSTAT 3 (Princeton Applied Research, AMETEK). Όσο αναφορά τις ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελούνταν από ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου χλωριούχου αργύρου [Ag/AgCl, KCl_(sat)] ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (με εκτεθειμένη επιφάνεια 1,0 cm² και ένα φύλλο λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Η εκτίμηση των καμπυλών πόλωσης πάνω στην επιφάνεια του γυμνού κράματος επιτεύχθηκε μετά από διαφορετικά διαστήματα έκθεσης. Καταγράφηκαν χωριστά οι ανοδικοί και καθοδικοί κλάδοι των καμπυλών πόλωσης, με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 0,1 mVs⁻¹ προς την ανοδική και προς την καθοδική κατεύθυνση, ξεκινώντας από το **δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος** (open circuit potential, OCP) ή και δυναμικό διάβρωσης, σε θερμοκρασία δωματίου. Σχετικά με τις μετρήσεις γραμμικής πόλωσης, ο ρυθμός σάρωσης ήταν 0,1 mVs⁻¹ και το εύρος δυναμικού 2,5 mV ως προς το OCP. Η αντίσταση πόλωσης, R_p, είναι ο ορισμός του λόγου του εφαρμοζόμενου δυναμικού προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα (ΔE/ΔI). Η κλίση του δυναμικού, ως προς το διάγραμμα του ρεύματος, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της R_p [55]. Η R_p υποδηλώνει το βαθμό επιδεκτικότητας στη διάβρωση για το δείγμα υπό μελέτη [56, 57]. Η απόδοση των

αναστολέων ως προς την προστασία από διάβρωση εκτιμήθηκαν με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS). Οι μετρήσεις EIS διεξήχθησαν με τη χρήση του προαναφερθέντος ποτενσιοστατικού οργάνου, με τη διάταξη του κελιού τριών ηλεκτροδίων, σε ένα εύρος συχνοτήτων από 10 Hz έως 1 MHz. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, με εφαρμογή ημιτονοειδούς διαταραχής (σήμα rms) σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά τη διάρκεια του συνόλου των μετρήσεων, το υπό μελέτη ηλεκτροχημικό κελί ήταν τοποθετημένο μέσα σε κλωβό Faraday. Το λογισμικό Z-view (Scribner Associates Incorporated, SAI) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αποκτηθέντων φασμάτων, με την επιστράτευση κατάλληλων ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί τύποι ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (300 mL): (i) νερό από το υδρευτικό δίκτυο της Αθήνας (WSS: water supply system, νερό του δικτύου παροχής μετά από διεργασία αποσκλήρυνσης) και (ii) διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, παρασκευασμένου με απεσταγμένο νερό [ASTM G44-99 (2013)] (<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/G44-99R13.htm>). Επιπρόσθετα, τα φαινόμενα διάβρωσης πάνω στην απροστάτευτη μεταλλική επιφάνεια εξηγήθηκαν περαιτέρω σε σχέση με την επίδραση των αναστολέων διάβρωσης. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά διαλύματα 6 mM από τους υπό μελέτη αναστολείς για κάθε συστατικό, καθώς επίσης και ισομοριακά διαλύματα για το Na₂HPO₄ και για το MBT, για τη διερεύνηση του συνεργιστικού τους φαινομένου προστασίας από τη διάβρωση. Το δείγμα Steel-blank αντιστοιχεί σε πλακίδιο μαλακού χάλυβα πριν την καταβύθισή του σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Η αποδοτικότητα της προστασίας από διάβρωση (%) εκτιμάται από την Εξίσωση (3):

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct(\text{inhibitor})} - R_{ct(\text{bareMetal})}}{R_{(\text{inhibitor})}} \times 100 \quad , \quad (3)$$

Όπου τα $R_{ct(\text{inhibitor})}$ και $R_{ct(\text{bareMetal})}$ αναπαριστούν τις αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου παρουσία και απουσία αναστολέα, αντίστοιχα (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.032>, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.050>). Η συνεργιστική παράμετρος (S_i) υπολογίστηκε από την Εξίσωση (4), που δίνεται από τους Aramaki και Hackerman (<https://doi.org/10.1149/1.2411965>):

$$S_i = \frac{1 - \eta_{1+2}}{1 - \eta_{1+2}^*} \quad , \quad (4)$$

Όπου το 1 γράφεται για την ενέργεια παρεμπόδισης του Na₂HPO₄ και το 2 για την αποδοτικότητα της δράσης του MBT και τα $\eta_{1+2} = (\eta_1 + \eta_2) - (\eta_1 \times \eta_2)$, η_{1+2}^* αφορούν στη μετρούμενη απόδοση στην παρεμπόδιση από διάβρωσης του MBT σε συνδυασμό με το Na₂HPO₄.

Κεφάλαιο 6ο: Μαλακός Χάλυβας Θερμής Έλασης - Αποτελέσματα και Συζήτηση

6.1 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

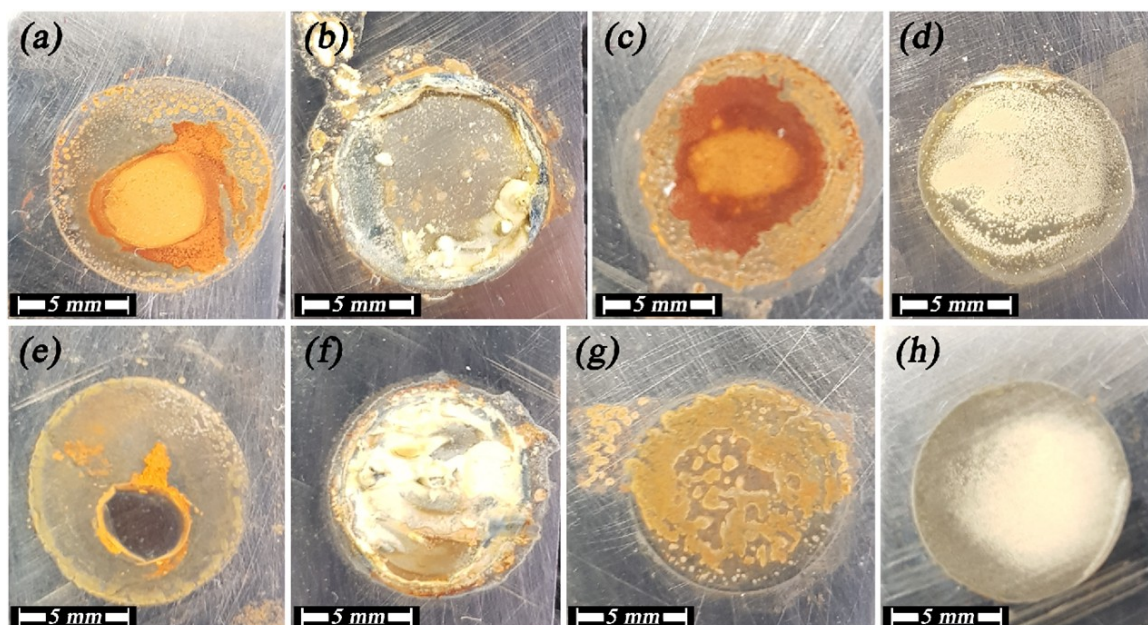
Οι οπτικές απεικονίσεις των δειγμάτων μαλακού χάλυβα, που καταβυθίστηκαν στο νερό (WSS), για 96 h, απουσία και παρουσία αναστολέων διάβρωσης, παρουσιάζονται στις Εικόνες 7a-d. Πάνω στην ελαφρώς ξεπλυμένη, διαβρωμένη επιφάνεια στην Εικόνα 7a, σιδηρούχα κιτρινωπά, πορτοκαλί και καστανέρυθρα είδη δημιουργούν ένα μετά βίας ομογενές στρώμα, όπως αναμένεται και από τη βιβλιογραφία για την επιφάνεια μαλακού χάλυβα απουσία αναστολέων (*Steel-WSS-blank*). Επιδεκτικό σε μία σειρά φαινομένων τοπικής διάβρωσης, καθώς και στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών κελιών και βελονισμών, το τελικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης προκύπτει, σε συνάρτηση με την τοπική σύσταση και τις φυσικοχημικές συνθήκες του συστήματος [<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.008>]. Ουσιαστικά, υποστηρίζεται ότι οι κοκκινωπές αποχρώσεις προέρχονται από τον **αιματίτη** (hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ένα εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, στο οποίο τα οκτάεδρα με κοινή έδρα διατηρούν τον σίδηρο στο κέντρο τους, στην ελάχιστη δυνατή απόσταση (0,29 nm), ενώ οι κιτρινωπές αποχρώσεις προκύπτουν από οκτάεδρα ενωμένα στην ακμή ή/και την κορυφή των κρυστάλλων **λεπιδοκροκίτη** [lepidocrocite, $\gamma\text{-FeO(OH)}$], **μαγκεμίτη** (maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), **γκαιτίτη** [goethite, $\alpha\text{-FeO(OH)}$] και άλλα συστατικά, όπου τα κέντρα Fe απέχουν από 0,30 έως 0,35 nm.

Παρουσία καθενός από τους χρησιμοποιούμενους αναστολείς διάβρωσης χωριστά, η επιφάνεια μαλακού χάλυβα τροποποιείται είτε από την παρεμβολή του φωσφορικού ιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα, στην περίπτωση του φωσφορικού διαλύματος στο σύστημα Steel-WSS- Na_2HPO_4 (Εικόνα 7b) είτε καλύπτεται από το οργανικό τρισδιάστατο οργανικό στρώμα που επικάθεται, στην περίπτωση του MBT στο σύστημα Steel-WSS-MBT (Εικόνα 7c). Στα συστήματα που περιέχουν μόνο φωσφορικά, η έλλειψη κοκκινωπών προϊόντων διάβρωσης και η ανάπτυξη ενός λεπτότερου και περισσότερο κιτρινωπού τελικού υμενίου, όπως φαίνεται στις Εικόνες 7b (Steel-WSS- Na_2HPO_4) και 7c (Steel- $\text{NaCl-Na}_2\text{HPO}_4$), είναι χαρακτηριστικές για τη διεργασία διάβρωσης, λόγω της παρεμπόδισης του σχηματισμού αιματίτη, όπως αναλύεται παρακάτω. Από τα αρχικά στάδια και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το εσωτερικό υμένιο (δισδιάστατο υμένιο) αναμένεται να αποτελείται από γκρίζο και μαυριδερό **μαγνητίτη** (magnetite, Fe_3O_4) και πιθανώς **βουστίτη** (wustite, FeO).

Συμπληρωματικά με τις ηλεκτροχημικές και φασματοσκοπικές αναλύσεις, που παρουσιάζονται λεπτομερώς παρακάτω, η οπτική απεικόνιση της Εικόνας 7d επιβεβαιώνει τη συνεργιστική δράση των αναστολέων (Steel-WSS- Na_2HPO_4 -MBT), η οποία αντισταθμίζει τα μειονεκτήματα και ενισχύει τα προτερήματα της προγενέστερης μεμονωμένης χρήσης του MBT και του Na_2HPO_4 . Μετά τις δοκιμές έκθεσης, δημιουργήθηκε ένα συμπαγές, ανθεκτικό, ομοιόμορφο προστατευτικό στρώμα, το οποίο φαίνεται να έχει ένα ελαφρώς χρωματισμένο αλατούχο κάλυμμα στο εξωτερικό του και ένα μεταλλικό γκρίζο ή μαυριδερό εσωτερικό, το οποίο είναι το στρώμα μαγνητίτη. Με μια πρώτη ματιά, η έλλειψη καστανών, ερυθρωπών και

κιτρινωπών αποχρώσεων στα προϊόντα διάβρωσης μάς υποδεικνύει ότι οι κύριες και πιο χρονοβόρες διεργασίες διάβρωσης αναχαιτίστηκαν επιτυχώς, καταλήγοντας σε ένα αρκετά ανθεκτικό και με ισχυρή συνάφεια με την επιφάνεια προστατευτικό στρώμα στον μαλακό χάλυβα, το οποίο παρέμεινε σχεδόν άθικτο μετά από 96 h υποβολής του δείγματος σε ελαφρώς αλατούχο περιβάλλον, ακόμα και μετά από την αποξήρασή του. Οι οπτικές απεικονίσεις του μαλακού χάλυβα μετά από έκθεση σε 3,5 % κ.β. NaCl για 96 h, παρουσία και απουσία των αναστολέων, παρουσιάζονται στις Εικόνες 7e-h. Διαφαίνεται ότι η επιφάνεια του χάλυβα χωρίς την επίδραση των αναστολέων εμφανίζει πολλά σημάδια διάβρωσης, όπως είναι η κυανή-γκρίζα κηλίδα, που υποδεικνύει ότι έλαβαν χώρα φαινόμενα ομοιόμορφης και τοπικής διάβρωσης, με αυξανόμενο ρυθμό, σε σχέση με το λευκό σύστημα (Steel-NaCl-blank, Εικόνα 7e).

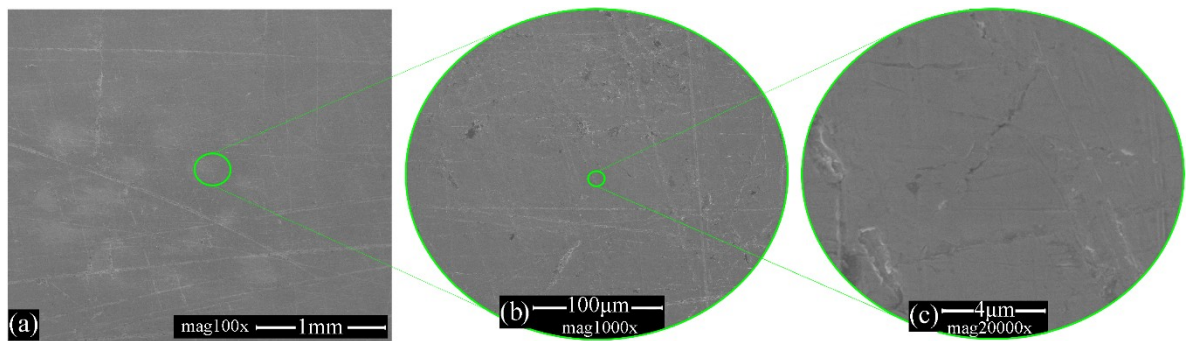
Από την άλλη, από την επιφάνεια και του δείγματος Steel-NaCl- Na₂HPO₄ και του Steel-NaCl-MBT (Εικόνες 7f,g), επιβεβαιώνεται ότι οι επιλεγμένοι αναστολείς διάβρωσης ενδείκνυνται για τη μελέτη φαινομένων διάβρωσης για το παρόν σύστημα. Επιπρόσθετα, η επιφάνεια του δείγματος με την ταυτόχρονη παρουσία των δύο αναστολέων μοιάζει ελεύθερη προϊόντων διάβρωσης στην εξωτερική πλευρά, ενώ έχει αναπτυχθεί ένα εσωτερικό περισσότερο συμπαγές, σκουρόχρωμο, συναφές με τη μεταλλική επιφάνεια στρώμα, με καστανογκρίζο χρώμα, το οποίο πιθανότατα ήταν αρχικά καστανό, λόγω της οργανικής ουράς του μορίου του MBT και στη συνέχεια επηγήρησε η μαυρογκρίζα απόχρωση του δημιουργούμενου μαγνητίτη είτε του βουσιτίτη, όπως αναλύεται και παρακάτω (Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT, Εικόνα 7h) (Revie, R.W. (Ed.) *Uhlig's Corrosion Handbook*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2011).



Εικόνα 7: Οπτικές εικόνες των δειγμάτων του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν για 96 h σε WSS (a) Steel-WSS-blank, λευκό δείγμα χάλυβα στο νερό, (b) Steel-WSS-Na₂HPO₄, δείγμα με όξινο φωσφορικό νάτριο στο νερό (c) Steel-WSS-MBT, δείγμα με MBT στο νερό (d) Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT, δείγμα και με τους δύο αναστολείς στο νερό, σε υδατικό διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl (e) Steel-NaCl-blank, λευκό δείγμα στο αλατούχο

διάλυμα (f) Steel–NaCl–Na₂HPO₄, δείγμα με όξινο φωσφορικό νάτριο στο NaCl_(aq) (g) Steel–NaCl–MBT, δείγμα με MBT στο NaCl_(aq) (h) Steel–NaCl–Na₂HPO₄–MBT, δείγμα και με τους δύο αναστολείς στο NaCl_(aq)

Οι απεικονίσεις φασματοσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) του μαλακού χάλυβα, πριν από την έκθεση στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (Steel-blank), παρουσιάζονται στην Εικόνα 8. Στην κλίμακα αυτή, φαίνεται ότι υπάρχουν τρύπες, βαθουλώματα και γδαρσίματα στην επιφάνεια είτε από την παρασκευή των δειγμάτων είτε από την διεργασία καθαρισμού τους. Λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειακή ανάλυση (EDS), η περιεκτικότητα του σιδήρου μετρήθηκε κατά προσέγγιση 92,9 % κ.β., ενώ το αντίστοιχο οξυγόνο εκτιμήθηκε ότι έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα, οριακά 0,1 % κ.β., γεγονός που υποδηλώνει την έλλειψη παραγόμενων οξειδίων του σιδήρου.



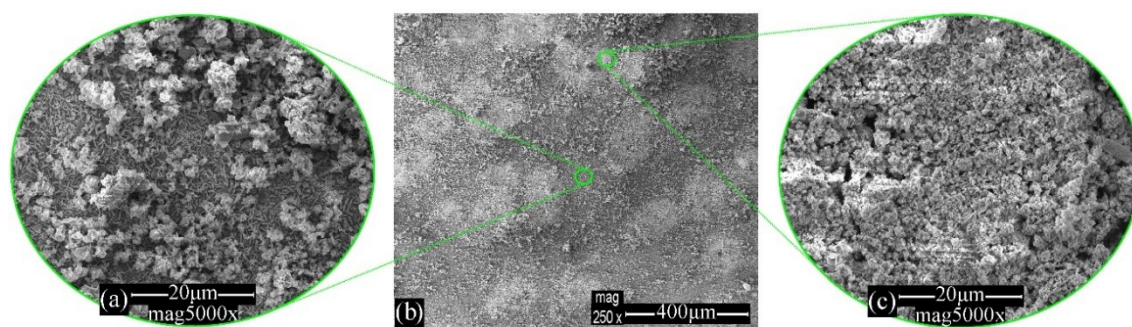
Εικόνα 8: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα πριν την έκθεσή του στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα (Steel-blank)

Γενικότερα, ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας του μαλακού χάλυβα παραμένει, σήμερα, ένα απαιτητικό ζήτημα, όπως επισημαίνεται σε προγενέστερες μελέτες [58]. Ποικίλες τεχνικές ανάλυσης εικόνας επιστρατεύτηκαν, ώστε να αξιολογηθεί η επιφάνεια του μαλακού χάλυβα, ως προς τη δομή των προϊόντων διάβρωσης και τη συμπεριφορά του μετά από καταβύθιση σε διαλύματα των συγκεκριμένων αναστολέων διάβρωσης. Για να εξάγουμε τις περισσότερες δυνατές πληροφορίες, είναι απαραίτητο να υιοθετήσουμε ένα εμπειριστατωμένο μοντέλο, για το σύστημα της διάβρωσης του μαλακού χάλυβα κατά την υποβολή του σε υδατικά διαλύματα, όπως προτείνεται στη βιβλιογραφία [59, 60].

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι, το αρχικό μίγμα προϊόντων διάβρωσης αποτελείται από ένα πρωταρχικό ιξώδες στρώμα πάνω στην επιφάνεια του μαλακού χάλυβα, το οποίο επιδέχεται έπειτα διαβάθμιση και διαχωρισμό σε δύο διακριτά στρώματα (ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα): ένα ισχυρά προσκολλημένο στρώμα προϊόντων διάβρωσης και ένα χαλαρά προσκολλημένο ανοδικό υμένιο οξειδίων [61, 62]. Σε ένα πρωταρχικό στάδιο, δημιουργούνται άμορφες μάζες οξειδίων με σπογγώδη μορφή, που κατόπιν μετασχηματίζονται κυρίως σε λεπιδοκροκίτη, μέρος του οποίου μετασχηματίζεται περαιτέρω σε γκαϊτίτη. Οι μελετούμενες φάσεις έχουν παραχθεί είτε από την απευθείας κατακρήμνιση από σιδηρούχο (ferrous, Fe²⁺) ή σιδηρικό (ferric, Fe³⁺) διάλυμα είτε από τον μετασχηματισμό άλλων οξειδίων του σιδήρου, σε θερμοκρασία δωματίου [61, 63]. Με μια γρήγορη ματιά σε προηγούμενες έρευνες, το μοντέλο του Evans, που αφορά στην αλλαγή φάσης κατά την διαβροχή και αποξήρανση του χάλυβα [64], μπορεί να συμβάλει στην περιγραφή της

αναμενόμενης σύστασης της επιφάνειας του μαλακού χάλυβα, μετά από εκτεταμένες δοκιμές έκθεσης [65]. Συνεπώς, κατά την καταβύθιση, πραγματώνεται η αναγωγή του λεπιδοκροκίτη σε ένα ενυδατωμένο ενδιάμεσο- Fe^{2+} (φαινόμενο ολίωσης, olation), εξαιτίας της ανοδικής διάλυσης του μετάλλου, ιδιαίτερα κοντά στην επιφάνεια του χάλυβα, όπου εμφανίζεται ο μαγνητίτης. Ωστόσο, οι οξειδωτικές αντιδράσεις μπορεί να καταλήξουν στην εμφάνιση των φάσεων του λεπιδοκροκίτη και του μαγκεμίτη [66] [65, 67], όταν η κυκλοφορία του οξυγόνου αυξηθεί με την αποξήρανση [59].

Οι εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα, που καταβυθίστηκε στο νερό του συστήματος παροχής (Steel-WSS-blank) για 96 ώρες, απουσία των αναστολέων, παρουσιάζονται στην Εικόνα 9. Χαρακτηριστικές ελασματοειδείς μορφολογίες του λεπιδοκροκίτη είναι ορατές στην επιφάνεια του δείγματος αναφοράς, επιδεικνύοντας ένα μεγάλο φάσμα, λιγότερο είτε περισσότερο γνωστών κρυσταλλικών σχηματισμών, όπως επισημαίνεται και στη βιβλιογραφία. Κοντά στην επιφάνεια του μαλακού χάλυβα, επικρατούν δομές τύπου σπασμένων γυαλιών, σχήματος λουλουδιών αλλά και φωλιάς σκωλήκων, παράλληλα με τη σταδιακή ανάπτυξη διάφορων ελασματοειδών όγκων του λεπιδοκροκίτη, που παράγεται ακτινικά προς τα έξω, ως προς τη μεταλλική επιφάνεια. Αυτός ο συγκεκριμένος σχηματισμός, επίσης, περιγράφεται ως πληθώρα σφαιριδίων βαμβακιού και καθορίζεται ως ένα σύνολο κρυσταλλικών φάσεων, που προκύπτει από τη συσσωμάτωση επίπεδων κρυστάλλων λεπιδοκροκίτη, που αναπτύσσονται πάνω στον άμορφο μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). Η στοιχειακή ανάλυση της Εικόνας 9b φανερώνει αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου, σε σύγκριση με εκείνη του δείγματος Steel-blank, εξαιτίας της δημιουργίας των προαναφερθέντων οξειδίων του σιδήρου [59, 64-66].

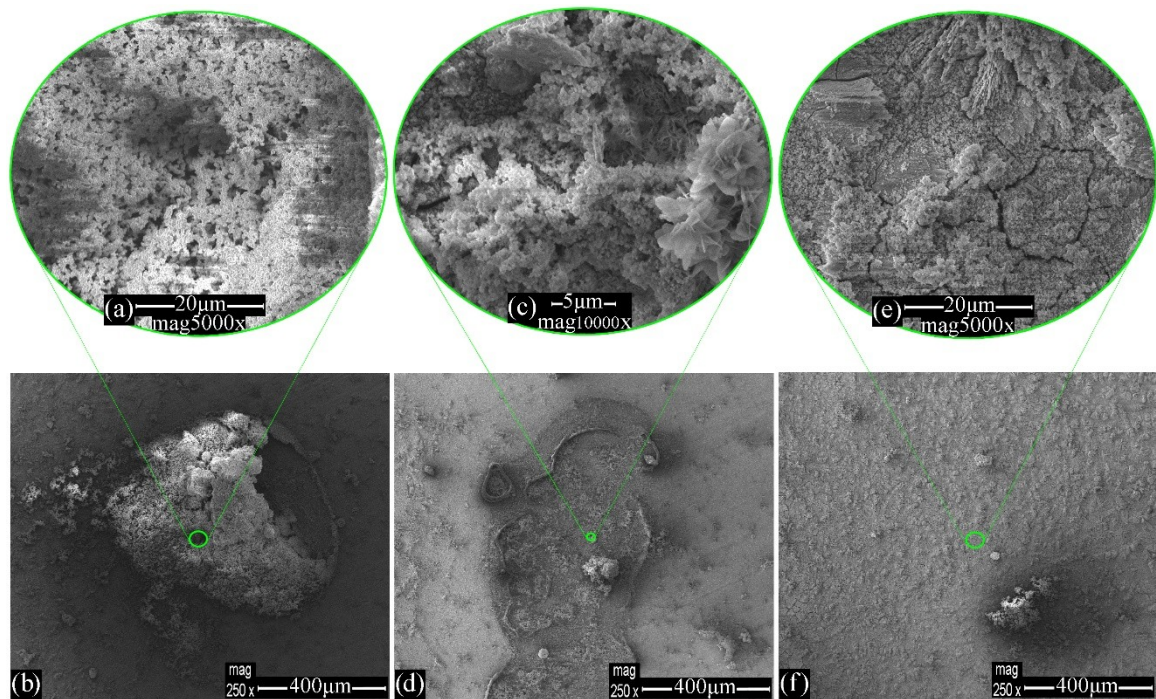


Εικόνα 9: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε WSS για 96 ώρες απουσία αναστολέων διάβρωσης

Οι εικόνες SEM της επιφάνειας του δείγματος Steel-WSS- Na_2HPO_4 , μετά την υποβολή του στο νερό του συστήματος ύδρευσης για 96 ώρες, παρουσιάζονται στην Εικόνα 10. Διακρίνεται ότι χαρακτηριστικές θυσανωτές δομές, που αποτελούνται κυρίως από $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}]$ συστατικά με υποκατεστημένα υδροξύλια από φωσφορικά ανιόντα (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), αποκαλύπτουν την ενσωμάτωση των φωσφορικών, η οποία καθιστά δυνατή την ταυτοποίηση του φωσφορικού σιδήρου, που εμφανίζεται σε άμορφες είτε και κρυσταλλικές φάσεις. Οι τελευταίες, συχνά, εμφανίζονται ως νηματοειδή συσσωματώματα (Εικόνες 10a,b). Παρ' όλα αυτά, η ανίχνευση του φωσφόρου με τη χρήση τεχνικών μικροσκοπίας της

στοιχειακής ανάλυσης (EDS) της επιφάνειας θεωρείται αρκετά δύσκολη, καθώς τα φωσφορικά ανιόντα ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του χάλυβα. Επιπρόσθετα, συνήθεις σχηματισμοί της σπογγώδους δομής του λεπιδοκροκίτη (και πιθανότατα κομμάτια μαγκεμίτη, μία φάση που συνήθως υιοθετεί το σχήμα του προδρόμου της και μικρότερα συσσωματώματα μαγνητίτη (ως πιο σφαιρικά, πιο λεία) κάνουν την παρουσία τους, ενώ ένα συμπαγές συνεχές εσωτερικό υμένιο (με ρωγμές από την αποξήρανση) έχει εμφανώς δημιουργηθεί και το οποίο είναι χαρακτηριστικό για την παθητικοποίηση της επιφάνειας του χάλυβα από τα φωσφορικά ανιόντα (Εικόνες 10c,d). Ακόμη, παρατηρούνται μεγάλοι πλατείς κρύσταλλοι νανοκρυσταλλικών φάσεων, επιβεβαιώνοντας τη δημιουργία του αναμενόμενου λεπτού προσκολλητικού στρώματος φωσφορικού σιδήρου, μαγκεμίτη και λεπιδοκροκίτη, σε κρυσταλλικούς και άμορφους σχηματισμούς [68, 69] (Εικόνες 10e,f).

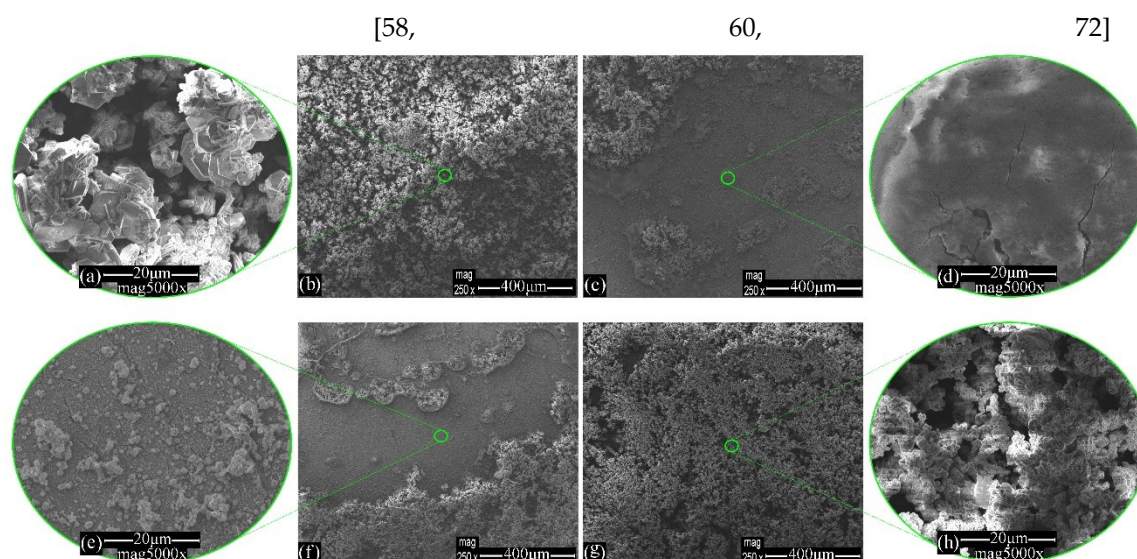
Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, η ιδιαίτερη επίδραση των φωσφορικών ανιόντων συμμετέχει σε διάφορα χημικά μονοπάτια. Παρόλο που τα χημειορροφημένα φωσφορικά θεωρείται ότι δρουν σαν πρόδρομοι για την πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του αιματίτη και συχνά του γκαιτίτη, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και ειδικά σε τοπικά πιο βασικές περιοχές, τα φωσφορικά ανιόντα αυξάνουν το αρνητικό ηλεκτρονικό φορτίο του **σιδηρικού-υδρίτη** (ferrihydrite, $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Fe}_5\text{O}_{7,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (που εμφανίζεται σε προηγούμενα στάδια) μεταξύ των σωματιδίων. Επομένως, ο σχηματισμός αιματίτη επιβραδύνεται ή περιορίζεται (10.1016/j.corsci.2008.03.008). Από την έναρξη της υποβολής των δειγμάτων σε πρόωρη γήρανση, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των φασματοσκοπικών μετρήσεων, μπορεί να συμπεριληφθεί ότι, ένα μέρος του υμενίου μαγνητίτη έχει αποσυντεθεί με έναν διττό μετασχηματισμό στερεάς κατάστασης. Ταυτόχρονα, λαμβάνει χώρα η δομική μετατροπή του μαγνητίτη, που οξειδώνεται μερικώς σε μαγκεμίτη, αλλά και ο κατά μέτωπο μετασχηματισμός σύστασής του σε αιματίτη. Η επιλογή, ως προς το ποιο φυσικοχημικό μονοπάτι θα ακολουθηθεί, εξαρτάται κυρίως από την συγκέντρωση των ανιόντων [70, 71]. Η στοιχειακή ανάλυση στις Εικόνες 10b,f αποκαλύπτει αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης οξυγόνου, συγκριτικά με εκείνη στο δείγμα Steel-blank, εξαιτίας του σχηματισμού των προαναφερθέντων οξειδίων του σιδήρου, καθώς επίσης και λόγω της παρουσίας του φωσφόρου, που αποδίδεται στα χημειορροφημένα φωσφορικά ανιόντα.



Εικόνα 10: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε WSS για 96 ώρες παρουσία Na_2HPO_4

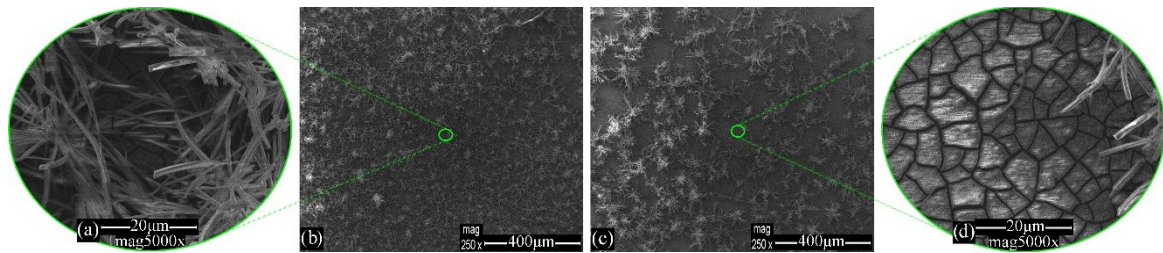
Η Εικόνα 11 παρουσιάζει τις εικόνες SEM της επιφάνειας του μαλακού χάλυβα, καταβυθισμένου σε νερό του συστήματος παροχής για 96 ώρες, παρουσία του αναστολέα MBT (Steel-WSS-MBT). Διαφαίνονται εξαγωνικά διπλά πλακίδια, αποκαλύπτοντας την παρουσία του μαγνητίτη, την κατακρήμιση ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} από το διάλυμα και η δημιουργία σωματιδίων **πράσινης σκουριάς** (green rust, γενικός τύπος: $[\text{Fe}^{2+(1-x)}\text{Fe}^{3+x}(\text{OH})_2]^{x+}$) (Εικόνες 11a,b). Θετικά φορτισμένα ιόντα από τις διάφορες μορφές του διαβρωμένου σιδήρου σχηματίζουν ιζήματα φυλλόμορφων διπλών υδροξειδίων (double-hydroxide layers), που αποτελούνται από συντεταγμένα οκτάεδρα Fe^{2+} και Fe^{3+} με ομάδες υδροξειλίων μεταξύ τους. Η πράσινη σκουριά δρα ως ιοντοεναλλακτική επιφάνεια, κατακρατώντας διάφορα είδη μεταλλικών ιόντων και μειώνοντας τοπικά το αρνητικό φορτίο μεταξύ των σωματιδίων των προϊόντων διάβρωσης, προσφέροντας έτσι περισσότερη σταθερότητα στο τελικό στρώμα προϊόντων. Επιπλέον, παρουσιάζονται διαχωρισμένοι **γεώδεις** (geode) σχηματισμοί, που ενισχύουν την υπόθεση του σχηματισμού μαγνητίτη και μικρότεροι κρύσταλλοι λεπιδοκροκίτη στην κοιλότητα, καθώς οι πρώτοι ανιχνεύονται ως επι το πλείστον κοντά στην μεταλλική επιφάνεια με τη μορφή μελανού οξειδίου ενώ οι τελευταίοι συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των συνολικών προϊόντων διάβρωσης επάνω (Εικόνες 5c,d). Συμπληρωματικά, στις παρούσες συνθήκες, λαμβάνεται υπόψη ο σχηματισμός, αρχικά, μικρών ποσοτήτων ακαγκαινίτη [akaganeite, $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$], αφού ο ακριβής προσδιορισμός αυτών των φάσεων ήταν περίπλοκος με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης [58, 60]. Συμπεριλαμβανομένης της ανίχνευσης ρωγμών (Εικόνες 11e,f), μπορεί να σημειωθεί ότι δημιουργήθηκε ένα αρκετά παχύ και συμπαγές εσωτερικό υμένιο από την απορρόφηση του αναστολέα (MBT) [72], παράλληλα με τα συμβατικά προϊόντα διάβρωσης του μαλακού χάλυβα, όπως οι κρύσταλλοι λεπιδοκροκίτη και άλλες συμπαγείς (bulk) δομές γκαιίτη, μαγκεμίτη και λεπιδοκροκίτη, που περιφράφηκαν. Η στοιχειακή ανάλυση στις

Εικόνες 11e,f δείχνει αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου, σε σύγκριση με εκείνη στο λευκό δείγμα (Steel-blank), λόγω του σχηματισμού των προαναφερθέντων οξειδίων του σιδήρου, καθώς και την παρουσία θείου, που αποδίδεται στη χημειορρόφηση του οργανικού MBT.



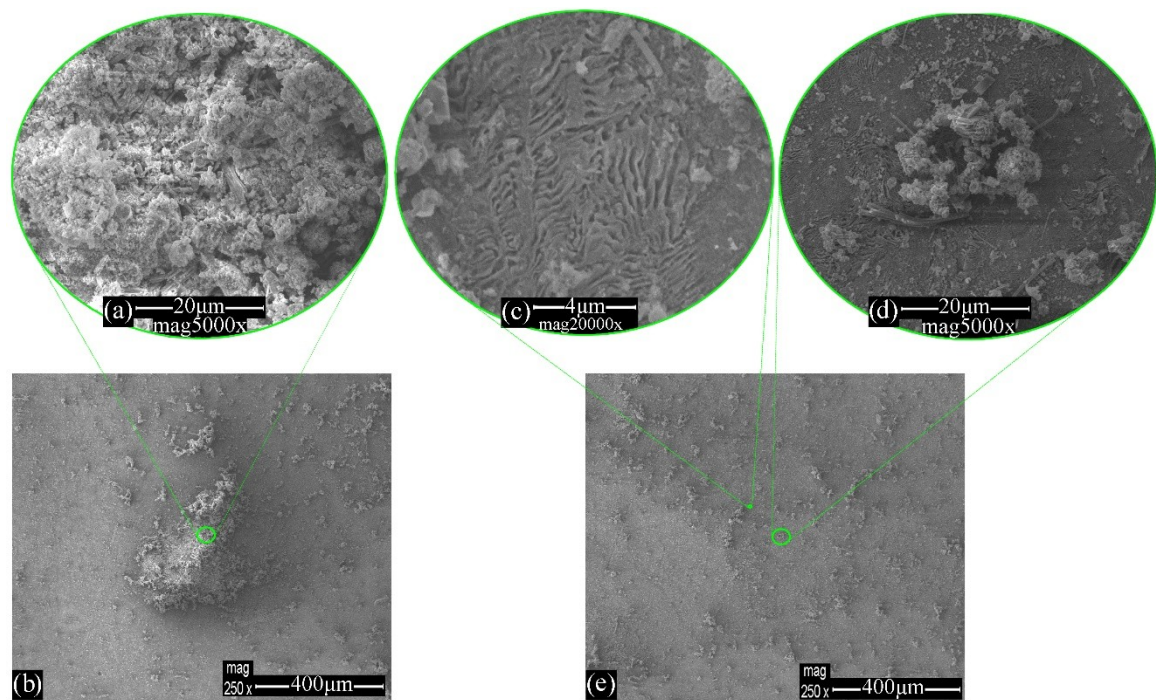
Εικόνα 11: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε για 96 ώρες σε WSS παρουσία MBT

Οι επιφανειακές εικόνες SEM του χάλυβα, καταβυθισμένου στο νερό του συστήματος 96 ώρες, παρουσία και των δύο αναστολέων, MBT και Na_2HPO_4 (Steel-WSS- Na_2HPO_4 -MBT) παρουσιάζονται στην Εικόνα 12. Τα συμπαγή προϊόντα διάβρωσης με σχήμα κυλινδρικών σχοινιών είναι ενδεικτικά για τη δημιουργία α και β φάσεων οξειδίων του σιδήρου, αλλά και για την ανάδυση πιο μικρόκοκκων φάσεων των αναμενόμενων φάσεων σκουριάς, καθώς η αλληλεπίδραση του μαλακού χάλυβα με τους αναστολείς μείωσε τον ρυθμό και την έκταση της διεργασίας της διάβρωσης (Εικόνες 12a,b). Η επιτυχής παραγωγή ενός στρώματος με ρωγμές αποδίδεται πιθανότατα στην αποξήρανση των δειγμάτων και υποδηλώνει τη σύνδεση των οργανικών μορίων του αναστολέα (MBT) στην επιφάνεια του χάλυβα, καθώς και τον σχηματισμό τεταρτοταγών φωσφορικών ανιόντων [68, 73] (Εικόνες 12c,d). Η στοιχειακή ανάλυση της Εικόνας 6c αποκαλύπτει αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου, συγκρινόμενη με εκείνη στο λευκό δείγμα (Steel-blank), εξαιτίας της δημιουργίας των προαναφερθέντων οξειδίων του σιδήρου, σε συνδυασμό με την παρουσία του θείου και του φωσφόρου, από τους ροφημένους αναστολείς, τον οργανικό MBT και τα ανόργανα φωσφορικά, αντίστοιχα.



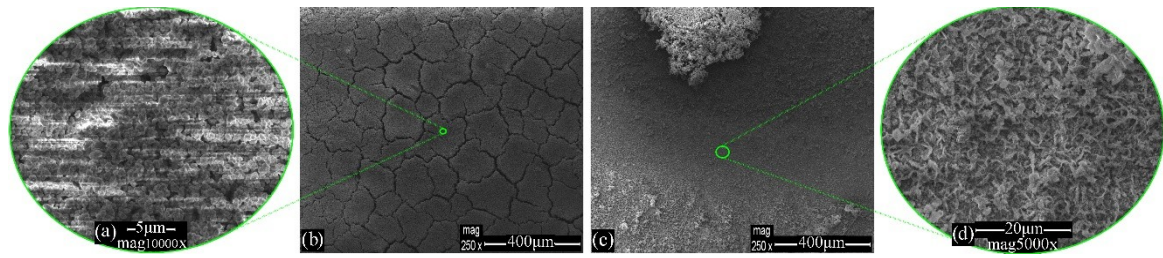
Εικόνα 12: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβλήθηκε σε WSS για 96 ώρες παρουσία Na₂HPO₄ και MBT

Η απεικονίσεις SEM της επιφάνειας του χάλυβα, που καταβλήθηκε σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl (Steel-NaCl-blank) για 96 ώρες, παρουσιάζονται στην Εικόνα 13. Είναι ευδιάκριτο ότι η επιφάνεια έχει προσβληθεί από το αλατούχο διάλυμα, με χαρακτηριστική την εμφάνιση του χαραγμένου (etched) στρώματος κοντά στη μεταλλική επιφάνεια, καθώς τα χλωριόντα επιταχύνουν τα φαινόμενα διάβρωσης (Εικόνες 13a,b). Σε ορισμένες περιοχές, απεικονίζονται μεγαλύτερα συμπαγή κρυσταλλικά σωληνοειδή είτε ραβδόμορφα τμήματα γκαϊτίτη (συνήθως με κιτρινωπή είτε ερυθρόμορφη όψη σκουριάς) και αιματίτη (οπτικά ως μεταλλική γκριζα σκουριά) και ευδιάκριτοι νεφελώδεις [61] κρύσταλλοι λεπιδοκροκίτη (Εικόνες 13c,e). Από προγενέστερες μελέτες, φαίνεται ότι μικρές ποσότητες γκαϊτίτη σχηματίστηκαν μετά από ορισμένο χρόνο έκθεσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, [61], από τον μετασχηματισμό στερεάς κατάστασης του λεπιδοκροκίτη παρουσία των χλωριόντων, καθώς επίσης και από τον μετασχηματισμό της **πράσινης σκουριάς** ($\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_y^{\text{III}}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$), κατά την αποξήρανση (Εικόνες 13d,e). Τα χλωριόντα, ως επιθετικά ανιόντα, θεωρείται ότι επιταχύνουν τη διεργασία διάβρωσης, εισβάλλοντας στο προστατευτικό στρώμα και επομένως, προσβάλλοντας την φρέσκια απείραχτη μεταλλική επιφάνεια, κάτω από το υμένιο, πυροδοτώντας τη διεργασία βελονοειδούς διάβρωσης [63]. Συνεπώς, τα χλωριόντα μπορεί να μην ανιχνεύονται επάνω στο στρώμα προϊόντων διάβρωσης ούτε ως σιδηρούχα (ferrous, FeCl_2) ούτε ως σιδηρικά (ferric, FeCl_3) άλατα, τα οποία αρχικά σχηματίζονται [60, 74], αφού αυτά τα άλατα θεωρούνται, πρακτικά, πλήρως διαλυτά σε υδατικά διαλύματα. Η στοιχειακή ανάλυση της Εικόνας 13e αποκαλύπτει αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου, σε σύγκριση με εκείνη του δείγματος Steel-blank, λόγω του σχηματισμού των οξειδίων του σιδήρου, που περιγράφηκαν.



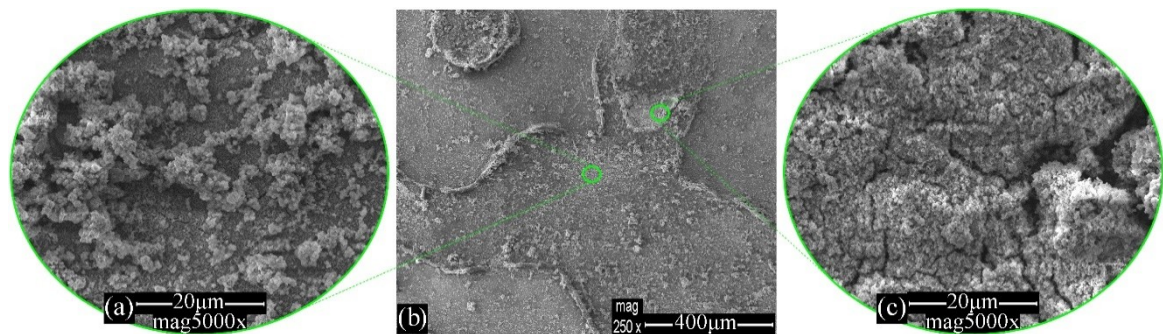
Εικόνα 13: Εικόνες SEM του μαλακού γάλαβα που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες απουσία αναστολέων διάβρωσης

Η απεικόνιση SEM της επιφάνειας του δείγματος Steel–NaCl–Na₂HPO₄ μετά την έκθεσή του σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσιάζεται στην Εικόνα 14. Φαίνεται ότι έχουν δημιουργηθεί σφαιρικά, ακτινικά παραγμένα σπογγώδη συσσωματώματα, που σχηματίζουν ένα σχετικά ομογενές, ογκώδες στρώμα, εμποδίζοντας, έτσι, την έκθεση του εσωτερικού στρώματος, πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, αυτά τα συσσωματώματα αποδίδονται κυρίως στον λεπιδοκροκίτη, τον μαγκεμίτη και τις πρόδρομες ενώσεις της πράσινης σκουριάς (του στρώματος μαγνητίτη), που δημιουργήθηκαν στο διάλυμα του NaCl και δεν έχουν σε εκείνη τη φάση απομακρυνθεί, λόγω της παρατεταμένης έκθεσης του δείγματος στο διάλυμα αυτό (Εικόνες 14a,b). Επιπροσθέτως, στις Εικόνες 14c,d, διάσπαρτα πλακίδια φαίνεται ότι έχουν συσσωρευθεί, σχηματίζοντας αγκαθωτές τρισδιάστατες δομές [61], που αποδίδονται στις α-φάσεις του αιματίτη και τον γκαιτίτη (αιχηρά, περισσότερο βελονοειδή σχήματα), μαζί με μικρότερα συσσωματώματα λεπιδοκροκίτη (ή/και μαγκεμίτη), τα οποία κατακρημνίζονται κατά την καταβύθιση μαζί με τα τεταρτοταγή φωσφορικά άλατα. Όπως προαναφέρθηκε, οι ρωγμές με διάμετρο της τάξης των λίγων μικρόμετρων αποδίδονται στο στάδιο της αποξήρανσης του δείγματος (Εικόνα 14b). Η στοιχειακή ανάλυση των Εικόνων 14b,d αποκαλύπτει αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης οξυγόνου, συγκρινόμενη με εκείνη του λευκού δείγματος (Steel-blank), εξαιτίας του σχηματισμού των οξειδίων που περιγράφηκαν, καθώς επίσης και της παρουσίας του φωσφόρου, που αποδίδεται στα χημειορροφημένα φωσφορικά ανιόντα [58, 73, 75].



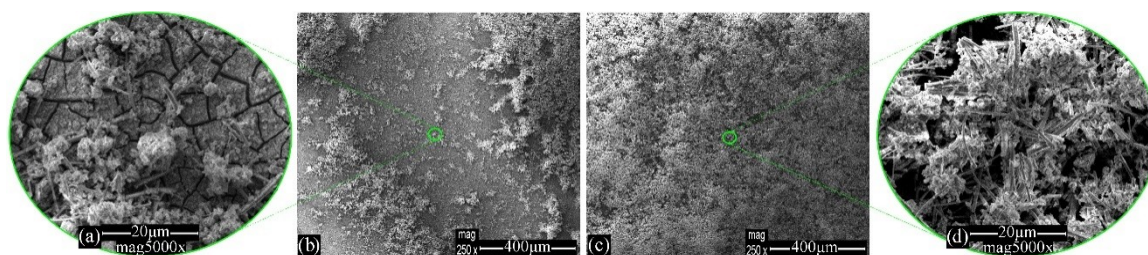
Εικόνα 14: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσία Na_2HPO_4

Οι επιφανειακές SEM απεικονίσεις του μαλακού χάλυβα, που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσία MBT (Steel-NaCl-MBT), παρουσιάζονται στην Εικόνα 15. Χαρακτηριστικά πλακίδια και φαγωμένες ροζέτες (ροδοειδή) πράσινης σκουριάς, λεπιδοκροκίτη και αιματίτη αποτελούν τις τρισδιάστατες δομές (Εικόνα 15a), ενώ το διαρρηγμένο εσωτερικό υμένιο (Εικόνα 15c) υποδεικνύει την αλληλεπίδραση του αναστολέα (MBT) με την επιφάνεια του χάλυβα [72, 75, 76]. Η στοιχειακή ανάλυση της Εικόνας 15b αποκαλύπτει αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου ως προς εκείνη στο λευκό δείγμα, λόγω της δημιουργίας των οξειδίων που περιγράφηκαν, με την παρουσία του θείου, που αποδίδεται στη ρόφηση του οργανικού MBT [72, 75, 76].



Εικόνα 15: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσία MBT

Οι SEM απεικονίσεις της επιφάνειας του χάλυβα, που καταβυθίστηκε σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσία του MBT μαζί με το Na_2HPO_4 (Steel-NaCl- Na_2HPO_4 -MBT), παρουσιάζονται στην Εικόνα 16. Η δοκιμή επιταχυνόμενης διάβρωσης επιβεβαιώνει τη δημιουργία του περιγεγραμμένου προστατευτικού στρώματος, παράλληλα με την ανάδυση λιγότερο και περισσότερο λεπτόκοκκων φάσεων (σωληνοειδείς ράβδοι και ελασματοειδείς δομές λεπιδοκροκίτη και μαγκεμίτη), που αποδίδονται στο έντονα διαβρωτικό περιβάλλον στο αλατούχο διάλυμα και στην παρατεταμένη υποβολή τού δείγματος σε αυτό, καθώς επίσης και στο σχηματισμό τεταρτοταγών φωσφορικών ενώσεων [68, 73] (Εικόνα 16). Η στοιχειακή ανάλυση της Εικόνας 16b αποκαλύπτει αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου, σε σύγκριση με το δείγμα Steel-blank, εξαιτίας του σχηματισμού των προαναφερθέντων οξειδίων του σιδήρου, καθώς και στην παρουσία του φωσφόρου και του θείου, που αποδίδεται στην ρόφηση των ανόργανων φωσφορικών αλάτων και του οργανικού MBT, αντίστοιχα.



Εικόνα 16: Εικόνες SEM του μαλακού χάλυβα που καταβύθιστηκε σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 παρουσία Na_2HPO_4 και MBT.

Πίνακας 1: Οι τιμές των ποσοστών κατά βάρος των στοιχείων που μετρήθηκαν με την τεχνική της στοιχειακής ανάλυσης (EDS) για κάθε δείγμα μαλακού χάλυβα, πριν και μετά την καταβύθιση στο νερό του συστήματος και στο αλατούχο διάλυμα για 96 ώρες παρουσία και απουσία αναστολέων διάβρωσης.

Δείγμα	Το φάσμα στην	% κ.β. Συγκέντρωση Στοιχείων						
		O	Fe	C	Si	P	S	Na
<i>Steel-blank</i>	Εικόνα 8a	0.1	92.9	3.7	2.0	-	-	-
<i>Steel-WSS-blank</i>	Εικόνα 9b	52.3	44.0	1.5	2.3	-	-	-
<i>Steel-WSS-Na_2HPO_4</i>	Εικόνα 10b	39.9	39.5	2.6	0.2	14.2	-	2.4
	Εικόνα 10f	16.9	72.4	3.0	1.7	2.7	-	2.3
<i>Steel-WSS-MBT</i>	Εικόνα 11e	44.6	46.1	4.2	1.2	-	3.6	-
	Εικόνα 11f	44.4	46.9	4.3	1.5	-	2.9	-
<i>Steel-WSS-Na_2HPO_4-MBT</i>	Εικόνα 12c	31.2	40.0	7.8	0.4	11.3	3.6	2.6
<i>Steel-NaCl-Blank</i>	Εικόνα 13e	61.3	38.7	-	-	-	-	-
<i>Steel-NaCl-Na_2HPO_4</i>	Εικόνα 14b	39.3	39.0	3.0	0.3	14.9	-	-
	Εικόνα 14d	35.5	49.9	3.3	0.1	6.5	-	3.0
<i>Steel-NaCl-MBT</i>	Εικόνα 15b	23.0	67.4	4.7	1.5	-	2.2	-
<i>Steel-NaCl-Na_2HPO_4-MBT</i>	Εικόνα 16b	47.1	26.8	4.5	-	16.0	5.2	0.4

6.2 Δομικός Χαρακτηρισμός

Τα φάσματα Raman των πλακιδίων του μαλακού χάλυβα, μετά την καταβύθισή τους σε νερό του συστήματος παροχής για 96 ώρες, παρουσία και απουσία των αναστολέων διάβρωσης, παρουσιάζονται στην Εικόνα 17. Η κατάταξη των κορυφών Raman με τις αντίστοιχες ενώσεις τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Ταξινόμηση των κορυφών των φασμάτων Raman.

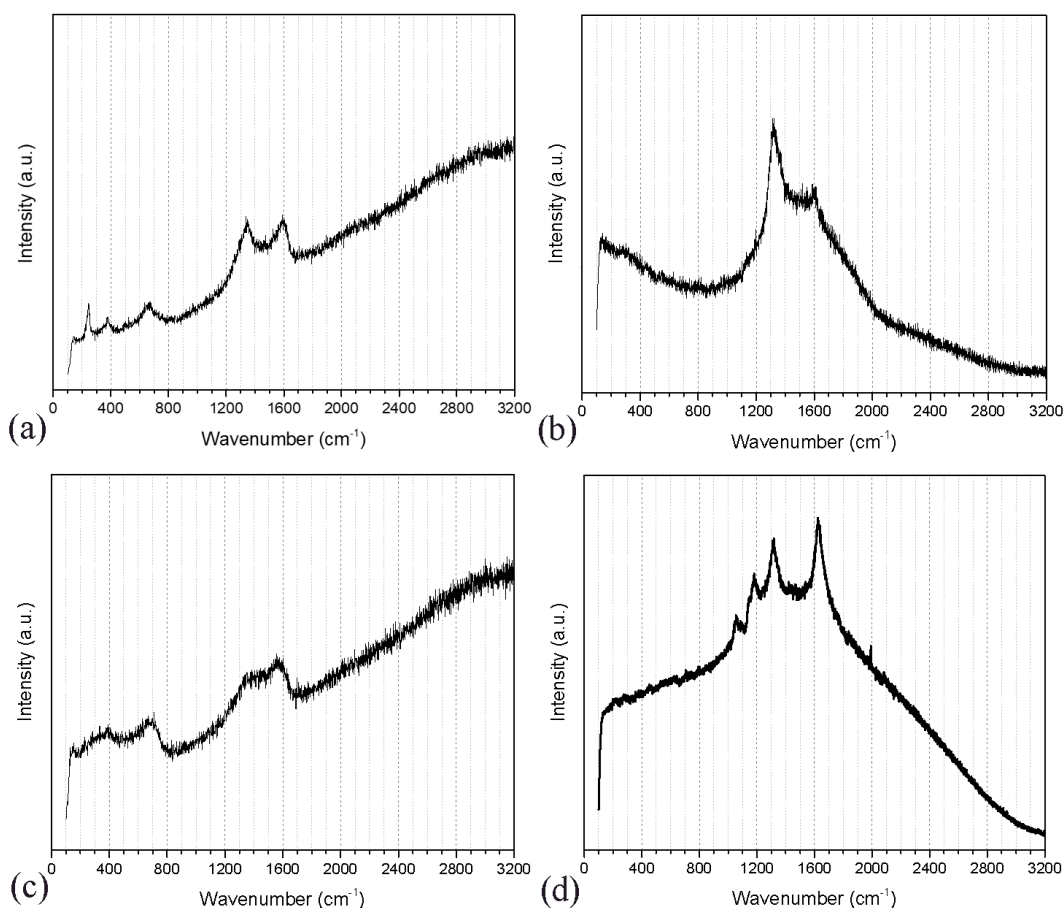
Main Raman peaks (cm^{-1})	Assignment	Samples
200-450	α, β και γ-κρυσταλλικά οξείδια σιδήρου οξυυδροξειδίων	<i>Steel-WSS-blank</i>
225, 290	αιματίτης	

298	γκοεθίτης	
663	μαγνητίτης	
1320, 1630	φεριδρύτης	
1310	Κομμάτια φωσφορικού σιδήρου, PO ₂ ασύμμετρη τάση	<i>Steel-WSS-Na₂HPO₄</i>
1600	Δονήσεις κάμψεις μοριών νερού	
200-400	Fe-O-OH	
1380, 1590	φεριδρύτης	<i>Steel-WSS-MBT</i>
220, 290, 700	Fe-S εξαιτίας του MBT	
1050	Δονήσεις C-H ομάδων από τον αρωματικό δακτύλιο του MBT	
1185, 1316	Κρυσταλλικός φωσφορικός σίδηρος ή άμορφες ενώσεις	<i>Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT</i>
1628	Ομάδες θειώνης του μορίου MBT	
1319	αιματίτης (α-Fe ₂ O ₃)	
1593	φεριδρύτης (Fe ₃ HO ₈ ·4H ₂ O)	<i>Steel-NaCl-blank</i>
218-221	Συμμετρική τάση τις μεσεπιφάνειας των ιόντων χλωρίου στην πράσινη σκουριά	
430-450	Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃	<i>Steel-NaCl-Na₂HPO₄</i>
1011	Συμμετρικές τάσεις PO ₃ ²⁻ συμμετρικές τάσεις του Fe ₃ (PO ₄) ₂ A	
278, 350, 470-480, 530-540, 610	Fe-S εξαιτίας του MBT	
1320	N=C-S δονήσεις τάσεις δακτυλίου	<i>Steel-NaCl-MBT</i>
1395	Δονήσεις τάσης του C-C του αρωματικού δακτυλίου του MBT	
300, 400, 500, 530	Fe-S εξαιτίας του MBT	
700, 850	P-O-P συμμετρικές δονήσεις από [HPO ₄] ²⁻	
1000, 1120, 1250,	Κρυσταλλικές ή άμορφες φάσεις φωσφορικού	
1270	σιδήρου	<i>Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT</i>
1310	PO ₂ ασύμμετρη δόνηση	
1430, 1480, 1580, 1590	Ομάδα θειώνης προσφορημένου MBT	

Σχετικά με το λευκό δείγμα (Steel-WSS-blank), μπορεί να υποστηριχτεί ότι, η περιοχή μεταξύ 200 και 450 cm⁻¹ του γραφήματος Raman αντιστοιχεί στο σύνολο των α,β και γ-κρυσταλλικών οξειδίων και οξυδροξειδίων του σιδήρου, συνοδευόμενα από άμορφα προϊόντα διάβρωσης, όμως δε θεωρείται κατάλληλη για τον ακριβή προσδιορισμό των ενώσεων της σκουριάς (Εικόνα 17a). Με κάποια επιφύλαξη, επίσης, μπορεί να ισχυριστεί κανείς ότι το ζεύγος κορυφών στις κορυφές των 225 και 290 cm⁻¹ αποδίδονται στην παρουσία

αιματίτη, η κορυφή στα 298 cm^{-1} στον γκαιτίτη και εκείνη στα 663 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία μαγνητίτη [77]. Το ζεύγος κορυφών με ώμους (shoulders) κοντά στις κορυφές 1320 και 1630 cm^{-1} αντιστοιχεί στους φερριυδρίτες (ferrihydrites), οι οποίοι αποτελούν τα κύρια οξυδροξείδια της σκουριάς του σιδήρου, για το παρόν σύστημα [59]. Λαμβάνοντας υπόψη το Raman φάσμα του δείγματος Steel-WSS- Na_2HPO_4 (Εικόνα 17b), μπορεί να σημειωθεί ότι, πέρα από τις αρχικές θορυβώδεις διακυμάνσεις από τα οξυδροξείδια και τα οξείδια του σιδήρου [78, 79] ή και από τις δονήσεις πλέγματος από τους δεσμούς Fe-O [80], η πιο έντονη κορυφή κοντά στα 1310 cm^{-1} προέρχεται από τα άλατα φωσφορικού σιδήρου και μπορεί να αντιστοιχηθεί στην ταλάντωση του ασυμμετρικού δεσμού του PO_2 [81], ενώ η λιγότερο έντονη κορυφή (συνοδευόμενη από έναν ώμο) κοντά στα 1600 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί στις δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού [81], που βρίσκονται στις πιο υγροσκοπικές φάσεις.

Σχετικά με το δείγμα Steel-WSS-MBT, μπορεί να σχολιαστεί ότι η ρόφηση του οργανικού αναστολέα από τα [Fe-O-OH] συστατικά άμβλυαν τις χαρακτηριστικές μετατοπίσεις Raman, δεδομένου ότι η ανεβασμένη πειραματική γραμμή στην περιοχή $200-400\text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνει την παρουσία τους κάτω από το MBT (Εικόνα 17c). Οι δύο πιο ευδιάκριτες κορυφές που σημειώθηκαν κοντά στα 1380 και στα 1590 cm^{-1} με την εμφάνιση ενός λαιμού μεταξύ τους, το οποίο είναι ένα μοτίβο μετατόπισης που σχολιάστηκε και προηγουμένως η εμφάνισή τους, λόγω των φερριυδριτών. Πέρα από αυτά, μπορεί να υποστηριχτεί ότι το ζεύγος κορυφών στα 220 και 290 cm^{-1} μαζί με την ανίχνευση της αρχικά χαμηλότερης κορυφής στα 700 cm^{-1} σχετίζεται με τη χαρακτηριστική μετατόπιση Raman του σιδηροπυρίτη (pyrite), εφόσον συνδέεται με την ανίχνευση του δεσμού Fe-S [82]. Προς ενίσχυση αυτής της οπτικής, μπορεί να συμπεριληφθεί ότι, μετά την αποξήρανση ορισμένων περιοχών, τα ογκώδη οργανικά μόρια MBT θα έπρεπε να ανιχνευτούν, κρύβοντας τις υπόλοιπες περισσότερο κρυσταλλικές δομές από κάτω, ενώ πρέπει να υπάρχουν και περιοχές όπου το οργανικό υμένιο έχει μερικώς αποκολληθεί. Παρατηρώντας το φάσμα Raman του δείγματος Steel-WSS- Na_2HPO_4 -MBT, μπορεί να σχολιαστεί ότι, παρά το ότι η πρώτη κορυφή στα 1050 cm^{-1} μοιάζει να προέρχεται από τις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H του αρωματικού δακτυλίου του MBT [76], η εμφάνισή της σε συνδυασμό με τον ώμο κοντά στην επόμενη κορυφή κοντά στα 1185 cm^{-1} και την μικρότερη κορυφή στα 1316 cm^{-1} , αποκαλύπτει την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών και άμορφων και κρυσταλλικών ενώσεων φωσφορικού σιδήρου [81] (Εικόνα 17d). Η τελευταία κορυφή στα 1628 cm^{-1} πιστεύεται ότι αντιστοιχεί στην τύπου θειόνης (thione) μορφή του μορίου του MBT, η οποία είναι ενδεικτική για τον κάθετο προσανατολισμό στη σύνδεση του αρωματικού δακτυλίου του μορίου στην επιφάνεια του μετάλλου [76].



Εικόνα 17: Φάσματα Raman για τα δείγματα μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση στο νερό WSS για 96 ώρες:

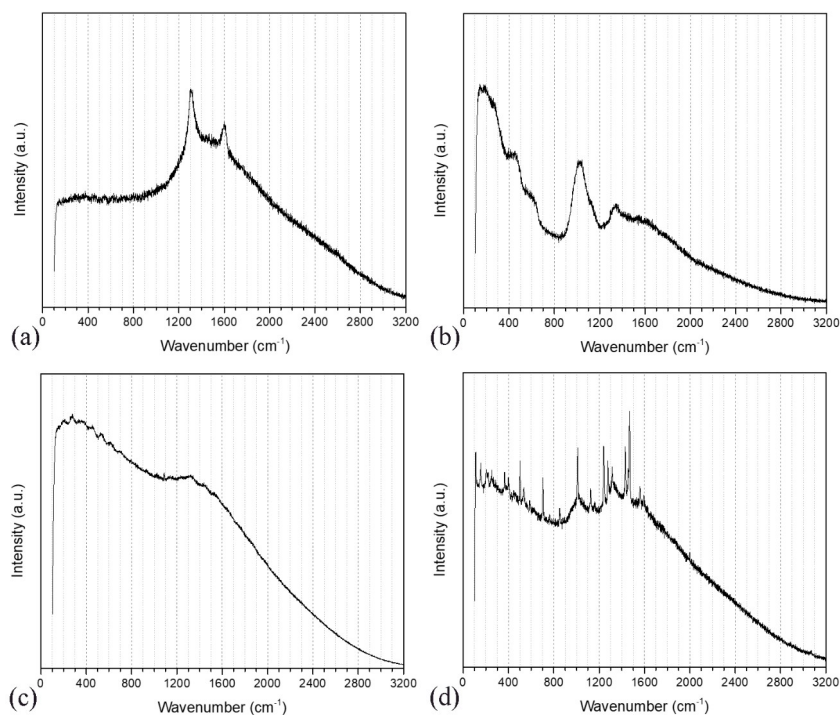
(a) Steel–WSS–blank, (b) Steel–WSS–Na₂HPO₄, (c) Steel–WSS–MBT, (d) Steel–WSS–Na₂HPO₄–MBT

Το φάσμα Raman του μαλακού χάλυβα μετά την έκθεσή του σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες, παρουσία και απουσία των αναστολέων διάβρωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 18. Σχετικά με το δείγμα Steel–NaCl–blank, μπορεί να σχολιαστεί ότι τα τρισδιάστατα παχιά δημιουργημένα άμορφα προϊόντα διάβρωσης και το πιο πυκνό και σταθερό παθητικό υμένιο πάνω στη μεταλλική επιφάνεια, που μετρήθηκαν, θεωρείται ότι κρύβουν την μετατόπιση Raman των πιο κρυσταλλικών φάσεων από κάτω (Εικόνα 18a). Επομένως, οι αρχικές αναμενόμενες κορυφές των οξυυδροξειδίων και οξειδίων του σιδήρου [79] είναι παραμορφωμένες, εξαιτίας των ογκωδών άμορφων προϊόντων διάβρωσης. Μία έντονη κορυφή στα 1319 cm⁻¹ αποδίδεται στον αιματίτη (α- Fe₂O₃) και η μικρότερη κορυφή στα 1593 cm⁻¹ αποδίδεται στον (2-σειρών) φερριυδρίτη [58], ο οποίος εμφανίζεται συχνά μεταξύ των 1380 και 1600 cm⁻¹ [59]. Σχετικά με το φάσμα του δείγματος Steel–NaCl–Na₂HPO₄ (Εικόνα 18b), μπορεί να σημειωθεί ότι η απουσία κορυφής στην περιοχή 218-221 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται, κατά τη βιβλιογραφία, στην ταλάντωση του ασυμμετρικού δεσμού των χλωριόντων μεταξύ των επιπέδων στην πράσινη σκουριά [78, 80], σε συνδυασμό με την ανίχνευση των δονήσεων των αλάτων φωσφορικού σιδήρου, στα 430-450 cm⁻¹ για το Fe₄(P₂O₇)₃ και στα 1011 cm⁻¹ για το συμμετρικό ιόν PO₃²⁻ για τον συμμετρικό δεσμό των αλάτων Fe₃(PO₄)₂A (A για το ανιόν) [81], επιβεβαιώνει την επιτυχή φωσφάτωση της επιφάνειας του μαλακού χάλυβα και επομένως την αύξηση της κρυσταλλικότητας των

προϊόντων διάβρωσης, μετά την καταβύθιση στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και την αποξήρανση του δείγματος.

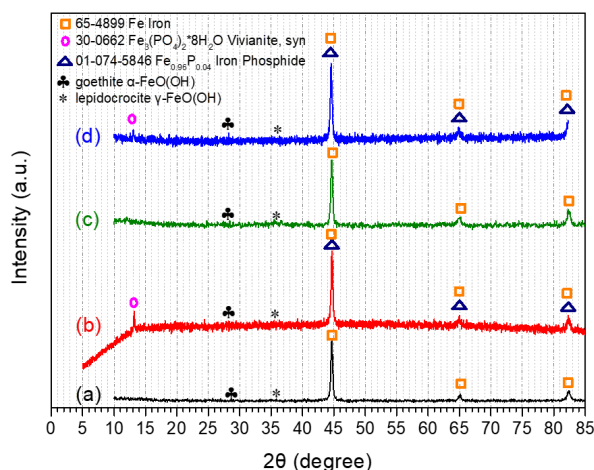
Για το δείγμα Steel-NaCl-MBT (Εικόνα 18c), μπορεί να τονιστεί ότι, παρότι οι χαμηλοί κυματάρθμοι της μετατόπισης Raman συνδέονται με τα οξείδια του σιδήρου, όπως αναφέρθηκε, η διαφοροποίηση του φάσματος του χάλυβα ενισχύει την υπόθεση της επιτυχούς φυσικής και χημικής ρόφησης του MBT, σε συμφωνία με την απουσία άλλων χαρακτηριστικών κορυφών του MBT, όπως είναι οι κορυφές στα 717, 1013, 1546 και 1593 cm^{-1} . Η εντονότερη κορυφή κοντά στα 278 cm^{-1} , σε συνδυασμό με τις θορυβώδεις, λιγότερο έντονες κορυφές στα 350, 470-480, 530-540 και 610 cm^{-1} , αποκαλύπτουν την δημιουργία του δεσμού Fe-S [83]. Μία λιγότερο έντονη αλλά σχετικά προφανής κορυφή σημειώθηκε κοντά στα 1320 cm^{-1} συνδέεται με τον τύπο τεντώματος (stretching) -ή ταλάντωσης- του δεσμού N = C-S του δακτυλίου, η ένταση του οποίου θεωρείται στη βιβλιογραφία ότι αντιστοιχεί στην χημειορρόφηση του αναστολέα [83]. Η κορυφή στα 1395 cm^{-1} θεωρείται ότι προέρχεται από τις δονήσεις τεντώματος των δεσμών C-C στον αρωματικό δακτύλιο του MBT [76].

Σχετικά με το φάσμα του δείγματος Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT (Εικόνα 18d), μπορεί να σημειωθεί ότι λήφθηκε ένα σχετικά κατατοπιστικό φάσμα Raman, με περισσότερες από 15 κορυφές μετατόπισης Raman, σε συνθήκες επιταχυνόμενης διάβρωσης, εφόσον το δείγμα καταβυθίστηκε στο αλατούχο διάλυμα. Οι μικρότερες κορυφές κοντά στα 300 cm^{-1} (ώμος) και 400 cm^{-1} , μαζί με εκείνες στα 500 και 530 cm^{-1} , θεωρείται ότι προέκυψαν από τη δημιουργία του δεσμού Fe-S, από τη χημειορρόφηση του MBT στην επιφάνεια του δείγματος [83]. Η κορυφή που αναδύθηκε κοντά στα 700 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τεντώματος του συμμετρικού δεσμού P-O-P, συμπεριλαμβανομένης της ταυτόχρονης εμφάνισης μίας μικρότερης κορυφής κοντά στα 850 cm^{-1} που προέρχεται από το συμμετρικό τέντωμα του ανιόντος $[\text{HPO}_4]^{-2}$ [84] [78]. Το επόμενο ζεύγος κορυφών μετατοπίσεων Raman κοντά στα 1000 (ώμος) και 1120 cm^{-1} ταυτοποιεί τις άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις των αλάτων φωσφορικού σιδήρου [81], συνδυαστικά με το σύνολο δύο άλλων μετατοπίσεων στα 1250 και 1270 cm^{-1} και μίας μικρότερης στα 1310 cm^{-1} , η τελευταία από τις οποίες μπορεί να προέρχεται από το ασυμμετρικό τέντωμα του PO₂. Περαιτέρω, το ζεύγος των κορυφών στα 1430 και 1480 cm^{-1} σε συνδυασμό με εκείνες στα 1580 και 1590 cm^{-1} σημειώνεται ότι βρίσκονται σε συμφωνία με πειραματικές τιμές μετατοπίσεων Raman για το ροφημένο μόριο MBT και ιδιαίτερα όταν μετράται στη μορφή θειόνης [76, 85]



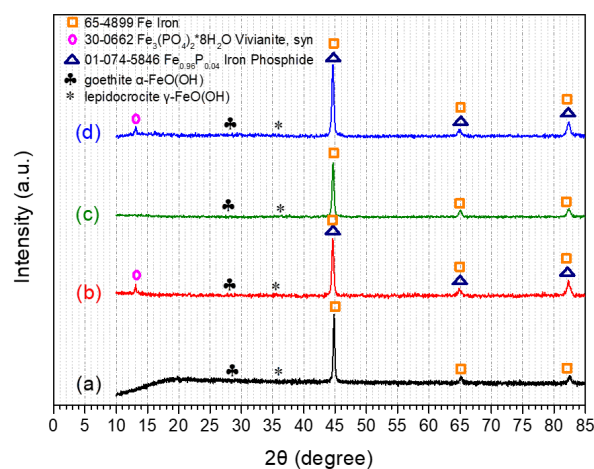
Εικόνα 18: Φάσματα Raman για τα δείγματα μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες: (a) Steel–NaCl–blank, (b) Steel–NaCl–Na₂HPO₄, (c) Steel–NaCl–MBT, (d) Steel–NaCl–Na₂HPO₄–MBT

Τα φάσματα XRD του μαλακού χάλυβα, που υποβλήθηκε στο νερό του συστήματος παροχής για 96 ώρες, παρουσία είτε απουσία των αναστολέων διάβρωσης, παρουσιάζονται στην Εικόνα 19. Τα φάσματα XRD που συλλέχθηκαν απόκαλύπτουν ότι η έκθεση των πλακιδίων μαλακού χάλυβα στο διάλυμα WSS + Na₂HPO₄ οδηγεί στην ανίχνευση κορυφών διάθλασης XRD που αντιστοιχούν στον σίδηρο [65-4899 Fe], τον βιβιανίτη [30-0662 Fe₃(PO₄)₂*8H₂O], το φωσφίδιο του σιδήρου [01-074-5846 Fe_{0.96}P_{0.04}], τον γκαϊτίτη [α-FeO(OH)] και τον λεπιδοκροκίτη [γ-FeO(OH)] [86] (Εικόνα 19b). Επιπλέον, οι ίδιες κορυφές διάθλασης ανιχνεύτηκαν με την έκθεση των πλακιδίων μαλακού χάλυβα στο νερό του συστήματος παροχής παρουσία των Na₂HPO₄ και MBT (Εικόνα 19d). Ακόμη, η έκθεση των πλακιδίων χάλυβα στο νερό είτε παρουσία είτε απουσία του MBT, οδηγεί στην ανίχνευση των κορυφών διάθλασης που αποδίδονται στον σίδηρο [65-4899 Fe], τον γκαϊτίτη [α-FeO(OH)] και τον λεπιδοκροκίτη [γ-FeO(OH)] (Εικόνες 19a,c).



Εικόνα 19: Φάσμα XRD των δειγμάτων μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για 96 ώρες: (a) Steel–WSS–blank, (b) Steel–WSS–Na₂HPO₄, (c) Steel–WSS–MBT, (d) Steel–WSS–Na₂HPO₄–MBT

Η επιφάνεια των δειγμάτων που καταβυθίστηκαν σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες μετρήθηκαν με την τεχνική XRD, για να καθοριστεί η κρυσταλλική τους σύσταση και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 20. Κορυφές διάθλασης XRD, που αντιστοιχούν σε σίδηρο [65-4899 Fe], βιβιανίτη [30-0662 Fe₃(PO₄)₂*8H₂O], φωσφίδιο του σιδήρου [01-074-5846 Fe_{0.96}P_{0.04}], γκαιτίτη [α-FeO(OH)] και λεπιδοκροκίτη [γ-FeO(OH)], μετρήθηκαν μετά την έκθεση του χάλυβα σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, παρουσία, αρχικά, του Na₂HPO₄ (Εικόνα 20b) και έπειτα παρουσία Na₂HPO₄ και MBT μαζί (Εικόνα 20d) [86]. Τέλος, η υποβολή των πλακιδίων μαλακού χάλυβα σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, παρουσία και απουσία του MBT, οδήγησε στην ταυτοποίηση των κορυφών διάθλασης XRD για τον σίδηρο [65-4899 Fe], τον γκαιτίτη [α-FeO(OH)] και του λεπιδοκροκίτη [γ-FeO(OH)] (Εικόνα 20a,c). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [87], ο βιβιανίτης είναι ένα κοινό και πολύπλοκο προϊόν διάσπασης, από τα προϊόντα της αλληλεπίδρασης των φωσφορικών ανιόντων, του σιδήρου και του νερού.



Εικόνα 20: Φάσμα XRD για τα δείγματα μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν σε διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες: (a) Steel–NaCl–blank, (b) Steel–NaCl–Na₂HPO₄, (c) Steel–NaCl–MBT, (d) Steel–NaCl–Na₂HPO₄–

MBT

6.3. Ηλεκτροχημική Ανάλυση

Όλοι οι ηλεκτροχημικοί χαρακτηρισμοί EIS, PP και LPR διεξήχθησαν σε εύρος pH από 7,33 έως 7,97 (Πίνακας 3). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν εις τριπλούν και έπειτα σχεδιάστηκε η αντίστοιχη αντιπροσωπευτική καμπύλη, για κάθε δείγμα. Γενικά, η καταβύθιση ενός συστατικού σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα μπορεί να μετατοπίσει την **τάση ανοιχτού δυναμικού** (open circuit potential, OCP) είτε προς την περιοχή θετικότερων δυναμικών, αν το συστατικό δρα ως ανοδικός αναστολέας ως προς την οξείδωση ενός μετάλλου είτε προς αρνητικότερα δυναμικά, όταν το συστατικό εμποδίζει τις καθοδικές αντιδράσεις του συστήματος. Η παρακολούθηση της μεταβολής του OCP με το πέρασμα του χρόνου προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη σταθερότητα του ηλεκτρολυτικού συστήματος, ώστε να διεξαχθούν στη συνέχεια χαρακτηρισμοί βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, όπως οι τεχνικές **ποτενσιοδυναμικής πόλωσης** (potentiodynamic polarization, PP).

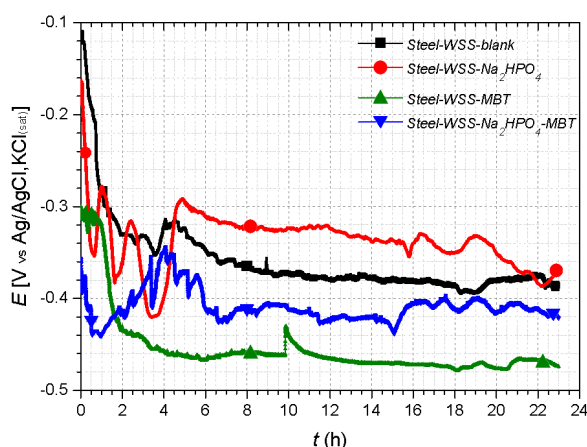
Πίνακας 3: Σύσταση των διαλυμάτων για έλεγχο της αποτελεσματικότητας των αναστολέων διάβρωσης σε μαλακό χάλυβα. Συγκέντρωση αντιδραστηρίων 6 mM, διαλυτότητα αντιδραστηρίων στο νερό (mg/100g, 20°C) 1.7×10^3 Na_2HPO_4 , 1.9×10^1 MBT.

Σύσταση	pH	Δείγμα
-	-	Steel-blank
WSS	7.41-7.52	Steel-WSS-blank
WSS + 0.849 g/L Na_2HPO_4	7.78-7.97	Steel-WSS- Na_2HPO_4
WSS + 1.014 g/L MBT	7.33-7.52	Steel-WSS-MBT
WSS + 0.849 g/L Na_2HPO_4 + 1.014 g/L MBT	7.38-7.82	Steel-WSS- Na_2HPO_4 -MBT
NaCl 3.5 wt.%	7.71-7.72	Steel-NaCl-blank
NaCl 3.5 wt.% + 0.849 g/L Na_2HPO_4	7.78-7.97	Steel-NaCl- Na_2HPO_4
NaCl 3.5 wt.% + 1.014 g/L MBT	7.33-7.52	Steel-NaCl-MBT
NaCl 3.5 wt.% + 0.849 g/L Na_2HPO_4 + 1.014 g/L MBT	7.38-7.82	Steel-NaCl- Na_2HPO_4 -MBT

Σχετικά με τα πλακίδια μαλακού χάλυβα, που καταβυθίστηκαν σε νερό του συστήματος παροχής για 23 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 21), οι μετρήσεις της μεταβολής του OCP με τον χρόνο δείχνουν ότι, το σύστημα που περιλαμβάνει τον χάλυβα μαζί με τα φωσφορικά (Steel-WSS- Na_2HPO_4) μετατοπίζει το OCP προς θετικότερες τιμές, μετά τις τέσσερις ώρες, σε σύγκριση με εκείνο του λευκού συστήματος (Steel-WSS-blank). Αυτή η ένδειξη υποδηλώνει ότι το Na_2HPO_4 δρα ως ανοδικός αναστολέας για τον μαλακό χάλυβα, όπως επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία [88].

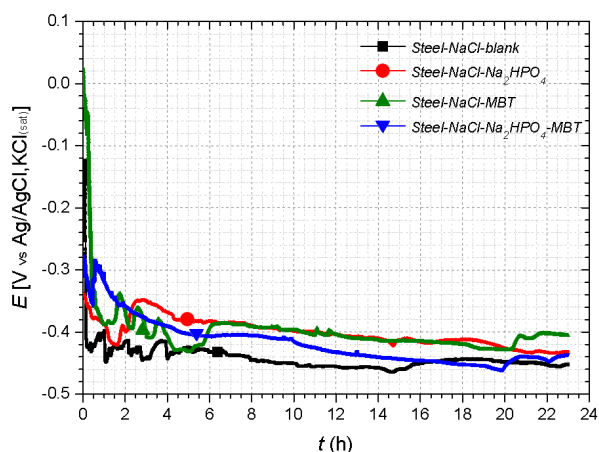
Από την άλλη πλευρά, στο σύστημα Steel-WSS-MBT, το OCP μετατοπίζεται προς αρνητικότερες τιμές από εκείνη του λευκού συστήματος, που δείχνει ότι το MBT αναστέλλει τις καθοδικές αντιδράσεις [89]. Τελικά, η παρουσία και των δύο αναστολέων, Na_2HPO_4 και MBT, στο νερό του συστήματος παροχής (Steel-WSS- Na_2HPO_4 -MBT) παρατηρείται ότι μετατοπίζει το OCP προς αρνητικότερες τιμές δυναμικού, από εκείνες του λευκού

συστήματος και θετικότερες τιμές από εκείνες του συστήματος Steel-WSS-MBT. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην ταυτόχρονη αναστολή των καθοδικών αντιδράσεων μαζί με τη δημιουργία ενός προστατευτικού στρώματος προϊόντων που αναστέλλει τις ανοδικές αντιδράσεις. Ακόμη, μπορεί να σχολιαστεί ότι, στην αρχή της καταβύθισης των δειγμάτων (0-2 ώρες), το δυναμικό διάβρωσης (OCP) είναι χαμηλότερο από εκείνο που μετράται στα συστήματα που περιέχουν κάθε αναστολέα από τους δύο μεμονωμένα, λόγω της παθητικοποίησης, ενώ με το πέρασμα του χρόνου η τιμή του μετρούμενου OCP αυξάνεται έως μίας σχεδόν σταθερής μέτριας τιμής, για σχετικά πολλές ώρες. Αυτή η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική και προέρχεται από την επιταχυνόμενη δημιουργία μετασταθών **βελονισμών** (pits), αρχικά και την σταδιακή παθητικοποίηση όλων των βελονισμών, μέχρι την ολική αποκατάσταση του παθητικού στρώματος και την επιστροφή του συστήματος στο αρχικό OCP, μία διεργασία γνωστή ως **επαναπαθητικοποίηση** (repassivation).



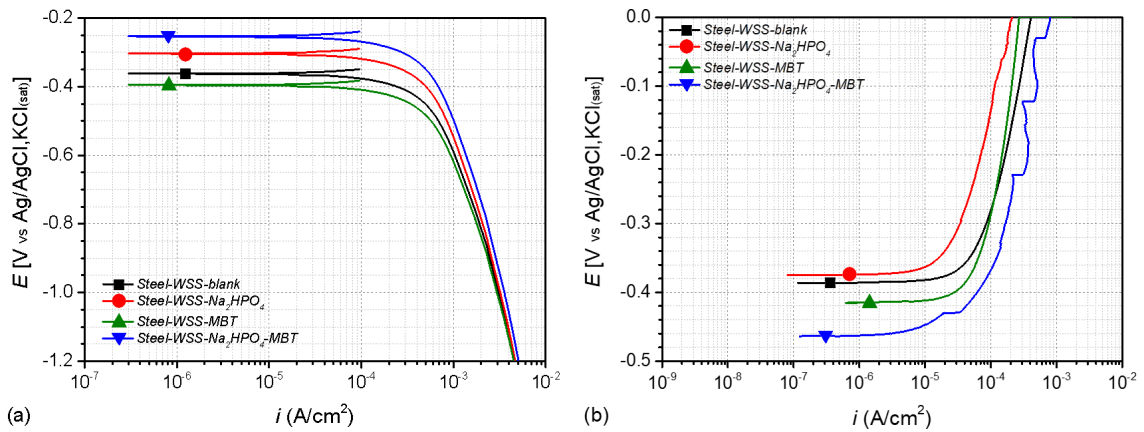
Εικόνα 21: Η εξέλιξη του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) με το χρόνο για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για 23 ώρες: (filled square) Steel-WSS-blank, (filled circle) Steel-WSS-Na₂HPO₄, (filled triangleD) Steel-WSS-MBT, (filled triangleU) Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT

Σχετικά με τη διακύμανση της τιμής του OCP με τον χρόνο, στην περίπτωση υποβολής των πλακιδίων χάλυβα σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 23 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 22), αξίζει να σχολιαστεί ότι η παρουσία του Na₂HPO₄ και του MBT μαζί στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αυξάνει το OCP, σε σύγκριση με το σύστημα Steel-NaCl-blank. Αυτό υποδηλώνει ότι υπάρχει αναστολή των ανοδικών αντιδράσεων, που καταλήγει στην προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση. Η αύξηση του δυναμικού αποδίδεται στη δημιουργία προστατευτικών υμενίων στην μεταλλική επιφάνεια, γεγονός που την καθιστά περισσότερο ανθεκτική στη διάβρωση, σε σύγκριση με τα συστήματα των δειγμάτων που καταβύθιστηκαν απουσία των αναστολέων. Επιπλέον, μπορεί να σημειωθεί ότι, γενικότερα, το MBT δρα ως μικτός αναστολέας διάβρωσης (ανοδικός και καθοδικός) για τον μαλακό χάλυβα, σε διαλύματα NaCl [90].



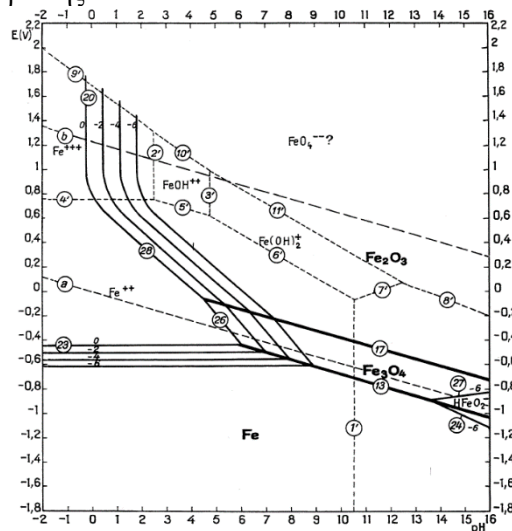
Εικόνα 22: Η εξέλιξη του OCP με το χρόνο για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 23 ώρες: (filled square) Steel–NaCl–blank, (filled circle) Steel–NaCl–Na₂HPO₄, (filled triangleD) Steel–NaCl–MBT, (filled triangleU) Steel–NaCl–Na₂HPO₄–MBT

Οι καμπύλες πόλωσης, που καταγράφηκαν για τα πλακίδια μαλακού χάλυβα, που καταβυθίστηκαν στο νερό του συστήματος παροχής για 24 ώρες παρουσία και απουσία των αναστολέων διάβρωσης, παρουσιάζονται στην Εικόνα 23. Παρατηρώντας τους καθοδικούς κλάδους του διαγράμματος (Εικόνα 23a), μπορεί να σχολιαστεί ότι η παρουσία του MBT στο διάλυμα (Steel–WSS–MBT) επιφέρει την εμφάνιση χαμηλότερων καθοδικών πυκνοτήτων ρεύματος, σε σύγκριση με το λευκό σύστημα (Steel–WSS–blank), υποδηλώνοντας πιθανότατα τον περιορισμό των καθοδικών αντιδράσεων. Από την άλλη πλευρά, σύμφωνα με το ίδιο διάγραμμα, δεν υπάρχει ένδειξη ότι τα δύο άλλα συστήματα, εκείνο με το όξινο φωσφορικό νάτριο και εκείνο με τους δύο αναστολείς μαζί, στο νερό του συστήματος παροχής (Steel–WSS–Na₂HPO₄, Steel–WSS–Na₂HPO₄–MBT), επηρεάζουν τις καθοδικές αντιδράσεις. Σχετικά με τους ανοδικούς κλάδους των καμπυλών πόλωσης (Εικόνα 23b), αξίζει να τονιστεί ότι η προσθήκη του Na₂HPO₄ στο αντίστοιχο διάλυμα καταστέλλει τις ανοδικές αντιδράσεις αρκετά αποτελεσματικά, αφού οι αντίστοιχες ανοδικές πυκνότητες ρεύματος είναι μειωμένες, σε σύγκριση με εκείνες του λευκού συστήματος (Steel–WSS–blank). Αντίθετα, δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι τα συστήματα με το νερό και το MBT και εκείνο με τους δύο αναστολείς μαζί επηρεάζουν τις ανοδικές αντιδράσεις.



Εικόνα 23: Η καμπύλες (a) καθοδικής πόλωσης, (b) ανοδικής πόλωσης, που καταγράφηκαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για 24 ώρες: (filled square) Steel–WSS–blank, (filled circle) Steel–WSS–Na₂HPO₄, (filled triangleD) Steel–WSS–MBT, (filled triangleU) Steel–WSS–Na₂HPO₄–MBT

Επιπλέον, μελετώντας τους καθοδικούς κλάδους των καμπυλών πόλωσης, που καταγράφηκαν για τα πλακίδια μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν παρουσία και απουσία των αναστολέων σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 24 ώρες, μπορεί να σχολιαστεί ότι η προσθήκη Na₂HPO₄ είτε χωριστά είτε μαζί με το MBT, επηρέασε τις καθοδικές αντιδράσεις, μειώνοντας τις αντίστοιχες καθοδικές πυκνότητες ρεύματος (Εικόνα 23a). Επομένως, υπάρχει σημαντική ένδειξη πιθανότητα για την αναχαίτιση των καθοδικών αντιδράσεων στα αλατούχα συστήματα του Na₂HPO₄ και του συνεργιστικού με τους δύο αναστολείς (Steel–NaCl–Na₂HPO₄, Steel–NaCl–Na₂HPO₄–MBT). Ως προς τους ανοδικούς κλάδους, μπορεί να αναφερθεί ότι η εισαγωγή των αναστολέων διάβρωσης καταστέλλει τις ανοδικές αντιδράσεις, επειδή μειώνονται οι αντίστοιχες ανοδικές πυκνότητες ρεύματος (Εικόνα 23b). Αυτό το συμπέρασμα μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό των αντίστοιχων προστατευτικών στρωμάτων προϊόντων διάβρωσης.

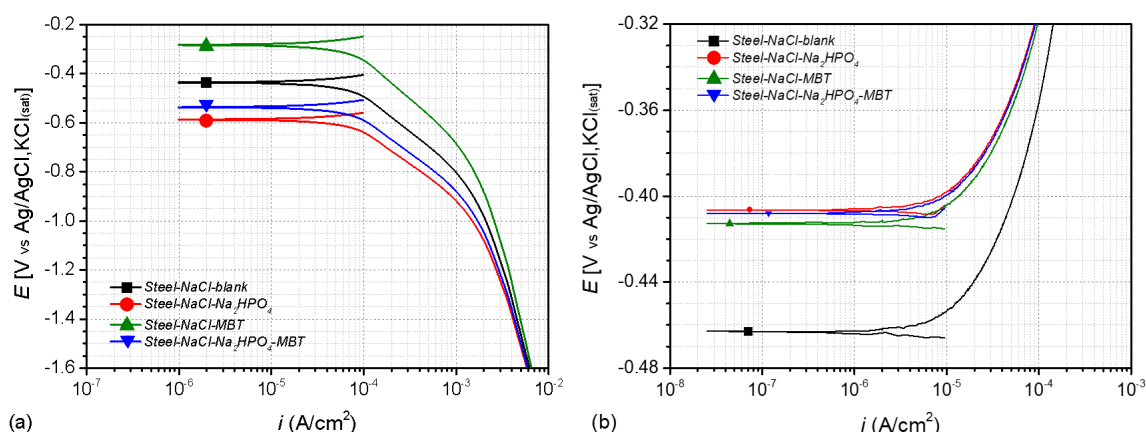


Εικόνα 24: Διάγραμμα Pourbaix σιδήρου στο νερό στους 25 °C

Λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα Pourbaix του σιδήρου [91] (Εικόνα 24), αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλους τους χαρακτηρισμούς ποτεντιοδυναμικής πόλωσης (PP) λαμβάνουν

χώρα η αναγωγή και του νερού και του οξυγόνου, διότι οι μετρήσεις PP διεξήχθησαν σε ένα εύρος pH από 7,33 έως 7,97, ενώ οι ανοδικοί και καθοδικοί κλάδοι των καμπυλών πόλωσης που καταγράφηκαν μετρήθηκαν στο διάστημα δυναμικών από -1,6 V έως 0 V, ως προς ηλεκτρόδιο Ag/AgCl, KCl_(sat). Ακόμη, στα προηγούμενα διαστήματα pH και δυναμικών, πραγματοποιείται η διάλυση του σιδήρου, αλλά, όπως και να έχει, η διεργασία της οξειδωσης του σιδήρου δεν συμπεριλαμβάνει την οξειδωση του νερού. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι χαρακτηρισμοί PP τεχνικών χρησιμοποιήθηκαν μόνο για ποιοτική ερμηνεία της φαινομενολογίας, επειδή ο υπολογισμός τόσο του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) όσο και της αντίστασης πόλωσης (R_p) του συστήματος, μέσω της γραμμικής προσαρμογής των καμπυλών πόλωσης με την μέθοδο Tafel δεν είναι εφικτός, εξαιτίας της ύπαρξης δύο διαφορετικών δράσεων αναγωγής στο σύστημα: η αναγωγή του νερού και η αναγωγή του οξυγόνου [92]. Επιπλέον, η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) δεν μπορεί να εκτιμηθεί από τους ανοδικούς κλάδους των καμπυλών, εφόσον δεν υπάρχει καθαρά γραμμική περιοχή.

Εν κατακλείδι, υπό τις πειραματικές συνθήκες που περιγράφηκαν, ο χάλυβας έχει υποβληθεί σε φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, με τη δημιουργία βελονισμών στην επιφάνεια [93, 94]. Συνεπώς, η μέθοδος Tafel δεν καθίσταται κατάλληλη για χρήση στη μελέτη φαινομένων τοπικής διάβρωσης, όπως η διάβρωση με βελονισμούς, καθώς εκτιμά τον ρυθμό μόνο της ομοιόμορφης διάβρωσης [95].



Εικόνα 25: Οι καμπύλες: (a) καθοδικής και (b) ανοδικής πόλωσης, που καταγράφηκαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 24 ώρες: (filled square) Steel-NaCl-blank, (filled circle) Steel-NaCl-Na₂HPO₄, (filled triangleD) Steel-NaCl-MBT, (filled triangleU) Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT

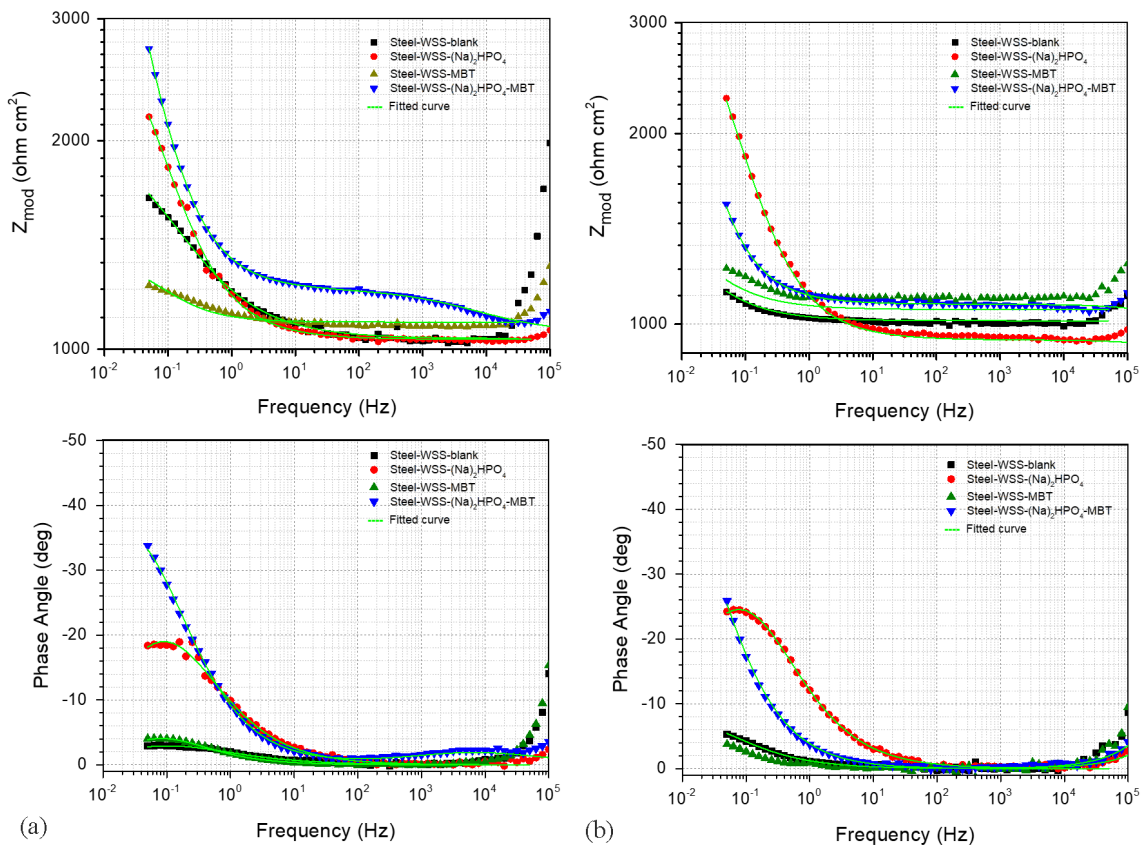
Αναφορικά με τις μετρήσεις της τεχνικής αντίστασης γραμμικής πόλωσης (linear polarization resistance, LPR), μπορεί να τονιστεί ότι όλα τα πλακίδια μαλακού χάλυβα εκτέθηκαν σε διαλύματα με νερό του συστήματος παροχής και με 3,5 % κ.β. NaCl, διαδοχικά, παρουσία και απουσία των αναστολέων διάβρωσης. Συμπεριλαμβανομένων των αποκτηθέντων τιμών αντίστασης πόλωσης (R_p) (Πίνακας 4), μπορεί να υποστηριχτεί ότι η παρουσία των δύο αναστολέων διάβρωσης συνεργιστικά έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της προστασίας από τη διάβρωση και στα δύο διαλύματα που μελετήθηκαν (Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT και Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT), καθώς παρατηρούνται αυξημένες τιμές

της R_p , σε σύγκριση με τα συστήματα χωρίς τους αναστολείς (Steel–WSS–blank και Steel–NaCl–blank, αντίστοιχα), αλλά και με τα συστήματα που περιέχουν έναν μεμονωμένο αναστολέα διάβρωσης.

Πίνακας 4. Οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης, ως E_{OC} [V vs. Ag/AgCl, KCl_(sat)], που αποκτήθηκαν με την τεχνική της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PP) και οι εκτιμώμενες τιμές της αντίστασης πόλωσης, R_p , με την μέθοδο της αντίστασης γραμμικής πόλωσης (LPR), για όλα τα δείγματα μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν για 24 ώρες είτε σε νερό του συστήματος είτε στο αλατούχο διάλυμα NaCl, παρουσία και απουσία αναστολέων διάβρωσης

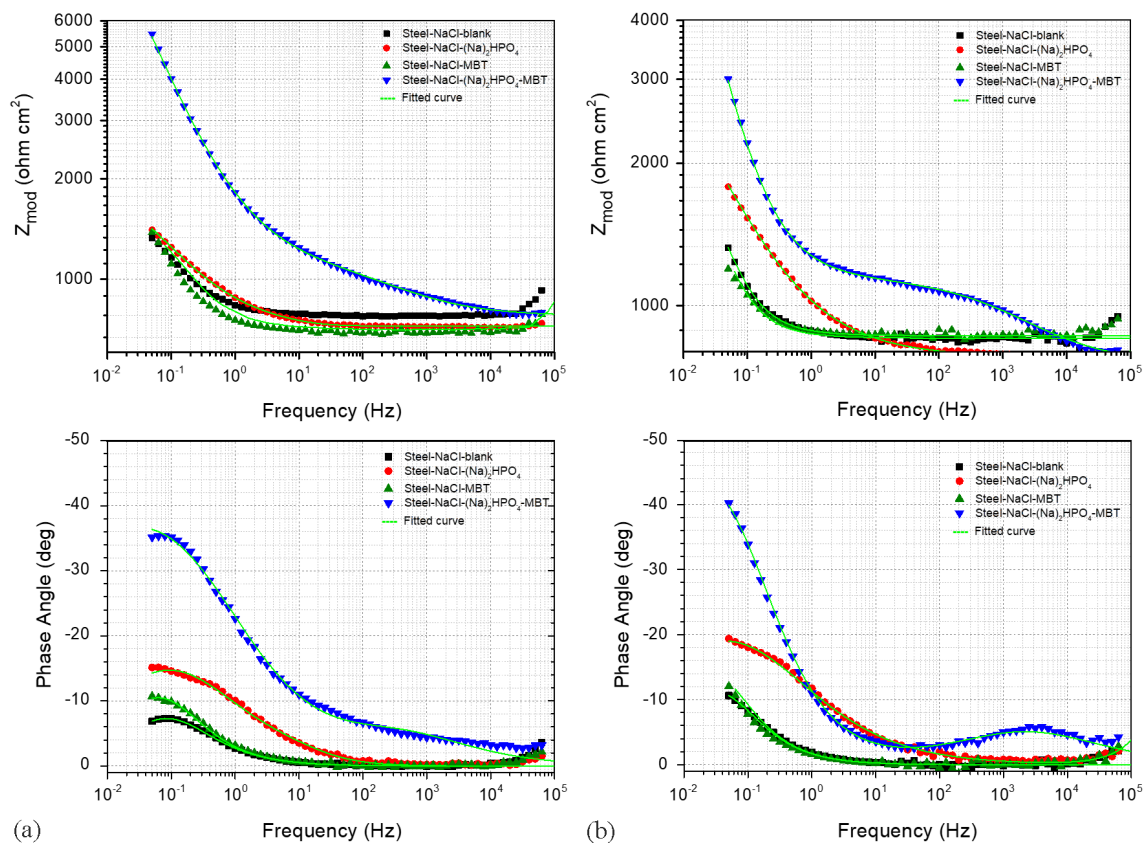
Δείγμα	E_{OC} (V) (Καθοδικός Κλάδος) (24 h Exposure)	E_{OC} (V) (Ανοδικός Κλάδος) (24 h Exposure)	R_p (Kohm cm ²) (96 h Έκθεση)
<i>Steel–WSS–blank</i>	–0.361	–0.386	6.279
<i>Steel–WSS–Na₂HPO₄</i>	–0.303	–0.374	2.852
<i>Steel–WSS–MBT</i>	–0.394	–0.415	4.731
<i>Steel–WSS–Na₂HPO₄– MBT</i>	–0.253	–0.463	6.730
<i>Steel–NaCl–blank</i>	–0.435	–0.462	2.822
<i>Steel–NaCl–Na₂HPO₄</i>	–0.586	–0.406	1.800
<i>Steel–NaCl–MBT</i>	–0.282	–0.412	3.132
<i>Steel–NaCl–Na₂HPO₄– MBT</i>	–0.536	–0.408	4.054

Τα διαγράμματα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), σε υδατικά διαλύματα παρουσία και απουσία αναστολέων διάβρωσης, για τον μαλακό χάλυβα παρουσιάζονται στην Εικόνα 26. Λαμβάνοντας υπόψη τις καμπύλες EIS Bode μετά από 24 ώρες έκθεσης των δειγμάτων (Εικόνα 26a), διαφαίνεται ότι τα συστήματα νερού–Na₂HPO₄ και νερού– Na₂HPO₄–MBT παρουσιάζουν υψηλότερο μέτρο εμπέδησης (EIS), σε σύγκριση με το λευκό σύστημα (Steel–WSS–blank), υποδηλώνοντας ότι η παρουσία του Na₂HPO₄, μεμονωμένου είτε μαζί με το MBT, στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνει την προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Σε αντίθεση, η προσθήκη του MBT συστατικού στο υδατικό διάλυμα δε δείχνει να βελτιώνει την προστασία του χάλυβα. Σχετικά με τα διαγράμματα Bode, που καταγράφηκαν για τα δοκίμια χάλυβα που καταβυθίστηκαν στα υδατικά διαλύματα για 96 ώρες (Εικόνα 26b), παρατηρούνται παρόμοια αποτελέσματα, που υποδηλώνουν ότι η προσθήκη του Na₂HPO₄ ως αναστολέα, μεμονωμένου είτε μαζί με το MBT, ενισχύει την προστασία του μετάλλου από τη διάβρωση.



Εικόνα 26: Διαγράμματα φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), που καταγράφηκαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα, μετά από καταβύθιση σε νερό WSS για: (a) 24 ώρες and (b) 96 ώρες: (filled square) Steel–WSS–blank, (filled circle) Steel–WSS–Na₂HPO₄, (filled triangleD) Steel–WSS–MBT, (filled triangleU) Steel–WSS–Na₂HPO₄–MBT, (—) Fitted curve

Παρατηρώντας τα διαγράμματα EIS για τον μαλακό χάλυβα, που καταβυθίστηκε σε υδατικά διαλύματα 3,5 % κ.β. NaCl είτε παρουσία είτε απουσία αναστολέων διάβρωσης (Εικόνα 27), είναι εμφανές ότι, μετά από 24 ώρες έκθεσης (Εικόνα 27a), το σύστημα Steel–NaCl–Na₂HPO₄–MBT παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέτρο εμπέδησης (EIS) στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων, υποδηλώνοντας ότι η παρουσία του Na₂HPO₄ σε συνδυασμό με το MBT αυξάνει την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση. Από την άλλη πλευρά, η έκθεση των δοκιμίων στα αλατούχα διαλύματα που περιέχουν μεμονωμένα κάθε αναστολέα από τους δύο δε μοιάζει να έχει αξιοσημείωτη επίδραση στην προστασία του χάλυβα. Παρατηρώντας τα διαγράμματα Bode, των δοκιμίων που εκτέθηκαν στα υδατικά διαλύματα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες (Εικόνα 27b), αξίζει να σχολιαστεί ότι η προσθήκη του Na₂HPO₄ μεμονωμένα είτε μαζί με το MBT στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα ενισχύει ικανοποιητικά την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση.



Εικόνα 27: Διαγράμματα EIS για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για: (a) 24 ώρες και (b) 96 ώρες: (filled square) Steel–NaCl–blank, (filled circle) Steel–NaCl–Na₂HPO₄, (filled triangleD) Steel–NaCl–MBT, (filled triangleU) Steel–NaCl–Na₂HPO₄–MBT, (–) Fitted curve

Τα διαγράμματα Bode για τα συστήματα που περιείχαν το MBT μεμονωμένα (Steel–WSS–MBT, Steel–NaCl–MBT), μετά από καταβύθιση των δοκιμίων τόσο στο νερό του συστήματος παροχής όσο και σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 24 ώρες, μπορεί να περιγραφεί με μία σταθερά χρόνου στην περιοχή του εύρους των μεσαίων συχνοτήτων και αποδίδεται στη διεργασία διάβρωσης (Εικόνες 26 και 27). Παρ’ όλα αυτά, καθώς η διάβρωση εξελίσσεται από τις 24 έως τις 96 ώρες, η διεργασία της σχετικής χαλάρωσης μετακινείται προς τις χαμηλότερες συχνότητες, εξαιτίας της αύξησης της ενεργής ως προς τη διάβρωση περιοχής αλλά και της χωρητικότητας της αντίστοιχης ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας. Επιπλέον, για την καταγραφή των διαγραμμάτων Bode, για τα συστήματα που περιέχουν Na₂HPO₄–MBT είτε μόνο Na₂HPO₄, μπορεί να σημειωθεί ότι εμφανίζονται δύο σταθερές χρόνου: μία στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων, που αποδίδεται στον σχηματισμό υμενίου από την επίδραση των φωσφορικών στην επιφάνεια του χάλυβα και μία δεύτερη σταθερά στην περιοχή μεταξύ χαμηλών και μεσαίων συχνοτήτων, που θεωρείται ότι προέρχεται από τη διεργασία της διάβρωσης του χάλυβα (Εικόνες 26 και 27). Καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης από 24 σε 96 ώρες, η σταθερά χρόνου που αφορά στη διάβρωση μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, λόγω της αύξησης της περιοχής διάβρωσης, καθώς επίσης και της αντίστοιχης χωρητικότητας της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας.

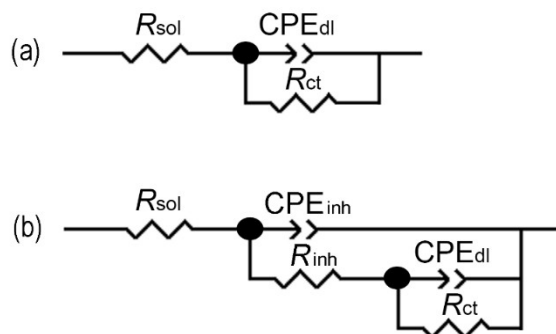
Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων EIS, για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα που καταβυθίστηκαν στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα είτε παρουσία είτε απουσία των αναστολέων διάβρωσης, διεξήχθη με αριθμητική προσαρμογή, με τη χρήση των ισοδύναμων κυκλωμάτων που παρουσιάζονται στην Εικόνα 28. Σύμφωνα με τα ισοδύναμα κυκλώματα, οι καθαροί πυκνωτές έχουν αντικατασταθεί με τα **στοιχεία σταθερής φάσης** (constant phase elements, CPE). Αυτή η προσαρμογή είναι απαραίτητη, όταν η αλλαγή φάσης ενός πυκνωτή είναι διάφορη των -90° [96]. Η εμπέδηση για μία παράλληλη σύνδεση στοιχείων R-CPE δίνεται από τον τύπο:

$$Z_{R-CPE} = \frac{R}{1 + RY_0(j\omega)^n} \quad (5)$$

όπου Y_0 είναι η αγωγιμότητα του CPE και n είναι ο εκθέτης του CPE. Το n λαμβάνει την τιμή 1, όταν αντιστοιχεί σε πυκνωτή, ενώ βρίσκεται μεταξύ των τιμών $0,5 < n < 1$, όταν υπάρχει συμπεριφορά μη ιδανικού πυκνωτή και η τιμή 0,5 λαμβάνεται όταν το CPE αντιστοιχεί σε εμπέδηση Warburg, που περιγράφει μία διεργασία διάχυσης. Τέλος, το n ισοδυναμεί με 0, όταν αντιπροσωπεύει μία αντίσταση [97]. Με τη χρήση των CPE με την προσέγγιση Cole-Cole [95, 98], η χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί με κατάλληλη προσαρμογή, από τη σχέση:

$$C = \sqrt[n]{\frac{RY_0}{R^n}} \quad (6)$$

Το ισοδύναμο κύκλωμα για τα συστήματα που περιέχουν MBT μεμονωμένα (Steel-WSS-MBT, Steel-NaCl-MBT), μετά από καταβύθιση των δοκιμίων χάλυβα είτε στο νερό του συστήματος παροχής είτε στο υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, περιέχει τρία στοιχεία και αντιστοιχεί σε ένα φάσμα EIS με μία σταθερά χρόνου. Συγκεκριμένα, το κύκλωμα αποτελείται από την αντίσταση του διαλύματος (R_{sol}) και την αντίσταση **μεταφοράς φορτίου** (charge transfer) παράλληλα με την ηλεκτροχημική **διπλοστοιβάδα** (double-layer) (R_{ct} -CPE_{dl}), η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη ενεργών βελονισμών είτε στην επιφάνεια του χάλυβα είτε στη διεπιφάνεια μετάλλου-αναστολέα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 28a.



Εικόνα 28: Ισοδύναμα κυκλώματα, που κατασκευάστηκαν με κατάλληλη αριθμητική προσαρμογή, από τις τιμές που ελήφθησαν για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα παρουσία και απουσία αναστολέων διάβρωσης, από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS): (a) ισοδύναμο κύκλωμα με τρία στοιχεία, (b) ισοδύναμο κύκλωμα με πέντε στοιχεία

Όσον αφορά στα συστήματα που περιλαμβάνουν Na_2HPO_4 χωριστά είτε μαζί με MBT, στο νερό του συστήματος παροχής είτε στα υδατικά διαλύματα 3,5 % κ.β. NaCl (Steel-WSS- Na_2HPO_4 , Steel-WSS- Na_2HPO_4 -MBT, Steel-NaCl- Na_2HPO_4 , Steel-NaCl- Na_2HPO_4 -MBT), το σχετικό ισοδύναμο κύκλωμα αποτελείται από πέντε στοιχεία και αντιστοιχεί σε ένα φάσμα EIS με δύο χρόνους χαλάρωσης. Συγκεκριμένα, το κύκλωμα περιλαμβάνει την αντίσταση του διαλύματος (R_{sol}), την αντίσταση των πόρων με το CPE του στρώματος των αναστολέων διάβρωσης (R_{inh} -CPE $_{\text{inh}}$), σε παράλληλη σύνδεση, τα οποία αποδίδονται στην απόκριση του ηλεκτρολύτη μέσα στους πόρους του στρώματος και τέλος, την αντίσταση μεταφοράς φορτίου και το στοιχείο της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας (R_{ct} -CPE $_{\text{dl}}$), που προέρχονται από την διεργασία της διάβρωσης. Λαμβάνοντας υπόψη την Εξίσωση (6), υπολογίστηκαν οι παράμετροι για τις χωρητικότητες: C_{inh} , C_{int} , και C_{dl} . Κατά κύριο λόγο, η τιμή της C_{dl} επηρεάζεται από την τραχύτητα της μεταλλικής επιφάνειας [56, 57]. Οι καθορισμένες τιμές της προσαρμογής των παραμέτρων της EIS καμπύλης, για τα υδατικά και τα αλατούχα, με 3,5 % κ.β. NaCl, ηλεκτρολυτικά διαλύματα, παρουσιάζονται στους Πίνακες 5 και 6, αντίστοιχα.

Πίνακας 5. Οι τιμές παραμέτρων προσομοίωσης προσαρμογής σύμφωνα με ισοδύναμα κυκλώματα της εικόνας 28 που λαμβάνονται για τον μαλακό χάλυβα που έχει βυθιστεί σε διάλυμα WSS.

24 h into WSS	Steel-WSS-blank	Steel-WSS- Na_2HPO_4	Steel-WSS-MBT	Steel-WSS- Na_2HPO_4 - MBT
CPE $_{\text{inh}}$ -T ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-n}$)	-	0.32100	-	20.429
CPE $_{\text{inh}}$ -P	-	0.83710	-	0.53732
R_{inh} (kohm cm^2)	-	0.07900	-	0.1680
C_{inh} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	-	0.1570	-	59.08
CPE $_{\text{dl}}$ -T ($\text{mF cm}^{-2} \text{s}^{-n}$)	1.3140	0.8880	1.5550	1.1000

CPE _{dl} -P	0.55190	0.64622	0.71925	0.69933
R _{ct} (kohm cm ²)	1.076	2.193	1.152	11.57
C _{dl} (mF cm ⁻²)	1.741	1.279	1.952	3.283
η%	-	50.9	6.60	90.7
48 h into WSS	Steel-WSS-blank	Steel-WSS-Na₂HPO₄	Steel-WSS-MBT	Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT
CPE _{inh} -T (μF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	-	0.014300	-	32.270
CPE _{inh} -P	-	0.69635	-	0.52403
R _{inh} (kohm cm ²)	-	0.4090	-	0.09180
C _{inh} (μF cm ⁻²)	-	0.001519	-	86.53
CPE _{dl} -T (mF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	1.70700	1.12500	3.8960	1.7230
CPE _{dl} -P	0.61345	0.68228	0.75821	0.72159
R _{ct} (kohm cm ²)	1.168	2.672	1.150	10.06
C _{dl} (mF cm ⁻²)	2.637	1.8782	6.285	5.179
η%	-	56.3	-	88.4
72 h into WSS	Steel-WSS-blank	Steel-WSS-Na₂HPO₄	Steel-WSS-MBT	Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT
CPE _{inh} -T (μF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	-	1.1170	-	18.126
CPE _{inh} -P	-	0.99998	-	0.59227
R _{inh} (kohm cm ²)	-	0.008000	-	0.09200
C _{inh} (μF cm ⁻²)	-	1.117	-	25.77
CPE _{dl} -T (mF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	1.8710	0.98400	3.8030	2.1850
CPE _{dl} -P	0.62583	0.67049	0.76085	0.71409
R _{ct} (kohm cm ²)	1.663	3.981	0.9670	29.85
C _{dl} (mF cm ⁻²)	3.688	1.925	5.726	11.64
η%	-	58.2	-	94.4
96 h into WSS	Steel-WSS-blank	Steel-WSS-Na₂HPO₄	Steel-WSS-MBT	Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT
CPE _{inh} -T (μF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	-	16.095	-	9.2280
CPE _{inh} -P	-	0.50486	-	0.50334
R _{inh} (kohm cm ²)	-	0.05600	-	0.1040
C _{inh} (μF cm ⁻²)	-	14.54	-	8.861
CPE _{dl} -T (mF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	2.2330	1.0630	2.8030	3.1830

CPE _{dl} -P	0.60110	0.67429	0.85964	0.74865
R _{ct} (kohm cm ²)	3.572	3.308	0.6500	14.88
C _{dl} (mF cm ⁻²)	8.858	1.9513	3.091	11.62
η ⁰ %	-	-	-	76.0

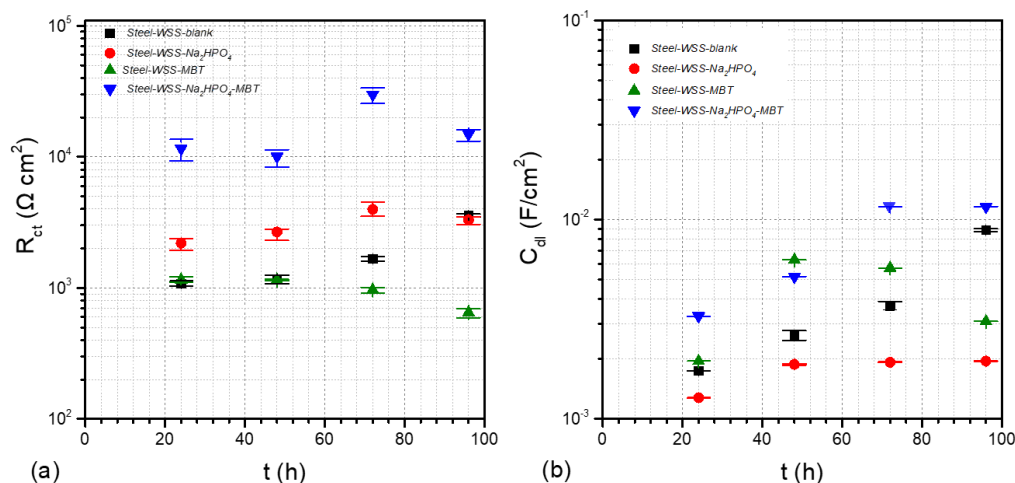
Πίνακας 6. Οι τιμές παραμέτρων προσομοίωσης προσαρμογής σύμφωνα με ισοδύναμα κυκλώματα της εικόνας 28 που λαμβάνονται για τον μαλακό χάλυβα που έχει βυθιστεί σε διάλυμα 3.5 wt.% NaCl.

24 h into NaCl	Steel-NaCl-blank	Steel-NaCl-Na₂HPO₄	Steel-NaCl-MBT	Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT
CPE _{inh} -T (μF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	-	186.98	-	71.333
CPE _{inh} -P	-	0.99997	-	0.50090
R _{inh} (kohm cm ²)	-	0.05720	-	0.4330
C _{inh} (μF cm ⁻²)	-	187.0	-	2176
CPE _{dl} -T (mF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	2.0750	1.6620	1.9760	0.30800
CPE _{dl} -P	0.75287	0.54728	0.76338	0.56336
R _{ct} (kohm cm ²)	0.9450	1.470	1.412	32.21
C _{dl} (mF cm ⁻²)	2.588	3.480	2.716	1.824
η ⁰ %	-	35.7	33.1	97.1
48 h into NaCl	Steel-NaCl-blank	Steel-NaCl-Na₂HPO₄	Steel-NaCl-MBT	Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT
CPE _{inh} -T (μF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	-	27.490	-	36.180
CPE _{inh} -P	-	0.52074	-	0.50201
R _{inh} (kohm cm ²)	-	0.04700	-	0.3840
C _{inh} (μF cm ⁻²)	-	34.80	-	492.2
CPE _{dl} -T (mF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	2.2560	1.4080	3.3660	0.72100
CPE _{dl} -P	0.69189	0.55273	0.76330	0.68846
R _{ct} (kohm cm ²)	1.572	2.514	1.004	13.05
C _{dl} (mF cm ⁻²)	3.964	3.916	4.910	1.988
η ⁰ %	-	37.5	-	87.9
72 h into NaCl	Steel-NaCl-blank	Steel-NaCl-Na₂HPO₄	Steel-NaCl-MBT	Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT
CPE _{inh} -T (μF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	-	3.4390	-	30.150
CPE _{inh} -P	-	0.79996	-	0.50471

R_{inh} (kohm cm ²)	-	0.3400	-	0.3710
C_{inh} (μF cm ⁻²)	-	3.576	-	322.4
CPE_{dl-T} (mF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	2.5630	1.0300	3.4350	0.90000
CPE_{dl-P}	0.76444	0.55939	0.79546	0.73291
R_{ct} (kohm cm ²)	1.181	3.793	1.560	16.88
C_{dl} (mF cm ⁻²)	3.605	3.013	5.289	2.426
$\eta\%$	-	68.9	24.3	93.0
96 h into NaCl	Steel-NaCl-blank	Steel-NaCl-Na₂HPO₄	Steel-NaCl-MBT	Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT
CPE_{inh-T} (μF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	-	0.016600	-	22.950
CPE_{inh-P}	-	0.61309	-	0.50474
R_{inh} (kohm cm ²)	-	0.7840	-	0.4090
C_{inh} (μF cm ⁻²)	-	0.001072	-	206.5
CPE_{dl-T} (mF cm ⁻² s ⁻ⁿ)	3.0910	1.2350	4.2090	0.94400
CPE_{dl-P}	0.78555	0.50913	0.79223	0.71565
R_{ct} (kohm cm ²)	1.656	3.319	2.109	22.54
C_{dl} (mF cm ⁻²)	4.827	4.812	7.462	3.181
$\eta\%$	-	50.1	21.5	92.6

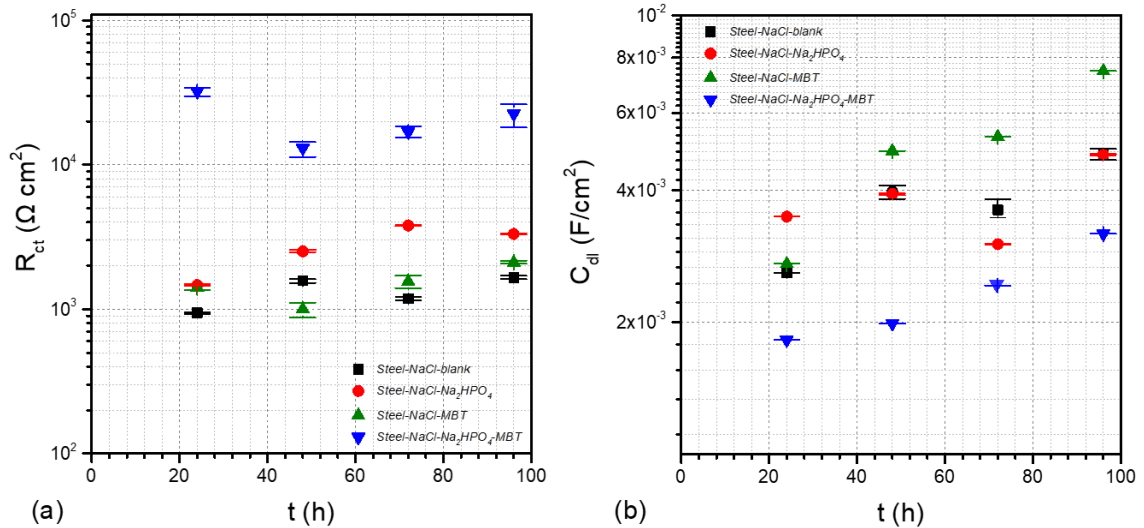
Ακόμη, συμπεριλαμβανομένων των τιμών CPE_{inh-P} , όπου το CPE_{inh-P} αντιπροσωπεύει το n , δηλαδή τον εκθέτη του CPE στις Εξισώσεις (5) και (6) και οι οποίες υπολογίστηκαν για τα δείγματα Steel-WSS-Na₂HPO₄-MBT (0,50334) και Steel-WSS-Na₂HPO₄ (0,50486), μετά από την καταβύθισή τους σε υδατικά διαλύματα για 96 ώρες, μπορεί να σχολιαστεί ότι αυτά τα στοιχεία δεν μπορούν να συσχετιστούν με έναν ιδανικό πυκνωτή (Πίνακας 5) [96]. Όμοια εκτιμώνται και παρουσιάζονται οι CPE_{inh-P} τιμές για το σύστημα Steel-NaCl-Na₂HPO₄-MBT, μετά την έκθεση του δείγματος σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 24 ώρες (0,5009), 48 ώρες (0,50201), 72 ώρες (0,50471) και 96 ώρες (0,50474), καθώς επίσης και για το σύστημα Steel-NaCl-Na₂HPO₄, μετά την καταβύθιση του δείγματος σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες (0,50913) (Πίνακας 6). Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η εισαγωγή του στοιχείου αντίστασης Warbug δε βελτίωσε την αριθμητική προσαρμογή των αποτελεσμάτων της μέτρησης EIS. Ακόμα, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι Πίνακες 5 και 6 δεν παρουσιάζουν μέσες τιμές των παραμέτρων της προσαρμογής για την EIS. Τέλος, με τη βοήθεια των εκτιμώμενων τιμών R_p και R_{ct} από τους Πίνακες 4, 5 και 6, μπορεί να υποστηριχτεί ότι τα συστήματα που περιλαμβάνουν το Na₂HPO₄ μαζί με το MBT εμφανίζουν την καλύτερη προστασία από τη διάβρωση, μετά από 96 ώρες καταβύθισης είτε στα υδατικά είτε στα αλατούχα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που μετρήθηκαν. Η εξέλιξη των

μέσων τιμών μαζί με τα αντίστοιχα διαστήματα εμπιστοσύνης (ως γραμμές σφάλματος, error bars) των παραμέτρων προσαρμογής R_{ct} , C_{dl} της EIS τεχνικής, των δειγμάτων που καταβυθίστηκαν παρουσία και απουσία των αναστολέων διάβρωσης για 96 ώρες, παρουσιάζονται στην Εικόνα 29. Σχετικά με τις εκτιμώμενες τιμές, μπορεί να σχολιαστεί ότι το σύστημα που περιείχε και τους δύο αναστολείς, Na_2HPO_4 και MBT, εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές R_{ct} σε όλα τα χρονικά διαστήματα έκθεσης. Εξίσου σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι οι υψηλές τιμές R_{ct} αποτελούν ένδειξη βελτιωμένης προστασίας από τη διεργασία της διάβρωσης [99]. Από την άλλη πλευρά, οι χαμηλότερες τιμές της C_{dl} παρατηρούνται στο σύστημα που περιέχει Na_2HPO_4 , αποκαλύπτοντας μία περιοχή χαμηλής αντίστασης στη διάβρωση [99]. Επιπλέον, παρατηρούνται αρκετά μικρές διαφοροποιήσεις στην C_{dl} αυτού του συστήματος, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαβρωνόμενη περιοχή δεν υπόκειται σημαντικές αλλαγές. Συνεπώς, ο αναστολέας διάβρωσης Na_2HPO_4 είτε μεμονωμένος είτε σε συνδυασμό με το MBT προσφέρει την καλύτερη προστασία από τη διάβρωση στον χάλυβα στα υδατικά διαλύματα (Πίνακας 5) [56, 57, 96].



Εικόνα 29: Η εξέλιξη των μέσων τιμών των παραμέτρων της προσομοίωσης της EIS ως συνάρτηση του χρόνου για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση στο νερό: (a) R_{ct} , (b) C_{dl} .

Σχετικά με την εξέλιξη των παραμέτρων R_{ct} , C_{dl} της προσαρμογής για την EIS των πλακιδίων μαλακού χάλυβα, που καταβυθίστηκαν σε υδατικά διαλύματα 3,5 % κ.β. NaCl για 96 ώρες παρουσία και απουσία των αναστολέων διάβρωσης (Εικόνα 30), μπορεί να τονιστεί ότι το σύστημα που περιλαμβάνει και τους δύο μελετούμενους αναστολείς, Na_2HPO_4 και MBT, επιδεικνύει τις υψηλότερες τιμές R_{ct} αλλά και τις χαμηλότερες τιμές C_{dl} , σε όλα τα χρονικά διαστήματα έκθεσης. Επομένως, ο συνδυασμός των δύο αναστολέων διάβρωσης συμβάλλει στην εμφάνιση της βέλτιστης προστασίας του μαλακού χάλυβα από τη διάβρωση, στο σύστημα που μελετήθηκε, για τα διαλύματα 3,5 % κ.β. NaCl (Πίνακας 6). Περαιτέρω, φαίνεται ότι όλα τα συστήματα που περιλαμβάνουν αναστολείς διάβρωσης εμφανίζουν υψηλότερες τιμές R_{ct} από το λευκό σύστημα (Steel- NaCl -blank), γεγονός που υποδηλώνει την αποτελεσματικότερη προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση.



Εικόνα 30: Η εξέλιξη των μέσων τιμών των παραμέτρων προσομοίωσης της EIS με το χρόνο για τα δοκίμια μαλακού χάλυβα μετά από καταβύθιση σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl: (a) R_{ct} , (b) C_{dl}

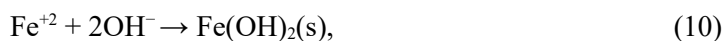
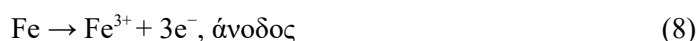
Οι κατανεμημένες τιμές της εμπέδησης, η (%), που προκύπτει από την Εξίσωση (1) μετά από 24, 48, 72 και 96 ώρες διαδοχικές καταβυθίσεις του χάλυβα είτε στα υδατικά διαλύματα είτε στα αλατούχα με 3,5 % NaCl, παρουσία και απουσία αναστολέων, παρουσιάζονται στους Πίνακες 5 και 6, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν, για όλα τα χρονικά διαστήματα, ότι οι υψηλότερες τιμές της η (%) παρατηρούνται για τα συστήματα τα οποία περιέχουν και τους δύο αναστολείς διάβρωσης, Na_2HPO_4 και MBT και συνεπώς αυτά θεωρείται ότι εμφανίζουν και την καλύτερη προστασία από τη διάβρωση. Επιπλέον, σύμφωνα με τις τιμές η (%) που σημειώθηκαν, αξίζει να σχολιαστεί ότι το σύστημα που περιέχει μεμονωμένα το Na_2HPO_4 παρέχει επίσης βελτιωμένη προστασία από τη διάβρωση. Ακόμη, θα πρέπει να τονιστεί για το σύστημα Steel-WSS-MBT ότι οι τιμές η (%) μπορούσαν να υπολογιστούν για 48, 72 και 96 ώρες, εφόσον οι τιμές της αντίστοιχης R_{ct} για κάθε διάστημα είναι μικρότερες από το λευκό δείγμα (Steel-WSS-MBT). Όμοια για το δείγμα Steel-WSS- Na_2HPO_4 , μετά από καταβύθιση 96 ωρών στο νερό του συστήματος παροχής και επίσης για το Steel-NaCl-MBT, μετά από 48 ώρες καταβύθισης στο αλατούχο διάλυμα με 3,5 % κ.β. NaCl. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν σαφώς ότι η παρουσία του MBT ως μόνο αναστολέα διάβρωσης σε υδατικά διαλύματα δεν παρέχει ικανοποιητική προστασία του μαλακού χάλυβα από τη διάβρωση, μετά το πέρας 48 ωρών.

6.4. Μηχανισμός Αναστολής Διάβρωσης

Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, ο μηχανισμός προστασίας από τη διάβρωση που ακολουθεί στηρίζεται στο μοντέλο dry-wet-dry, που προέρχεται άμεσα από το ισοδύναμο μοντέλο του Evans για τη διάβρωση (στοιχείο διάβρωσης διαφορικού αερισμού), συμπεριλαμβανομένων των θεωρήσεων του μοντέλου τεσσάρων σταδίων των Fontana και Green [100].

6.4.1. Μηχανισμός διεργασίας διάβρωσης στο σύστημα Fe-C/NaCl_(aq)

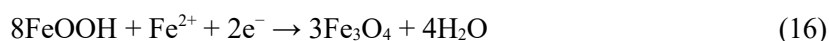
Όσον αφορά στην καταβύθιση του μαλακού χάλυβα στο αλατούχο διάλυμα, ένα ορόσημο για την έναρξη της διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί η στιγμή που τα πρώτα σιδηρούχα (ferrous, Fe²⁺) ή σιδηρικά (ferric, Fe³⁺) ιόντα απελευθερώνονται (Αντιδράσεις 7 και 8), καθορίζοντας, έτσι, την ανοδική περιοχή που δημιουργείται κοντά στη μεταλλική επιφάνεια. Διαδοχικά, η πυκνότητα του τοπικού φορτίου αυξάνεται, προκαλώντας την εμφάνιση καθοδικού ρεύματος και δεδομένου ότι το pH των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων που κυμαινόταν από 7,33 έως 7,97, το διαλυμένο οξυγόνο (O₂) αντιδρά με το νερό (H₂O) και ανάγεται προς ιόντα OH⁻ (Αντίδραση 9). Όμοια, όπως στην περίπτωση του χάλυβα, τα κραματικά στοιχεία απελευθερώνουν Mn²⁺, Cu²⁺ και άλλα κατιόντα, που προέρχονται από τη διάλυση του κράματος, που ακολουθεί την οξείδωση του σιδήρου και τα οποία διατηρούν την στοιχειομετρική αναλογία που κατείχαν στο κράμα. Η περίσσεια που δημιουργείται, από τα ιόντα Fe²⁺ ή/και Fe³⁺ και OH⁻ της κύριας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (Αντιδράσεις 10 και 11), καταλήγει στην κατακρήμνιση των υδροξειδίων του σιδήρου από το διάλυμα στην διαβρωμένη επιφάνεια.



Τα οξείδια Fe(OH)₂(s) και Fe(OH)₃(s) δημιουργούν μία παχιά **υδρογέλη** (gel) είτε με την κατακρήμνισή τους από το διάλυμα είτε από τη δημιουργία τους πολύ κοντά στη μεταλλική επιφάνεια, όπου η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι πολύ χαμηλή έως και αμελητέα. Αυτό το παχύ τζελ είναι χαρακτηριστικό της ταχείας υγρής διάβρωσης και αντιπροσωπεύει ένα κατάλληλο πρόδρομο συστατικό για τη δημιουργία των πρώτων ειδών οξειδίων και οξυυδροξειδίων του σιδήρου. Επιπρόσθετα, η οπτικοποίηση της αρχικής οξειδοαναγωγικής διεργασίας ξεκινάει με ένα αρχικό λεπτό συνεκτικό υμένιο πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα, το οποίο έχει εμπειρικά γκριζό ή μαύρο χρώμα. Αυτό το εσωτερικό στρώμα αποτελείται κυρίως από μαγνητίτη (Fe₃O₄), μαγκεμίτη (γ-Fe₂O₃) και συχνά λεπιδοκροκίτη [γ-FeO(OH)], αδιάλυτες στερεές φάσεις του Fe(III), όπως σχολιάστηκε και στις φασματοσκοπικές μετρήσεις. Από την άλλη πλευρά, το συμπαγές στρώμα (της συνολικής ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας) αποτελείται από (i) οξείδια των κραματικών στοιχείων που διαλύθηκαν, όπως οξείδια βαρέων μετάλλων (λ.χ. Mn₂O₇), (ii) ενδιάμεσες πολύπλοκες φάσεις [λ.χ. τους γνωστούς **φερρίτες** (ferrites & ferrates) που είναι μίγματα κυρίως οξειδίων του σιδήρου και άλλων μεταλλικών οξειδίων] και διάφορα ενδιάμεσα είδη που προκύπτουν από την **ολίωση** (oliation) και τα φαινόμενα διάβρωσης, τις τοπικές φυσικοχημικές συνθήκες (pH, συγκέντρωση ιόντων κτλ) και τις φυσικές παραμέτρους του

περιβάλλοντος, όπως την υγρασία και το επίπεδο αερισμού της επιφάνειας. Ακολούθως, λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός φορτίου, ο οποίος σηματοδοτεί την έναρξη της δεύτερης φάσης του μηχανισμού διάβρωσης στην επιφάνεια του μαλακού χάλυβα, σύμφωνα με την οπτική του μοντέλου του Evans [101].

Όπως προαναφέρθηκε, στις ανοδικές περιοχές, τα οξειδία $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και $\text{Fe}(\text{OH})_3$ δημιουργούν ένα χαρακτηριστικό παχύ τζελ, το οποίο περιορίζει τη διάχυση των προϊόντων των ημιδράσεων αναγωγής, όπως το O_2 και τα OH^- , τα οποία συνήθως είναι υπεύθυνα για την καταστροφή του στρώματος σκουριάς σε επόμενο στάδιο. Επιπλέον, τα χλωριόντα, που προέρχονται από το $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ και τον ιονισμό των ευδιάλυτων στο νερό αλάτων Fe-Cl που σχηματίζονται (Αντιδράσεις 12 και 13), επειδή είναι πιο δραστικά ιόντα από τα OH^- , τείνουν να επιτίθενται στο προστατευτικό στρώμα, αντιδρώντας με τα ευκίνητα Fe^{2+} της ανοδικής διάλυσης, πυροδοτώντας μία σειρά φαινομένων τοπικής διάβρωσης, τα οποία διαδοχικά επιτρέπουν, στα επιθετικά ιόντα, την επαφή με το εσωτερικό στρώμα προϊόντων, διακινδυνεύοντας περαιτέρω καταστροφή της επιφάνειας του μετάλλου (Αντιδράσεις 14 και 15). Ενδεικτικά, σε υγρές συνθήκες, οι Αντιδράσεις (7) και (16) λαμβάνουν χώρα:



Μετά από τη σχετική σταθεροποίηση της αρχικής διεργασίας ολίωσης και της αλληλεπίδρασης των οξειδίων και των υδροξειδίων του σιδήρου, το παραγόμενο $[\text{Fe-O-OH}]$ παχύ τζελ, το οποίο είναι χημικά προσκολλημένο στο εσωτερικό υμένιο των προϊόντων διάβρωσης, αποκτά μία μοναδική για κάθε σύστημα σύσταση κρυσταλλικών φάσεων οξειδίων του σιδήρου. Η σύσταση αυτή εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των ιόντων Fe^{2+} , Fe^{3+} , OH^- και του διαλυμένου O_2 , το μείγμα των οποίων είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση μίας ιδιαίτερης σημασίας κατηγορίας υλικών, των **διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων** (layered double hydroxides, LDH) [102, 103], κυρίαρχος εκπρόσωπος των οποίων συναντάται η **πράσινη σκουριά** (green rust), κατά τη βιβλιογραφία [104, 105]. Δεδομένου ότι η απευθείας οξείδωση του σιδήρου και των χαμηλής κραμάτωσης χαλύβων προς σχηματισμό των ασταθών σιδηρικών (Fe^{3+}) ιόντων είναι περιορισμένη θερμοδυναμικά, έναντι του σχηματισμού των σιδηρούχων ιόντων (Fe^{2+}), θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι η συγκεντρωση των πρώτων θα ήταν στο συνολικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης αμελητέα. Συγκεκριμένα, η ανίχνευση των πράσινων σκουριών (LDH δομές) στα προϊόντα διάβρωσης υποδηλώνει ότι ευνοείται η δημιουργία σιδηρικών ιόντων (Fe^{3+}). Ακόμη, καθώς τα σχηματιζόμενα άλατα Fe-Cl αναμενόταν να έχουν διαλυθεί πλήρως στο παρόν υδατικό σύστημα, η ανίχνευση

χλωριόντων στο στρώμα σκουριάς υποδεικνύει ότι ορισμένες δομές θειούχας πράσινης σκουριάς μπορεί να έχουν εγκλωβίσει ποσότητα χλωριόντων.

Μετά από τη σχετική σταθεροποίηση της διπλοστοιβάδας, με το εσωτερικό στρώμα της σκουριάς να αποτελείται κατά κύριο λόγο από μαγνητίτη (Fe_3O_4), πραγματοποιούνται μεταφορά μάζας, ηλεκτρομετανάστευση και μερικά ακόμα πιο χρονοβόρα φαινόμενα, συναρτήσει των τοπικών φυσικοχημικών συνθηκών και της συγκέντρωσης των συστατικών του συστήματος. Στο απλό αλατούχο σύστημα του μαλακού χάλυβα, αναμένεται ότι τα χλωριόντα επιτίθενται και καταστρέφουν το παθητικό υμένιο, πυροδοτώντας μία σειρά φαινομένων τοπικής διάβρωσης, όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Συνεπώς, όπως αναφέρθηκε και στις φασματοσκοπικές μετρήσεις, τα χλωριόντα δεν αναμενόταν να ανιχνευτούν στις στερεές φάσεις, καθώς οι ενώσεις που τα απελευθερώνουν είναι εξαιρετικά ευδιάλυτες στο παρόν σύστημα [106]. Ουσιαστικά, τα παραγόμενα κατιόντα Fe^{2+} και τα e^- από την διάλυση του μαλακού χάλυβα στην άνοδο διαχέονται μέσω του εσωτερικού στρώματος προϊόντων (ή αλλιώς στρώμα μαγνητίτη) και προκαλούν την καθοδική κατακρήμνιση του μαγνητίτη, ανάγοντας τα συνεχώς σχηματιζόμενα οξυδροξειδία σύμφωνα με την Αντίδραση (11) και προσδίδοντας, έτσι, ορισμένο πάχος στο συμπαγές στρώμα σκουριάς. Στην περίπτωση αερισμού ή κατά την παρουσία επαρκούς ποσότητας οξυγόνου διαλυμένου οξυγόνου, για την υγρή κατάσταση, τα μόρια του νερού και του οξυγόνου περνούν μέσα από το εξωτερικό στρώμα των $\text{FeO}(\text{OH})$ και οξειδώνουν τον μαγνητίτη, διαμορφώνοντας εκ νέου στοιβαζόμενα οξυδροξειδία και ενδιάμεσα είδη αποτελούμενα κυρίως από $[\text{Fe}, \text{O}, \text{OH}]$, που ενώνονται με γέφυρες οξυγόνου και δεσμούς υδρογόνου, σε ένα περίπου ουδέτερο περιβάλλον (Αντίδραση 17).



Μία πιο αποδεκτή προσέγγιση για τα τελευταία θα μπορούσε να είναι ο σχηματισμός των $\text{Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$, που είναι πιο σταθερές δομές. Μία σημαντική μεταβλητή αποτελεί το επιφανειακό φορτίο των εξωτερικό στρώμα των $\text{FeO}(\text{OH})$, το οποίο εξαρτάται από την πρωτονίωση των $\text{Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$, σε ένα υγρό περίπου ουδέτερο περιβάλλον και την αποπρωτονίωση των $\text{Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$, σε περισσότερο όξινες συνθήκες. Στο συμβατικό φυσικό αλατούχο σύστημα του μαλακού χάλυβα, οι πιο χρονοβόροι μηχανισμοί και οι μετασχηματισμοί στερεάς κατάστασης θεωρείται ότι εξελίσσονται ακόμη περισσότερο, συναρτήσει των θερμοδυναμικών ισορροπιών για κάθε καθορισμένη αλληλεπίδραση μορίων (γήρανση). Χαρακτηριστικές διεργασίες αυτού του σταδίου είναι η περαιτέρω αφυδάτωση και κρυστάλλωση των οξυδροξειδίων και του $\text{Fe}(\text{OH})_3$, όπως παρατηρήθηκε και προηγούμενα σε υγρές συνθήκες, που λαμβάνουν χώρα κάτω από το εξωτερικό στρώμα της σκουριάς. Συμπληρωματικά, αναδύονται περίπλοκες δομές κρυσταλλικών λουλουδιών, κυψελών, φωλιών, ράβδων και άλλων μοναδικών σχηματισμών, όπως αναλυτικά περιγράφηκε στην ανάλυση των μετρήσεων SEM προηγούμενα, οι οποίοι δημιουργήθηκαν ακτινικά ως προς τη μεταλλική επιφάνεια, ως τμήμα μίας οικογένειας διεργασιών που ευθύνονται για την περιγραφή της σύστασης του στρώματος σκουριάς, στις περισσότερες έρευνες για τον μαλακό χάλυβα που διενεργήθηκαν στο παρελθόν.

Κεφάλαιο 7ο: Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με μεσομεταλλικές φάσεις

Παρασκευή των δειγμάτων:

Η παρασκευή των ΣΜΜ με μεσομεταλλικές φάσεις του προγράμματος EQUINOX που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις στηρίχτηκε στην ιδέα της κατασκευής κατάλληλων πορωδών σιδηρούχων προμορφωμάτων, στα οποία εγχύθηκε τήγμα αργιλίου ή/και κραμάτων αργιλίου και τη διαδοχική εξώθερμη αντίδραση των δύο σωμάτων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεσομεταλλικών φάσεων του τύπου $FeAl_x$. Αυτές οι φάσεις είναι γνωστό ότι παρουσιάζουν έναν ικανοποιητικό συνδυασμό ιδιοτήτων, ως προς την αντίστασή τους στη (μηχανική) φθορά αλλά και τη διάβρωση.

Για τα προμορφώματα (πρόδρομα υλικά ή preforms):

Κατά τη μελέτη για τα κατάλληλα προμορφώματα από το πρόγραμμα, βρέθηκε ότι αυτά δεν μπορούν να είναι ομοιόμορφα πορώδη, αλλά πρέπει να περιέχουν κανάλια για την έγχυση του υλικού ενίσχυσης. Τα προμορφώματα με μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρούς πόρους αντιδρούν πολύ γρήγορα και οι πόροι παρεμποδίζονται από φάσεις υψηλού σημείου τήξης, οπότε η μήτρα δεν αποκτά το υλικό ενίσχυσης σε βάθος, ενώ οι μήτρες που περιέχουν χονδρότερους πόρους και μεγάλα σωματίδια ή ίνες με χαμηλή δραστηριότητα μπορούν να γεμίσουν μέσα σε μερικά miliseconds κατά μήκος μερικών centimetres, αλλά το τήγμα αντιδρά μόνο στην εκτιθέμενη επιφάνεια της κατά τα άλλα αδρανούς μήτρας. Για αυτούς τους λόγους, επιλέχθηκε να παρασκευαστεί μήτρα με κανάλια σε απόσταση 1 με 2 mm και διάμετρο από 0,5 έως 0,9 mm.

Το μέγεθος των σωματιδίων (των θυσιαζόμενων για την κατασκευή του πορώδους) στη σιδηρούχα μήτρα κυμαίνεται περίπου από 5 έως 20 μm , για το πρώτο πειραματικό μονοπάτι (concept 1 - στηρίζεται σε μία υψηλής δραστηριότητας μήτρα) και για το δεύτερο πειραματικό μονοπάτι (concept 2 - χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης) το μέγεθος προέκυψε από στερεά τοιχώματα πάχους από 0,4 έως 1 mm. Τα σωματίδια που έχουν διάμετρο μικρότερη από 1 μm αντιδρούν πολύ γρήγορα, τήκοντας την περιοχή της μήτρας μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα, ενώ μεγαλύτερα σωματίδια από τα προτεινόμενα αντιδρούν μόνο επιφανειακά. Τα προμορφώματα για το πρώτο πειραματικό μονοπάτι περιέχουν κανάλια που δημιουργήθηκαν από τρισδιάστατα πολυμερικά δίκτυα, τα οποία έπειτα πυρολύονται και απομακρύνονται. Κατασκευάστηκαν πέντε είδη δοκιμίων ΣΜΜ: σχήματος πιστονιού, δοκίμια με δύο διαφορετικές γεωμετρίες κωνικής άκρης, ράβδοι και μικρά δισκόφρενα. Για τα προμορφώματα του δεύτερου μονοπατιού, τα κανάλια κατασκευάστηκαν με την SLM μέθοδο και παράχθηκαν δοκίμια (από την εταιρία Yuzhnoye) τύπου πτερυγίων στροβίλου.

Για το πρώτο πειραματικό μονοπάτι - υψηλή δραστηριότητα:

Τα προμορφώματα υψηλής δραστηριότητας προθερμάνθηκαν περίπου στους 650 – 700 °C και εμποτίστηκαν με ένα υπερθερμασμένο υψηλά αντιδραστικό τήγμα $AlFe_x$ θερμοκρασίας 1100 °C σε αδιαβατικές συνθήκες. Η προσθήκη 5 με 10 % κ.β. σιδήρου στο τήγμα επιτρέπει την καλύτερη ρύθμιση της αντιδραστικότητας. Η αρχική θερμοκρασία είναι σχετικά χαμηλή,

ώστε να εξασφαλιστεί ότι δε θα λιώσει το πορώδες προμορφωμα. Το σύστημα αυτοθερμαίνεται περαιτέρω από την ενθαλία της αντίδρασης.

Για το δεύτερο πειραματικό μονοπάτι - χαμηλή δραστικότητα:

Τα προμορφώματα χαμηλότερης δραστικότητας, που παρασκευάστηκαν με κανάλια στα τοιχώματα (με επιλεκτική τήξη με λέιζερ, selective laser melting - SLM) προθερμάνθηκαν στους 1100 °C και εμποτίστηκαν με τήγμα FeAl₂ θερμοκρασίας 1200 °C υπό αδιαβατικές συνθήκες. Σε αυτό το σύστημα, η δραστικότητα είναι χαμηλότερη λόγω δύο παραγόντων: τη σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία του συστήματος. Επειδή η αρχική θερμοκρασία είναι κοντά στο σημείο τήξης του προμορφώματος, χρειάστηκε ένα σχετικά υψηλό ποσοστό σιδήρου μέσα στο τήγμα, ώστε να κρατηθεί η θερμότητα της αντίδρασης σε χαμηλό επίπεδο. Λόγω της χαμηλής δραστικότητας, τη διεργασία ακολούθησε η μακρόχρονη διάχυση στερεάς κατάστασης των δύο χημικών στοιχείων.

Για την επιτυχή έγχυση με αντίδραση στα προμορφώματα, διερευνήθηκαν από το πρόγραμμα τρεις διεργασίες χύτευσης: η εμβάπτιση χωρίς επιβολή πίεσης, η χύτευση με αναρρόφηση υποβοηθούμενη από κενό και η φυγοκεντρική χύτευση. Μόνο η τελευταία λειτούργησε ικανοποιητικά για όλα τα προμορφώματα, ενώ η πρώτη απέτυχε σε όλες τις δοκιμές. Η χύτευση με αναρρόφηση είχε επίσης επιτυχή εφαρμογή στα προμορφώματα που κατασκευάστηκαν με την SLM.

Διάφορες στερεές φάσεις εμφανίζονται στο Al-Fe σύστημα: η εδροκεντρωμένη κυβική (FCC) φάση του αργιλίου, οι μεσομεταλλικές φάσεις Al₁₃Fe₄, Al₅Fe₂, Al₂Fe και η Al₃Fe₄ εμφανίζονται σε χαμηλές περιεκτικότητες αργιλίου, μεταξύ 900 και 1400 °C και η FCC φάση του σιδήρου (ωστενίτης) καθώς και μία στερεή χωροκεντρωμένη κυβική (BCC) φάση σιδήρου, που μπορούν να περιέχουν έως και 50 % κ.β. αργίλιο. Ο σκοπός της δημιουργίας μεσομεταλλικών φάσεων ήταν το τελικό υλικό να περιέχει κυρίως BCC φάσεις, λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων τους. Σύμφωνα με τους Plevachuk et al. [107], η μέση πυκνότητα του προμορφώματος από σίδηρο και του εγχυόμενου τήγματος αργιλίου είναι χαμηλότερη από την πυκνότητα της μεσομεταλλικής φάσης που σχηματίζεται από την αντίδρασή τους. Αυτό οδηγεί σε συρρίκνωση του όγκου και επομένως, σε μείωση του πορώδους κατά την αντίδραση. Με την έγχυση κράματος Al-Fe αντί για καθαρό αργίλιο σε συνδυασμό με την απελευθέρωση θερμότητας από την αντίδραση, τα φαινόμενα αυτά περιορίζονται. Για αυτόν τον λόγο και επίσης για να περιοριστεί ο σχηματισμός άλλων μεσομεταλλικών φάσεων εκτός των BCC, στις οποίες εγχύθηκαν κράματα Al-Fe διαφόρων συνθέσεων (25 %, 33 % και 50 % mol/mol Fe), ερευνήθηκε από το πρόγραμμα η έγχυση με κατάλληλες διεργασίες προσομοίωσης της στερεοποίησης και δημιουργήθηκαν τα εξής δοκίμια:

YUZ δοκίμια (βιομηχανικά δοκίμια) / παράμετροι χύτευσης:

φτιαγμένα με SLM προμορφώματα

τήγμα: Al₂Fe (με 49 % κ.β. Al και 50,9 % κ.β. Fe)

θερμοκρασία προθέρμανσης του καλουπιού τύπου κελύφους: 900 °C

θερμοκρασία χύτευσης του τήγματος: 1450 °C

θερμοκρασία επεξεργασίας μέσα στο κέλυφος: 900 °C για 1 h υπό κενό

Brembo δοκίμια (μικρά δισκόφρενα, κατασκευασμένα από το πρόγραμμα) / παράμετροι χύτευσης:

έγχυση με φυγοκεντρική χύτευση, προμορφώματα με μεγάλα κανάλια με τη μέθοδο MIM (metal injection melting, έγχυση τήγματος με ένεση)

Τήγμα: Al με 10 % κ.β. Fe

θερμοκρασία προθέρμανσης του καλουπιού τύπου κελύφους: 700 °C

θερμοκρασία χύτευσης του τήγματος: 850 °C

θερμοκρασία επεξεργασίας μέσα στο καλούπι: 650 °C για 1 h υπό κενό

Μελετήθηκαν 8 δείγματα συνολικά ως προς την αντίστασή τους στη διάβρωση και τη μηχανική φθορά (Πίνακας 7).

Πίνακας 7. Τα 8 δείγματα που μελετήθηκαν συνολικά ως προς την αντίστασή τους στη διάβρωση και τη μηχανική φθορά

a/	Ομοιογενές/ α	Τήγμα	Προμόρφωμα	Θερμοκρασία χύτευσης (°C)	Θερμοκρασία επεξεργασίας (°C)
A	Αν.	Al	SLM	750/750	580
B	Αν.	FeAl ₂	KE	900/1450 και ανόπτηση σε φουρνο κενού στους 900/3h	-
C	Ομ.	FeAl ₂	SLM	900/1450 και ανόπτηση σε φουρνο κενού στους 900/3h	1000
D	Αν.	FeAl ₂	MIM	900/1450	50
E	Ομ.	FeAl ₂	SLM	900/1450 και ανόπτηση σε φουρνο κενού στους 900/3h	-
F	Αν.	FeAl ₂	KE	900/1450 και ανόπτηση σε φουρνο κενού στους 900/3h	50
G	Ομ.	FeAl ₂	MIM	900/1450	50
H	Ομ.	FeAl ₂	SLM	900/1450 και ανόπτηση σε φουρνο κενού στους 900/3h	36

FeAl₂: 49,1 % κ.β. Al + 50,9 % κ.β. Fe

Al: 99,99 % κ.β.

Τα σιδηρούχα προμορφώματα παρασκευάστηκαν με τρεις μεθόδους: SLM (selective laser melting), KE (Kochanek-process, αφορά μία πατενταρισμένη μέθοδο παρασκευής προμορφωμάτων ΣΜΜ που επιτρέπει τη δημιουργία ομοιογενών καναλιών σε διάφορα μεγέθη και σχήματα, κατοχυρωμένη από τον Wolfgnag Kochanek το 2005 στο United States Patent and Trademark Office (USPTO), αριθμός πατέντας: 6939509) και MIM (metal injection melting). Κόπηκαν δείγματα των σύνθετων μεταλλικής μήτρας και εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη, για τη διευκόλυνση της μελέτης των μεσομεταλλικών υλικών.

Διάβρωση σιδηρούχων αργιλιδίων (Fe-Al):

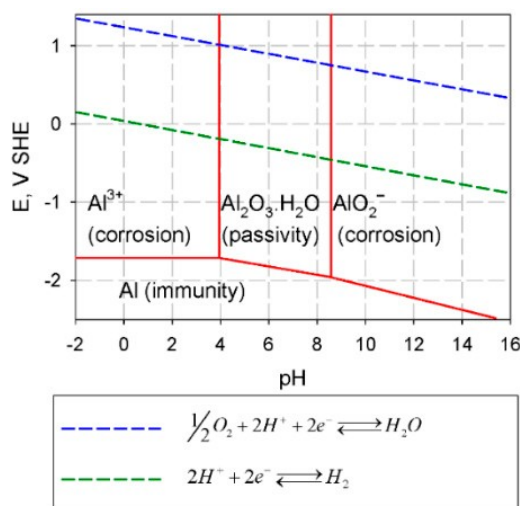
Στα δυαδικά κράματα σιδήρου-αργιλίου το ένα από τα δύο συστατικά μπορεί να συσσωρευτεί στην επιφάνεια του υλικού. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό αργιλίου τόσο περισσότερο συσσωρεύεται στην επιφάνεια, ενώ η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να επιφέρει περαιτέρω διαχωρισμό. Για ένα στοιχειομετρικό Fe_3Al κράμα, για παράδειγμα, με κανονικό κρυσταλλικό προσανατολισμό, ο διαχωρισμός του Al σε θερμοκρασία δωματίου μετρήθηκε περίπου στο 41% at, ενώ σε θερμοκρασία 427 °C, κάτω από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού DO3-B2, το Al μετρήθηκε περίπου να βρίσκεται κατά 94% at στο πρώτο ατομικό στρώμα της επιφάνειας. Έχει σημειωθεί ότι τα τρία πρώτα επιφανειακά στρώματα ατόμων επηρεάζονται ισχυρά από φαινόμενα διαχωρισμού και μπορεί να έχουν πολύπλοκη δομή. Η απόκλιση της ατομικής συγκέντρωσης στην επιφάνεια από τη δομή του συμπαγούς υλικού σε συνδυασμό με την ενέργεια της επιφάνειας επιφέρει διαφορετικές ηλεκτρονικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες στο ανώτερο μέρος της επιφάνειας.

Γενικά, ο μηχανισμός ανάπτυξης οξειδίων των σιδηρούχων αργιλιδίων έχει δύο στάδια: την απορρόφηση οξυγόνου στη μεταλλική επιφάνεια και τον σχηματισμό στρώματος οξειδίων, το οποίο καλύπτει τη μεταλλική επιφάνεια και σχηματίζεται αυθόρμητα. Αρχικά, σχηματίζεται ένα επιφανειακό πρώτο στρώμα οξειδίων και στη συνέχεια μεγαλώνει σε πάχος. Κατά την ανάπτυξη του στρώματος των οξειδίων, η μεταφορά φορτίου μέσα στο στρώμα είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας και συνεπώς, την περαιτέρω ανάπτυξη του στρώματος. Κατά τη μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού, ως προς την οξείδωση των B2 αργιλιδίων, έχει καταγραφεί παραβολικός ρυθμός ανάπτυξης των οξειδίων, σε υψηλές θερμοκρασίες [108]. Αυτό προκαλείται, κυρίως, από τη διάχυση του οξυγόνου προς το εσωτερικό του στρώματος, με τον σχηματισμό των νέων οξειδίων να λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίων. Η οξείδωση του αργιλίου είναι θερμοδυναμικά προτιμότερη από του σιδήρου, όπως διαπιστώνεται και από τη διαφορά ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τον σχηματισμό του $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (αλούμινα) ($\approx -1582,26 \text{ kJ/mol}$) [109], που είναι σχεδόν 6,5 φορές αρνητικότερη από εκείνη για τον σχηματισμό του FeO . Παρ' όλα αυτά, πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων σε διφασικά πολυκρυσταλλικά υλικά (με 15 και 40% at Al), τα οποία οξειδώθηκαν στους 727 °C σε συνθετικό αέρα, ανέδειξαν την παρουσία ενός λεπτού εξωτερικού υμένιου, που αποτελείται από Fe_2O_3 (αιματίτη), μαζί με ένα εσωτερικό υμένιο από σχεδόν καθαρό Al_2O_3 . Ακόμη, στην περίπτωση χαμηλότερου ρυθμού διαχωρισμού του Al από το συμπαγές υλικό ή πιο υψηλών ρυθμών οξείδωσης, μπορεί να σχηματιστούν ορισμένα πιο πολύπλοκα οξείδια, όπως είναι το $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ή αλλιώς FeAl_2O_4 . Ωστόσο, η ανόπτηση στους 1000 °C των αργιλιδίων μετά την οξείδωση σπάει τους δεσμούς μεταξύ σιδήρου και οξυγόνου και έτσι, ευνοείται ο σχηματισμός καθαρότερων οξειδίων αργιλίου.

Γενικά, στα πρώτα στάδια της διεργασίας λαμβάνει χώρα πρώτα η οξείδωση του σιδήρου. Μετά τον σχηματισμό ομογενών οξειδίων σιδήρου και αργιλίου, ανακατεμένων, η μεταφορά οξυγόνου στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου επιτρέπει την επιλεκτική οξείδωση

του Al και συνεπώς, την ανάπτυξη ενός συνεχούς λεπτού υμενίου αλούμινας. Ο σχηματισμός ενός τέτοιου ομογενούς στρώματος Al_2O_3 μειώνει περισσότερο τον ρυθμό ανάπτυξης του στρώματος οξειδίων (διότι ο μόνος μηχανισμός μεταφοράς για την εξουδετέρωση του φορτίου που απομένει είναι μέσω του φαινομένου σήραγγας). Επομένως, η ύπαρξη υψηλού ποσού Al στην επιφάνεια, σε συνδυασμό με χαμηλή πίεση οξυγόνου στο περιβάλλον της οξείδωσης, προκαλεί τον σχηματισμό υμενίων καθαρής αλούμινας. Η αλούμινα μπορεί να είναι είτε μετασταθής, τύπου γ - ή θ - Al_2O_3 είτε να έχει τη σταθερότερη μορφή θερμοδυναμικά, α - Al_2O_3 , της φάσης με την πιο αργή ανάπτυξη, κύριο συστατικό του κορούνδιου. Οι μετασταθείς φάσεις μπορεί να σχηματιστούν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (περίπου στους $700\text{ }^\circ\text{C}$) και να μετασχηματιστούν στην α - Al_2O_3 φάση σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα. Με άλλα λόγια, το ποσοστό του Fe_2O_3 μειώνεται με το χρόνο, την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση της συγκέντρωσης του Al στο συμπαγές υλικό [https://doi.org/10.1098/rsra.1932.0075]. Το α - Al_2O_3 διατηρεί τις επιθυμητές του ιδιότητες ως προς τη διάβρωση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών καθώς και σε περιβάλλον με έντονους ατμούς. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Al ενισχύει την προστατευτικότητα του στρώματος οξειδίων σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγου χάρη, ένα συμπαγές δείγμα με περίπου 14 ή 19% at Al μπορεί να διατηρήσει την προστατευτικότητά του σε θερμοκρασίες πάνω από τους 800 και τους $900\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα [109].

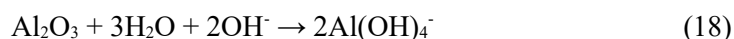
Όπως και άλλα εμπορικά κράματα πλούσια σε αργίλιο, τα μεσομεταλλικά υλικά σιδήρου-αργιλίου έχουν χαμηλή αντίσταση σε φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, όπως στη διάβρωση με βελονισμούς και την περικρυσταλλική διάβρωση, σε περιβάλλον χλωριόντων. Όπως και για το καθαρό αργίλιο, η διάλυση του Al_2O_3 μπορεί να προκληθεί από την τοπική αλκαλίωση, που προκύπτει από την αναγωγή του υδρογόνου σε υψηλής πυκνότητας καθοδικά ρεύματα.



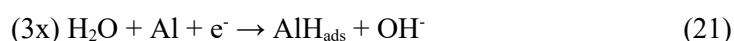
Εικόνα 31: Διάγραμμα Pourbaix για το Al στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ [109]

Από το διάγραμμα Pourbaix του αργιλίου στους $25\text{ }^\circ\text{C}$, φαίνεται η μορφή του αργιλίου σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH} < 4$), όπου εμφανίζεται ως Al^{3+} και σε αλκαλικό περιβάλλον

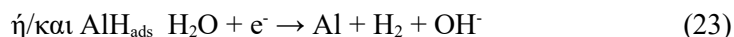
(pH>8), ως AlO_2^- . Κατά την αναγωγή του υδρογόνου, πραγματοποιείται η διάλυση του αργιλίου είτε και του οξειδίου του αργιλίου:



Στα σιδηρούχα αργιλίδια, η ευθραυστότητα που προκαλείται από το περιβάλλον (environmental embrittlement) θεωρείται καθοριστικός παράγοντας για την χαμηλή ολκιμότητα των υλικών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παρουσία αέρα [110]. Η υψηλή αντιδραστικότητα του Al με την υγρασία του αέρα δημιουργεί επιπλέον υδρογόνο. Στις άκρες των ρωγμών του υλικού, αυτή η αντίδραση επιφέρει ευθραυστότητα, λόγω του σχηματισμού ατομικού υδρογόνου, το οποίο εισέρχεται στο εσωτερικό του υλικού μέσω των ρωγμών. Η οξείδωση του αργιλίου προκαλείται από την αναγωγή του νερού, σε υδατικό περιβάλλον ή σε ατμόσφαιρες με ορισμένη υγρασία. Η ηλεκτροχημική αναπαράσταση του φαινομένου μπορεί να αποδοθεί με τις αντιδράσεις:



Έπειτα, το υδρογόνο ροφάται στην επιφάνεια του μετάλλου (H_{ads} , adsorbed) ως ατομικό υδρογόνο. Το σύστημα αποκαθιστά τη σταθερότητά του με τη δημιουργία εκ νέου μοριακού υδρογόνου, H_2 , το οποίο, ως αέριο, αφήνει την επιφάνεια του μετάλλου. Το μοριακό υδρογόνο δεν προκαλεί σοβαρή αύξηση της ευθραυστότητας, πιθανότατα λόγω της χαμηλότερης δραστηριότητάς του, σε σύγκριση με αυτή του ατομικού υδρογόνου.



Ένα μέρος του ροφημένου H_{ads} θα υποστεί χημιορρόφηση μέσα στο υλικό ($\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{\text{abs}}$, absorbed). Το πέρασμα του ατομικού υδρογόνου μέσα από τη διεπιφάνεια κράματος/διαλύματος εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας και τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων στην υποεπιφάνεια, που μπορεί να καταλάβει το υδρογόνο. Το αποτέλεσμα είναι η συσσώρευση υδρογόνου κάτω από τη διεπιφάνεια. Κατάλληλοι θεωρητικοί υπολογισμοί τοπικής ηλεκτρονικής πυκνότητας (DFT) προέβλεψαν ότι το υδρογόνο κάθεται σε τετραεδρικές θέσεις του πλέγματος του συμπαγούς Fe-Al υλικού, όπως και τα ενδιάμεσα προϊόντα αντίδρασης του H_2 στον συμπαγή σίδηρο [111].

Για τα παθητικοποιημένα υλικά, η μεταφορά του υδρογόνου μέσα από το παθητικό υμένιο καθοδηγείται από τη βαθμίδα του ηλεκτρικού δυναμικού και τη συγκέντρωση του υδρογόνου, σε αντίθεση με τη μεταφορά του υδρογόνου στον κύριο όγκο των υλικών, που ελέγχεται κυρίως από τις βαθμίδες συγκέντρωσης των συστατικών. Η μεταφορά του υδρογόνου μέσα στο οξείδιο γίνεται με το ενεργοποιημένο άλμα ενός πρωτονίου από το ένα ιόν οξυγόνου στο άλλο. Η ύπαρξη ενός Al_2O_3 υμενίου στα συμπαγή Fe-Al υλικά καταστέλλει την κινητικότητα των ατόμων υδρογόνου. Η διάχυση του ροφημένου υδρογόνου από το εξωτερικό μέρος της διεπιφάνειας διαλύματος/οξειδίων μέσα στο στρώμα α - Al_2O_3 δεν ενοείται θερμοδυναμικά, είναι ενδόθερμη διεργασία και ελέγχει τον ρυθμό της δράσης του υδρογόνου. Αντίθετα, η διάχυση του H από το εσωτερικό μέρος του α - Al_2O_3 στη διεπιφάνεια

οξειδίου/συμπαγούς υλικού, καθώς και από τη διεπιφάνεια προς το εσωτερικό του Fe-Al υλικού, είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη και εξώθερμη διεργασία.

Συγκεκριμένα, στα σιδηρούχα αργιλίδια είναι τουλάχιστον τρεις οι κύριοι λόγοι της ευπάθειας που αυτά εμφανίζουν στην ψαθυροποίηση από το υδρογόνο: i) η υψηλή δραστηριότητα των ατόμων Al με την υγρασία στον αέρα, που επιφέρει αύξηση της ευκινησίας των ατόμων του υδρογόνου, ii) η ύπαρξη σημαντικής συγκέντρωσης σημειακών ατελειών και ιδιαίτερα κενών θέσεων, που αυξάνει τη διαλυτότητα του υδρογόνου και ακολούθως αυξάνει την επίδραση του υδρογόνου στις μηχανικές ιδιότητες και iii) η περιορισμένη ολκιμότητα των σιδηρούχων αργιλιδίων, τα οποία εμφανίζουν υψηλή τάση ολίσθησης των κρυσταλλικών επιπέδων τους, σε σύγκριση με τα BCC μέταλλα, η οποία μειώνεται περαιτέρω με την αναγωγή του υδρογόνου [109]. Το ελάχιστο απαραίτητο ποσό αργιλίου για τον σχηματισμό πυκνού, συνεκτικού στρώματος $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ στα Fe-Al υλικά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας: λ.χ. από 20% at Al στους 600 °C σε 10% at Al στους 1000 °C. Προηγείται ο σχηματισμός των μετασταθών φάσεων θ - και γ - Al_2O_3 , που είναι πορώδεις και συνεπώς, λιγότερο προστατευτικές [112]. Σε συνάρτηση με ορισμένες μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, η σύσταση του κράματος και οι μερικές πιέσεις του οξυγόνου και των υδρατμών, σχηματίζεται αρχικά ένα μετασταθές υδροξείδιο, του οποίου ο τύπος θα καθορίσει τη σειρά των μετασχηματισμό προς τη δημιουργία αλούμινας. Οι μετασταθείς φάσεις υπολείπονται της α -αλούμινας σταδιακά και τελικά μετασχηματίζονται και αυτές σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, με σχετικά αργό ρυθμό. Σε υδατικά και ελαφρώς όξινα διαλύματα, ιδιαίτερα παρουσία χλωριόντων, η αντίσταση των σιδηρούχων αργιλιδίων στη διάβρωση έχει παρατηρηθεί ότι είναι χαμηλή. Ωστόσο, κατάλληλες διεργασίες κραμάτωσης μπορούν να βελτιώσουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των υλικών αυτών και να ενισχύσουν τη δημιουργία ενός συνεχούς προστατευτικού στρώματος οξειδίων με ενισχυμένη αντίσταση ακόμα και παρουσία ισχυρών οξέων. Σύμφωνα με εκτεταμένες ηλεκτροχημικές μελέτες [113], η παθητικοποίηση των Fe-Al υλικών καθορίζεται από την επίδραση του Al, το οποίο σχηματίζει υμένιο αλούμινας, σε συνδυασμό με την επίδραση του Fe, που σχηματίζει οξείδια και υδροξείδια σιδήρου. Το τελικό προστατευτικό στρώμα περιέχει οξείδια και υδροξείδια των Fe, Al. Όπως ισχύει και για τον καθαρό σίδηρο, το προστατευτικό στρώμα περιορίζει τη διάλυση του κράματος και η ικανότητα παθητικοποίησης και επαναπαθητικοποίησής του βελτιώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Al, έως κάποιο ποσοστό [114, 115].

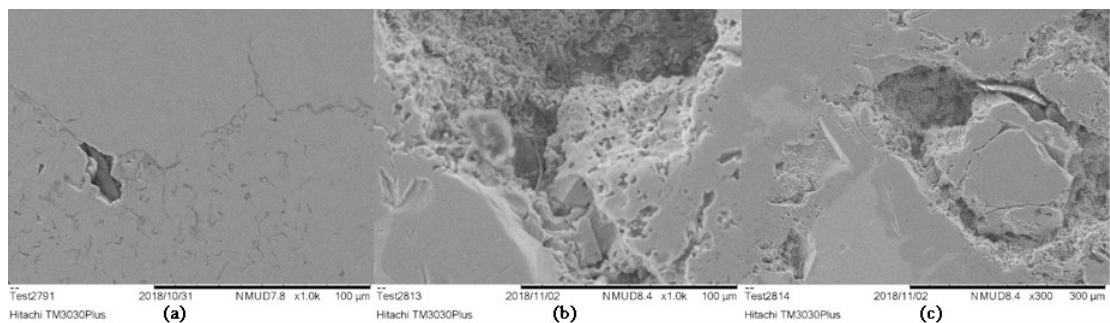
Κεφάλαιο 8ο: Μετρήσεις στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με μεσομεταλλικές φάσεις

8.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Οι Εικόνες 32a,b και c των δειγμάτων, για τη μελέτη της επιφάνειας των μεσομεταλλικών υλικών αποκτήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), με τη χρήση του οργάνου Hitachi Tabletop Microscope TM3030 SEM, με ενσωματωμένο σύστημα φασματοφωτόμετρου ακτίνων X με διασπορά ενέργειας (EDS), (QUANTAX 70) και με τη βοήθεια ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας εξαιρετικά υψηλής ανάλυσης (ultra-high resolution scanning electron microscopy, UHR-SEM), με τη χρήση του οργάνου NOVA NANOSEM 230 (εταιρεία FEI).

Από τη βιβλιογραφία [116-118], συμπεραίνεται ότι σε όλα μας τα δείγματα περιέχονται και οι δύο κύριες υπό μελέτη μεσομεταλλικές φάσεις, η FeAl (B2) και η Fe₃Al (DO3). Τα περισσότερα δείγματα έχουν παρόμοια επιφάνεια ομοιογενούς, σχετικά, συνεχούς στρώματος οξειδίων. Το στρώμα οξειδίων της επιφάνειας αποτελείται από αλούμινα. Συχνά, στα σιδηρούχα αργιλίδια περιέχονται ίχνη από οξείδια του σιδήρου, τα οποία αναπτύσσονται σε μικρό βαθμό κάτω από το στρώμα της αλούμινας. Η επιλεκτική οξείδωση του Al μπορεί να οδηγήσει στη μείωση του αργιλίου μέσα στο κράμα, με τη συσσώρευσή του στην επιφάνεια στο στρώμα των οξειδίων. Συνήθως, σε ποσοστό περιεκτικότητας μεγαλύτερο από 18-20% at Al στα Fe-Al υλικά και έως και περίπου 41% at Al παύουν να εμφανίζονται οξείδια του σιδήρου και τα υλικά αυτά αποκτούν στην επιφάνεια ένα στρώμα αλούμινας με παραπλήσιο πάχος. Οι φάσεις Fe₃Al τείνουν να εμφανίζουν μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στη ρώγμωση.

Ενδεικτικά, παρουσιάζονται εικόνες SEM δύο δειγμάτων φτιαγμένων με διαφορετικές διεργασίες χύτευσης και θερμικής επεξεργασίας, με εμφανή ρώγμωση και προϊόντα διάβρωσης. Το δείγμα A (Εικόνες 32b,c) έχει κατασκευαστεί με τήγμα καθαρό Al, σε θερμοκρασία χύτευσης προμορφώματος/τήγματος 750/750 °C αντίστοιχα και θερμοκρασία επεξεργασίας 580 °C. Το δείγμα G (Εικόνα 32a) έχει κατασκευαστεί με τήγμα FeAl₂, στους 900/1450 °C όμοια και θερμοκρασία επεξεργασίας 50 °C. Το A εμφάνισε μεγαλύτερη ρώγμωση, με εκτεταμένη περικρυσταλλική διάβρωση, η οποία πιθανότατα προκλήθηκε από την επιλεκτική προσβολή του Al από την αναγωγή του υδρογόνου. Το δείγμα G εμφανίζει μεγαλύτερη ομοιογένεια στην επιφάνεια, με ενδεικτική εικόνα για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν.



Εικόνα 32: (a) G δείγμα μετά από 24h καταβύθισης στο 3,5 % κ.β. NaCl_{aq} (b), (c) A δείγμα μετά 24h καταβύθισης στο 3,5 % κ.β. NaCl_{aq}

8.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

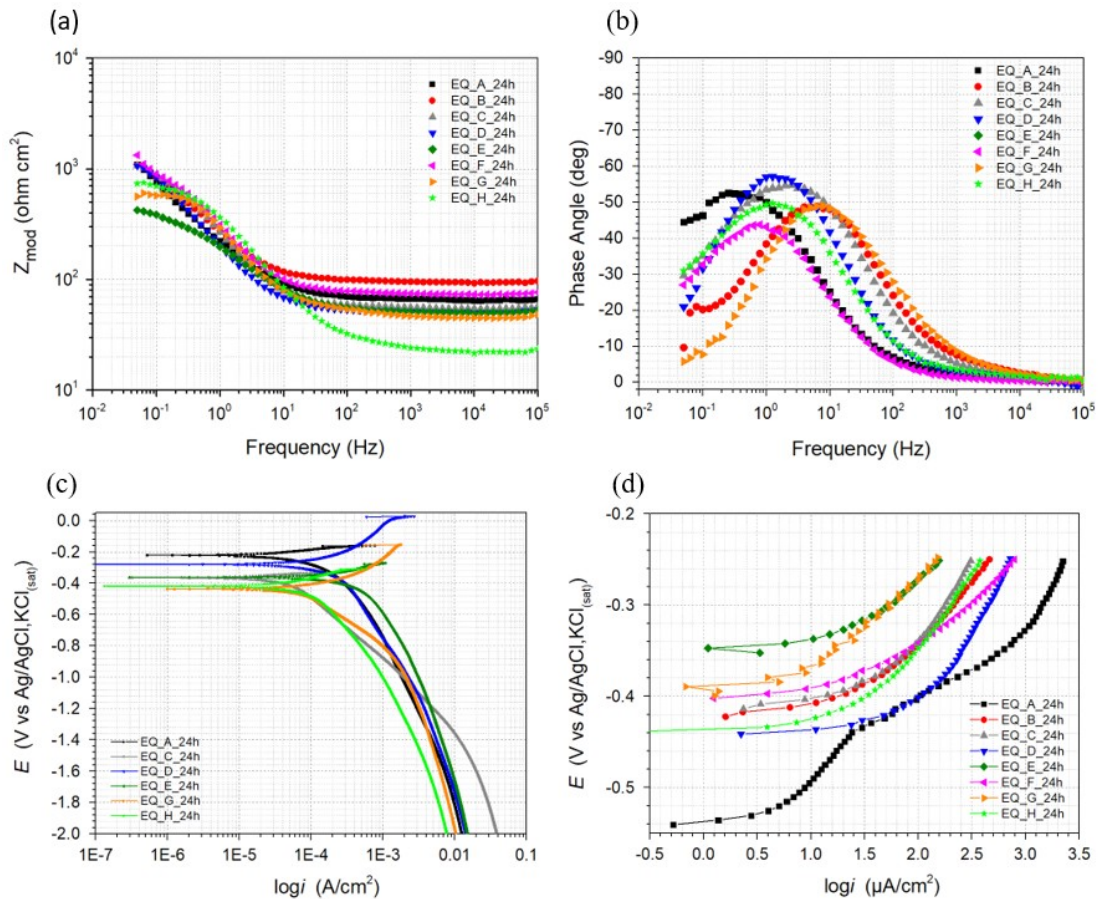
Αξιολογήθηκε η συμπεριφορά στη διάβρωση 8 δοκιμίων Fe-Al (μεσομεταλλικά). Για κάθε δείγμα μελετήθηκε η σταθερότητα σε περιβάλλον αλατονέφους, μετά τη βύθιση των δειγμάτων σε υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl, με τη χρήση φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και τεχνικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Για τις ηλεκτροχημικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης Armetek Princeton. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, με ένα κελί τριών ηλεκτροδίων, που αποτελούνταν από τα δοκίμια Al-Fe (μεσομεταλλικά) ως ηλεκτρόδιο εργασίας (εκτιθέμενη επιφάνεια $\approx 2,25 \text{ cm}^2$), ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (με επιφάνεια $2,25 \text{ cm}^2$) ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το διάλυμα καταβύθισης των δειγμάτων αποτελούνταν από 400 mL υδατικού διαλύματος 3,5 % κ.β. NaCl, με νερό δις απεσταγμένο, φυσικά αερισμένου. Για την ανοδική πόλωση, το δυναμικό σάρωσης ανήλθε από τα 0 V ως προς το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (open circuit potential, OCP) έως τα 1,5 V ως προς το Ag/AgCl ηλεκτρόδιο και μετά σαρώθηκε προς τα πίσω από τα 1,5 V έως τα -1 V ως προς το Ag/AgCl ηλεκτρόδιο. Για την καθοδική πόλωση το δυναμικό σαρώθηκε από το OCP έως τα -2 V ως προς το Ag/AgCl ηλεκτρόδιο. Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 0,10 mV/sec. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν μετά από 24 h καταβύθισης των δειγμάτων στο αλατούχο διάλυμα. Η πυκνότητα ρεύματος (i_{corr}) και το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) ανακτήθηκαν από την τομή των καμπυλών που προέκυψαν από τα γραμμικά τμήματα των ανοδικών και καθοδικών καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, οπότε προέκυψαν προσεγγιστικές τιμές για την αντίσταση πόλωσης (R_p) των δειγμάτων.

Από τα διαγράμματα Bode (Εικόνες 33a,b), φαίνεται ότι τα δείγματα B και F παρουσιάζουν το μεγαλύτερο μέτρο εμπέδησης στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, ενώ συνολικά τα δείγματα των μεσομεταλλικών υλικών εμφανίζουν σημαντική αντίσταση αρχικά και γρήγορη σταθεροποίηση του συστήματος, που έγκειται στον σχηματισμό παθητικού υμενίου οξειδίων. Γενικά, σε σύγκριση με το λευκό δείγμα του μαλακού χάλυβα, δηλαδή χωρίς αναστολές διάβρωσης, στις ίδιες συνθήκες μέτρησης, ο χάλυβας που μετρήθηκε εμφανίζει λίγο μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση, κρίνοντας από τις τιμές της εμπέδησης. Από τις καμπύλες καθοδικής πόλωσης (Εικόνα 33c), συγκριτικά, τα Fe-Al υλικά εμφανίζουν μεγαλύτερη κλίση από τον χάλυβα, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι επηρεάζονται περισσότερο από τις καθοδικές αντιδράσεις, όπως υποδηλώνουν οι διεργασίες κατά τη διάβρωση των

υλικών αυτών, όπως είναι η αλληλεπίδραση του αργιλίου με το υδρογόνο. Μεταξύ των δειγμάτων των ΣΜΜ, τα δείγματα C και F παρουσιάζουν μεγαλύτερο μέτρο εμπέδησης, ενώ τα E και το H μικρότερο από τα υπόλοιπα, που υποδεικνύει τη βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση σε συνάρτηση με τη θερμική τους επεξεργασία. Από τις καμπύλες ανοδικής πόλωσης (Εικόνα 33d), ξεχωρίζει το δείγμα A, το οποίο είναι το μόνο που παρασκευάστηκε με τήγμα καθαρού αργιλίου, οπότε πιθανότατα είναι και το μόνο που περιέχει μεγάλες περιοχές με καθαρό αργίλιο και μεσομεταλλικές φάσεις Fe-Al μόνο κοντά στις διεπιφάνειες των δύο μετάλλων. Έτσι, εμφανίζεται μία διεργασία παθητικοποίησης και όπως δείχνει μία διεργασία επαναπαθητικοποίησης, που οφείλεται κυρίως στο αργίλιο.

Από τα υπόλοιπα δείγματα, το υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης (που θεωρείται στις μετρήσεις αυτές ίσο με το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος για κάθε σύστημα) καθώς και την μικρότερη κλίση της ανοδικής καμπύλης εμφανίζει το δείγμα E, το οποίο έχει υποστεί χύτευση στις υψηλότερες θερμοκρασίες και ανόπτηση σε κενό, αλλά δεν έχει υποστεί περαιτέρω θερμική επεξεργασία, ενώ το χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης εμφανίζει το δείγμα D, το οποίο δεν έχει υποστεί ανόπτηση, οπότε δείχνει να έχει μεγαλύτερη ευαισθησία στις ανοδικές αντιδράσεις, δηλαδή και μικρότερη αντίσταση του υμενίου προϊόντων διάβρωσης στις κύριες ανοδικές αντιδράσεις της διεργασίας διάβρωσης, σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των δειγμάτων, εκτός από τη σύστασή τους, όπως προαναφέρεται, κατέχουν οι συνθήκες και οι τεχνικές παρασκευής τόσο των προμορφωμάτων όσο και των τελικών σύνθετων υλικών. Σε σχέση με τα δείγματα μαλακού χάλυβα, τα δείγματα με τις μεσομεταλλικές φάσεις εμφανίζουν, σε γενικές γραμμές, μεγαλύτερες τιμές δυναμικού διάβρωσης και μικρότερη κλίση στην καμπύλη απόκρισης της ανοδικής πόλωσης, που είναι ενδεικτική συμπεριφορά σχετικά μικρότερης αντίστασης στις διαβρωτικές ανοδικές δράσεις.



Εικόνα 33: (a), (b): Διαγράμματα Bode από τις EIS μετρήσεις, (c): καθοδικές καμπύλες και (d): ανοδικές καμπύλες από τις ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις για τα δείγματα με τις μεσομεταλλικές φάσεις, που καταβυθίστηκαν σε διάλυμα 3,5 % κ.β. NaCl για 24 ώρες

Παρακάτω, Πίνακας 8, παρατίθενται οι τιμές της αντίστασης πόλωσης για τα δείγματα με τις μεσομεταλλικές φάσεις, R_p , οι οποίες εκτιμήθηκαν προσεγγιστικά από τα γραμμικά τμήματα των ανοδικών και καθοδικών καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Οι τιμές είναι προσεγγιστικές, καθώς η αντίσταση πόλωσης είναι ένα σημαντικό αλλά ενδεικτικό μέγεθος για την ικανότητα αντίστασης των μετάλλων από τη διάβρωση, ενώ για δύο δείγματα, το B και το F, δε θεωρήθηκε αξιόπιστη η εκτίμηση με αυτή τη μέθοδο και παραλείπονται.

Πίνακας 8. Οι τιμές της αντίστασης πόλωσης για τα δείγματα με τις μεσομεταλλικές φάσεις.

Δείγμα	A	C	D	E	G	H
R_p ($\times 10^2$ ohm cm^2)	5,31	6,89	3,17	1,40	3,82	3,66

Το δείγμα C εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή αντίστασης πόλωσης, από τα υπόλοιπα μεσομεταλλικά, γεγονός που μάλλον οφείλεται στο ότι είναι το μόνο που υπέστη περαιτέρω θερμική επεξεργασία στους 1000 °C, οπότε πρέπει να έχει αναπτύξει ένα ανθεκτικότερο προστατευτικό υμένιο οξειδίων, ενώ το δείγμα E εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή αντίστασης πόλωσης και δεν έχει υποστεί περαιτέρω θερμική επεξεργασία μετά από την παρασκευή του σύνθετου και την ανόπτησή του. Τα δείγματα μαλακού χάλυβα που μετρήθηκαν (Πίνακας 4),

από την τιμή της R_p στο αλατούχο διάλυμα, που είναι $28,22 \times 10^2 \text{ ohm cm}^2$ για το δείγμα απροστάτευτου χάλυβα αλλά και τις αντιστάσεις των υπόλοιπων δειγμάτων με τους αναστολείς διάβρωσης, φαίνεται ότι εμφανίζουν δεκαπλάσιες τιμές από εκείνες των μεσομεταλλικών, το οποίο υποδηλώνει καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση, σε συνθήκες που θεωρείται ότι προσομοιάζουν μακροχρόνια έκθεση σε συνήθεις συνθήκες ατμοσφαιρικής έκθεσης.

8.3 Δομικός Χαρακτηρισμός

Τα κράματα του αργιλίου έχουν ευρέως διαδεδομένη χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροναυπηγική, λόγω των επιθυμητών τους ιδιοτήτων, ως προς την ειδική τους αντοχή (αντοχή προς πυκνότητα) και της εξαιρετικής τους διαμορφωσιμότητας. Ωστόσο, η μικρότερη αντοχή και σκληρότητα που επιδεικνύουν συγκρινόμενα με τους χάλυβες περιορίζουν τη χρήση τους σε μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Τις προηγούμενες δεκαετίες, αναπτύχθηκαν και διερευνήθηκαν αρκετές διεργασίες επεξεργασίας και παραγωγής υλικών σε σχέση με τα κράματα αργιλίου, για τη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων, όπως διεργασίες επιφανειακής τήξης, κραμάτωσης, επιμετάλλωσης και δημιουργίας σύνθετων μεταλλικών υλικών [119]. Ο τρόπος χύτευσης και η χημική σύσταση έχουν ιδιαίτερη βαρύτητα για τις διεργασίες στερεοποίησης των συστημάτων Fe-Al και Fe-Al-C. Τα σχετικά υψηλά ποσοστά Al και C ενισχύουν τις ποσότητες του ψαθυρού καρβιδίου Al_4C_3 , το οποίο μειώνει την αντοχή του κράματος, ενώ, από την άλλη πλευρά, προσδίδει υψηλή σκληρότητα στο τελικό υλικό [35].

Η μελέτη των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων είναι αρκετά σημαντική για την επιλογή του κατάλληλου κράματος ή σύνθετου, για την εκάστοτε εφαρμογή. Συγκεκριμένα, για τα μεσομεταλλικά υλικά, ενώ οι φυσικές και φυσικοχημικές τους ιδιότητες έχουν αναλυθεί εκτενώς, οι μηχανικές τους ιδιότητες πρέπει να προσδιορίζονται εκ νέου, για κάθε νέο υλικό. Οι ιδιότητες αυτές εκτιμώνται, γενικά, με τη μελέτη της απόκρισης του υλικού στην επιβολή ορισμένου φορτίου ή δύναμης. Οι συνηθέστερες μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες είναι το μέτρο ελαστικότητας, που σχετίζεται και με την ολκιμότητα του υλικού, η αντοχή σε εφελκυσμό, η τάση διαρροής, η σκληρότητα, η ειδική αντοχή κ.ά.. Η μέτρηση της σκληρότητας αποτελεί την πιο απλή και γρήγορη μέτρηση, συμβάλλοντας σε μία πρώτη εκτίμηση των ιδιοτήτων των μεταλλικών υλικών, αφού συνδέεται άμεσα με την αντοχή. Η σκληρότητα φαίνεται το πλέον κατάλληλο φυσικό μέγεθος για την εκτίμηση και τη μελέτη συμπαγών υλικών, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στις διάφορες κατασκευές.

Γενικά, οι δοκιμές σκληρομέτρησης πραγματοποιούνται με την πίεση ενός κατάλληλου εισβολέα, με προκαθορισμένη γεωμετρία και γνωστές μηχανικές ιδιότητες, στην επιφάνεια του δείγματος. Η σκληρότητα προσδιορίζεται με τη χρήση μιας βαθμονομημένης κλίμακας σκληρότητας, η οποία προκύπτει από δοκιμές σε πρότυπα υλικά. Οι τρεις κύριες κατηγορίες των μεθόδων σκληρομέτρησης είναι: οι μετρήσεις σκληρότητας μέσω διείδυσης (στατικές μέθοδοι), οι μετρήσεις μέσω χάραξης και οι δυναμικές μετρήσεις σκληρότητας. Ανάλογα με την κλίμακα μέτρησης και το φορτίο του εισβολέα, τα μετρούμενα μεγέθη

χαρακτηρίζονται ως μακροσκληρότητα (φορτίο της τάξης των 50-100 N), μικροσκληρότητα (1-50 N) και νανοσκληρότητα (50μN-100mN). Για τα μεταλλικά και τα κεραμικά υλικά, ως επί το πλείστον, χρησιμοποιούνται στατικές μέθοδοι σκληρομέτρησης, στις οποίες χρησιμοποιείται εισβολέας είτε από σκληρό χάλυβα είτε από διαμάντι, με κατάλληλη γεωμετρία (σφαιρική ή πυραμιδική), εφαρμόζοντας κάθετο φορτίο. Οι πιο γνωστές μέθοδοι χαρακτηρισμού σε αυτήν την περίπτωση είναι: η μέθοδος Brinell, η μέθοδος Vickers και η μέθοδος Rockwell. Στη μέθοδο Vickers, χρησιμοποιείται ως εισβολέας αδαμάντινη κανονική τετραγωνική πυραμίδα, με γωνία των απέναντι εδρών 136°. Από τη διείδυση δημιουργείται ένα τετραγωνικό αποτύπωμα με διαγωνίους έστω d1 και d2. Αν d είναι η μέση τιμή των δύο διαγωνίων, η επιφάνεια, A, του αποτυπώματος προκύπτει από τη σχέση:

$$A = d^2/(2\cos 22^\circ) \quad (24)$$

Για μέγιστο φορτίο διείδυσης P, ο αριθμός σκληρότητας, HV, προκύπτει από το λόγο:

$$HV = 0,1891P/d^2 \quad (25)$$

σε N/mm² (1MPa = 1 N/mm²). Για κάθε εντύπωση, εκτελείται η εξής διαδικασία: ο εισβολέας διειδύει στο δοκίμιο υπό σταθερό φορτίο, το οποίο παραμένει για ορισμένο χρόνο (10-15 sec). Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, ο εισβολέας απομακρύνεται και μετρώνται οι διαστάσεις των διαγωνίων του αποτυπώματος. Καθορίζεται η τιμή σκληρότητας από τον παραπάνω τύπο, δηλαδή σε τιμές HV.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας, για την εκτίμηση της σκληρότητας των σύνθετων με μεσομεταλλικά υλικά, με τη μέθοδο της μικροεντύπωσης (microindentation), με μηχάνημα τύπου Wolpert Wilson μη αυτόνομο 402MVD. Το δείγμα εισάγεται στην τράπεζα του μηχανήματος, με την επιφάνεια σε κατάλληλη γωνία, ως προς την κατεύθυνση της εντύπωσης. Ελέγχθηκε η επιφάνεια μέσω της ενσωματωμένης κάμερας και έγιναν 10 εντυπώσεις σε κάθε δείγμα, με επιβολή δύναμης ανάλογης φορτίου 300 g, με τη χρήση κεφαλής τύπου Vickers (Πίνακας 9). Ενδεικτικά, παραθέτουμε ορισμένες τιμές σκληρότητας, από μετρήσεις μικροσκληρότητας, από τη διεθνή βιβλιογραφία:

AHSS (advanced high strength steels): 4,6 GPa [27]

Low-alloy steels: εύρος τιμών: 4,11 -1,57 GPa [120]

Carbon steels: εύρος τιμών: 1,96 – 1,22 GPa [120]

API 5L X42 steel (δείγματα): 0,847 GPa [121]

Καθαρό αργίλιο: 0,254 GPa [122]

2011-T3 Aluminum (95 % κ.β. Al): 0,98 GPa [123]

7075-T6 Aluminum (91,4 % κ.β. Al): 1,57 GPa [123]

Πίνακας 9. Οι τιμές σκληρότητας για τα δείγματα A-H.

Δείγμα	A	B	C	D	E	F	G	H
Σκληρότητα (GPa)	1,32 ±1,80	4,30 ±3,05	3,14 ±0,42	2,58 ±2,01	3,73 ±0,30	3,29 ±1,80	4,70 ±0,28	5,12 ±0,27

Τα ΣΜΜ με τις μεσομεταλλικές φάσεις Fe-Al φαίνεται ότι κατά μέσο όρο (≈3,5 GPa) εμφανίζουν μικροσκληρότητα αρκετά ικανοποιητική, σε σύγκριση με τους χαμηλής

κραμάτωσης χάλυβες (low-alloy steels), ενώ δύο από τα δείγματα ξεπερνούν τις ενδεικτικές τιμές σκληρότητας αυτών των χάλυβων. Τα δείγματα G και H με τις μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας υπέστησαν θερμική επεξεργασία, που δικαιολογεί τη διαφορά τους με τα B και E, ενώ το H με τη μεγαλύτερη τιμή σκληρότητας υπέστη επιπλέον ανόπτηση για 3 ώρες υπό κενό στους 900 °C μετά τη χύτευση, σε σύγκριση με το G. Το δείγμα A κατασκευάστηκε με τήγμα καθαρό αργίλιο, στο οποίο οφείλεται, πιθανότατα και η μικρότερη τιμή σκληρότητας από τα υπόλοιπα δείγματα.

III Συμπεράσματα

Ο κατασκευαστικός χάλυβας, ακόμη σήμερα, φαίνεται ότι κατέχει πρωταγωνιστικό ρόλο στις περισσότερες εφαρμογές μεταλλικών υλικών, που απαιτούν υψηλές μηχανικές αντοχές, σημαντική αντίσταση στη διάβρωση και τις υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και μακροχρόνια απόδοση ως προς πληθώρα φαινομένων φθοράς, στις κατασκευές, τα διάφορα μηχανήματα, τα εξαρτήματά τους και τις υποδομές. Εδώ και πολλές δεκαετίες, κύριος ανταγωνιστής του σιδήρου, σε αντίστοιχα πεδία εφαρμογών, είναι το αργίλιο και τα κράματά του, όπως έχουν πιο εντατικά δείξει η βιομηχανία των μεταφορών αλλά και της διαστημικής τεχνολογίας, αφού η μείωση της πυκνότητας, αλλά και η υποκατάσταση ορισμένων μετάλλων, όπως το χρώμιο, το νικέλιο και ορισμένες σπάνιες γαίες, έχουν κριθεί ως αρκετά σημαντικά ζητήματα, διεθνώς.

Η τεχνολογία των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας παρέχει ήδη ικανοποιητικούς τρόπους αντιστάθμισης αυτών των ζητημάτων. Η παραγωγή και εξέλιξη καινοτόμων υλικών και διεργασιών, από τη νανοκλίμακα έως τη μακροκλίμακα, αναδεικνύει τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας με μεσομεταλλικές φάσεις σε σημαντική οικογένεια υλικών για ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες, ικανά να υποκαταστήσουν τόσο ορισμένα βαριά προϊόντα χάλυβα, όπως ήδη συμβαίνει στην κατασκευή αυτοκινήτων, αεροπλάνων και εξαρτημάτων μηχανών εσωτερικής καύσης όσο και πολλά από τα κεραμικά υλικά. Παράλληλα, συνεχίζει ακόμα η έρευνα και η ανάπτυξη προηγμένων χαλύβων, με ιδιαίτερα ικανοποιητικές ιδιότητες, όπως είναι οι κατηγορίες των χαλύβων πολύ υψηλής αντοχής (ultra high-strength steels, UHSS) και των προηγμένων χαλύβων υψηλής αντοχής (advanced high-strength steels, AHSS).

Στην παρούσα εργασία, από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και τα στοιχεία της βιβλιογραφίας που παρατέθηκαν, εξάγεται ότι τα ΣΜΜ με τις μεσομεταλλικές φάσεις Fe-Al που εξετάστηκαν δεν ξεπέρασαν την απόδοση του μαλακού χάλυβα, στις δοκιμές που προσομοιάζουν τη μακροχρόνια έκθεση σε ατμοσφαιρική διάβρωση (συμφωνα με τα διεθνή πρότυπα), εμφανίζοντας χαμηλότερη αντίσταση πόλωσης (R_p) και μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στις ανοδικές αντιδράσεις, όπως είναι και η οξειδωση των μετάλλων, αλλά και σε ορισμένες καθοδικές αντιδράσεις. Είναι γνωστό πρόβλημα των πρώτων, ότι οι περιοχές με υψηλότερη περιεκτικότητα σε αργίλιο είναι ευπαθείς στην περικρυσταλλική διάβρωση σε όλο τους, σχεδόν, τον όγκο, λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του αργιλίου με την υγρασία, μειώνοντας έντονα την ολκιμότητα και τη συνοχή του υλικού. Αυτό πιθανότατα μπορεί να αντισταθμιστεί με την προσθήκη κατάλληλων στοιχείων κραμάτωσης, αφού ένας λόγος που εμφανίζεται η ευπάθεια στην υγρασία είναι η κατανομή των κενών πλεγματικών θέσεων σε συνδυασμό με τη θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος, καθώς και η υψηλή τάση ολίσθησης των κρυσταλλικών τους επιπέδων, όπως περιγράφηκε προηγούμενα. Από την άλλη πλευρά, όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), τα σιδηρούχα αργιλίδια σχηματίζουν ένα αρκετά ισχυρό προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια, από αλούμινα σε

συνδυασμό και με αρκετά ισχυρή συνεκτικότητα με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, στο οποίο οφείλονται και οι ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, που παρουσιάζουν.

Με την παρούσα διπλωματική, γίνεται σαφές ότι τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με μεσομεταλλικές φάσεις σιδήρου-αργιλίου, όπως είναι οι φάσεις FeAl και Fe₃Al, είναι ικανά να ανταγωνιστούν τα συμβατικά προϊόντα κατασκευαστικού χάλυβα χωρίς χρώμιο και νικέλιο, όπως είναι ο μαλακός χάλυβας που μελετήθηκε, εφόσον, σε σύγκριση με τον τελευταίο, παρουσίασαν σημαντική αντίσταση στη διάβρωση, ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και υψηλή συνοχή προστατευτικού στρώματος οξειδίων. Από τη μελέτη της διεργασίας σχηματισμού και του μηχανισμού διάβρωσης των μεσομεταλλικών τους φάσεων, προέκυψε ότι τα ΣΜΜ δείγματα είναι ευαίσθητα στη διάβρωση παρουσία υγρασίας, λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του Al με το νερό, με την οποία παράγονται φυσαλίδες υδρογόνου, που ευθύνονται για την αύξηση της ευθραυστότητας και κατ' επέκταση τη μείωση της ολκιμότητας των υλικών. Για αυτόν το λόγο, σε εφαρμογές με περιορισμένη παρουσία υγρασίας, αναμένεται ότι παρουσιάζουν υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση και τη μηχανική καταπόνηση, από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Επιπλέον, στην παρούσα εργασία, τονίζεται η σημασία των φυσικοχημικών διεργασιών που σχετίζονται ταυτόχρονα με τη μικροδομή και τις ιδιότητες των ΣΜΜ με μεσομεταλλικές φάσεις και του μαλακού χάλυβα και έμμεσα προκύπτει ότι τα πρώτα καθίστανται κατάλληλα για την κατασκευή υλικών με περίπλοκη γεωμετρία και ιδιαίτερα ως λεπτά ή μικρά μέρη μεταλλικών κατασκευών και μηχανημάτων, επιτυγχάνοντας την μείωση της συνολικής πυκνότητας και αποφεύγοντας τη χρήση κρίσιμων πρώτων υλών, όπως το χρώμιο και το νικέλιο που περιέχει ο ανοξείδωτος χάλυβας.

Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή

Σε διεθνή περιοδικά:

Ioannis A. Kartsonakis, Panagiota Stamatogianni, Evangelia K. Karaxi, Costas A. Charitidis, “Comparative Study on the Corrosion Inhibitive Effect of 2-Mecraptobenzothiazole and Na₂HPO₄ on Industrial Conveying API 5L X42 Pipeline Steel”, Applied Sciences, 10(1), 290, 2020, doi:10.3390/app10010290

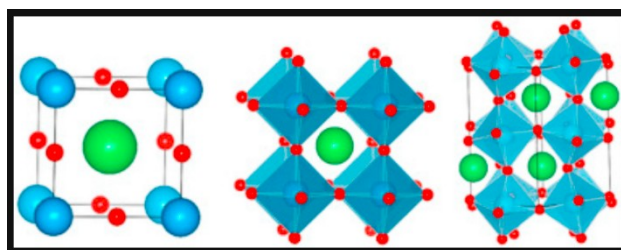
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Α:

Συμβολισμός κρυστάλλων μεσομεταλλικών ενώσεων:

Στις στοιχειομετρικές μεσομεταλλικές ενώσεις, παρατηρούνται, αυστηρά περιοδικές διατάξεις μεταξύ των ατόμων. Δύο τύποι σημειογραφίας, δηλαδή και συμβόλων, Κρυσταλλογραφίας χρησιμοποιούνται ευρέως, για να περιγραφούν οι μεσομεταλλικές φάσεις με διαφορετική κρυσταλλική δομή, ονομαστικά, ο συμβολισμός Strukturbericht και τα σύμβολα του Pearson. Ο συμβολισμός κατά Strukturbericht χρησιμοποιεί συστηματικά τον συνδυασμό κεφαλαίων γραμμμάτων του αγγλικού αλφαβήτου και αριθμών, για τον προσδιορισμό της δομής ενός κρυσταλλικού υλικού. Εδώ, η χρήση του Α είναι για την ταυτοποίηση μονοατομικών μετάλλων (είτε X ή Y, π.χ. Al, Fe, κ.ά.), το Β αναπαριστά τα δυαδικά με ίσο αριθμό ατόμων από κάθε τύπο, Α ή Β (XY, π.χ. NaCl, NiAl, FeAl, κ.ά.), με C συμβολίζονται οι ενώσεις με αναλογία σύστασης 2:1 (X₂Y: π.χ. MoSi₂, NbSi₂), τα D_{0s} είναι αυτά με σύσταση 3:1 (XY₃ ή X₃Y: π.χ. Al₃Ti, Fe₃Al) και τέλος, τα E και H χρησιμοποιούνται για την περοβσκιτική και σπινελική κρυσταλλική δομή, αντίστοιχα, ενώ με L αναπαρίστανται οι διατεταγμένες κυβικές δομές. Είναι σύνηθες να προσδιορίζεται η δομή ενός κρυστάλλου με παραδείγματα πραγματικών υλικών. Μερικά παραδείγματα για τον συμβολισμό μονοατομικών φάσεων: αναπαρίστανται με A1 η κυβική εδροκεντρωμένη δομή (fcc), με A2 η κυβική χωροκεντρωμένη (bcc), A3 οι δομές κυβικού εξαγωνικού τύπου (hcp), με A4 συμβολίζεται ο κρύσταλλος τύπου διαμάντι και με A9 η δομή του γραφίτη. Το μόνο παράδειγμα δομής A με διατομική σύσταση είναι η A15, όπως αυτή που εμφανίζει το πυριτιούχο χρώμιο (ή χρωμοπυρίτιο, Cr₃Si) ή το πυριτιούχο μολυβδαίνιο (Mo₃Si). Αξιοσημείωτα παραδείγματα των διατομικών φάσεων είναι: η B1 (NaCl) δομή, η B2 (CsCl), η B3 (π.χ. μίγμα/κράμα ψευδαργύρου), η B11 (CuTi) κ.ά. Παρόμοια, τυπικές C δομές είναι οι: C11_b (MoSi₂), C14 (φάσεις Laves – MgZn₂), C49 (ZrSi₂), ενώ τυπικές δομές D τύπου: D0₁₁ (σεμεντίτης - Fe₃C), D0₂₂ (Al₃Ti), D0₂₃ (Al₃Zn) κ.ά. Κάποιες από τις L-δομές είναι οι εξής: L1₀ (AuCu), L1₁ (CuPt), L1₂ (Cu₃Au) κ.ά. Ο συμβολισμός κατά Pearson περιλαμβάνει και τον συμβολισμό των πλεγμάτων Bravais και τον αριθμό των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα. Η κρυσταλλική δομή των μεσομεταλλικών μπορεί να είναι οποιαδήποτε από τις παρακάτω: κυβική (συμβ.: c), εξαγωνική ή ρομβοεδρική (h), τετραγωνική (t), ορθορομβική (o), μονοκλινές (m) ή τρικλινές (a). Οι μοναδιαίες κυψελίδες μπορούν να ταξινομηθούν με καθεμία από αυτές τις κρυσταλλικές δομές περαιτέρω: πρωταρχικές (primitive, συμβολισμός: P), χωροκεντρωμένες (I), εδροκεντρωμένες (F), πλαγιο-εδροκεντρωμένες ή εδροκεντρωμένες στη βάση (base-centered, συμβ. S) και ρομβοεδρικές (R). Συνολικά, δεκατέσσερα δυνατά πλέγματα Bravais αναπαρίστανται με τους συμβολισμούς που ακολουθούν: πρωταρχικό κυβικό (cP), κυβικό εδροκεντρωμένο (cF), κυβικό χωροκεντρωμένο (cI), εξαγωνικό ρομβοεδρικό (hR), εξαγωνικό πρωταρχικό (hP), τετραγωνικό πρωταρχικό (tP), τετραγωνικό χωροκεντρωμένο (tI), ορθορομβικό πρωταρχικό (oP), ορθορομβικό χωροκεντρωμένο (oI), ορθορομβικό εδροκεντρωμένο (oF), ορθορομβικό πλαγιο-εδροκεντρωμένο (oS), μονοκλινές

πρωταρχικό (mP), μονοκλινές πλαγιο-εδροκεντρωμένο (mS) και τρικλινές πρωταρχικό (aP). Ενδεικτικά, ένα παράδειγμα συμβόλου Pearson αποτελεί η συνήθης σημειογραφία οποιασδήποτε **κυβικής εδροκεντρωμένης** (fcc) δομής μετάλλου, η οποία μπορεί να γραφεί ως: cF4, καθώς υπάρχουν τέσσερα άτομα [$1/8 \times 8$ διαφ. άτομα (κορυφές κύβου) + $1/2 \times 6$ (έδρες)], συνολικά, στη μοναδιαία κυψελίδα τού κρυστάλλου. Κατά παρόμοιο τρόπο, μίας τετραγωνικής χωροκεντρωμένης δομής η κυψελίδα, με οκτώ άτομα, μπορεί να γραφεί ως: tI8 [44].



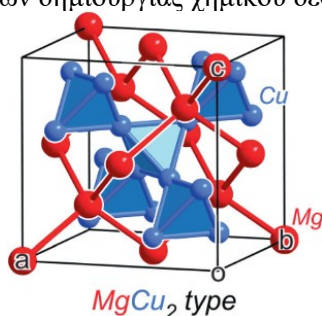
Εικόνα 34: Ιδανική κυβική περοβσκιτική μοναδιαία κυψελίδα και ο τρόπος σύνδεσης των οκταέδρων [124]

Παράρτημα Β:

Οι μέθοδοι υπολογισμού τύπου Hückel, που είναι κυρίως ποιοτικοί υπολογισμοί μοριακών τροχιακών, χαρακτηρίζονται από αρκετά καλή **ερμηνευσιμότητα** (interpretability) και συνδυάζονται από πολλούς ερευνητές με τη **θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας** (Density Functional Theory, DFT), με σκοπό τη μελέτη των δεσμών και της προέλευσης των μεσομεταλλικών δομών. Οι Stacey and Fredrickson [DOI: 10.1039/c2dt30298e], με τη χρήση τέτοιων υπολογισμών, έδειξαν ότι οι **δομές των δεσμών** των μεσομεταλλικών φάσεων, **που υπολογίζονται με τη** θεωρία **DFT** (DFT band structures), μπορούν να αναπαραχθούν ποιοτικά με τη χρήση αρκετά σχολαστικών μοντέλων, όπως η **εκτεταμένη θεωρία Hückel** (extended Hückel theory), όταν παραμετροποιηθεί κατάλληλα. Αυτή η οπτική αυξάνει την δυνατότητα δημιουργίας αποτελεσματικών μοντέλων, στηριζόμενων σε εκείνο του Hückel **για ηλεκτρονικές δομές** (DFT electronic structures), στα οποία τα αποτελέσματα των DFT υπολογισμών ερμηνεύονται στα πλαίσια μιας θεώρησης βασισμένης στα τροχιακά, με τρόπο όμοιο με αυτόν που, συμβατικά, ερμηνεύονται τα διάφορα δεδομένα για την μαγνητική ευαισθησία, με κατάλληλη προσαρμογή σε έναν νόμο Curie-Weiss. Η πολυπλοκότητα της θεωρίας, των αλγόριθμων και των εξαγόμενων αποτελεσμάτων αυτών των μεθόδων προφυλάσσει από λάθη στον χειρισμό των πειραματικών δεδομένων, με τον περιορισμό τους σε μερικές χημικές παραμέτρους. Η σαφήνεια των ημιεμπειρικών Hückel υπολογισμών είναι, επομένως, επιθυμητή, αλλά κανείς μπορεί να αναρωτηθεί για την αξιοπιστία τέτοιων μεθόδων κατά την εφαρμογή τους σε συστήματα με τόσους διαφορετικούς τύπους αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου.

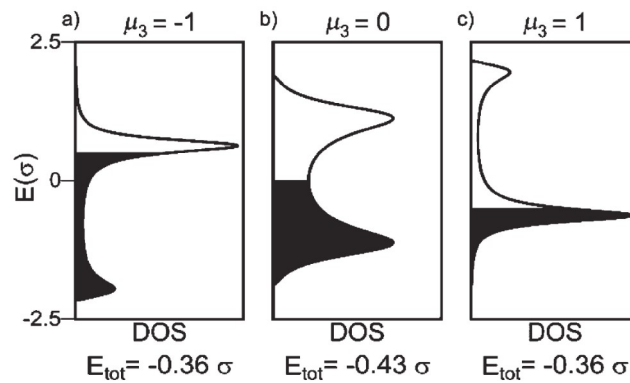
Αξιοσημείωτη είναι η παρουσίαση από τους Stacey και Fredrickson ορισμένων θεωρητικών προσεγγίσεων, που προκύπτουν από **προσαρμοσμένα στην DFT τύπου Hückel μοντέλα** (DFT-calibrated Hückel models), όπως είναι: η **μ_3 -οξύτητα** (μ_3 -acidity) και η **μ_2 -Hückel ανάλυση χημικής πίεσης** (μ_2 -Hückel chemical pressure analysis), τα οποία

μεταφράζουν τις μοριακές θεωρήσεις του μοντέλου Lewis για τα οξέα και τις βάσεις και τον ηλεκτρονικό/στερεοχημικό ανταγωνισμό, αντίστοιχα, μέσα στα πλαίσια μελέτης των μεσομεταλλικών υλικών. Η εφαρμογή της πρώτης από τις δύο μεθόδους θα αναλυθεί, για την κατανόηση του εύρους σταθερότητας μιας σημαντικής κατηγορίας μεσομεταλλικών συστατικών, **των φάσεων Laves**, όπως αυτές απλοποιούνται και προσεγγίζονται ικανοποιητικά από τον τύπο δομής του $MgCu_2$. Η δεύτερη μέθοδος σχετίζεται με τον σχηματισμό υπερδομών (δηλαδή υπερμοριακών ή υπερκρυσταλλικών δομών) και την στοιχειακή υποκατάσταση ατόμων στις μεσομεταλλικές φάσεις. Υπό το πρίσμα αυτής της οπτικής, σχολιάζουν ότι, γίνεται εμφανές πως οι ab initio υπολογισμοί δεν έχουν υποκαταστήσει επαρκώς τις μεθόδους τύπου Hückel, ενώ έχουν αυξήσει τη δυνατότητά τους για την επεξήγηση των φαινομένων δημιουργίας χημικού δεσμού.



Εικόνα 35: Δομή $MgCu_2$ [125]

Η ανάλυση της μ_3 -οξύτητας (μ_3 -acidity): Η θεώρηση που ακολουθεί κάνει χρήση της σύνδεσης μεταξύ των διαφόρων γεωμετρικών διαρρυθμίσεων και της ηλεκτρονικής δομής, που παρέχεται από τη **Μέθοδο των Διαμερισμάτων** (Method of Moments). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στα **διαμερίσματα** (moments) της κατανομής της **ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ζωνών/επιπέδων του Μοντέλου Ζωνών** (electronic density of states) [Σχετίζεται με την **Θεωρία Ζωνών**, Band Theory, οι ζώνες όπου μπορούν τα e^- να πάρουν ορισμένη ποσότητα ενέργειας]. Σε αυτήν την παράγραφο, παρουσιάζεται το **μοντέλο μ_3 οξέων και βάσεων** (μ_3 model of acids and bases). Οι θεμελιώσεις αυτού του μοντέλου προκύπτουν απλά, φυσικά, με μια ματιά στον τρόπο που τα 5 χαμηλότερα διαμερίσματα: (μ_0 - μ_4), τα οποία επηρεάζουν το σχήμα της κατανομής της **πυκνότητας των επιπέδων** (Density Of States, DOS). Τα χαμηλότερης τάξης διαμερίσματα, μ_0 , μ_1 και μ_2 , αντιστοιχούν στα στατιστικά μεγέθη: **επιφάνεια** (area), **διάμεσος/μέσος** (mean) και **διακύμανση** (variance), αντίστοιχα. Με κατάλληλες τροποποιήσεις, η διερεύνηση της κατανομής της DOS βοηθά στη μελέτη γύρω από τα διαμερίσματα υψηλότερης τάξης.



Εικόνα 36: Ο ρόλος του τρίτου διαμερίσματος, μ_3 , στη διαμόρφωση του σχήματος της κατανομής DOS.

Απεικονίζονται καμπύλες με μ_3 : (a) <0 , (b) $=0$, (c) >0 . Η σκιασμένες περιοχές κάτω από τις καμπύλες δείχνουν τα επίπεδα που είναι κατειλημμένα κατά 50 % [125].

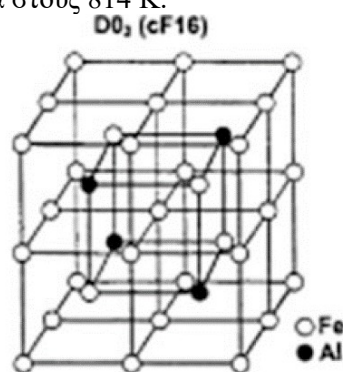
Στην παραπάνω εικόνα, απεικονίζεται η επίδραση του 3ου διαμερίσματος, μ_3 , στο σχήμα κατανομών της DOS, με τη σύγκριση καμπυλών με τιμές: $\mu_3 = [<0, =0, >0]$. Με κατάλληλα διαγράμματα κατανομής της DOS, μπορεί να φανεί ότι **το μ_3 μετράει την παραμόρφωση της ασυμμετρίας της κατανομής της DOS**, αφού προσδιορίζει την ισορροπία των επιπέδων υψηλής ενέργειας και των επιπέδων χαμηλής ενέργειας. Συμβολίζεται το **ποσοστό πλήρωσης ή πλήρωση της ζώνης (band filling) με BF** (στην εικόνα, που παρατίθεται ενδεικτικά, έχουν όλα τα διαμερίσματα $BF=50\%$, δηλαδή τα “μισά” είναι κατειλημμένα από ηλεκτρόνια). Η εξίσωση ($BF =$ συνάρτηση του μ_3) προσφέρεται για σταθερό μ_3 , οπότε, συνήθως, μπορεί με αυτή να προσδιοριστεί μία αρκετά καλή περιγραφή της κατανομής των διαμερισμάτων, από το μ_0 έως και το μ_4 . Αυτή είναι και η περίπτωση των **στοιχειακών φάσεων των μετάλλων μετάπτωσης** (δηλαδή του Fe και πολλών από τα βαρέα μέταλλα των χαλύβων), στα οποία τα d-τροχιακά επιτρέπουν την εμφάνιση ηλεκτρονίων σε ένα σχετικά μικρό εύρος ζωνών (μ_3 κοντά στο 0), των οποίων οι καμπύλες DOS μοιάζουν πολύ μεταξύ τους. Η φτιαχτή (fixed) φύση των ιδανικών BF (ποσοστών πλήρωσης ζώνης) μεταξύ μιας ομάδας φάσεων με διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων αφήνει μία ενδιαφέρουσα υπόνοια: ότι η κοινή ιδανική BF τιμή υποδεικνύει πως σχεδόν η ίδια μ_3 -τιμή είναι η ίδια για όλες αυτές τις στοιχειακές φάσεις, ανεξάρτητα από τον τύπο δομής τους. Προφανώς, τα στοιχεία από μόνα τους δεν αναπτύσσουν ένα αρκετά ευρύ φάσμα αλληλεπιδράσεων, ώστε να συντονίσουν τις μ_3 τιμές τους, με κάποιον αξιοσημείωτο τρόπο. Από αυτήν την οπτική, η δραστηκότητα των στοιχείων μπορεί να κατανοηθεί, με την ομαδοποίησή τους σύμφωνα με το εάν είναι: α) **ελλιπή σε ηλεκτρόνια** (electron-deficient), β) **προσκειμένα στο ιδανικό μ_3** (nearly achieving-ideal), όπως τα V και Cr ή γ) **πλεονεκτικά σε ηλεκτρόνια** (in excess of the ideal), ως προς το **ιδανικό μ_3** (δομή Sc-Ti), όπως στο σύστημα Mn-Cr. Αυτή η **διάκριση σε φτωχά και πλούσια σε e-**, στα στοιχεία, χαρακτηρίζεται επαρκώς ως: **λήπτες και δότες e-**, αντίστοιχα, σε παραλληλία με τη θεωρία του Lewis για τα οξέα και τις βάσεις. Ακολουθώντας αυτήν την αναλογία, τα φτωχά σε e- στοιχεία, όπως το Sc, μπορούν να χαρακτηριστούν ως **μ_3 -οξέα**, ενώ τα πλούσια σε e-, όπως ο Cu, μπορούν να περιγραφούν ως **μ_3 -βάσεις**. Αυτές οι διατυπώσεις μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με τη **διαφορά** (στον αριθμό e- ανά άτομο) **από το ιδανικό**

μ_3 , ένα μέγεθος που καλείται μ_3 -οξύτητα. Το ρόλο του στοιχείου ουδερεροποίησης (neutralization), του συστήματος που περιγράφηκε, κατέχει ο σχηματισμός της μεσομεταλλικής φάσης. [DOI: 10.1039/C2DT30298E]

Παράρτημα Γ:

DO₃ δομή:

Η μοναδιαία κυψελίδα μιας DO₃ δομής μπορεί να θεωρηθεί ότι δημιουργείται από τέσσερα κυβικά εδροκεντρωμένα (face-centered cubic, fcc) υποπλέγματα (sublattices, υπομονάδες της υπερκρυσταλλικής δομής), από τα οποία, τρία καταλαμβάνονται από τα άτομα του σιδήρου, που είναι σε περίσσεια και το τέταρτο από άτομα αργιλίου. Από τα τρία υποπλέγματα του σιδήρου, τα δύο είναι ισοδύναμα ως προς τη συμμετρία και τα άτομα που τα καταλαμβάνουν, κοινά σχεδιάζονται ως Fe(II), όπως φαίνεται σχηματικά. Το τρίτο υποπλέγμα σιδήρου θεωρούμε ότι οι θέσεις καταλαμβάνονται από άτομα τύπου Fe(I). Στην υπερκρυσταλλική DO₃ δομή, και τα οκτώ κοντινότερα, γειτονικά στα τύπου Fe(I) άτομα, είναι άτομα σιδήρου, ενώ τα Fe(II) στοιχεία περιβάλλονται από 4 άτομα σιδήρου και 4 αργιλίου, ως κοντινότερους γείτονες. Η φάση Fe₃Al, στις συνήθεις χαμηλές θερμοκρασίες, κρυσταλλώνεται στην διατεταγμένη κυβική DO₃ δομή. Η μοναδιαία κυψελίδα της αποτελείται από 8 χωροκεντρωμένου κυβικού τύπου υποκυψελίδες (body-centered cubic, bcc subcells) και μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει 4 υποπλέγματα εδροκεντρωμένου κυβικού τύπου (face-centered cubic, fcc, sublattices) που αλληλοδιεισδύουν. Σε κάθε υποκυψελίδα (subcell), τα άτομα του σιδήρου καταλαμβάνουν τις γωνίες της υποκυψελίδας της υπερκρυσταλλικής δομής και έτσι, κάθε άτομο από αυτά μοιράζεται σε οκτώ υποκυψελίδες. Εφόσον υπάρχουν οκτώ υποκυψελίδες σε κάθε κυψελίδα, τα γωνιακά άτομα παρέχουν οκτώ άτομα σιδήρου σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα της DO₃ δομής. Επιπλέον, τέσσερα άτομα σιδήρου καταλαμβάνουν τα κέντρα των τεσσάρων υποκυψελίδων, οπότε, συνολικά σε κάθε DO₃ κυψελίδα υπάρχουν 12 άτομα σιδήρου. Συμπεριλαμβάνοντας τις τέσσερις κυψελίδες του αργιλίου, οι οποίες καταλαμβάνουν τα κέντρα των τεσσάρων υποκυψελίδων της DO₃, ο συνολικός αριθμός των ατόμων ανά κυψελίδα ανέρχεται στα 16. Η Fe₃Al φάση μετασχηματίζεται από DO₃ δομή σε μία ελαττωματική (defective, δομή με ατέλειες) διατεταγμένη B2 κρυσταλλική δομή, σε θερμοκρασίες κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία μετασχηματισμού, δηλαδή κοντά στους 814 K.



Εικόνα 37: Δομή Fe₃Al [45]

Παράρτημα Δ:

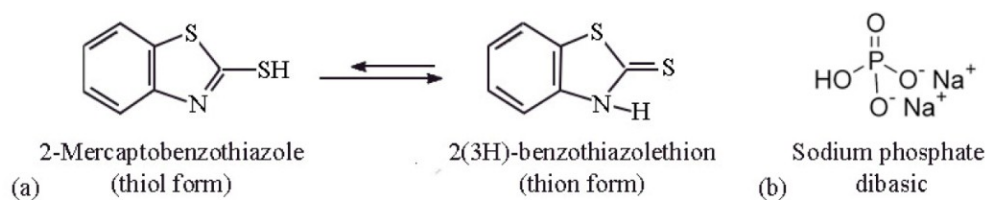
Αναστολείς διάβρωσης και συνεργιστικό φαινόμενο στο σύστημα [μαλακός χάλυβας- Na_2HPO_4 -MBT]:

Για τους αναστολείς διάβρωσης:

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δύο θεωρούνται ως οι πιο αξιόπιστοι μηχανισμοί για την προστασία του μαλακού χάλυβα από τη διάβρωση, με τη χρήση αναστολέων διάβρωσης [126]. Ο πρώτος πραγματοποιείται με χημειορρόφηση στην επιφάνεια του χάλυβα, μειώνοντας τον ρυθμό της διάλυσης του μετάλλου, με τη δημιουργία ενός συνεκτικού παθητικού υμενίου, όπως κάνει το MBT (mercaptobenzothiazole) σε ελαφρά όξινα και σχεδόν ουδέτερα υδατικά διαλύματα. Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά τον σχηματισμό μίας νέας στη μεταλλική επιφάνεια, με τη δημιουργία μίας **επίστρωσης μετατροπής** (conversion coating), όπως συμβαίνει κατά τη διεργασία της φωσφάτωσης. Οι μερκαπτοενώσεις που περιέχουν αζόλες (πενταμελείς δακτύλιους με ένα άζωτο) παρουσιάζουν ενισχυμένη ανασταλτική δράση στους μαλακούς χάλυβες. Η συνύπαρξη ατόμων θείου και αζώτου στον ετεροκυκλικό δακτύλιο του μορίου του αναστολέα προσδίδει αυξημένη ικανότητα χημικής πρόσδεσης· ο αρωματικός δακτύλιος του μορίου είναι γνωστός για τη συνεισφορά του στην αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, ενώ η υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα του θείου ως προς το άζωτο καθιστά την ομάδα τηςθειόλης ως έναν ιδιαίτερα αποτελεσματικό δότη ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τις εργασίες των Chen et al. [72] και Obot et al. [127], μπορεί να υποστηριχτεί ότι, από τα δύο ταυτομερή του MBT, το τύπουθειόλης (thiol) και το τύπουθειόνης (thion), που συνυπάρχουν συνήθως στα ιοντικά διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου, η δεύτερη δείχνει να είναι πιο σταθερή, ιδιαίτερα στη στερεά φάση, όπως στις σκουριές. Η δεύτερη ομάδα ερευνητών αναφέρει ότι, στηριζόμενη σε μετρήσεις χημικής σκληρότητας, η μορφήθειόνης του MBT έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από τη μορφήθειόλης, γεγονός που της προσδίδει ένα πυκνότερο ηλεκτρονιακό νέφος γύρω από την μερκαπτοομάδα του μορίου και επομένως, ενισχυμένη ανασταλτική ικανότητα. Δεδομένου ότι η ηλεκτραρνητικότητα είναι ανάλογη με τη χημειορρόφηση του αναστολέα και συνεπώς, με το βαθμό ικανότητας αναστολής της διάβρωσης, οι ερευνητές βρήκαν ότι ο ετεροκυκλικός δακτύλιος μπορούσε να προσδεθεί στη μεταλλική επιφάνεια μέσω του ενδοκυκλικού αζώτου, ως ο πιο ηλεκτραρνητικός από τους τρεις πιθανούς δότες ηλεκτρονίων. Ταυτόχρονα, ο ετεροκυκλικός δακτύλιος μπορούσε επίσης να σχηματίσει δεσμό με το εξωκυκλικό άτομο θείου, χηλικοποιώντας έτσι τα κατιόντα σιδήρου και προσδεδεμένος στη μεταλλική επιφάνεια με το επίπεδο του αρωματικού δακτυλίου παράλληλο προς τη μεταλλική επιφάνεια. Στη μελέτη που αφορά τα δείγματα μαλακού χάλυβα της εργασίας, οι πιο ηλεκτραρνητικές περιοχές πρέπει να είναι εκείνες των δύο ατόμων θείου. Παρά την προτίμηση της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, η πιο σταθερή γεωμετρία σύνδεσης του μορίου τύπουθειόνης MBT με τον μαλακό χάλυβα σχολιάστηκε ότι πραγματοποιείται μέσω του εξωκυκλικού θείου, με το αρωματικό επίπεδο κάθετο προς τη μεταλλική επιφάνεια. Τα δύο ταυτομερή

μόρια του MBT συνήθως συνυπάρχουν σε σχεδόν ουδέτερα και σε ιοντικά υδατικά διαλύματα [128], όμως μία χαρακτηριστική Raman κορυφή, στη μέτρηση του δείγματος Steel–WSS–Na₂HPO₄–MBT παραπάνω, υποδηλώνει ότι η μορφή θειόνης επικρατεί στο επιφανειακό στρώμα σκουριάς. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ανασταλτική δράση του τύπου θειόνης MBT με το χρόνο εξαρτάται από τον ρυθμό της πρόσδεσης του εξωκυκλικού θείου στην επιφάνεια του χάλυβα, διακρίνονται δύο στάδια της ρόφησης του αναστολέα [72]. Το πρώτο στάδιο θεωρείται ότι είναι η φυσιολογική ροή του υδρολυμένου οργανικού μορίου στην επιφάνεια του μετάλλου, που οδηγεί στη δημιουργία ενός πρωταρχικού μονομοριακού στρώματος. Η φυσική πρόσδεση του αναστολέα απαιτεί σχετικά χαμηλές ποσότητες ενέργειας ανταλλαγής, λαμβάνει χώρα με περιορισμένη έκταση ως μετωπική αντίδραση και είναι η κυρίαρχη και απαραίτητη διεργασία για την πρόσδεση του αναστολέα και επομένως, για την έναρξη της απορρόφησης του [129]. Το δεύτερο στάδιο είναι η χημειορρόφηση και ξεκινάει επίσης γρήγορα, καθώς η δημιουργία του δεσμού Fe-S θεωρείται ταχύτατη και ισχυρή. Τα δύο στάδια απορρόφησης ταυτοποιήθηκαν ως παρόμοιες διεργασίες με το σύστημα θειόνης MBT και σιδήρου, από τους Obot et al. το 2018 [130]. Ωστόσο, η διάρκεια κάθε σταδίου και ακόμη, της συνολικής διεργασίας απορρόφησης, μαζί με την αυξημένη σταθερότητα και ομοιογένεια του τελικού υμενίου υποδηλώνουν ότι έχει πραγματοποιηθεί κάποια πολυπλοκότερη διεργασία. Βρέθηκε ότι η MBT τείνει να σχηματίζει υδρόφοβους δεσμούς σε ουδέτερα υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα [130], με έναν μηχανισμό που συνοδεύεται από μία διεργασία **αυτοσυναρμογής** (self-assembly), με χαρακτηριστική χρονική διάρκεια [131]. Στην περίπτωση που το επίπεδο του δακτυλίου είναι παράλληλο με τη μεταλλική επιφάνεια, τα συστατικά που προκύπτουν από τη δημιουργία υδρόφοβων δεσμών σχηματίζουν τοπικά υδρόφοβα σύμπλοκα, σε μορφή νησίδων, τα οποία έπειτα ενώνονται και σχηματίζουν ένα ομοιόμορφο προστατευτικό υμένιο. Στην περίπτωση του κάθετου προσανατολισμού, έχουν προταθεί από τη βιβλιογραφία παρόμοιοι μηχανισμοί, σχετικοί με υδρόφοβες διαμοριακές διαδιασυνδέσεις [76]. Παρά την πολυπλοκότητα της διεργασίας απορρόφησης του MBT, η κινητική της έχει αναλυθεί και περιγραφεί πλήρως στη βιβλιογραφία, καθώς και η διεργασία αυτοσυναρμογής με την οποία δημιουργείται το προστατευτικό οργανικό υμένιο [72, 76]. Με μια δεύτερη ματιά, ο ακριβής προσανατολισμός του επιπέδου του οργανικού μορίου φαίνεται ότι πρέπει να είναι όμοιος με εκείνον της μελέτης των Venkataramanan et al. στην επιφάνεια του αργύρου (Ag) [85]. Λόγω της αυξημένης τοπικής ηλεκτρονικής πυκνότητας και την αρνητική δ συνεισφορά στο άκρο της θειόλης, σε συνδυασμό με την κοινώς παρατηρούμενη προτίμηση του θείου να παραμορφώνει το επίπεδο του μορίου MBT τύπου θειόνης και να κάμπτεται τον δεσμό S-C [130], στις παρούσες συνθήκες, ως πιο πιθανό σενάριο φαίνεται ότι είναι εκείνο στο οποίο ο αναστολέας προσκολλάται στην επιφάνεια του χάλυβα με τον δεσμό του εξωκυκλικού θείου με τον άνθρακα κάθετο στη μεταλλική επιφάνεια και το επίπεδο του υπόλοιπου μορίου κεκλιμένο [76]. Με αυτόν τον τρόπο, η διεργασία άμεσης αναδιάταξης, με την οποία ξεκινά η αυτοσυναρμογή του προστατευτικού υμενίου, ξεπερνά το πρόβλημα της πιθανής στερεοχημικής παρεμπόδισης, αφού κάθε επίπεδο-μόριο δύναται να σχηματίζει ισχυρό χημικό δεσμό με το μέταλλο μέσω του εξωκυκλικού S ατόμου. Από την άλλη πλευρά, τα

εναπομείναντα ελαφρώς αρνητικά φορτισμένα επίπεδα τμήματα των οργανικών μορίων μένουν ελεύθερα να περιστραφούν, παρέχοντας μία σχετικά ελεγχόμενη διαπερατότητα ιόντων στο υμένιο και μειώνοντας, έτσι, τη δυνατότητα κατάρρευσης του υμενίου.

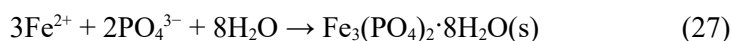


Εικόνα 38: Σχηματική αναπαράσταση των αναστολέων διάβρωσης: (a) ταυτομερή MBT, (b) Na_2HPO_4 [1]

Ο φωσφόρος αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κραματικά στοιχεία των χαλύβων χαμηλής κραμάτωσης και των ανθρακοχαλύβων, ενάντια στην ατμοσφαιρική διάβρωση και την προσβολή από χλωριόντα και θεωρείται ότι ενισχύει την κατεργασιμότητα, την αντίσταση στην κόπωση και την σκληρότητα. Η φωσφάτωση μέσω λουτρών καταβύθισης, όπως συνήθως πραγματοποιείται στη βιομηχανία, υποτίθεται ότι ολοκληρώνεται μετά από μερικές ημέρες, κυρίως λόγω των διεργασιών ανακρυστάλλωσης και μετασχηματισμών στερεάς κατάστασης και με σκοπό να ενισχυθεί η συνεκτικότητα της επιφάνειας με ορισμένα στρώματα επιμετάλλωσης, όπως γίνεται κατά την **φωσφάτωση με ψευδάργυρο** (zinc phosphating) [69] αλλά ακόμα και με ορισμένες οργανικές επιστρώσεις. Τα φωσφορικά ανιόντα θεωρείται ότι προσφέρουν αρκετά ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση, σταθεροποιώντας τόσο τις κρυσταλλικές όσο και τις άμορφες φάσεις του στρώματος προϊόντων διάβρωσης. Παρόλο που τα ανόργανα συστατικά που περιέχουν φωσφόρο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ενάντια στη διάβρωση και τα φαινόμενα φθοράς στον μαλακό χάλυβα και η κινητική και ο τρόπος κρυστάλλωσης έχουν μελετηθεί διεξοδικά, σε συνήθη περιβάλλοντα, υπάρχουν ακόμα ενδιαφέρουσες προεκτάσεις των μηχανισμών αυτών, που αξίζει να μελετηθούν μέχρι και σήμερα, από το διατομικό έως το υπερκρυσταλλικό επίπεδο. Ο φωσφόρος προσδένεται ισχυρά όχι μόνο σε συνήθη αμέταλλα μόρια, όπως το οξυγόνο και το άζωτο, αλλά και στα μέταλλα και τα μεταλλεύματα που αποτελούνται από ολιγομερή ή σχεδόν πολυμερικά συμπλέγματα, όπως οι **φερρίτες** (ferrates) και τα **πολυοξομεταλλικά** (polyoxometallates). Στο τετράεδρο των φωσφορικών ανιόντων, ο φωσφόρος είναι ισχυρά δεσμευμένος με τα άτομα οξυγόνου και μάλιστα, το μήκος αυτού του δεσμού έχει βρεθεί ότι παίρνει έως και τέσσερις διαφορετικές τιμές (ισομέρεια τάνυσης δεσμού, bond-stretch isomerism) [132, 133]. Συγκεκριμένα, τα ανόργανα φωσφορικά τετράεδρα (κυρίως τα PO_4^{3-} και HPO_4^{2-}) συμπεριφέρονται σαν σχετικά ισχυρές βάσεις κατά Lewis, διατηρώντας τους δεσμούς τους στα περίπου ουδέτερα υδατικά διαλύματα και καταβυθίζονται σχηματίζοντας αδιάλυτα άλατα με τα τοπικά διαθέσιμα κατιόντα. Στις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες, οργανώνονται σε υπερκρυσταλλικές δομές και ορυκτά μέσω τετραέδρων ή οκταέδρων (ή συνδεδεμένων τριοκταέδρων κατά άλλους [133], που ενώνονται στις γωνίες ή τις ακμές που μοιράζονται, σχηματίζοντας αλυσίδες, συστάδες και φύλλα. Στα υδατικά διαλύματα, με την αύξηση της τοπικής ηλεκτραρνητικότητας και το σθένος των κατιόντων, τα φωσφορικά

ανιόντα τείνουν να σχηματίζουν τις πιο σταθερές θερμοδυναμικά υπερκρυσταλλικές δομές, με μία αυξανόμενη προτίμηση στα κυκλικά ή και τα διακλαδισμένα σύμπλοκα, με τα τελευταία να αποκτώνται είτε μέσω ηλεκτροστατικής έλξης μικρών κατιόντων, όπως είναι τα Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} είτε με ανταλλαγή συνδετικών ομάδων, όπως είναι οι στερεές κρυσταλλικές φάσεις και τα ενυδατωμένα ιόντα σιδήρου (ενδεικτικά FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ και $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), τα οποία σχηματίζονται με ενυδάτωση, ολίωση (oliation) ή οξολίωση των σιδηρούχων (ferrous) και σιδηρικών (ferric) ειδών. Όπως είναι γνωστό, τα μέταλλα μετάπτωσης μπορούν να ανταλλάξουν ένα μονό ηλεκτρόνιο, ενώ τα αμέταλλα δραστικά χημικά είδη, όπως το μοριακό οξυγόνο και διάφορες ρίζες, περιορίζονται από την αρχή Pauli, αντιδρώντας με μικρότερους ρυθμούς. Συγκεκριμένα, σε ένα εύρος pH από 5 έως 9 (25 °C), τα στιγμιαία σχηματιζόμενα σιδηρικά (Fe^{3+}) άλατα υδρολύονται άμεσα, ενώ τα σιδηρούχα (Fe^{2+}) άλατα, απουσία οξειδωτικών παραγόντων, αντιδρούν με το νερό, καταλήγοντας στην παραγωγή ενυδατωμένων ιόντων (aqua ions), όπως τα $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Γενικά, τα σιδηρικά σύμπλοκα τείνουν να συμπυκνώνονται, από τα πολύ όξινα διαλύματα (pH κοντά στο 1) έως και τα σχεδόν ουδέτερα και να σχηματίζουν ενδιάμεσα ολιγομερή ή/και πολυμερή Fe(III) συστατικά που ονομάζονται φερριυδρίτες (ferrihydrites), ενώ τα σιδηρούχα σύμπλοκα συμπυκνώνονται μόνο σε περιοχές με pH μεγαλύτερο του 6 και ελλείψει οξυγόνου στην δύσκολα προσβάσιμη μεταλλική επιφάνεια, όπου και υδρολύονται προς σχηματισμό $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Παράλληλα, λαμβάνουν χώρα μία σειρά αντιδράσεων, όπως η ολίωση του διμερούς $[\text{Fe}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ συμπλόκου προς το σχηματισμό του επίπεδου τετραμερούς $[\text{Fe}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_8]^0$ και η επακόλουθη ταχύτατη πυρηνοποίηση των προαναφερθέντων τετραεδρικών ή/και οκταεδρικών ενδιάμεσων σχηματισμών, ταυτόχρονα σε πολλές περιοχές κάθε αναδύμενου κρυσταλλικού επιπέδου, πυροδοτώντας μία διεργασία επιταξιακής ανάπτυξης κρυστάλλων για την παραγωγή φυλλόμορφων διπλών υδροξειδίων (layered double hydroxides). Οι σιδηρούχες φάσεις, μέσα στα διαλύματα ή και σε στερεά κατάσταση, έχουν επιδείξει την τάση να οξειδώνονται και να σχηματίζουν φάσεις αναμειγμένων Fe(III)-Fe(II) ιόντων, γνωστές ως πράσινη σκουριά, μαγνητίτης, γκαιτίτης και λεπιδοκροκίτης. Στη βιβλιογραφία, διακρίνονται δύο φυσικοχημικά μονοπάτια για τον τρόπο σχηματισμού δεσμών του φωσφόρου. Ένα μέρος του απορροφάται ταχύτατα και δίνει έναυσμα για την επιφανειακή τροποποίηση της επιφάνειας του μαλακού χάλυβα, ενώ ο περισσότερος φωσφόρος διαχέεται σταδιακά μέσα στα κρυσταλλικά οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου (εσωτερικό στρώμα σκουριάς), όπως στην περίπτωση του γκαιτίτη είτε μέσα στους πόρους είτε μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Έχει σημειωθεί ότι, σε τιμές pH κοντά στο 7 (θερμοκρασία περιβάλλοντος), είναι χαρακτηριστική αντίδραση ο μετασχηματισμός των $\text{Fe}(\text{OH})_2$ σε λεπιδοκροκίτη, συνοδευόμενος από μία παρατηρούμενη αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού, ενώ η υδρόλυση και έπειτα η συσσωμάτωση των φερριυδριτών (FeIII) συχνά καταλήγει στην κρυστάλλωση γκαιτίτη και αιματίτη, η οποία αποτελεί μία διεργασία που εξαρτάται κυρίως από την οξολίωση των μετασταθών ειδών $[\text{Fe}_2\text{OH}_2\text{O}]$ [134-136]. Τα φωσφορικά ανιόντα θεωρείται ότι έχουν μοναδική επίδραση στον συντονισμό (coordination effect) στη διεργασία διάβρωσης, επιτυγχάνοντας επιλεκτική απορρόφηση σε διαφορετικά χημικά είδη. Ανεβαίνοντας στη μικροκλίμακα, τα φωσφορικά ανιόντα δείχνουν να κατέχουν

έναν διττό ρόλο στον σχηματισμό σιδηρούχων προϊόντων διάβρωσης. Αφενός ροφώνται μέσα στα οξείδια και οξυυδροξείδια του σιδήρου, όπως στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη και του λεπιδοκροκίτη, με τη δημιουργία διδοντικών επιφανειακών σύμπλοκων μέσω υποκατάστασης δύο υδροξείδιων -τα κύρια ιόντα-ανταγωνιστές τους στα υδατικά διαλύματα και αφετέρου προσδένονται στην επιφάνεια του χάλυβα και σχηματίζουν φωσφορικές κρυσταλλικές δομές και κρυστάλλους φωσφορικού σιδήρου, δημιουργώντας νέες ενεργές περιοχές για περαιτέρω απορρόφηση του φωσφόρου [137]. Τελικά, μπορεί να υποστηριχτεί ότι οι επικρατούσες δομές στη διπλοστοιβάδα είναι εκείνες των οξειδίων και των υδροξειδίων του σιδήρου, ενώ μέσα στο εσωτερικό στρώμα οξειδίων του μαλακού χάλυβα στερεοποιούνται συνήθως υβριδικά κρυσταλλικά και άμορφα συστατικά, από τον συνδυασμό των $[Fe, [O_2], H_2O, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}]$, παρέχοντας μία μοναδική σύνθεση και συμπεριφορά σε κάθε στρώμα προϊόντων. Η μελέτη των συνήθων σχεδόν ουδέτερων υδατικών συστημάτων του διαβρούμενου μαλακού χάλυβα αποκάλυψε ότι μπορούν να ανιχνευτούν ποικίλα κρυσταλλικά προϊόντα σιδήρου-φωσφόρου, ενδιάμεσα είδη από τη διαφορετική στοιχειομετρία και τις βαθμίδες οξείδωσης του σιδήρου, κατά τη διαδοχική διαφοροποίηση των τοπικών συνθηκών, από τον βιβιανίτη (vivianite, σιδηρούχος φωσφόρος), $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, έως στρεγγίτη (strengite, φερριτικό), $FePO_4 \cdot 8H_2O$. Η τελική σύσταση των επιστρώσεων μετατροπής νοείται ότι προκύπτει από την εξισορρόπηση των ανταγωνιστικών διεργασιών ιοντικής καταβύθισης, μετασχηματισμών στερεάς κατάστασης και κρυστάλλωσης, σε συνδυασμό με τις τοπικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και του επιπέδου αερισμού. Σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, έχει υποθεθεί ότι τα φωσφορικά ανιόντα τροποποίησαν επιτυχώς την επιφάνεια του χάλυβα, συμμετέχοντας στη σταθεροποίηση της πράσινης σκουριάς, αναχαιτίζοντας την οξείδωση των $GRI(Cl^-)$ (πράσινη σκουριά τύπου I) ειδών [[134]] και σχηματίζοντας λεπτόκοκκα κρυσταλλικά συστατικά με σχετικά καλή διάταξη, στο τελικό στρώμα οξειδίων.



Για το συνεργιστικό φαινόμενο των αναστολέων στο σύστημα Na_2HPO_4 -MBT-μαλακός χάλυβας:

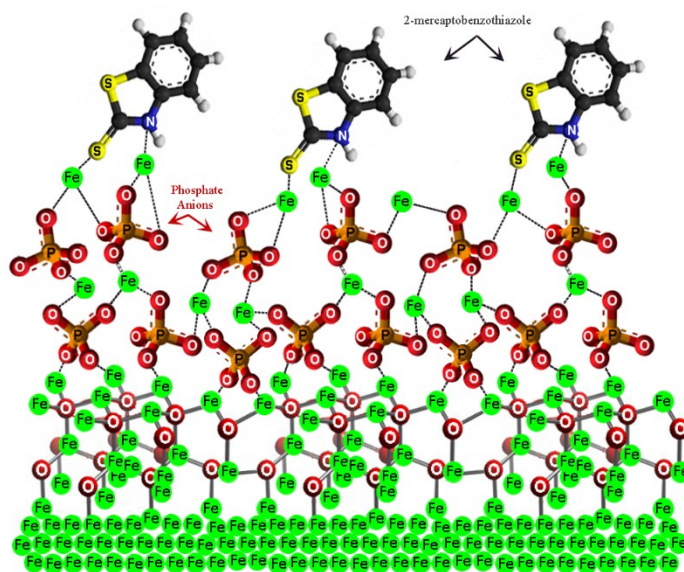
Στον “Πίνακα 10” παρουσιάζονται οι τιμές της συνεργιστικής παραμέτρου (Si), εκτιμημένες με την “Εξίσωση 4”. Γενικά, το συνεργιστικό φαινόμενο μπορεί να χαρακτηριστεί από την τάση δύο ή περισσότερων συστατικών να αποκτούν ισχυρότερη επίδραση στο σύστημα συνδυαστικά, από ότι το καθένα μεμονωμένο. Σχετικά με την αναστολή της διάβρωσης, το συνεργιστικό φαινόμενο αφορά την αποτελεσματική αλληλεπίδραση των αναστολέων ως προς την προστατευτικότητα που προσφέρουν στο υποκείμενο μέταλλο έναντι της διάβρωσης. Μία τιμή του δείκτη $Si > 1$ υποδεικνύει την ύπαρξη συνεργιστικής αναστολής, $Si = 1$ σημαίνει ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση και για τιμές < 1 υποδηλώνει ότι υπάρχει ανταγωνιστική δράση μεταξύ των συστατικών. Το συνεργιστικό φαινόμενο της αναστολής μεταξύ του MBT και του Na_2HPO_4 σε αναλογία mol 1:1 αναδεικνύει ότι το μίγμα τους είχε

αποτελεσματική επίδοση, με αποτελεσματικότητα αναστολής πάνω από 90 %, κρίνοντας από τη μετρούμενη αντίσταση πόλωσης, R_{ct} , που έδωσε τιμή 6,7 kohm cm² και συνεργιστική παράμετρο μεγαλύτερη από 22, στο υδατικό σύστημα. Το συνεργιστικό φαινόμενο της ανασταλτικής συμπεριφοράς ενισχύθηκε παρουσία NaCl, λόγω της αλληλεπίδρασης με τα χλωριόντα. Σε συνεργία με τον οργανικό αναστολέα, τα φωσφορικά ήταν σε θέση να τροποποιήσουν κατάλληλα τη διαβρούμενη επιφάνεια και παράλληλα να ενισχύσουν το τοπικά θετικό ηλεκτρονικό νέφος, πάνω από το εσωτερικό στρώμα της σκουριάς, αντισταθμίζοντας την περίσσεια αρνητικού φορτίου από τον οργανικό ογκώδη αναστολέα, επιταχύνοντας και αυξάνοντας, με αυτόν τον τρόπο, την ανασταλτική δράση και των δύο συστατικών. Με τη χρήση ηλεκτροχημικών, φασματοσκοπικών, μικροσκοπικών τεχνικών και με μεθόδους ανάλυσης εικόνας, προκύπτει ότι επιτεύχθηκε η επιτάχυνση και ενίσχυση της αναστολής του ιδιαίτερα αποτελεσματικού Na₂HPO₄, σε συνδυασμό με την άμβλυνση των μειονεκτημάτων του MBT, ειδικά σε σχεδόν ουδέτερα υδατικά διαλύματα του μαλακού και του χαμηλής κραμάτωσης χάλυβα. Το συνεργιστικό φαινόμενο συνέβαλε στη δημιουργία ενός περισσότερο συμπαγούς και ανθεκτικότερου υμενίου, το οποίο αναχαιτίζει σημαντικά τη διεργασία διάβρωσης. Επιτεύχθηκε επιφανειακή σκλήρυνση καθώς και αξιόλογη αύξηση της συνοχής του στρώματος προϊόντων διάβρωσης με την επιφάνεια, με την ανάπτυξη μικροδομών με με βελτιωμένη αντίσταση στα φαινόμενα φθοράς του μαλακού χάλυβα στη μικρο- και τη νανοκλίμακα, η οποία προέρχεται από αρκετά λεπτόκοκκες φάσεις με ισχυρούς δεσμούς, τόσο μέσα στις δομές των χημικών ειδών του συστήματος όσο και μεταξύ τους. Με τη δημιουργία α-κρυστάλλων, όπως γκαιτίτη και αιματίτη και την παρατεταμένη προστασία του στρώματος του μαγνητίτη, φαίνεται λογικό να συμπεράνει κανείς την παρουσία των θερμοδυναμικά σταθερότερων φάσεων, λόγω των εδροκεντρωμένων κυβικών (FCC) και των εξαγωνικών (HCP) υψηλής πυκνότητας συστημάτων, στα οποία κρυσταλλώνονται οι φάσεις με την υψηλότερη δυνατή πυκνότητα, αλλά και λόγω της ισχυρής σύνδεσής τους που ενισχύεται από τον φωσφόρο [138]. Η μοναδική χημική σύνδεση της τροποποιημένης με φωσφάτωση επιφάνειας του χάλυβα με το ηλεκτραρνητικό, μη πολικό άκρο -SH του οργανικού επίπεδου μέρους του υμενίου είναι ικανό να περιστρέφεται, προσδίδοντας ευλυγισία στον δεσμό, καθώς διευκολύνει την κινητικότητα των ιόντων, γεγονός που προσφέρει εξαιρετικά ισχυρή χημική δέσμευση προς το μέταλλο (Εικόνα). Το σύμπλεγμα των αναστολέων αλληλεπιδρά με τα εξωτερικά οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου, διατηρώντας έτσι τη σχετική επιφανειακή ηλεκτρική ουδετερότητα. Ακόμη, η παρέμβαση των αναστολέων λαμβάνει χώρα τόσο στις διατομικές όσο και στις διατομικές αλληλεπιδράσεις, με το τελικό υμένιο να έχει σημαντικά αυξημένη αντίσταση στους διαβρωτικούς παράγοντες, αντισταθμίζοντας και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και εκείνα της ηλεκτροχημικής επίθεσης. Η εξωτερική επιφάνεια του στρώματος σκουριάς θεωρείται ότι έχει μία σύσταση που αποτελείται από συστατικά πράσινης σκουριάς, FeO(OH) και Fe_xO, που ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου και γέφυρες οξυγόνου· επομένως, το σημείο μηδενικού φορτίου τοπικά κυμαίνεται από 7,5 έως 9,83 (22°C), ιδιαίτερα για τους α-κρυστάλλους, βρίσκεται, δηλαδή, μεταξύ εκείνου των οξειδίων και των οξυυδροξειδίων του σιδήρου. Αυτό προσδίδει στο υμένιο δυναμική απόκριση στην αύξηση του pH τοπικά, για

ορισμένη ποσότητα λ.χ. ενός βασικού συστατικού και τη δυνατότητα να φέρεται ως ιοντική παγίδα για τη μεταλλική επιφάνεια.

Πίνακας 10. Παράθεση των τιμών της συνεργιστικής παραμέτρου (S_i) υπολογισμένες μέσω της εξίσωσης (4).

	Χρόνος έκθεσης (h)	Συνεργιστική Παράμετρος (S_i)
<i>Steel–WSS– Na₂HPO₄–MBT</i>	24	4.76
<i>Steel–NaCl– Na₂HPO₄–MBT</i>	24	22.6
<i>Steel–WSS– Na₂HPO₄–MBT</i>	96	1.99
<i>Steel–NaCl– Na₂HPO₄–MBT</i>	96	4.22



Εικόνα 39: Σχηματική αναπαράσταση των συνδέσεων των φωσφορικών ανιόντων και του MBT πάνω στην επιφάνεια του μαλακού χάλυβα, που καταλήγουν στον σχηματισμό του προστατευτικού υμενίου.

Βιβλιογραφία

1. Kartsonakis, I.A., et al., *Comparative Study on the Corrosion Inhibitive Effect of 2-Mercaptobenzothiazole and Na₂HPO₄ on Industrial Conveying API 5L X42 Pipeline Steel*. Applied Sciences, 2019. **10**(1): p. 290.
2. Birat, J.P., *Alternative ways of making steel: retrospective and prospective*. Revue de Métallurgie, 2004. **101**(11): p. 937-955.
3. *Steel: From Mine to Mill, the Metal that Made America*.
4. Hyde, C.K., *Enterprise and Technology: The German and British Steel Industries, 1865–1895*. By Ulrich Wengenroth. Translated by Sarah Hanbury Tenison. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. Pp. xiv, 293. (No price given.). The Journal of Economic History, 2009. **54**(3): p. 702-703.
5. *World Steel Association: Steel statistical yearbook 2014*, <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/steel-statistical-yearbook/>.
6. Smil, V., *Still the Iron Age, Iron and Steel in the Modern World*.
7. Erb-Satullo, N.L., B.J.J. Gilmour, and N. Khakhutaishvili, *The metal behind the myths: iron metallurgy in the south-eastern Black Sea region*. Antiquity, 2020. **94**(374): p. 401-419.
8. Reidar BJORHOVDE (Editor), J.B.E., André Colson (Editor), , *Connections in Steel Structures: Behaviour, Strength and Design, Elsevier Applied Science; 1st edition (January 1, 1988), ISBN-13 : 978-1851661770*.
9. *Construction Steel*. 2011: p. 206-423.
10. John C. Lippold, D.J.K., *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*.
11. Echeverri Restrepo, S., *Density functional theory characterisation of cementite (Fe₃C) with substitutional molybdenum (Mo) atoms*. Physica B: Condensed Matter, 2022. **631**: p. 413669.
12. Wright, R.N., *Relevant Aspects of Carbon and Low-Alloy Steel Metallurgy*. 2016: p. 201-233.
13. Huang, W.M., et al., *Shape memory materials*. Materials Today, 2010. **13**(7-8): p. 54-61.
14. Christian, J.W., *Shape Memory Alloys*. 2002: p. 1102-1113.
15. Niho, T., et al., *Conditions of warm ausforming of low-alloy medium-carbon steel for making fully martensitic microstructure and its refining effect of martensite*. Materials Today Communications, 2021. **26**: p. 102080.
16. McQueen, H.J., *Deformation band formation, characteristics, history*. Journal of Physics: Conference Series, 2010. **240**: p. 012006.
17. Horvath, J. and H.H. Uhlig, *Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe, and Related Stainless Steels*. Journal of The Electrochemical Society, 1968. **115**(8): p. 791.
18. Kain, V., *Corrosion-Resistant Materials*. 2012: p. 507-547.
19. Woodtli, J. and R. Kieselbach, *Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*. Engineering Failure Analysis, 2000. **7**(6): p. 427-450.
20. Latouche, S., *The Path to Degrowth for a Sustainable Society*. 2018. **32**: p. 277-284.
21. Kosmol, J., F. Müller, and H. Keßler, *The Critical Raw Materials Concept: Subjective, Multifactorial and Ever-Developing*. 2018. **32**: p. 71-92.

22. Humprheys, D., *Whatever happened to security of supply? Minerals policy in the post-cold war world*. Resources Policy, 1995. **21**(2): p. 91-97.
23. Frenzel, M., et al., *Raw material 'criticality'—sense or nonsense?* Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(12): p. 123002.
24. Glöser, S., et al., *Raw material criticality in the context of classical risk assessment*. Resources Policy, 2015. **44**: p. 35-46.
25. Graedel, T.E. and P. Nuss, *Employing Considerations of Criticality in Product Design*. Jom, 2014. **66**(11): p. 2360-2366.
26. Gleich, B., et al., *An empirical approach to determine specific weights of driving factors for the price of commodities—A contribution to the measurement of the economic scarcity of minerals and metals*. Resources Policy, 2013. **38**(3): p. 350-362.
27. Rizzo, A., et al., *The Critical Raw Materials in Cutting Tools for Machining Applications: A Review*. Materials (Basel), 2020. **13**(6).
28. «*Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*», 2006, ISBN: 3-527-31360-5.
29. Akhtar, F., *Ceramic reinforced high modulus steel composites: processing, microstructure and properties*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2014. **53**(3): p. 253-263.
30. Smith, B.H., et al., *Steel foam for structures: A review of applications, manufacturing and material properties*. Journal of Constructional Steel Research, 2012. **71**: p. 1-10.
31. Rana, R., C. Lahaye, and R.K. Ray, *Overview of Lightweight Ferrous Materials: Strategies and Promises*. Jom, 2014. **66**(9): p. 1734-1746.
32. Lu, W.J., X.F. Zhang, and R.S. Qin, *Structure and properties of κ -carbides in duplex lightweight steels*. Ironmaking & Steelmaking, 2015. **42**(8): p. 626-631.
33. Rana, R., *Low-Density Steels*. Jom, 2014. **66**(9): p. 1730-1733.
34. Pramanik, S. and S. Suwas, *Low-Density Steels: The Effect of Al Addition on Microstructure and Properties*. Jom, 2014. **66**(9): p. 1868-1876.
35. Kratochvíl, P., *The history of the search and use of heat resistant Pyroferal[®] alloys based on FeAl*. Intermetallics, 2008. **16**(4): p. 587-591.
36. Dieringa, H., G. Ibe, and K. Ulrich Kainer, *Metal Matrix Composites*. 2016: p. 1-13.
37. Ebhota, W.S. and T.-C. Jen, *Casting and Applications of Functionally Graded Metal Matrix Composites*. 2018.
38. Contreras Cuevas, A., et al., *Fabrication Processes for Metal Matrix Composites*. 2018: p. 83-114.
39. Kajikawa, Y., T. Nukami, and M.C. Flemings, *Pressureless infiltration of aluminum metal-matrix composites*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995. **26**(8): p. 2155-2159.
40. Szklarz, Z., H. Krawiec, and Ł. Rogal, *The effect of vacuum suction casting on the microstructure and corrosion behavior of aluminium alloy 2017*. Materials Science and Engineering: B, 2019. **240**: p. 23-32.
41. Ebhota, W.S., A.S. Karun, and F.L. Inambao, *Centrifugal casting technique baseline knowledge, applications, and processing parameters: overview*. International Journal of Materials Research, 2016. **107**(10): p. 960-969.
42. Sauthoff, G., 1995.
43. Peng, H., *Brazing of nickel, ferrite and titanium–aluminum intermetallics*. 2013: p. 221-248.

44. Mitra, R., *Structural intermetallics and intermetallic-matrix composites*. 2018: p. 1-18.
45. *Diffusion in the Iron Group L12 and B2 Intermetallic Compounds*. 2017.
46. Frank, F.C. and J.S. Kasper, *Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles*. Acta Crystallographica, 1958. **11**(3): p. 184-190.
47. Wang, J., S. Liu, and X. Han, *Study on σ Phase in Fe–Al–Cr Alloys*. Metals, 2019. **9**(10): p. 1092.
48. Artini, C., *Alloys and Intermetallic Compounds*. 2017.
49. Balogh, Z. and G. Schmitz, *Diffusion in Metals and Alloys*. 2014: p. 387-559.
50. Liu, Y., et al., *Mechanical properties and electronic structures of Fe-Al intermetallic*. Physica B: Condensed Matter, 2017. **506**: p. 1-11.
51. Springer, H., et al., *On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbon steel and aluminum alloys*. Acta Materialia, 2011. **59**(4): p. 1586-1600.
52. *Factor X, Challenges, Implementation Strategies and Examples for a Sustainable Use of Natural Resources*. 2018. **32**.
53. Smil, V., *Energy Costs and Environmental Impacts of Iron and Steel Production*. 2016: p. 139-161.
54. Matsushima, I., *Carbon Steel-Atmospheric Corrosion*. 2011: p. 579-588.
55. Eichler, T., *Corrosion Books: Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. By: R. G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit. Materials and Corrosion, 2006. **57**(3): p. 284-285.
56. Luo, X., et al., *4-aminoazobenzene modified natural glucomannan as a green eco-friendly inhibitor for the mild steel in 0.5 M HCl solution*. Corrosion Science, 2019. **151**: p. 132-142.
57. Fernandes, C.M., et al., *Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium*. Electrochimica Acta, 2019. **312**: p. 137-148.
58. Alcántara, J., et al., *An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres*. Materials Characterization, 2016. **118**: p. 65-78.
59. Allam, I.M., J.S. Arlow, and H. Saricimen, *Initial stages of atmospheric corrosion of steel in the Arabian Gulf*. Corrosion Science, 1991. **32**(4): p. 417-432.
60. Ma, Y., Y. Li, and F. Wang, *The effect of β -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(3): p. 844-852.
61. Raman, A., S. Nasrazadani, and L. Sharma, *Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests*. Metallography, 1989. **22**(1): p. 79-96.
62. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*. Corrosion Science, 1974. **14**(2): p. 131-149.
63. de la Fuente, D., et al., *Corrosion mechanisms of mild steel in chloride-rich atmospheres*. Materials and Corrosion, 2016. **67**(3): p. 227-238.
64. Evans, U.R., *Mechanism of rusting*. Corrosion Science, 1969. **9**(11): p. 813-821.
65. Stratmann, M., K. Bohnenkamp, and H.J. Engell, *An electrochemical study of phase-transitions in rust layers*. Corrosion Science, 1983. **23**(9): p. 969-985.

66. Evans, U.R. and C.A.J. Taylor, *Mechanism of atmospheric rusting*. Corrosion Science, 1972. **12**(3): p. 227-246.
67. Evans, U.R., *The mechanism of rusting*. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1967. **21**(1): p. 29.
68. Refaey, S.A.M., et al., *Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO₄³⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, and NO₂⁻ anions*. Applied Surface Science, 2000. **158**(3-4): p. 190-196.
69. *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. 2015.
70. Gálvez, N., *Effect of Phosphate on the Crystallization of Hematite, Goethite, and Lepidocrocite from Ferrihydrite*. Clays and Clay Minerals, 1999. **47**(3): p. 304-311.
71. Schwertmann, U., *Effect of pH on the Formation of Goethite and Hematite from Ferrihydrite*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 277-284.
72. Feng, Y., et al., *Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2812-2819.
73. Tamilselvi, M., et al., *Development of nano SiO₂ incorporated nano zinc phosphate coatings on mild steel*. Applied Surface Science, 2015. **332**: p. 12-21.
74. de la Fuente, D., et al., *Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques*. Corrosion Science, 2016. **110**: p. 253-264.
75. Dhaiveegan, P., et al., *Weathering Steel in Industrial-Marine-Urban Environment: Field Study*. Materials Transactions, 2016. **57**(2): p. 148-155.
76. Sandhyarani, N., et al., *A Combined Surface-Enhanced Raman-X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of 2-mercaptobenzothiazole Monolayers on Polycrystalline Au and Ag Films*. J Colloid Interface Sci, 1999. **209**(1): p. 154-161.
77. Socrates, G.I.a.R.C.G.F., 3rd ed.; JohnWiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2001; pp. 283-327.
78. Simard, S., et al., *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001. **31**(8): p. 913-920.
79. de Faria, D.L.A., S. Venâncio Silva, and M.T. de Oliveira, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. Journal of Raman Spectroscopy, 1997. **28**(11): p. 873-878.
80. Kolitsch, U., et al., *Allanpringite, Fe₃(PO₄)₂(OH)₃₅H₂O, a new ferric iron phosphate from Germany, and its close relation to wavellite*. European Journal of Mineralogy, 2006. **18**(6): p. 793-801.
81. Zhang, L. and R.K. Brow, *A Raman Study of Iron-Phosphate Crystalline Compounds and Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(9): p. 3123-3130.
82. Liu, Q., et al., *In Situ Electrochemical Investigation of Pyrite Assisted Leaching of Chalcopyrite*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(13): p. H813-H819.
83. Weber, I., et al., *Laser alteration on iron sulfides under various environmental conditions*. Journal of Raman Spectroscopy, 2017. **48**(11): p. 1509-1517.
84. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, 2003.
85. Venkataramanan, M., et al., *Self-assembled Monolayers of Two Aromatic Disulfides and a Diselenide on Polycrystalline Silver Films: An Investigation by SERS and XPS*. J Colloid Interface Sci, 1999. **212**(2): p. 553-561.

86. Ali Asaad, M., et al., *Improved corrosion resistance of mild steel against acid activation: Impact of novel Elaeis guineensis and silver nanoparticles*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. **63**: p. 139-148.
87. McGowan, G. and J. Prangnell, *The significance of vivianite in archaeological settings*. Geoarchaeology, 2006. **21**(1): p. 93-111.
88. Morozov, Y., et al., *Epoxy coatings modified with a new cerium phosphate inhibitor for smart corrosion protection of steel*. Corrosion Science, 2019. **159**: p. 108128.
89. Singh, I. and T. Banerjee, *Effect of 2-mercaptobenzothiazole on acid dissolution and hydrogen absorption of steel*. Corrosion Science, 1972. **12**(6): p. 503-515.
90. Jafari, H., K. Akbarzade, and I. Danaee, *Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(7): p. 1387-1394.
91. Kasai, N., et al., *Correlation between corrosion rate and AE signal in an acidic environment for mild steel*. Corrosion Science, 2009. **51**(8): p. 1679-1684.
92. Kelly, R.G. *Electrochemical thermodynamics and kinetics of relevance to corrosion*. In *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*; Schweitzer, P.A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, USA, 2002; pp. 9–54.
93. Matsushima, I. *Carbon Steel—Corrosion in Fresh Waters*. In *Corrosion Handbook*; Revie, R.W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; Etobicoke, ON, Canada, 2008; pp. 529–544.
94. Matsushima, I. *Carbon Steel—Corrosion by Seawater*. In *Corrosion Handbook*; Revie, R.W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; Etobicoke, ON, Canada, 2008; pp. 545–553.
95. Shifler, D.A.; Aylor, D.M. *Testing in environments-seawater*. In *Corrosion Tests and Standards Application and Interpretation*; Baboian, R., Ed.; ASTM International: Baltimore, MD, USA, 2005; pp. 362–379.
96. Hsu, C.H. and F. Mansfeld, *Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance*. Corrosion, 2001. **57**(9): p. 747-748.
97. Kong, G., et al., *Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1M NaCl solution*. Corrosion Science, 2011. **53**(4): p. 1621-1626.
98. Cole, K.S. and R.H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics*. The Journal of Chemical Physics, 1942. **10**(2): p. 98-105.
99. Shen, S., Y. Zuo, and X. Zhao, *The effects of 8-hydroxyquinoline on corrosion performance of a Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy*. Corrosion Science, 2013. **76**: p. 275-283.
100. Kelly, R.G.; Scully, J.R.; Shoesmith, D.W.; Buchheit, R.G. *Passivity and localised corrosion*. In *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*; Schweitzer, P.A., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 2002; pp. 55–124.
101. Sharma, V.K. *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2016; pp. 489–491.

102. Evans, D.G. and R.C.T. Slade, *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides*. 2005.
103. K. Karaxi, E., I.A. Kartsonakis, and C.A. Charitidis, *Chloride ion entrapment by calcined layered double hydroxides*. International Journal of Structural Integrity, 2016. **7**(6): p. 788-806.
104. Trolard, F. and G. Bourrié, *Chapter 5 Geochemistry of Green Rusts and Fougerite*. 2008. **99**: p. 227-288.
105. Davesne, E., et al., *Free energy of formation for green rust sodium sulphate (NaFeII6FeIII3(OH)18(SO4)2(s))*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010. **74**(22): p. 6451-6467.
106. Génin, J.M.R., et al., *Hyperfine Interactions*, 1998. **112**(1/4): p. 47-51.
107. Plevachuk, Y., et al., *Density and atomic volume in liquid Al-Fe and Al-Ni binary alloys*. International Journal of Materials Research, 2007. **98**(2): p. 107-111.
108. Hutchings, R. and M.H. Loretto, *Compositional dependence of oxidation rates of NiAl and CoAl*. Metal Science, 2013. **12**(11): p. 503-510.
109. Zamanzade, M., A. Barnoush, and C. Motz, *A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics*. Crystals, 2016. **6**(1): p. 10.
110. Liu, C.T., E.H. Lee, and C.G. McKamey, *An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl*. Scripta Metallurgica, 1989. **23**(6): p. 875-880.
111. Johnson, D.F. and E.A. Carter, *First-principles assessment of hydrogen absorption into FeAl and Fe₃Si: Towards prevention of steel embrittlement*. Acta Materialia, 2010. **58**(2): p. 638-648.
112. Prescott, R. and M.J. Graham, *The oxidation of iron-aluminum alloys*. Oxidation of Metals, 1992. **38**(1-2): p. 73-87.
113. Rao, V.S., *A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(26): p. 4533-4542.
114. Madsen, B.W. and T.A. Adler, *Passivation and repassivation kinetics of iron-aluminum alloys in 1 N H₂SO₄ using potential step and scratch tests*. Wear, 1994. **171**(1-2): p. 215-225.
115. Palm, M., F. Stein, and G. Dehm, *Iron Aluminides*. Annual Review of Materials Research, 2019. **49**(1): p. 297-326.
116. Martinez, M., et al., *Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides*. Intermetallics, 2006. **14**(10-11): p. 1214-1220.
117. Torun, O., et al., *Diffusion bonding of iron aluminide Fe₇₂Al₂₈ using a pure iron interlayer*. Intermetallics, 2005. **13**(8): p. 801-804.
118. Wang, J., et al., *Effect of fabrication methods on microstructure and mechanical properties of Fe₃Al-based alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **488**(1): p. 117-122.
119. Sharma, A., Y. Morisada, and H. Fujii, *Influence of aluminium-rich intermetallics on microstructure evolution and mechanical properties of friction stir alloyed Al Fe alloy system*. Journal of Manufacturing Processes, 2021. **68**: p. 668-682.
120. <https://www.thomasnet.com>.
121. www.hitechoverseas.com.
122. Pichumani, S., R. Srinivasan, and V. Ramamoorthi, *Investigation on mechanical behavior and material characteristics of various weight composition of SiCp reinforced aluminium metal matrix composite*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. **310**: p. 012082.

123. <https://alco Brametals.com>.
124. Chen, Q., et al., *Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications*. *Nano Today*, 2015. **10**(3): p. 355-396.
125. Stacey, T.E. and D.C. Fredrickson, *Perceiving molecular themes in the structures and bonding of intermetallic phases: the role of Huckel theory in an ab initio era*. *Dalton Trans*, 2012. **41**(26): p. 7801-13.
126. Amar, H., et al., *Corrosion inhibition of ArmcO iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media*. *Corrosion Science*, 2007. **49**(7): p. 2936-2945.
127. Wang, G., et al., *Study of the adsorption of benzimidazole and 2-mercaptobenzothiazole on an iron surface by confocal micro-Raman spectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004. **35**(12): p. 1016-1022.
128. Gholami, M., et al., *Correlated ab Initio and Electroanalytical Study on Inhibition Behavior of 2-Mercaptobenzothiazole and Its Thiole–Thione Tautomerism Effect for the Corrosion of Steel (API 5L X52) in Sulphuric Acid Solution*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. **52**(42): p. 14875-14889.
129. Gece, G. and S. Bilgiç, *Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media*. *Corrosion Science*, 2009. **51**(8): p. 1876-1878.
130. Wang, C.T., *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003. **33**(2): p. 179-186.
131. Şahin, M., S. Bilgiç, and H. Yılmaz, *The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums*. *Applied Surface Science*, 2002. **195**(1-4): p. 1-7.
132. Labinger, J.A., *Bond-stretch isomerism: a case study of a quiet controversy*. *Comptes Rendus Chimie*, 2002. **5**(4): p. 235-244.
133. Guilbaud, R., M.L. White, and S.W. Poulton, *Surface charge and growth of sulphate and carbonate green rust in aqueous media*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013. **108**: p. 141-153.
134. Sahoo, G., et al., *Influence of phosphate species on green rust I transformation and local structure and morphology of γ -FeOOH*. *Corrosion Science*, 2011. **53**(8): p. 2446-2452.
135. Das, S., M.J. Hendry, and J. Essilfie-Dughan, *Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature*. *Environ Sci Technol*, 2011. **45**(1): p. 268-75.
136. Flynn, C.M., *Hydrolysis of inorganic iron(III) salts*. *Chemical Reviews*, 1984. **84**(1): p. 31-41.
137. Ler, A. and R. Stanforth, *Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite*. *Environ Sci Technol*, 2003. **37**(12): p. 2694-700.
138. Mishra, M. and D.-M. Chun, *α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review*. *Applied Catalysis A: General*, 2015. **498**: p. 126-141.