



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ – ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

**ΧΑΛΥΒΩΝ ΜΑΡΤΕΝΓΗΡΑΝΣΗΣ**

Διπλωματική Εργασία

**Ροσολύμου Ελένη**



**Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γ. Φούρλαρης**

ΑΘΗΝΑ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2012



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

<b>1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>7</b>
	3.1 Μετασχηματισμοί φάσεων.....	7
	3.2 Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός.....	9
	3.3 Η επαναφορά του μαρτενσίτη.....	14
	3.4 Επίδραση κραματικών προσθηκών.....	15
	3.5 Σκλήρωση με κατακρήμνιση κατά τη γήρανση χαλύβων maraging 18%Ni .....	19
	3.5.1 Η κατακρήμνιση πάνω από τους 450°C .....	21
	3.5.2 Εξέλιξη του φαινομένου της κατακρήμνισης .....	27
	3.5.3 Ανάστροφος ωστενίτης.....	30
	3.6 Επίδραση των αντιδράσεων κατακρήμνισης και αναστροφής του ωστενίτη στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων maraging 18%Ni.....	34
	3.6.1 Σταθερότητα αναστροφου ωστενίτη στην πλαστική παραμόρφωση.....	41
	3.6.2 Αστοχία σε χάλυβες maraging 18% Ni.....	44
	3.7 Ανεπιθύμητα εγκλείσματα .....	47
	3.8 Η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης .....	52
<b>4</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>59</b>
	4.1 Περιγραφή υλικού.....	59
	4.2 Προετοιμασία δοκιμίων .....	59
	4.2.1 Θερμικές κατεργασίες.....	59
	4.2.2 Κοπή δοκιμίων.....	60

4.2.3 Ονομασία δοκιμίων.....	60
4.2.4 Εγκιβωτισμός.....	60
4.2.5 Λείανση.....	60
4.2.6 Στίλβωση.....	61
4.2.7 Χημική προσβολή.....	62
4.3 Μέθοδοι Εξέτασης της μικροδομής.....	62
4.3.1 Οπτικό Μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM).....	62
4.3.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).....	62
4.3.3 Μικροανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS, X Ray Microanalysis).....	63
4.3.4 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD ( Electron Backscatter Diffraction).....	63
4.3.4.1 Συνολικός Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός (Crystal Orientation Mapping).....	65
4.3.4.2 Αναπαράσταση κόκκων και ορίων των κόκκων.....	65
4.3.4.3 Ταυτοποίηση φάσεων.....	65
4.3.5 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).....	65
4.5 Μέθοδοι Μέτρησης Μηχανικών Ιδιοτήτων.....	66
4.5.1 Δοκιμές Εφελκυσμού.....	66
4.5.2 Δοκιμή σκληρότητας.....	67
<b>5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>69</b>
5.1.Μελέτη μικροδομής.....	69
5.1.1 Δοκίμιο από ωστενιτοποίηση και βαφή (δοκίμιο αναφοράς, as quenched).....	69
5.1.2 Δοκίμια που υπέστησαν γήρανση στους 535°C, μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή στο νερό.....	70
5.1.3 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD (Electron Backscatter Diffraction) του δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 300h.....	79

5.2 Μελέτη επιφανειών θραύσης .....	83
5.3 Μηχανικές ιδιότητες .....	89
<b>6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>98</b>
<b>7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>110</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>112</b>

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά των επιβλέπων καθηγητή, Δρ. Γ. Φούρλαρη για την ανάθεση του θέματος, τις υποδείξεις και την καθοριστική συμβολή του σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Η επιστημονική του καθοδήγηση και αρωγή οφείλονται για την ποιότητα και διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα Σύλβια Ζορμαλιά τόσο για τον χειρισμό του SEM, για την απρόσκοπτη βοήθεια της σε πρακτικά ζητήματα και απορίες και την συμπαράσταση της. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ελίνα Παπαδοπούλου για τον χειρισμό του SEM και για την βοήθεια της σε πρακτικά ζητήματα.

Επίσης ευχαριστώ τον Π. Τσακιρίδη για τον χειρισμό της μηχανής εφελκυσμού, για την βοήθεια του με την τεχνική του EBSD και για την γενικότερη βοήθεια στην διεξαγωγή αποτελεσμάτων.

Ευχαριστώ τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Γ. Χαρλαμπίτα για την καθοδήγηση και βοήθεια του σε πρακτικά ζητήματα εντός του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας.

Ευχαριστώ όλους τους φοιτητές του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την διακριτική τους παρουσία και συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Εκτίμηση του κόστους των κραμάτων βασισμένη στην τιμή των καθαρών μετάλλων[9].....	3
Πίνακας 1.2: Σύγκριση των συστάσεων των τριών κατηγοριών χαλύβων μαρτενγήρανσης με περιεκτικότητα, 18%Ni [13] .....	4
Πίνακας 1.3: Σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των κατηγοριών χαλύβων μαρτενγήρανσης περιεκτικότητα, 18%Ni [27] .....	4
Πίνακας 3.1: Σύσταση του χάλυβα μαρτενγήρανσης 250 ( % κ.β).....	18
Πίνακας 3.2: Τιμές των $n$ και $K$ στους 440, 480, 510 και 560°C γήρανσης[5].....	54
Πίνακας 3.3: Ενέργειες ενεργοποίησης για την κατακρήμιση σε τρεις τύπους maraging [5].....	56
Πίνακας 3.4: Τιμές των $M$ και $\Delta H_0$ στους 560 και 600°C[5].....	58
Πίνακας 3.5: Τιμές των $H_1$ και $p$ στους 560, 600 και 650°C γήρανσης[5] .....	58
Πίνακας 5.1: Στοιχειακή ανάλυση κατακρημνίσματος 1, $Fe_2Mo$ -Εικόνα 5.11.....	77
Πίνακας 5.2: Στοιχειακή ανάλυση μήτρας 2-Εικόνα 5.11 .....	77
Πίνακας 5.3: Στοιχειακή ανάλυση εγκλείσματος Ti, εικόνα 5.23 .....	86
Πίνακας 5.4: Ονομαστικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα maraging 250 ....	89
Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα σκληρότητας σε δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C .....	89
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C .....	91
Πίνακας 6.1: Οι σταθερές της εξίσωσης $n$ και $K$ που περιγράφουν την κινητική των αντιδράσεων κατακρήμισης σύμφωνα με το μοντέλο Avrami .....	104
Πίνακας 6.2: Οι τιμές των σταθερών για το μοντέλο Wilson and Sha, στο στάδιο της υπεργήρανσης στους 535°C.....	106
Πίνακας 6.3: Οι τιμές των σταθερών για το μοντέλο Wilson and Sha, στο στάδιο της υπεργήρανσης στους 535°C, για τις δυο καμπύλες συσχέτισης.....	107
Πίνακας 6.4: Οι τιμές των σταθερών για την εξίσωση $H(t) = H_6 * t^p$ , στο στάδιο της υπεργήρανσης στους 535°C, για τις δυο καμπύλες συσχέτισης.....	108

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Αντίσταση στην θραύση λόγω επίπεδης παραμόρφωσης (δυσθραυστότητα) χαλύβων μαρτενγήρανσης συγκριτικά με την δυσθραυστότητα διάφορων χαλύβων πολύ υψηλής αντοχής σε σχέση με την εφελκυστική αντοχή[11].3	
Εικόνα 3.1: Η θεωρία της κρυσταλλογραφίας του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού[35].....	13
Εικόνα 3.2: Το διμερές διάγραμμα Fe-Ni[11] .....	16
Εικόνα 3.3: Η επίδραση του C στις Ms και Mf [35].....	17
Εικόνα 3.4: Ο κύκλος των θερμικών κατεργασιών για χάλυβα μαρτενγήρανσης με 18%Ni[12].....	18
Εικόνα 3.5: Χάλυβας κατηγορίας 350 μετά από ωστενιτοποίηση στους 820°C και απόψυξη στην θερμοκρασία δωματίου. Τυπική μικροδομή πλακοειδούς μαρτενσίτη. Οι κύριοι άξονες των πλακιδίων είναι προσανατολισμένοι στην <111> διεύθυνση του μαρτενσίτη. Παρατηρείται μεγάλη πυκνότητα διαταραχών[1] .....	21
Εικόνα 3.6: Γήρανση στους 480°C, a) 6 h, b) 24 h, φαίνονται τα σφαιροειδή κατακρημνίσματα της φάσης Fe <sub>2</sub> Mo και τα βελονοειδή πλακίδια Ni <sub>3</sub> Ti [4] .....	22
Εικόνα 3.7: Γήρανση στους 510°C για τρεις ώρες, πρόκειται για την κατάσταση μέγιστης σκληρότητας: a) κατακρημνίσματα ραβδοειδούς μορφολογίας Ni <sub>3</sub> Ti b) κατακρημνίσματα με σφαιρική μορφή, της φάσης Fe <sub>2</sub> Mo[7] .....	23
Εικόνα 3.8: a) 530°C για 6 ώρες, b) 530°C για 24 ώρες, φαίνονται τα σφαιροειδή κατακρημνίσματα της φάσης Fe <sub>2</sub> Mo και τα πλακίδια του ανάστροφου ωστενίτη[4] 24	
Εικόνα 3.9: Μικροδομή δοκιμίου για γήρανση στους 575°C για 8 h, κατάσταση υπεργήρανσης: a) φαίνονται τα μαρτενσιτικά πλακίδια μετά από παραμόρφωση, b) κατακρημνίσματα της φάσης Ni <sub>3</sub> (Ti,Mo)[7].....	26
Εικόνα 3.10: Μικροδομή δοκιμίου για γήρανση στους 640°C: a) για 2 h, b) για 8h. Διακρίνεται η μαρτενσιτική δομή και εντός αυτής μεγάλη πυκνότητα ενώ φιαφένονται και οι κόκκοι του αρχικού ωστενίτη[3] .....	27
Εικόνα 3.11: Μικροδομή δοκιμίου για γήρανση στους 575°C για 8 h, a) ο “ανάστροφος” ωστενίτης ανάμεσα στα πακέτα του μαρτενσίτη, b) Φαίνεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης με τα σφαιρικά κατακρημνίσματα μέσα σε αυτόν (βέλος) [7].....	32



Εικόνα 3.12: Εικόνες από TEM σε δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση στους 640 C για 8h:(a) Widmanstätten ωστενίτης, (b) ανακρυσταλλωμένος και (c) σφαιροειδής ωστενίτης[3].....	34
Εικόνα 3.13: Μεταβολές αντοχής (όριο θραύσης και αντοχής) και παραμόρφωσης (ομοιόμορφη και ολική επιμήκυνση) σε συνάρτηση με τον χρόνο[19] .....	35
Εικόνα 3.14:Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης δοκιμίου αναφοράς, για χάλυβα τύπου 250. Το βέλος A δείχνει την τάση που αντιστοιχεί στο όριο διαρροής[19] .....	37
Εικόνα 3.15:α) Εξίσωση Arrhenius, που συσχετίζει την εξέλιξη του ποσοστού του ανάστροφου ωστενίτη σε σχέση με το χρόνο γήρανσης για χάλυβα 18 Ni (250) b)Εξέλιξη του ποσοστού του ανάστροφου ωστενίτη σε σχέση με το χρόνο γήρανσης για χάλυβα 18 Ni (250) maraging για διάφορες θερμοκρασίες, με υπολογισμό από την εξίσωση Arrhenius [31].....	42
Εικόνα 3.16:Η επίδραση της παραμόρφωσης στο κλάσμα όγκου του μαρτενσίτη για γήρανσης στους 660 °C για 3 ώρες. YP, yield point, UTS, ultimate tensile strength; test temperature, 21 C, cross-head velocity, 0.5 mm min <sup>-1</sup> , □ strain at ultimate tensile strength (necking begins), ■ fracture[29] .....	43
Εικόνα 3.17: Επιφάνειες θραύσης δοκιμίων με διαφορετικούς χρόνους γήρανσης στους 482: a)δοκίμιο αναφοράς,d)10h, e)40h, f)100h.....	45
Εικόνα 3.18: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης,σε έγκλεισμα πλούσιο σεTi, σε χάλυβα τύπου 250[19] .....	49
Εικόνα 3.19:Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, έγκλεισμα Ti(C, N) σε δύο κλίμακες [39] .....	49
Εικόνα 3.20:Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωση, σε δύο κλίμακες η θέση και η μορφολογία του εγκλείσματος Ti <sub>2</sub> S [39] .....	50
Εικόνα 3.21:Αντοχή και ολκιμότητα σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείο, σε χάλυβα maraging [39].....	50
Εικόνα 3.22:Η δυσθραυστότητα χάλυβα maraging σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείο[39] .....	51
Εικόνα 3.23: Η δυσθραυστότητα χάλυβα maraging σε συνάρτηση με τον περιεχόμενο άνθρακα [39].....	51

Εικόνα 3.24: Διαγράμματα σκλήρωσης για θερμοκρασίες γήρανσης 440, 480, 510 και 560°C [5].....	53
Εικόνα 3.25: Γραφική απεικόνιση των $\ln(\Delta H)$ και $\ln t$ για θερμοκρασίες γήρανσης ...	54
440, 480, 510 και 560°C [5] .....	54
Εικόνα 3.26: Γραφική απεικόνιση των $\ln(\Delta H)$ και $\ln t$ για θερμοκρασίες γήρανσης ...	55
440, με χρήση δυο ευθειών[5] .....	55
Εικόνα 3.27: Σχέση $\ln(t)$ vs. $1/T$ για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης για την κατακρήμνιση[5] .....	55
Εικόνα 3.28: Καμπύλες σκλήρωσης για τις θερμοκρασίες 560, 600 και 650°C[5] .....	57
Εικόνα 3.29: Συσχέτιση $(\Delta H)^{-3}$ με το χρόνο γήρανσης στους 560 και 600 °C, για την μοντελοποίηση της κινητικής σε συνθήκες υπεργήρανσης[5] .....	57
Εικόνα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής του EBSD .....	64
Εικόνα 4.2: Γεωμετρία των δοκιμίων που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές εφελκυσμού.....	67
Εικόνα 5.1: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου αναφοράς. Φαίνονται οι κορυφές του μαρτενσίτη, που βρίσκονται κοντά σε αυτές του φερρίτη.....	69
Εικόνα 5.2 : Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), της μικροδομής μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή.....	70
Εικόνα 5.3: Συγκριτικό διάγραμμα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 535°C. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη.....	71
Εικόνα 5.4: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 1h .....	73
Εικόνα 5.5: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 6h .....	73
Εικόνα 5.6: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 24h .....	74
Εικόνα 5.7: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 48h .....	74

Εικόνα 5.8: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 100h .....	75
Εικόνα 5.9: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM) από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 100h.....	75
Εικόνα 5.10: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 200h .....	76
Εικόνα 5.11: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 200h .....	76
Εικόνα 5.12: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 300h .....	77
Εικόνα 5.13: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 300h .....	78
Εικόνα 5.14: Κρυσταλλογραφική χαρτογράφηση με την χρήση της τεχνικής EBSD, σε δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 535 °C για 300h .....	80
Εικόνα 5.15: Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 535 °C για 300h. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 11.8 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 88.2%.....	80
Εικόνα 5.16: Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 535 °C για 300h .....	81
Εικόνα 5.17: Απεικόνιση της προτιμητέας κρυσταλλογραφικής ανάπτυξης των φάσεων και του μαρτενσίτη.....	82
Εικόνα 5.18: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκιμίων που έχουν υποστεί γήρανση: a.1h, b.6h, c.24h, d.48h, e.100h, f.200h .....	83
Εικόνα 5.19: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης του δοκίμιο αναφοράς .....	84
Εικόνα 5.20: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) , της επιφάνειας θραύσης δοκιμίου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 1h , ρωγμή, μεταίχιμο της ζώνης διάτμησης με την επίπεδη ζώνη.....	84

Εικόνα 5.21: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκιμίου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 6h,επίπεδη ζώνη .....	85
Εικόνα 5.22: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) , της επιφάνειας θραύσης δοκιμίου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 24h, ζώνη διάτμησης.....	85
Εικόνα 5.23:Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) , της επιφάνειας θραύσης μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 48h, ζώνη διάτμησης.....	86
Εικόνα 5.24: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκιμίου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535°C για 200 ώρες, ζώνη διάτμησης.....	87
Εικόνα 5.25: Διάγραμμα σκληρότητας-χρόνου για δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C.....	90
Εικόνα 5.26:Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για γήρανση στους 535 °C από 1-300h.....	93
Εικόνα 5.27:Η εξέλιξη του ορίου θραύσης (Ultimate Tensile Stress), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στην θερμοκρασία των 535 °C.....	94
Εικόνα 5.28: Η διαμόρφωση του ορίου διαρροής (Yield Stress), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στην θερμοκρασία των 535 °C .....	95
Εικόνα 5.29: Η εξέλιξη της ολκιμότητας (elongation %), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στους 535°C.....	96
Εικόνα 6.1:Διάγραμμα $\ln t - \ln \Delta H$ , για τα δοκίμια που υπέστησαν γήρανση για 1-6h, στους 535°C.....	104
Εικόνα 6.2:Γραφική παράσταση $t - (\Delta H)^{-3}$ για την ισχύ του μοντέλου Wilson and Sha στο στάδιο της υπεργήρανσης στους 535°C.....	106
Εικόνα 6.3:Γραφική παράσταση $t - (\Delta H)^{-3}$ για την ισχύ του μοντέλου Wilson and Sha στο στάδιο της υπεργήρανσης στους 535°C, με την χρήση δυο καμπύλων συσχέτισης	

Εικόνα 6.4: Διάγραμμα t-H, για τα δοκίμια που υπέστησαν γήρανση για 6-300h στους 535°C .....	108
--	-----

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η συσχέτιση της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων χάλυβα μαρτενγήρανσης 250 (maraging 250) κατά την γήρανσή στην θερμοκρασία των 535°C, για διαφορετικούς χρόνους.

Στόχος της μελέτης ήταν η μελέτη της επίδρασης των αντιδράσεων κατακρήμνισης των χαλύβων maraging και της αναστροφής του ωστενίτη, για διαφορετικές χρόνους γήρανσης στην θερμοκρασία των 535°C. Τα αποτελέσματα επιχειρήθηκε να αξιολογηθούν και να ερμηνευθούν με βάση σύγχρονες ιδέες και θεωρίες γύρω από το φαινόμενο της γήρανσης για τους χάλυβες μαρτενγήρανσης.

Τα δοκίμια του χάλυβα υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 535 °C για χρόνους 1, 6, 24, 48, 100, 200 και 300 ώρες και βαφή σε νερό στην θερμοκρασία δωματίου. Αυτή η θερμική κατεργασία είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μικροδομής αλλά και των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού.

Ο υπολογισμός των μηχανικών ιδιοτήτων έγινε με δοκιμές σκληρότητας και εφελκυσμού. Για τη μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) καθώς και ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD). Επίσης έγινε και χρήση της τεχνικής EBSD με στόχο την ποσοτικοποίηση των φάσεων που εμφανίζονται στο υλικό.

Τα αποτελέσματα και οι παρατηρήσεις που διεξήχθησαν είναι σε συμφωνία με υπάρχουσες μελέτες στην ευρύτερη περιοχή του δεδομένου θέματος. Η κατακρήμνιση των φάσεων οδηγεί σε αύξηση της σκληρότητας κατά τη γήρανση στις πρώτες ώρες της θερμικής κατεργασίας. Το φαινόμενο της αναστροφής του ωστενίτη (reverted austenite) και της μεγέθυνσης των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων (coarsening) θεωρείται υπεύθυνο για την πτώση της σκληρότητας μετά από τις 6 ώρες, που λαμβάνεται η μέγιστη αντοχή και σκληρότητα του υλικού. Η μελέτη αυτή οδήγησε στην καλύτερη κατανόηση και αξιολόγηση των επιπτώσεων στα μηχανικά χαρακτηριστικά του χάλυβα μαρτενγήρανσης, κατά τον σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη κατά τις αντιδράσεις γήρανσης των εν λόγω τύπων χαλύβων.

## **ABSTRACT**

The objective of the present study is to examine the relationship of the microstructure with its mechanical properties in a maraging 250 steel, following a series of selected ageing experiments. Maraging steels represent a distinct family of high strength steels. They exhibit a characteristic strengthening sequence following a precipitation at 480°C. A typical characteristic of this family of steels is their combination of enhanced ductility with high tensile strength values.

The samples were initially solution treated at 820°C for 30mins followed by water quenching (room temperature). Aging took place at 535°C for periods of time ranging from 1h to 300h, followed by water quenching (room temperature). For the microstructure investigation a scanning electron microscope (Philips XL30) was employed coupled with the technique of EBSD. Also the X-ray diffraction technique was used for phase identification. The hardness of specimens was measured using a Vickers hardness testing facility. Finally, tensile testing was carried out in all the specimens and fracture surfaces were examined in the scanning electron microscope.

The experimental results showed an increase in hardness at ageing at 535°C, even for the brief ageing time of 1 h. Aged specimens were compared with specimens that were annealed at 820°C for 30 min and quenched in water. Following ageing, a decrease in hardness was observed for ageing times of more than 6h at 535°C. Tensile testing confirmed the influence of ageing on the mechanical properties of this steel grade. The fractography showed a ductile type of fracture in all the specimens. Increased hardness occurs due to the precipitation reactions of secondary phases that take place during the ageing process. Precipitation of reverted austenite combined with the coarsening of primarily fine precipitates causes a marked decrease in hardness at an ageing temperature of 535°C even for short ageing times.





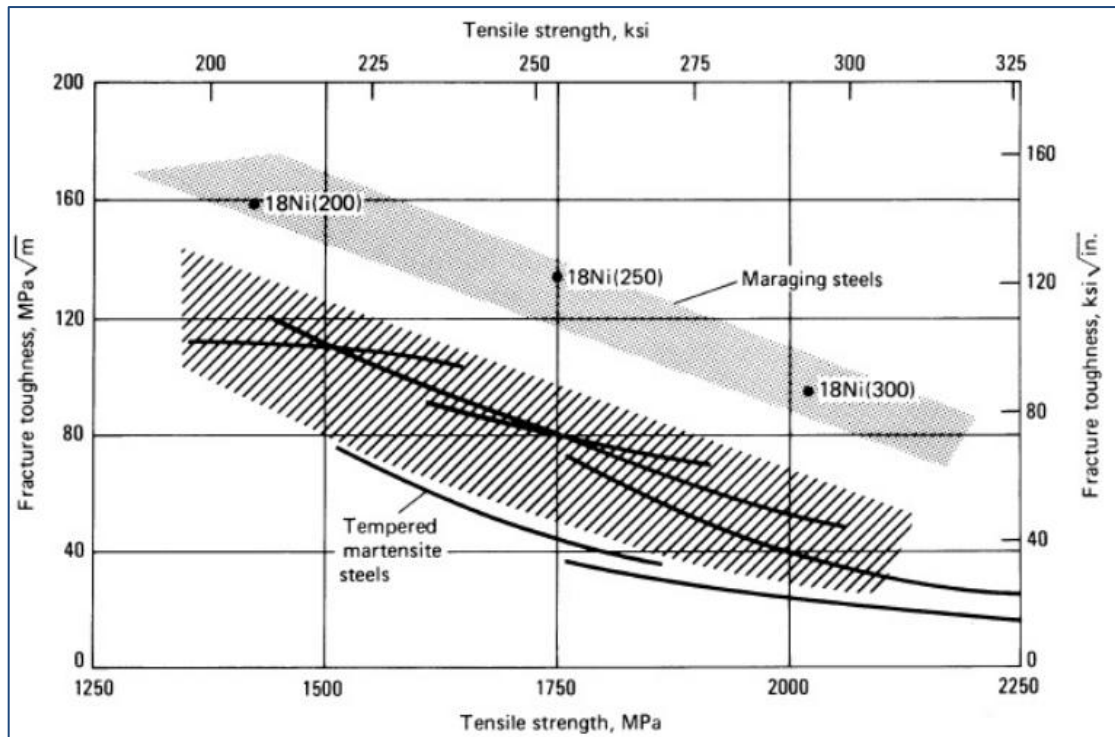
# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης είναι μια κατηγορία χαλύβων πολύς υψηλής αντοχής, με πολύ βελτιωμένη δυσθραυστότητα και ολκιμότητα. Αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1960 για κρίσιμες εφαρμογές, όπου η αστοχία του υλικού να είναι μη αποδεκτή. Έχουν πολύ μεγάλη αντοχή, που φτάνει τα 2,5GPa, ευκολία κατασκευής, εξαιρετική συγκολλησιμότητα λόγω της απουσίας άνθρακα, απλότητα στην διαδικασία των θερμικών κατεργασιών και διαστατική σταθερότητα (μεταβολή των διαστάσεών τους κατά την θερμική κατεργασία είναι ομοιογενής και προβλέψιμη) [1,4]. Ο όρος maraging προκύπτει από τον συνδυασμό της σκλήρωσης κατά τη γήρανση του μαρτενσίτη [9]. Οι εμπορικοί χάλυβες maraging χαρακτηρίζονται από υψηλή εφελκυστική αντοχή και είναι σχεδιασμένοι να εξασφαλίζουν συγκεκριμένες τιμές στο όριο διαρροής από 1030 μέχρι 2420 MPa (150 μέχρι 350 ksi). Μερικοί πειραματικοί χάλυβες maraging έχουν όριο διαρροής που φτάνει τα 3450 MPa (500 ksi) [9,11].

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης βασίζονται σε συστάσεις υψηλής καθαρότητας, τήξης κάτω από κενό, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και υψηλής κραμάτωσης με νικέλιο. Η προσέγγιση αυτή δίνει την δυνατότητα μετασχηματισμού του μαρτενσίτη πολύ χαμηλού ποσοστού σε άνθρακα, σε σχετικά αργές ταχύτητες απόψυξης. Το χαμηλό ποσοστό σε άνθρακα, η υψηλή καθαρότητα και το υψηλό ποσοστό σε νικέλιο, οδηγούν σε εξαιρετική αντοχή σε κρούση και δυσθραυστότητα, που είναι επίσης αποτέλεσμα του λεπτόκοκκου πλακοειδούς μαρτενσίτη και της σκλήρωση με κατακρήμνιση[12]. Στην πραγματικότητα ο άνθρακας σε αυτά τα είδη των χαλύβων αποτελεί ακαθαρσία και για αυτό διατηρείται τόσο χαμηλά, όσο είναι εμπορικά εφικτό, με σκοπό να ελαχιστοποιήσει τον σχηματισμό καρβιδίων τιτανίου TiC, που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την αντοχή, την ολκιμότητα και την δυσθραυστότητα [11].

Για αυτούς τους λόγους θεωρείται εξαιρετικό υλικό και χρησιμοποιείται στις παρακάτω εφαρμογές:

- Στην αεροναυπηγική, τα τμήματα των αεροπλάνων που αναμένεται να δεχτούν τις μεγαλύτερες καταπονήσεις κατά την λειτουργία αλλά και ξαφνικές μεταβολές στην θερμοκρασία και πίεση, είναι κατασκευασμένα από χάλυβα μαρτενγήρανσης. Τέτοια στελέχη είναι τα εξαρτήματα στα φτερά, στο σύστημα προσγείωσης, στο τμήματος κοιλιάς των αεροσκαφών, όπου απαιτείται υψηλή ενίσχυση για ασφάλεια σε πτώση. Έτσι, τα κρίσιμα μέρη των κελυφών αεροσκαφών κατασκευάζονται από χάλυβες μαρτενγήρανσης μιας και αποτελούν το ιδανικό υλικό το οποίο προσφέρει υψηλές αποδόσεις .
- Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των κελυφών των διαστημοπλοίων και μάλιστα με το τεράστιο πλεονέκτημα της δυνατότητας περιορισμού του πάχους του κελύφους, εκμεταλλευόμενοι την πολύ μεγάλη αντοχή του υλικού ακόμα και σε μορφή λεπτού ελάσματος. Αυτό επιτρέπει την οικονομία χώρου στις κατασκευές πυραύλων και διαστημοπλοίων και την εκμετάλλευση του κερδισμένου χώρου για χρήσεις αποθήκευσης ωφέλιμου φορτίου και καυσίμου.
- Λόγω της αντοχής του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, θεωρείται ιδανικό για εξαρτήματα εσωτερικών μηχανών, όπως άξονες και συνδετήρες κάθε είδους.
- Στις στρατιωτικές εφαρμογές, την Formula 1, τα εργαλεία όπως οι κεφαλές μεγάλων τρυπανιών, καθώς επίσης για στελέχη αθλητικών ειδών, όπως μεταλλικές κεφαλές μπαστουνιών του golf και λεπίδες ξιφών για το αγώνισμα της ξιφασκίας [4].



*Εικόνα 1.1: Αντίσταση στην θραύση λόγω επίπεδης παραμόρφωσης (δυσθραυστότητα) χαλύβων μαρτενγήρανσης συγκριτικά με την δυσθραυστότητα διάφορων χαλύβων πολύ υψηλής αντοχής σε σχέση με την εφελκυστική αντοχή[11]*

Ο πίνακας 1.1 δείχνει τις συστάσεις πειραματικών και εμπορικών χαλύβων μαρτενγήρανσης και την κατά προσέγγιση τιμή του κάθε κράματος ανά τόνο. Οι τιμές βασίζονται σε πρόσφατες τιμές στο Ηνωμένο Βασίλειο (2011) καθαρών μετάλλων και παρατίθενται για επεξηγηματικούς λόγους, καθώς οι τιμές αλλάζουν με τον χρόνο και την περιοχή[9].

*Πίνακας 1.1: Εκτίμηση του κόστους των κραμάτων βασισμένη στην τιμή των καθαρών μετάλλων[9]*

Composition	Approximate cost per tonne
Fe-18Ni-3.3Mo-8.5Co-0.2Ti-0.1Al	£3807
Fe-18.5Ni-3Mo-0.7Ti-0.1Al	£2212
Fe-12.94Ni-1.61Al-1.01Mo-0.23Nb	£1400
Fe-12Ni-6Cu-0.23Nb-0.03C	£1328

Το κόστος κατασκευής των χαλύβων μαρτενγήρανσης είναι ιδιαίτερα υψηλό. Αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητά τους σε ακριβά κραματικά στοιχεία, όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο και το τιτάνιο σε συνδυασμό με την απαίτηση υψηλής καθαρότητας, που

επιβάλλει μέθοδο παραγωγής που περιλαμβάνει διαδικασία διπλής τήξης. Η διαδικασία αυτή εξασφαλίζει υψηλή καθαρότητα από ανεπιθύμητα εγκλείσματα (όπως άζωτο, θείο, φώσφορο και άνθρακα) και συμβάλλει στην εκλέπτυνση του κόκκου του τελικού προϊόντος.

Για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η κατηγορία maraging 250 η οποία είναι μια από τις τρεις μεγάλες κατηγορίες χαλύβων μαρτενγήρανσης, που έχουν περιεκτικότητα σε νικέλιο ίση με 18% και περιέχουν όλοι τα δευτερεύοντα κραματικά στοιχεία μολυβδαίνιο, κοβάλτιο και τιτάνιο σε διάφορες περιεκτικότητες, ανάλογα με την κατηγορία (grade). Επίσης, έχουν την ίδια περίπου περιεκτικότητα σε αλουμίνιο. Οι άλλες δύο μεγάλες κατηγορίες της οικογένειας είναι οι 300 και 350. Σε αυτές τις κατηγορίες: 250, 300 και 350, αυξάνεται με τη σειρά αναφοράς τους η περιεκτικότητα σε κοβάλτιο και τιτάνιο, ενώ η περιεκτικότητα σε μολυβδαίνιο είναι περίπου ίδια. Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε κραματικά στοιχεία.[13].

*Πίνακας 1.2: Σύγκριση των συστάσεων των τριών κατηγοριών χαλύβων μαρτενγήρανσης με περιεκτικότητα, 18%Ni [13]*

Grade	C	Mo	Ni	Co	Al	Ti
250	max. 0.030	4.85	18.50	7.50	0.100	0.400
300	max. 0.030	4.90	18.50	8,75	0.100	0.650
350	max. 0.030	4.80	18.50	12.00	0.100	1.400

*Πίνακας 1.3: Σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των κατηγοριών χαλύβων μαρτενγήρανσης περιεκτικότητα, 18%Ni [27]*

Grade	200	250	300	350
Όριο Διαρροής 0.2% Yield (MPa)	1420	1758	1999	2344
Όριο Θραύσης UTS(MPa)	1448	1793	2027	2413
Ολκιμότητα (%)	12	11	11	7
Σκληρότητα (Rockwell C)	43	48	50	55

Οι χάλυβες μαρτενγήρανσης υφίστανται σκλήρωση λόγω της κατακρήμισης δευτερευουσών φάσεων εντός της μητρικής φάσης του μαρτενσίτη, κατά την γήρανση. Υπάρχουν δυο θερμοκρασιακές περιοχές όπου μπορούμε να διακρίνουμε τη σκλήρωση με κατακρήμιση, τη γήρανση κάτω από τους 450 °C (750 K) και τη γήρανση πάνω από τη θερμοκρασία αυτή. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις που κατακρημνίζονται είναι εμπλουτισμένες με νικέλιο, μολυβδαίνιο, τιτάνιο ή άλλες κραματικές προσθήκες. Οι μηχανικές ιδιότητες αλλά και οι φάσεις που κατακρημνίζονται είναι διαφορετικές σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή.

Στην παρούσα εργασία η θερμοκρασία που επιλέχθηκε ήταν 535 °C για χρόνους από 1 ως 300 ώρες. Αυτή η περιοχή παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον από άποψη μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς το υλικό πλέον παρουσιάζει φαινόμενα υπεργήρανσης.

Παρόλο που έχουν σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες για την ταυτοποίηση των κατακρημισμάτων στους χάλυβες μαρτενγήρανσης, λίγη σημασία έχει δοθεί για την μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής, την μορφολογία των κατακρημισμάτων μετά από διαφορετικές θερμικές κατεργασίες και την συσχέτιση τους με τις μηχανικές ιδιότητες[4].

## 2 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κύριοι σκοποί της εργασίας είναι οι παρακάτω:

1. Μελέτη της επίδρασης των θερμικών κατεργασιών στην μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα maraging 250, στην θερμοκρασία των 535 °C για χρόνους 1, 6, 24, 48, 100, 200 και 300 ωρών αντίστοιχα.
2. Η επίδραση της αναστροφής του ωστενίτη στις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα maraging 250
3. Ο πλήρης χαρακτηρισμός των μικροδομών με την χρήση των τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, της περίθλασης ακτίνων X και της τεχνικής EBSD, με σκοπό την συσχέτιση της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων και παρακολούθησης της εξέλιξης της αντίδρασης σχηματισμού ανάστροφου ωστενίτη στην εν λόγω θερμοκρασία.
4. Η μελέτη των επιφανειών θραύσης για προσδιορισμό του τρόπου αστοχίας του υλικού και των αιτιών που την προκαλούν.
5. Η μελέτη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της κατακρήμνισης στους χάλυβες μαρτενγήρανσης με περιεκτικότητα 18% Ni

## 3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Μετασχηματισμοί φάσεων

Όπως και στους μετασχηματισμούς φάσης υγρού-στερεού η φύτρωση και ανάπτυξη σε στερεά διαλύματα, εξαρτάται από την ατομική δομή των διαφασικών ορίων στερεού-στερεού. Οι μετασχηματισμοί φάσεων στερεού σε στερεό, εξαρτώνται από την σύσταση, τις κρυσταλλικές δομές και τις ελαστικές παραμέτρους της μητρικής και των παραγόμενων φάσεων.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες για την μελέτη των μετασχηματισμών φάσεων στερεού-στερεού είναι :

1. η σχέση κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού μεταξύ μητρικής και προϊόντων φάσεων( επίπεδο συνήθειας faceted ή non faceted) και
2. κατά πόσο η ανάπτυξη σχέσης προσανατολισμού, έχει αφετηρία ή κατάληξη σε μια μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά παραμόρφωση λόγω διάτμησης της μιας κρυσταλλικής κυψελίδας σε μια άλλη.

Οι μετασχηματισμοί φάσεις διαχωρίζονται ανάλογα με το μηχανισμό ανάπτυξης , δηλαδή αν απαιτούν παραμόρφωση με διάτμηση ή χωρίς, σε **στρατιωτικούς** και **πολιτικούς μετασχηματισμούς**.

Στον μετασχηματισμό φάσης στερεού διαλύματος, η διαφορά στους ειδικούς όγκους μεταξύ κατακρημνίσματος και μητρικού υλικού, εισάγει την ενέργεια παραμόρφωσης  $\epsilon$ , αφού η αλλαγή όγκου κατά τον μετασχηματισμό δεν μπορεί εύκολα να απορροφηθεί από το μητρικό υλικό λόγω της ακαμψίας του. Έτσι η ολική αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας κατά την φύτρωση είναι :

$$\Delta G = -A' \Delta G_v + B' \gamma + C' \epsilon$$

$\Delta G$ : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας

$\Delta G_v$ : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατ' όγκον

$\gamma$ : η διεπιφανειακή ενέργεια

$\epsilon$ : η ενέργεια παραμόρφωσης

$A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ : σταθερές εξαρτώμενες από το σχήμα της φάσης

Αναλύοντας την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος παίρνουμε τα εξής συμπεράσματα:

- *ελεύθερη ενέργεια κατ' όγκον,  $\Delta G_v$ .* Σε πολυφασικά συστήματα εξαρτάται από την σύσταση και την θερμοκρασία, ενώ σε αλλοτροπικούς μετασχηματισμούς, εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.
- *η φύση της διεπιφάνειας μεταξύ μητρικής και προϊόντων φάσεων.* Ανάλογα με το ποσοστό αντιστοιχίας των κρυσταλλικών δομών, η διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων μπορεί να είναι: **συνεκτική, ημισυνεκτική, μη συνεκτική**. Όσο μεγαλύτερη είναι η κρυσταλλογραφική αντιστοιχία, δηλαδή όσο πιο συνεκτικές είναι μεταξύ τους οι φάσεις, τόσο μικρότερο είναι και το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για την κατακρήμνιση της νέας φάσης.
- *η ενέργεια παραμόρφωσης.* Προσδίδει θετική συνεισφορά στην ολική αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας και αυξάνει το φράγμα ενεργότητας για την φύτρωση. Με άλλα λόγια όσο μεγαλύτερη είναι η αναντιστοιχία μεταξύ των δυο φάσεων, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή της ελεύθερης ενέργειας που πρέπει να ξεπεραστεί για την φύτρωση της νέας φάσης. Η αναντιστοιχία μεταξύ των φάσεων εκφράζεται από την παράμετρο  $\delta$  και δίνεται από την σχέση  $\delta = \Delta b/b_0$ , όπου  $b_0$  οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης που κατακρημνίζεται και  $b_0 + \Delta b$ , οι ισοδύναμες διαστάσεις της μητρικής φάσης. Αν η αναντιστοιχία δεν είναι πολύ μεγάλη, ανακουφίζεται από εφελκυστικές παραμορφώσεις στο επίπεδο της διεπιφάνειας, διαφορετικά αν είναι πολύ μεγάλη και δεν μπορεί να απορροφηθεί από τις εφελκυστικές παραμορφώσεις, μέρος της αναντιστοιχίας καλύπτεται από διαταραχές στην διεπιφάνεια. Στην περίπτωση μη συνεκτικών κατακρημνισμάτων, οι εφελκυστικές παραμορφώσεις είναι μηδενικές και οι μοναδικές πλαστικές παραμορφώσεις που είναι παρούσες είναι αυτές που προέρχονται από την διαφορά στους ειδικούς όγκους μητρικής και προϊόντων φάσεων.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε πως για την δημιουργία μια νέας φάσης από το μητρικό υλικό είναι απαραίτητη η μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Η μείωση της πλεονάζουσας ενέργειας μπορεί να γίνει γρηγορότερα, σταδιακά, με τον σχηματισμό μετασταθών φάσεων μεγάλης συνεκτικότητας που προοδευτικά θα μετασχηματιστούν και θα οδηγήσουν στο σχηματισμό της σταθερής φάσης,



μειωμένης συνεκτικότητας. Έτσι πολλοί μετασχηματισμοί φάσεων περνούν ενδιάμεσα στάδια πριν φτάσουν στην κατάσταση ισορροπίας. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε μεγιστοποίηση του ρυθμού ελάττωσης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά φύτρωσης αναφέρονται κυρίως για ομογενή φύτρωση, δηλαδή την διεργασία που λαμβάνει χώρα εντός ιδανικού κρυστάλλου και ανεξάρτητα από σφάλματα δομής, όπως κενά κρυσταλλικής δομής, διαταραχές και όρια κόκκων. Επειδή όμως στην πραγματικότητα τέτοιες συνθήκες έχουν σπάνια παρατηρηθεί, ουσιαστικά αναφερόμαστε σε ετερογενή φύτρωση. Δηλαδή την φύτρωση που πραγματοποιείται στα κρυσταλλικά σφάλματα εντός του μητρικού υλικού και εξαιτίας αυτού, η πραγματική κατανομή του κατακρημνίσματος εξαρτάται από τα κρυσταλλικά σφάλματα εντός της μητρικής φάσης.

Τα σφάλματα της κρυσταλλικής δομής εντός του μητρικού υλικού που αποτελούν κέντρα φύτρωσης είναι :

1. Συσσωματώματα σημειακών σφαλμάτων ή ακόμα και μοναδιαία σημειακά σφάλματα (vacancies)
2. Διαταραχές
3. Όρια κόκκων και διαφασικά όρια
4. Ελεύθερες επιφάνειες του στερεού

Τα σφάλματα της κρυσταλλικής δομής αποτελούν κέντρα εκκίνησης της φύτρωσης και καταλύουν την διαδικασία επειδή έχουν μια δεδομένη ενέργεια, η οποία συνεισφέρει στην ενέργεια που απαιτείται για να υπερβούμε το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης.

Η ενέργεια που προσφέρει κάθε τύπος σφάλματος από τους παραπάνω, για την υπέρβαση του φράγματος φύτρωσης, αυξάνει από το 1 στο 4.

### **3.2 Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός**

Όταν η απόψυξη από την ωστενιτική περιοχή μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου γίνει απότομα (π.χ με βαφή σε νερό) τότε ο περλιτικός μετασχηματισμός (διαχυσιακός μετασχηματισμός), δεν προλαβαίνει να πραγματοποιηθεί, γιατί η ταχύτατη πτώση της θερμοκρασίας σε χαμηλά επίπεδα, περιορίζει την διάχυση ενώ αυτή η καθυστέρηση προκαλεί μεγάλες αποκλίσεις από τον νόμο του Gibbs. Ο ελάχιστος χρόνος δεν

επιτρέπει τον σχηματισμό φύτρων και την ανάπτυξη κρυστάλλων. Ο ωστενίτης είναι εξαιρετικά ασταθής σε χαμηλή θερμοκρασία και δεν μπορεί να διατηρηθεί. Μετασχηματίζεται επομένως σε μαρτενσίτη, ο οποίος είναι μια μετασταθής χωροκεντρωμένη τετραγωνική φάση, που θεωρείται σαν υπερκορεσμένο στερεό διάλυμα του άνθρακα σε χωροκεντρωμένο α-σίδηρο (φερρίτη)[16].

Η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, ονομάζεται  $M_s$  (martensite starts) και ποικίλει για θερμοκρασιακό εύρος από 500°C μέχρι θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία δωματίου. Η θερμοκρασία λήξης της αντίδρασης, γίνεται στην  $M_f$  (martensite finishes). Για απόψυξη σε θερμοκρασίες μικρότερες της  $M_f$ , δεν πραγματοποιούνται περαιτέρω αντιδράσεις και ο μαρτενσίτης παραμένει σε μετασταθή κατάσταση επ' αόριστο. Η θερμοκρασία έναρξης και λήξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού εξαρτάται από την περιεκτικότητα των  $\gamma$ -φερογόνων στοιχείων στον εκάστοτε τύπο χάλυβα[35].

Η τετραγωνικότητα του διατεταγμένου μαρτενσίτη, δηλαδή ο λόγος μεταξύ των αξόνων  $c/a$ , αυξάνει με το ποσοστό του άνθρακα:

$$c/a=1+0.045\text{wt}\%C ,$$

καταδεικνύοντας πως για μηδενικό ποσοστό άνθρακα η δομή θα είναι απαλλαγμένη από παραμόρφωση (distortion) και θα συμπίπτει με αυτή του φερρίτη[35]. Με την αύξηση του ποσοστού του άνθρακα, αυξάνεται και η τετραγωνικότητα και φτάνει σε μέγιστη τιμή 1,08 περίπου για χάλυβες με υψηλό ποσοστό άνθρακα. Περισσότερο αυξάνεται ο άξονας  $c$ , ενώ ο  $a$  αρχικά μειώνεται ελαφρά για να σταθεροποιηθεί στη συνέχεια. Πρέπει να σημειωθεί πως η τετραγωνικότητα δεν είναι μεγάλη (ο άξονας  $c$  είναι κατά 8% μεγαλύτερος από τον άξονα  $a(=b)$ ) και ο μαρτενσίτης μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ελαφρά παραμορφωμένος φερρίτης, επιμηκυμένος λίγο κατά τον άξονα  $c$  [16].

Ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός διαμητικού μηχανισμού (shear mechanism), ο οποίος δεν χρειάζεται διάχυση και γίνεται στιγμιαία. Το ενεργειακό φράγμα που θα πρέπει να ξεπεραστεί για την ανάπτυξη του προϊόντος της μαρτενσιτικής αντίδρασης, είναι πρακτικά μηδενικό αφού αναφερόμαστε σε μη διαχυσιακό μετασχηματισμό. Η ανάπτυξη πολλές φορές πραγματοποιείται σε ταχύτητες που προσεγγίζουν την ταχύτητα του ήχου σε στερεό και δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία. Έτσι ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός

χαρακτηρίζεται και ως αθερμικός (η ταχύτητα μετασχηματισμού δεν έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση).

Στον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό αφού οι αντιδράσεις είναι στρατιωτικές υπάρχει πάντα μια προτιμητέα, αν όχι δεδομένη, σχέση προσανατολισμού μεταξύ μητρικής και προϊόντων φάσεων, δηλαδή η διάτμηση του πλέγματος του ωστενίτη, γίνεται με την συντονισμένη κίνηση όλων των ατόμων παράλληλα προς ορισμένο κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Οι μετατοπίσεις των ατόμων είναι τόσο μεγαλύτερες όσο απέχουν περισσότερο από αυτό, πρόκειται για ομογενή διάτμηση (homogeneous shear). Ο μετασχηματισμός προχωρά μέσα στη μάζα του ωστενίτη με την ταχύτητα του ήχου. Η διεπιφάνεια μεταξύ ωστενίτη και μαρτενσίτη είναι ένα αμετάβλητο επίπεδο και ονομάζεται επίπεδο συναρμογής (habit plane) ενώ τα διαφασικά όρια είναι ημισυνετικά [14,16,35].

Σε μονοκρυσταλλικό υλικό, η αλλαγή του σχήματος κατά τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό είναι ιδανική μιας και δεν υπάρχουν εξωτερικοί παράμετροι που να παρεμποδίζουν την διάτμηση πλέγματος και η διεπιφάνεια μετασχηματισμού μπορεί να διαδοθεί χωρίς εμπόδια κατά μήκος της βελόνας.

Κατά τον μετασχηματισμό σε πολυκρυσταλλικό υλικό, η μακροσκοπική αλλαγή σχήματος παρεμποδίζεται από μηχανικά εμπόδια, δηλαδή την ακαμψία της γειτονικής μήτρας. Έτσι, οι μαρτενσιτικά μετασχηματιζόμενες περιοχές είναι σοβαρά περιορισμένες σε μέγεθος από τα υπερβολικά ποσοστά ενέργειας παραμόρφωσης που εισάγει η αλλαγή του σχήματος στο μητρικό υλικό[14].

Η ενέργεια παραμόρφωσης παίρνει την ελάχιστη τιμή σε δισκοειδή σωματίδια και επομένως ο μαρτενσίτης , σχηματίζεται σε πολύ λεπτομερή “πακέτα”, όπως τα κεραμίδια και πλακίδια (laths and plates) εξαιρετικού κρυσταλλογραφικού χαρακτήρα[14,16,35].

Τα “πακέτα” μαρτενσίτη συνήθως φυτρώνουν στο εσωτερικό της μητρικής φάσης και όχι στα όρια των κόκκων και κατά μήκος δεδομένων κρυσταλλογραφικών επιπέδων της μητρικής φάσης.

Η ανάπτυξη του μαρτενσίτη συνήθως πραγματοποιείται πλευρικά στις ημισυνεκτικές επιφάνειες με την μετακίνηση διαφασικών διαταραχών, ενώ κατά τον ίδιο χρόνο τα πλακίδια μαρτενσίτη εκτείνονται πλευρικά, μέχρι να συναντήσουν κάποιο εμπόδιο στην ανάπτυξη, όπως ένα όριο κόκκου ή άλλο μαρτενσιτικό πλακίδιο.

Το επίπεδο συνήθειας των μαρτενσιτικών πλακιδίων δεν είναι μόνιμο, αλλά αλλάζει με την περιεκτικότητα σε άνθρακα του χάλυβα. Για παράδειγμα σε χάλυβες με πολύ μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα το επίπεδο συνήθειας είναι κοντά στο  $\{111\}\gamma$  ενώ για χάλυβες με πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα ( $>1,4\%$ ) το επίπεδο συνήθειας είναι το  $\{259\}\gamma$ . Υπάρχει επίσης σχέση προσανατολισμού μεταξύ της μαρτενσιτικής μήτρας που μπορεί να έχει τετραγωνική δομή και του ωστενίτη. Για χάλυβες με χαμηλά ποσοστά σε άνθρακα, η σχέση προσανατολισμού μεταξύ ωστενίτη και της μαρτενσιτικής μήτρας ακολουθεί την σχέση Kurdjumov-Sachs (K-S), η οποία είναι η ίδια που πραγματοποιείται μεταξύ ωστενίτη και φερρίτη, και είναι :  $\{111\}\gamma//\{110\}\alpha'$  και  $\{111\}\gamma$ , επίπεδο συνήθειας και  $\langle 011 \rangle\gamma//\langle 111 \rangle\alpha'$  και ( $\alpha'$ =μαρτενσίτης).

Αυτή η σχέση παραμένει όταν το επίπεδο συνήθειας αλλάζει σε  $\{225\}$ . Ωστόσο, όταν επικρατεί το επίπεδο συνήθειας  $\{259\}$ , ισχύει μια νέα σχέση προσανατολισμού, των Greninger και Troiano και του Nishiyama η οποία έχει:

$\{111\}\gamma//\{110\}\alpha'$  και  $\{259\}\gamma$ , επίπεδο συνήθειας και διευθύνσεις  $\langle 112 \rangle\gamma//\langle 110 \rangle\alpha'$ .

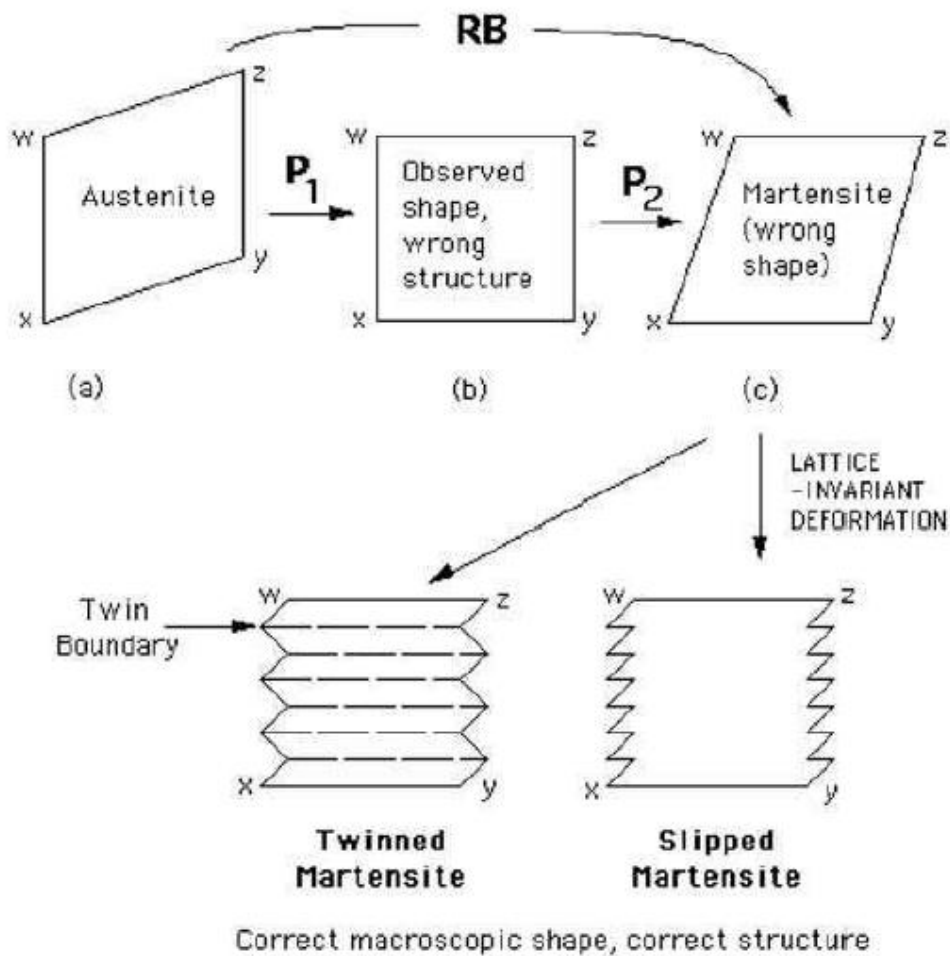
Πρέπει να σημειωθεί πως καμία σχέση δεν είναι απόλυτα ακριβής και τα επίπεδα συνήθειας δείχνουν ένα διάγραμμα πολλών βαθμών για τον ιδανικό προσανατολισμό[35].

***Η κρυσταλλογραφία των μαρτενσιτικών μετασχηματισμών απαιτεί αντιστοιχία πλέγματος μεταξύ της μητρικής και των παραγόμενων φάσεων και ένα επίπεδο συνήθειας(habit plane) που να είναι μη παραμορφωμένο και μη περιστρεφόμενο.***

Στους περισσότερους μαρτενσίτες οι παραπάνω συνθήκες ικανοποιούνται από την ομογενή παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (ίσως και με μια μικρή επιμήκυνση) ταυτόχρονα με μια απλή παραμόρφωση (ολίσθηση ή διδυσμό) του μαρτενσίτη και μια μικρή περιστροφή άκαμπτου στερεού σώματος. Αυτές οι συνθήκες αναφέρονται σαν παραμόρφωση κρυσταλλικού πλέγματος και αμετάβλητη παραμόρφωση πλέγματος, αντίστοιχα.

Η εικόνα 3.1 δείχνει σχηματικά πώς η παραμόρφωση κρυσταλλικού πλέγματος και η αμετάβλητη παραμόρφωση πλέγματος συνδυάζονται για να παράγουν ένα μαρτενσιτικό μετασχηματισμό. Η παραμόρφωση κυψελίδας είναι ομογενής και παράγει μια μακροσκοπική παραμόρφωση σχήματος που μπορεί να παρατηρηθεί άμεσα σε επιφάνειες δείγματος που έχουν αρχικά υποστεί μεταλλογραφική λείανση

και στίλβωση. Σε αντίθεση η αμετάβλητη παραμόρφωση πλέγματος είναι μη ομογενής παραμόρφωση σε πολύ μικρή κλίμακα εντός των μαρτενσιτικών πλακιδίων.



**Εικόνα 3.1: Η θεωρία της κρυσταλλογραφίας του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού[35]**

Αν η ολίσθηση είναι ο μηχανισμός που επικρατεί για την αμετάβλητη παραμόρφωση πλέγματος, μόνο η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων μπορεί να αποκαλύψει τις ενεργές διαταραχές και τα συστήματα ολίσθησης. Στις κρυσταλλογραφικές θεωρήσεις δεν εξετάζεται ο λεπτομερής μαρτενσιτικός μετασχηματισμός αλλά μόνο οι αρχικές και τελικές καταστάσεις, λόγω της πολυπλοκότητας των χαρακτηριστικών του, που δεν μπορούν να αποδοθούν με απλές επεξηγήσεις ομογενούς/ μη ομογενούς διατμητικής ανάλυσης.

### 3.3 Η επαναφορά του μαρτενσίτη

Ο μαρτενσίτης που σχηματίζεται στους κοινούς ανθρακούχους και τους ελαφρά κραματωμένους χάλυβες αμέσως μετά την βαφή είναι μια πολύ σκληρή και ψαθυρή φάση. Από θερμοδυναμικής πλευράς ο μαρτενσίτης είναι μετασταθής φάση και με ελάχιστη θέρμανση διασπάται για να δώσει σταθερότερα προϊόντα. Για αυτόν τον λόγο, την βαφή ακολουθεί η θερμική κατεργασία της επαναφοράς (tempering). Η επαναφορά του μαρτενσίτη πραγματοποιείται για ορισμένο χρόνο σε ορισμένη θερμοκρασία άνω της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, αλλά οπωσδήποτε κάτω από την  $A_{c1}$ , συνήθως από 150 έως 700°C [16,18,35].

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, δηλαδή για ελαφρά κραματωμένους χάλυβες και για θερμοκρασίες μεταξύ 450 και 650, αναφερόμαστε ουσιαστικά σε φαινόμενα γήρανσης. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται από αύξηση της αντοχής και της σκληρότητας του χάλυβα και ονομάζεται **δευτερογενής σκλήρωση** (secondary hardening), δηλαδή μια επιπλέον σκλήρυνση μετά την μαρτενσιτική βαφή.

*Η επαναφορά έχει ως σκοπό την εξάλειψη των εσωτερικών τάσεων του μαρτενσίτη και την κατακρήμνιση σταθερότερων προϊόντων ενώ εξασφαλίζεται ο βέλτιστος συνδυασμός δυσθραυστότητας και ολκιμότητας και η μέγιστη αντοχή του υλικού [14]*

Τα πακέτα και τα πλακίδια μαρτενσίτη μετά από την βαφή, αποτελούν ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα και παρουσιάζουν μεγάλη πυκνότητα διαταραχών, που είναι πολύ δύσκολο να παρατηρηθούν ακόμα και σε πολύ λεπτά δοκίμια με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Για χάλυβες με μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα, όπως για τον χάλυβα C250, αναφερόμαστε ουσιαστικά σε φαινόμενα γήρανσης και όχι σε φαινόμενα επαναφοράς [16,35]. Το μεγάλο ποσοστό σε νικέλιο κατεβάζει την  $M_s$  κοντά στους 150°C, αλλά με την περαιτέρω θέρμανση ο μαρτενσίτης παρουσιάζει μεγάλη υστέρηση, ούτως ώστε να μην επανασχηματιστεί ωστενίτης μεταξύ 500 και 600°C. Για θερμοκρασίες επαναφοράς 450–650°C, στους κραματωμένους χάλυβες, πραγματοποιείται η κατακρήμνιση ενδομεταλλικών ενώσεων, που επιταχύνεται από την επίδραση της υψηλής πυκνότητας διαταραχών, στην διάχυση των στοιχείων αντικατάστασης [35]. Τα στοιχεία Ni και Ti, οδηγούν στον σχηματισμό  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Mo$  και της φάσης  $Fe_2Mo$ . Τα Co μειώνει την διαλυτότητα του Mo στην μήτρα και αυξάνει το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων που είναι πλούσια σε Mo [35]. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται από έντονη αύξηση της σκληρότητας και ονομάζεται

δευτερογενής σκλήρωση(secondary hardening). Η δευτερογενής σκλήρωση αποτελεί στην ουσία την σκλήρυνση με γήρανση[16].

Η επαναφορά γίνεται με διαχυσιακούς μηχανισμούς. Η κατάλληλη επιλογή θερμοκρασίας και χρόνου γήρανσης, ενός υλικού είναι πολύ σημαντική συνθήκη, διότι η παραμονή ενός δοκιμίου σε υψηλή θερμοκρασία για παρατεταμένο χρόνο ενεργοποιεί τους μηχανισμούς μεγέθυνσης και σύμφυσης, μειώνοντας την αντοχή. Έχουμε δηλαδή φαινόμενα **υπεργήρανσης**.

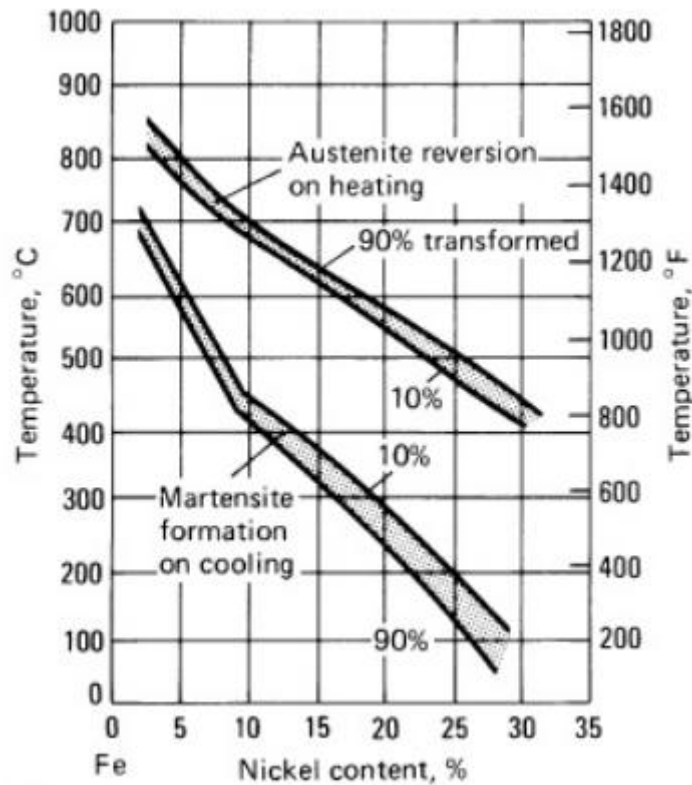
Ένα ακόμη φαινόμενο όμως που συμβάλλει στην ραγδαία μείωση της σκληρότητας κατά την επαναφορά είναι η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη (reverted austenite). Αυτό συμβαίνει στους κραματωμένους χάλυβες που περιέχουν σε μεγάλες αναλογίες κραματικά στοιχεία που σταθεροποιούν τον ωστενίτη (π.χ. νικέλιο) και διαστέλλουν τον βρόγχο σταθερότητας του ωστενίτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η εμφάνιση του ωστενίτη, που είναι ως γνωστόν πολύ μαλακή φάση, προκαλεί την δραστηκότητα μείωση της αντοχής του χάλυβα .

Τα περισσότερα κραματικά στοιχεία μετατοπίζουν τις καμπύλες TTT σε μεγαλύτερους χρόνους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η εμβαπτότητα του χάλυβα καθώς ο μετασχηματισμός σε μαρτενσίτη μπορεί να πραγματοποιηθεί για χαμηλότερο ρυθμό απόψυξης, και επομένως πιο μεγάλα δοκίμια, μπορούν να έχουν σε όλη τους τη μάζα μαρτενσιτική δομή[35].

Ενώ στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες, η τετραγωνικότητα του μαρτενσίτη χάνεται μετά από τους 300°C επαναφοράς, στους κραματωμένους χάλυβες, με κραματικά στοιχεία όπως το Mo, Ti, Si, W, V, το τετραγωνικό πλέγμα παρατηρείται ακόμα και για γήρανση μεγαλύτερη των 450°C και έως 500°C. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες, αναφερόμαστε σε επαναφερμένο μαρτενσίτη, εννοώντας ουσιαστικά φερρίτη.

### **3.4 Επίδραση κραματικών προσθηκών**

Οι μετασχηματισμοί φάσεων στους χάλυβες μαρτενγήρανσης μπορούν να περιγραφούν με την βοήθεια του διμερούς συστήματος Fe-Ni. Το μετασταθές διάγραμμα δείχνει την τυπική συμπεριφορά των χάλυβων αυτών κατά την ψύξη, μετά από ωστενιτοποίηση[11].

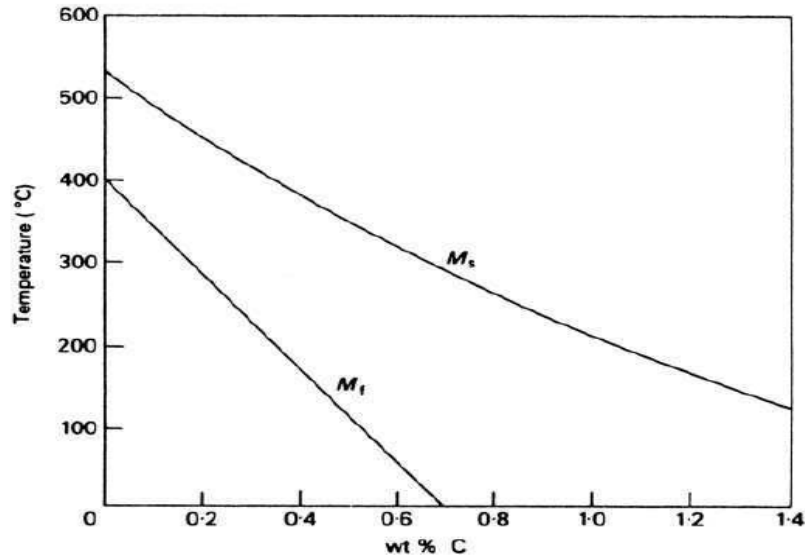


*Εικόνα 3.2: Το διμερές διάγραμμα Fe-Ni[11]*

Στο μετασταθές διάγραμμα φαίνεται ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε μαρτενσίτη κατά την διάρκεια της απόψυξης και η αναστροφή του μαρτενσίτη σε ωστενίτη με περαιτέρω θέρμανση[11].

Όλες οι κραματικές προσθήκες που εισέρχονται στο στερεό διάλυμα του ωστενίτη, με εξαίρεση το κοβάλτιο ελαττώνουν την Ms. Η επίδραση των ατόμων παρεμβολής του άνθρακα παίζει παρόλα αυτά μεγαλύτερη σημασία σε σχέση με τα μεταλλικά στοιχεία. Η επίδραση του άνθρακα τόσο στην Ms όσο και στην Mf δίνεται στην εικόνα 3.3 ,φαίνεται πως για περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0,7% και πάνω η Mf του κράματος είναι κάτω από την θερμοκρασία δωματίου και χάλυβες με υψηλά ποσοστά άνθρακα μετά την βαφή αναμένεται να περιέχουν υπολειπόμενο ωστενίτη[35].





*Εικόνα 3.3: Η επίδραση του C στις Ms και Mf [35]*

Τα στοιχεία που είναι σταθεροποιητές-γ, όπως τα C, Ni, N, Mn, ελαττώνουν την θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού Ms, αφού απαιτείται μεγαλύτερη χημική κινητήρια δύναμη για τον σχηματισμό φύτρων μαρτενσίτη. Αλλά και τα στοιχεία που δεν είναι σταθεροποιητές-γ, όπως τα Cr, Mo, Al, Si, W, V, προκαλούν μείωση της Ms και διατηρούν την θερμοκρασία λήξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού Mf του κράματος πάνω από την θερμοκρασία δωματίου, έτσι ώστε να έχουμε πλήρη μετασχηματισμό σε μαρτενσίτη, μετά την ψύξη από την θερμοκρασία ωστενιτοποίησης. Αυτό συμβαίνει διότι προκαλούν σκλήρωση με στερεό διάλυμα στον ωστενίτη με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ολίσθηση των διαταραχών που απαιτείται για τον σχηματισμό του μαρτενσιτικού πυρήνα. Έτσι για την υπέρβαση αυτής της αντιστάσεως απαιτείται μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη και επομένως η Ms μειώνεται [18,35].

Η σχετική επίδραση των υπόλοιπων κραματικών προσθηκών μπορεί να προσδιορίσει τις θερμοκρασίες Ms και Mf χρησιμοποιώντας τον εμπειρικό τύπο Jaffe and Hollomon :

$$M_s (\text{°C}) = 550 - 350C - 40Mn - 20Cr - 17Ni - 11Mo - 35V - 10Cu - 5W + 15Co + 30Al$$

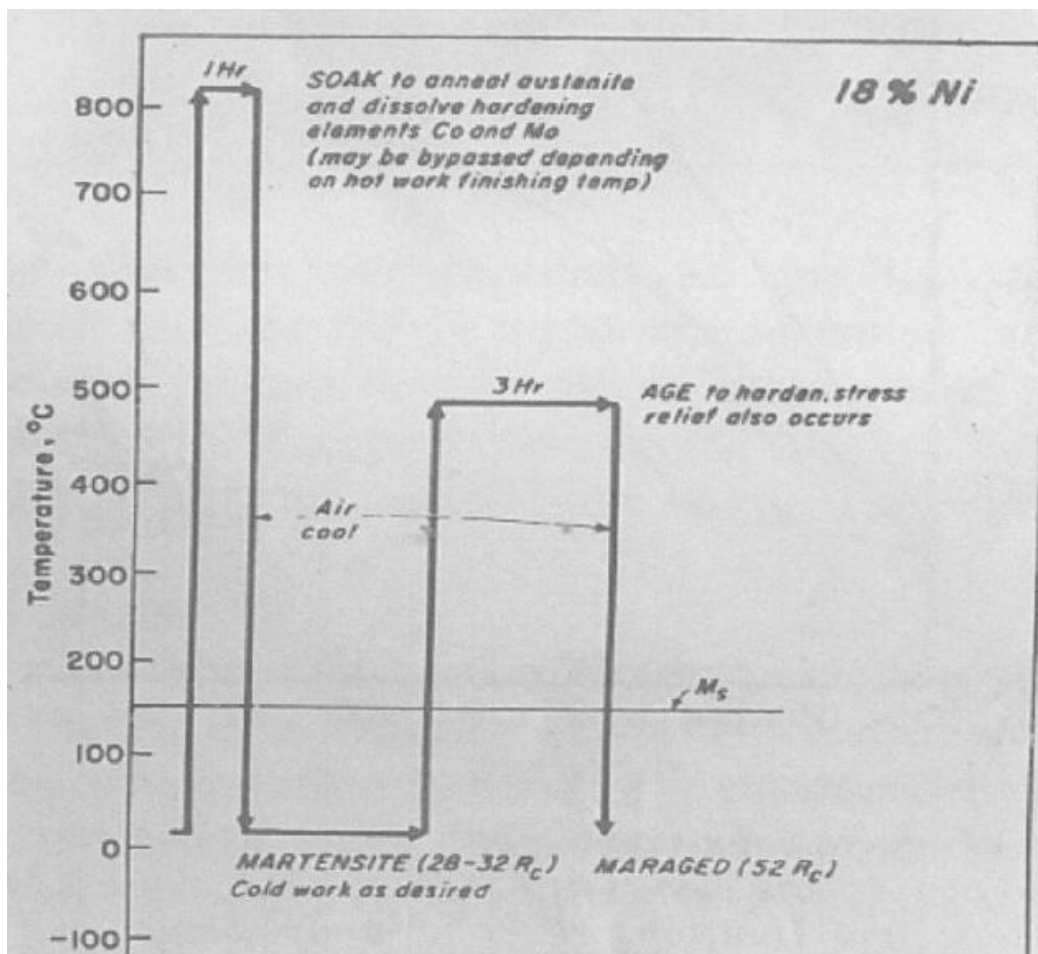
**Στην παρούσα εργασία η σύσταση του υλικού στην κατάσταση αναφοράς δίνεται στον παρακάτω πίνακα.**

**Πίνακας 3.1: Σύσταση του χάλυβα μαρτενγήρανσης 250 (% κ.β)**

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Co	Ti
0,02	0,013	0,02	0,004	0,044	0,03	4,83	17,84	0,01	0,09	7,79	0,47

Η ακρίβεια του παραπάνω τύπου, καθώς άλλων παρόμοιων τύπων για τον υπολογισμό της  $M_s$ , είναι μικρή καθώς υπάρχουν πολλοί ακόμα παράγοντες (θερμοκρασία ωστενιτοποίησης, μέγεθος κόκκου, παρουσία εγκλεισμάτων) που επηρεάζουν την τιμή της  $M_s$ .

Στην Εικόνα 3.4 παρουσιάζεται ο κύκλος θερμικών κατεργασιών των χαλύβων μαρτενγήρανσης με περιεκτικότητα 18% νικέλιο.



**Εικόνα 3.4: Ο κύκλος των θερμικών κατεργασιών για χάλυβα μαρτενγήρανσης με 18%Ni[12]**

Η θερμική κατεργασία συνίστανται σε ωστενιτοποίηση στους 820 °C για χρόνο μισής ώρας περίπου. Στη συνέχεια γίνεται βαφή από τους 820 °C στη θερμοκρασία δωματίου. Το υλικό υπόκειται σε επαναφορά και η θερμοκρασία στην οποία υποβάλλεται είναι εξαρτώμενη από την πειραματική παρατήρηση (Precipitation Heat Treating). Στους maraging με περιεκτικότητα 18% Ni, η θερμοκρασία επαναφοράς βρίσκεται μεταξύ 460–510°C, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε μηχανικές ιδιότητες. Ο χρόνος της ισοθερμοκρασιακής επεξεργασίας εξαρτάται από τις απαιτούμενες ιδιότητες και δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλος (σχετικά με την θερμοκρασία επαναφοράς), έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα υπεργήρανσης, που αναιρούν την θετική επίδραση της επαναφοράς.

### **3.5 Σκλήρωση με κατακρήμνιση κατά τη γήρανση χαλύβων maraging 18%Ni**

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί για τους χάλυβες μαρτενγήρανσης με περιεκτικότητα 18%Ni και συγκεκριμένα τις κατηγορίες 250, 300 και 350, το θερμοκρασιακό εύρος που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι πάνω από τους 450°C , καθώς το υλικό παρουσιάζει βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες και μεγαλύτερη αντοχή.

Για την κατανόηση και τον προσδιορισμό των φάσεων που κατακρημνίζονται στον χάλυβα 250 που εξετάζεται στην παρούσα εργασία, παρακάτω αναφέρονται διαφορετικές παράμετροι χρόνου και θερμοκρασίες κατά την γήρανση για τις κατηγορίες χαλύβων 250, 300 και 350[1-9,22-24].

Από μελέτες σε χάλυβες maraging κατηγορίας 300 [4,5] και 350 [1] η σκλήρωση σε χαμηλές θερμοκρασίες γήρανσης (<450°C) παράγεται από διατεταγμένες και συνεκτικές φάσεις όπως η Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>-μ, ρομβοεδρικής δομής, S(A<sub>8</sub>B) και X(A<sub>3</sub>B), εξαγωνικής δομής .

Για γήρανση πάνω από τους 450 °C στοιχεία όπως το Mo, Ni, Ti αποτελούν απαραίτητες προσθήκες διότι η σκλήρωση οφείλεται στην κατακρήμνιση των φάσεων Ni<sub>3</sub>(Mo,Ti) και Fe<sub>2</sub>Mo [4,5,7,22].

Η γήρανση μεταξύ 500°C και της A<sub>s</sub> θερμοκρασία [4] προκαλεί την αναστροφή ωστενίτη μέσω μιας διαχυσιακής αντίδρασης (diffusion controlled reaction)[4,5,6]. Υπάρχει μεγάλη τάση για σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη, για θερμοκρασίες

γήρανσης μεγαλύτερες των 500°C. Ο ανάστροφος ωστενίτης σχηματίζεται όχι μόνο γύρω από τα πλακίδια αλλά και μέσα σε αυτά.

Σύμφωνα με τους Li και Yin,[2] ο σχηματισμός του ωστενίτη πραγματοποιείται την ίδια στιγμή και ως αποτέλεσμα της μερικής διαλυτοποίησης της  $Ni_3(Mo,Ti)$  και της κατακρήμνισης της  $Fe_2Mo$  [2,4,5].

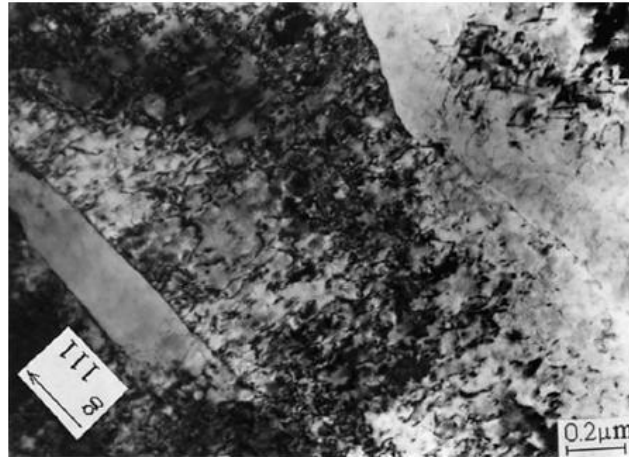
Εξαρτώμενος από την θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού ( $M_s$ ), ο ωστενίτης που σχηματίζεται μπορεί να διατηρηθεί μερικώς ή να μετασχηματιστεί ολοκληρωτικά σε μαρτενσίτη με την μετάβαση στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η  $M_s$  μειώνεται με την περιεκτικότητα του ωστενίτη σε νικέλιο, το οποίο μειώνεται με τη θερμοκρασία γήρανσης, άνω των 500°C. Επομένως, η  $M_s$  αυξάνεται για χρόνους γήρανσης άνω των 500°C [5].

Το ποσοστό ωστενίτη που παρατηρείται στην θερμοκρασία περιβάλλοντος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης μέχρι μια οριακή τιμή και στη συνέχεια μειώνεται καθώς μειώνεται και η  $M_s$ . Το μέγιστο ποσοστό ανάστροφου ωστενίτη που έχει παρατηρηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προκύπτει από γήρανση του υλικού μεταξύ 620°C και 670°C [5].

#### Δοκίμιο αναφοράς

Η μικροδομή του βαμμένου (as quenched) χάλυβα μαρτενγγήρανσης με περιεκτικότητα 18%Ni αποτελείται από πλακοειδή μαρτενσίτη (lath martensite), με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, υψηλό ποσοστό σε νικέλιο και κοβάλτιο [5,7]. Εντός της μαρτενσιτικής δομής παρουσιάστηκε μεγάλη πυκνότητα διαταραχών ενώ δεν παρατηρήθηκε κάποιο είδος κατακρήμνισης στην φάση αυτή. Παρόλο που ο προσδιορισμός ενός επιπέδου συνήθειας δεν ήταν εύκολος λόγω της απουσίας εναπομείναντος ωστενίτη, το επίπεδο του πλακοειδούς μαρτενσίτη βρέθηκε κοντά στο  $\{011\}_M$ . Οι διευθύνσεις  $\langle 111 \rangle_M$  είναι παράλληλες με τους μεγάλους άξονες (long axes) των πλακιδίων[7].



*Εικόνα 3.5: Χάλυβας κατηγορίας 350 μετά από ωστενιτοποίηση στους 820°C και απόψυξη στην θερμοκρασία δωματίου. Τυπική μικροδομή πλακοειδούς μαρτενσίτη. Οι κύριοι άξονες των πλακιδίων είναι προσανατολισμένοι στην <math>\langle 111 \rangle</math> διεύθυνση του μαρτενσίτη. Παρατηρείται μεγάλη πυκνότητα διαταραχών[1]*

### **3.5.1 Η κατακρήμνιση πάνω από τους 450°C**

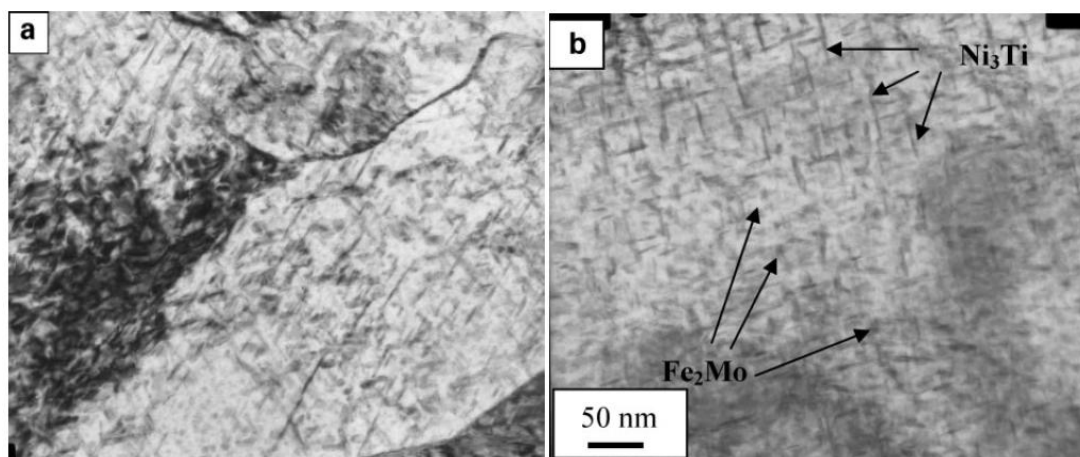
Οι θερμοκρασίες γήρανσης 480°C και 510°C, από μελέτες που έχουν γίνει σε χάλυβες maraging κατηγορίας 300 [4,5,22] και 350 [1], αναφέρονται ως οι κύριες θερμοκρασίες γήρανσης για βιομηχανική εφαρμογή.

Για γήρανση στους 480°C, αρχικά παρατηρούνται πυκνά διασκορπισμένα και καλά σχηματισμένα βελονοειδή κατακρημνίσματα της φάσης Ni<sub>3</sub>Ti. Αυτά τα κατακρημνίσματα είναι η κύρια φάση σκλήρωσης σε αυτή τη θερμοκρασία, και αναπτύσσονται με συγκεκριμένο προσανατολισμό σε σχέση με την μαρτενσιτική μήτρα. Η σχέση προσανατολισμού μεταξύ της φάσης Ni<sub>3</sub>Ti και μαρτενσίτη είναι:

$$(0001)_{\text{Ni}_3\text{Ti}} // [001]_{\alpha} \text{ και } (1120)_{\text{Ni}_3\text{Ti}} // [111]_{\alpha}.$$

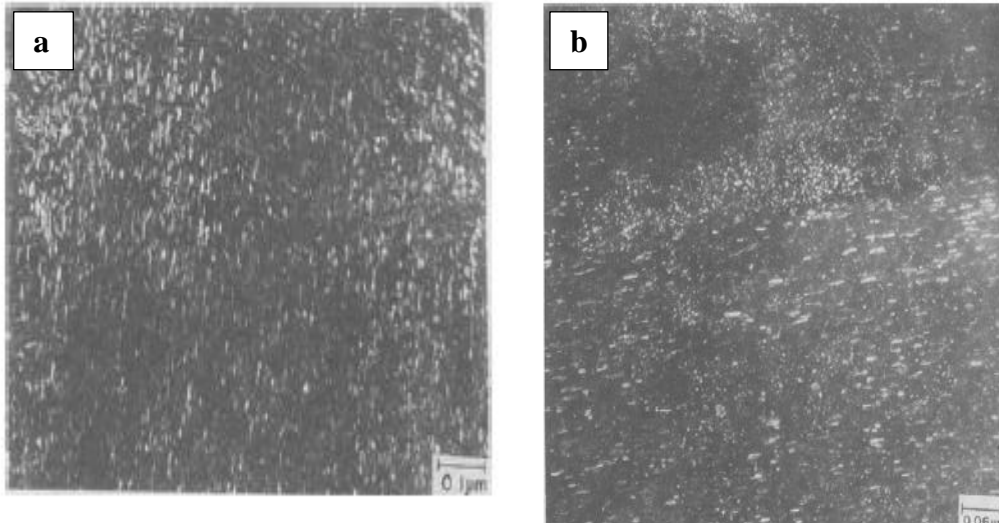
Στους 480°C και για 12 περίπου ώρες τα κατακρημνίσματα Ni<sub>3</sub>Ti αναπτύσσονται συνεχώς μέχρι να φτάσουν σε μια μετασταθή κατάσταση. Το μέσο μέγεθος των κατακρημνισμάτων Ni<sub>3</sub>Ti αλλάζει πολύ λίγο για μερικές χιλιάδες ώρες αργότερα. Μετά από αυτό, το μέγεθος αλλάζει λόγω της μεγέθυνσης των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων (coarsening)[4]. Η κατακρήμνιση δεν πραγματοποιείται ομοιόμορφα στην μαρτενσιτική μήτρα. Τα κατακρημνίσματα μεγαλώνουν στην πλακοειδή μαρτενσιτική δομή, και κανένα δεν παρατηρείται κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Έχουν υψηλή αντοχή στην πάχυνση(coarsening), όπως προκύπτει από

πειραματικά αποτελέσματα και προβλέψεις. Η φάση  $Fe_2Mo$  εμφανίζεται σε μεγαλύτερους χρόνους και χρόνους υπεργήρανσης. Μερικά κατακρημνίσματα  $Fe_2Mo$  με διάμετρο περίπου 4nm διασπείρονται μετά από 24h. Δεν εμφανίζεται ανάστροφος ωστενίτης σε αυτή την θερμοκρασία μέσα σε χρονική έκθεση μέχρι 24h.



*Εικόνα 3.6: Γήρανση στους 480°C, a) 6 h, b) 24 h, φαίνονται τα σφαιροειδή κατακρημνίσματα της φάσης  $Fe_2Mo$  και τα βελονοειδή πλακίδια  $Ni_3Ti$  [4]*

Για θερμοκρασία γήρανσης 510°C και για χρόνο ½ h, η μικροδομή είναι μαρτενσιτική όπως παρατηρήθηκε και για το δοκίμιο αναφοράς. Σε ορισμένες περιοχές, παρατηρούνται τα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη, ενώ παρατηρούνται και βελονοειδή κατακρημνίσματα της φάσης  $Ni_3Ti$ . Για μεγαλύτερους χρόνους 3h, η μήτρα διατηρεί την πλακοειδή μαρτενσιτική δομή. Στην εικόνα 3.7, φαίνονται κατακρημνίσματα ραβδοειδούς μορφολογίας  $Ni_3Ti$  (διαστάσεων 40 nm σε μήκος και 2,5 nm σε πάχος, και τα κατακρημνίσματα με σφαιρική μορφή, της φάσης  $Fe_2Mo$ . Η φάση  $Ni_3Ti$ , μετά από αναλύσεις βρέθηκε εμπλουτισμένη σε Mo, με αποτέλεσμα να θεωρείται σαν φάση,  $Ni_3(Ti,Mo)$ .



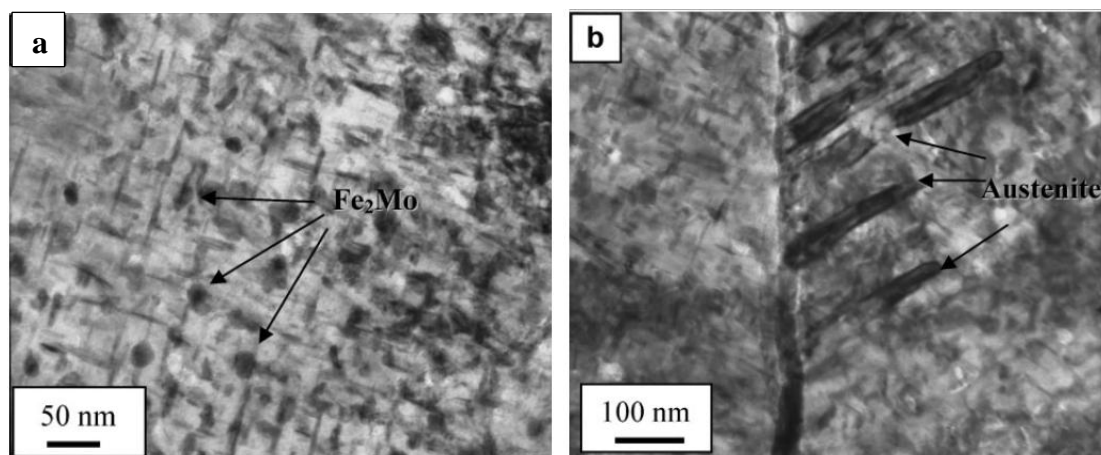
*Εικόνα 3.7: Γήρανση στους 510°C για τρεις ώρες, πρόκειται για την κατάσταση μέγιστης σκληρότητας: a) κατακρημνίσματα ραβδοειδούς μορφολογίας Ni<sub>3</sub>Ti b) κατακρημνίσματα με σφαιρική μορφή, της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo[7]*

Σε θερμοκρασία γήρανσης 530°C, για χάλυβα τύπου 300[4,5], η κινητική των αντιδράσεων είναι πιο γρήγορη σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το μέγεθος των κατακρημνισμάτων της φάσης Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo) είναι μεγαλύτερα από αυτά στην θερμοκρασία των 480°C. Παρόλα αυτά είναι σχετικά σταθερές φάσεις και έχουν καλή αντίσταση στην μεγέθυνση των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων (coarsening). Η σχέση προσανατολισμού μεταξύ της φάσης Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo) και μαρτενσίτη και αυτή τη φορά ακολουθεί την σχέση :

$$(0001) \text{Ni}_3(\text{Ti,Mo}) // [001] \alpha \text{ και } (1120)_{\text{Ni}_3(\text{Ti,Mo})} // [111] \alpha.$$

Τα κατακρημνίσματα της Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo) είναι καλά κατανεμημένα και παραμένουν η κύρια φάση σκλήρωσης του χάλυβα σε αυτή την θερμοκρασία. Παρατηρούνται κατακρημνίσματα της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo, ομοιόμορφα διανεμημένα στην μήτρα, με διάμετρο 20nm τα οποία είναι επίσης ανθεκτικά στη πάχυνση. Εξαιτίας του μεγάλου μεσοδιαστήματος μεταξύ των κατακρημνισμάτων τα κατακρημνίσματα της φάσης, Fe<sub>2</sub>Mo, συμβάλλουν ελάχιστα στην αύξηση της σκληρότητας. Όταν το δείγμα έχει υποστεί γήρανση για 6h, το ποσοστό του ανάστροφου ωστενίτη είναι μικρό. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, ο ανάστροφος ωστενίτης σχηματίζεται όχι μόνο μέσα στα πλακίδια (laths) αλλά επίσης κατά μήκος των ορίων των κόκκων. **Παρόλο που το μεσοδιάστημα μεταξύ των κατακρημνισμάτων μετά από 24 h γήρανσης είναι**

σχεδόν το ίδιο, όπως και για τις 6 h γήρανσης, η σκληρότητα μειώνεται εξαιτίας του σχηματισμού ανάστροφου ωστενίτη. Εξαιτίας της μεγάλης τάσης για σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη σε αυτή την θερμοκρασία, η χημική σύσταση, τοπικά, ποικίλει από τα μεγάλα ποσοστά ωστενίτη που σχηματίζονται μετά από δεκάδες ώρες γήρανσης στους 530°C.



*Εικόνα 3.8: a) 530°C για 6 ώρες, b) 530°C για 24 ώρες, φαίνονται τα σφαιροειδή κατακρημνίσματα της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo και τα πλακίδια του ανάστροφου ωστενίτη[4]*

Σε σχέση με την κατακρήμιση για θερμοκρασίες κάτω των 450°C, που πραγματοποιούνται με ένα μηχανισμό “συντριβής” του πλέγματος ( $\omega$  φάση), η κατακρήμιση  $Ni_3(Ti,Mo)$  για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 450°C πραγματοποιούνται με φύτρωση και ανάπτυξη[1].

Σύμφωνα με τον He [20] τα κατακρημνίσματα  $Ni_3(Ti,Mo)$  που αναπτύσσονται στους χάλυβες μαρτενγήρανσης οι οποίοι έχουν υποστεί γήρανση σε ήπιες θερμοκρασίες γήρανσης, έχουν πολύ καλή αντίσταση στη μεγέθυνση των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων (coarsening) μετά από 10 ώρες γήρανσης.

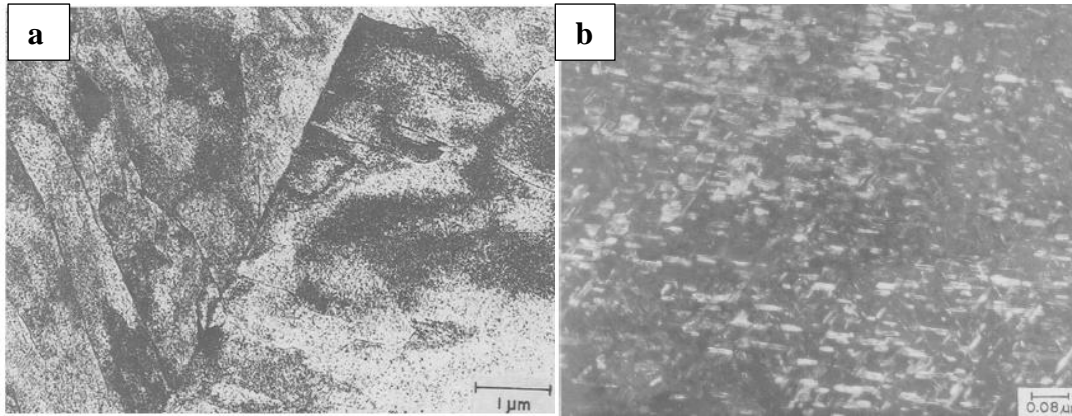
Επομένως σε θερμοκρασίες γήρανσης μεταξύ 480-530°C, η κύρια φάση σκλήρωσης είναι η ενδομεταλλική φάση,  $Ni_3(Ti,Mo)$  που κατακρημνίζεται σε πολύ λεπτά βελονοειδή κατακρημνίσματα και έχει πολύ υψηλή αντοχή στην πάχυνση. Η σφαιροειδούς μορφής, ενδομεταλλική φάση  $Fe_2Mo$ , που σχηματίζεται σε συνθήκες υπεργήρανσης και σε υψηλότερες θερμοκρασίες γήρανσης μέσα στα πλακίδια, έχει μικρότερη συνεισφορά στην σκλήρωση από την  $Ni_3(Ti,Mo)$  [4].



Η μελέτη αυτή, έδειξε την ύπαρξη διαταραχών, στη διεπιφάνεια μεταξύ των κατακρημνισμάτων και μητρικής φάσης, που συμβαίνει όταν τα κατακρημνίσματα είναι ημισυνεκτικά με την μήτρα[4].

Για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής σε θερμοκρασίες υπεργήρανσης ο Viswanathan επέλεξε στην μελέτη του [7] τις θερμοκρασίες, 575 και 640 °C, για χάλυβα 350, ενώ για χάλυβα maraging κατηγορίας 300 [4] έγινε μελέτη της μικροδομής για γήρανση στους 600°C.

**Σε θερμοκρασία 575°C για οκτώ ώρες** η μικροδομή του δοκιμίου έχει σαν κυρίαρχη φάση τον μαρτενσίτη. Όπως στην περίπτωση του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για τρεις ώρες, έτσι και στην περίπτωση του δοκιμίου της παρούσας θερμικής κατεργασίας, παρατηρήθηκε ομοιογενής διασπορά σωματιδίων δευτερεύουσας φάσης, που αναγνωρίστηκαν ως φάση Ni<sub>3</sub>(Ti, Mo)[1,4] Αναφέρεται πως η ανάπτυξη αυτών των κατακρημνισμάτων δημιουργήθηκε από διάχυση μεμονομένων ατόμων[1]. Το μέσο μέγεθος των κατακρημνισμάτων αυτών είναι διαστάσεων 80 nm σε μήκος και 6 nm σε πάχος, σαφώς μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα αυτά που υπέστησαν γήρανση στους 510°C για 3 ώρες. Επιπρόσθετα των σωματιδίων ραβδοειδούς μορφής της φάσης Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo), παρατηρήθηκαν σωματίδια σφαιροειδούς μορφολογίας, που αποδόθηκαν στην εξαγωγική φάση Fe<sub>2</sub>Mo. Η δομή του δοκιμίου δε διέφερε μάλιστα πολύ από εκείνη του δοκιμίου που υπέστη γήρανση στους 510°C για τρεις ώρες (αναλυτικότερα βλέπε αντίστοιχη μελέτη). Η διαφορά ήταν στην παρουσία σημαντικής ποσότητας ωστενίτη, στο δοκίμιο των 575°C κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο δοκίμιο των 510°C. Η ωστενιτική φάση εντοπίστηκε κυρίως ανάμεσα στα πλακίδια (laths) του μαρτενσίτη και μπορεί να χαρακτηριστεί ως inter-lath martensite. Πέρα από τον πλακοειδή ωστενίτη παρατηρήθηκε και ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης. Παρατηρήθηκε ακόμη η ύπαρξη διαφασικών διαταραχών στην διεπιφάνεια μήτρας-κατακρημνισμάτων. Αυτό συμβαίνει για να εξομαλυνθεί η αναντιστοιχία που δημιουργείται μεταξύ κατακρημνισμάτων και μήτρας[7].

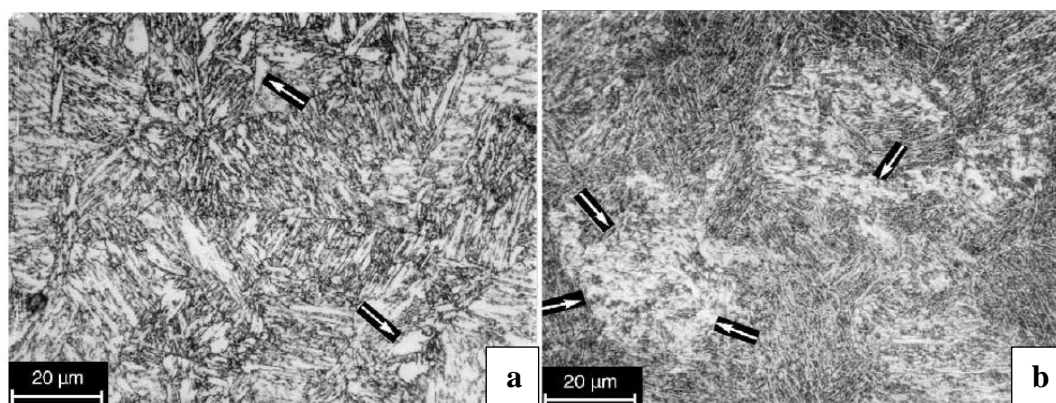


**Εικόνα 3.9: Μικροδομή δοκιμίου για γήρανση στους 575°C για 8 h, κατάσταση υπεργήρανσης: a) φαίνονται τα μαρτενσιτικά πλακίδια μετά από παραμόρφωση, b) κατακρημνίσματα της φάσης  $Ni_3(Ti,Mo)$ [7]**

**Για θερμοκρασία 600°C**, οι χάλυβες μαρτενγήςρανσης της κατηγορίας 300, έχουν ακόμα μεγαλύτερη τάση να σχηματίσουν ανάστροφο ωστενίτη, καθώς πλησιάζουν πολύ κοντά στην θερμοκρασία έναρξης σχηματισμού του ωστενίτη,  $A_s$ . Μεγάλο ποσοστό ωστενίτη αναπτύσσεται στα πλακίδια και κατά μήκος των ορίων των κόκκων ακόμα και για χρόνους γήρανσης που ξεπερνούν τις 6 ώρες. Η φύτρωση του ανάστροφου ωστενίτη μέσα στα πλακίδια θεωρείται πως οφείλεται, στον διαφορισμό (segregation) των στοιχείων που ευνοούν το σχηματισμό του ωστενίτη σε χαρακτηριστικές περιοχές υψηλής περιεκτικότητας διαταραχών. Τα κατακρημνίσματα  $Ni_3Ti$  και  $Fe_2Mo$  δεν σχηματίζονται ομοιόμορφα και η πάχυνση παρατηρείται έντονα με μεγάλο μεσοδιάστημα μεταξύ τους. Η πυκνότητα των διαταραχών στην μήτρα μειώνεται λόγω της γρήγορης επαναφοράς, σε μεγάλες θερμοκρασίες. Επομένως οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού μειώνονται δραστικά.

**Για θερμοκρασία 640°C**, για δύο ώρες η βασική μικροδομή αποτελείται από παράλληλες διατάξεις πλακιδίων της μαρτενσιτικής φάσης. Εντός των πλακιδίων παρατηρείται πολύ πυκνή διάταξη διαταραχών που διαπλέκονταν μεταξύ τους. Η μορφή των μαρτενσιτικών πλακιδίων έμοιαζε σε μεγάλο βαθμό με εκείνην του δοκιμίου αναφοράς, με την βασική διαφορά την παρουσία δεύτερης φάσης στα όρια των πλακιδίων του μαρτενσίτη. Η φάση αυτή ταυτοποιήθηκε ως ωστενίτης και η σχέση προσανατολισμού μεταξύ των δυο φάσεων ήταν η γνωστή σχέση Kurdjumov-Sachs (K-S):  $(110)_{bcc} // (111)_{fcc}$  και  $[111]_{bcc} // [110]_{fcc}$ .

Στην θερμοκρασία 640 °C για οκτώ ώρες, οι παρατηρήσεις ήταν παρόμοιες όπως και για χρόνο 2 ωρών. Η μητρική φάση είναι πλακοειδής μαρτενσίτης. Εντός της μαρτενσιτικής δομής εμφανίζονται και άλλες φάσεις, όπως και οστενίτης, ο οποίος παρουσίασε διαφορετικές μορφολογίες (αναλυτικά στο κεφάλαιο ανάστροφος οστενίτης). Εκτός από τη φάση του οστενίτη, το κλάσμα όγκου της ενδομεταλλικής ένωσης τύπου  $Ni_3(Ti,Mo)$  ήταν σημαντικό. Τα κατακρημνίσματα αυτά έχουν μέσο μήκος 130 nm και μέσο πλάτος περίπου 16 nm και παρουσίαζαν μεγάλη ομοιότητα με εκείνα των πρώτων σταδίων γήρανσης και χαμηλότερων θερμοκρασιών.



*Εικόνα 3.10: Μικροδομή δοκιμίου για γήρανση στους 640°C: a) για 2 h, b )για 8h.*

*Διακρίνεται η μαρτενσιτική δομή και εντός αυτής μεγάλη πυκνότητα ενώ φιαφένονται και οι κόκκοι του αρχικού οστενίτη[3]*

### **3.5.2 Εξέλιξη του φαινομένου της κατακρήμνισης**

Κατά την διάρκεια των πρώτων σταδίων γήρανσης (<30 min) τα άτομα του μολυβδαινίου Mo έχουν την τάση να συσσωρεύονται για την δημιουργία κατακρημνισμάτων στα μαρτενσιτικά πλακίδια, ενώ τα άτομα του κοβαλτίου καταλαμβάνουν θέσεις μικρής κλίμακας (short-range ordered configurations), εντός της μήτρας [22]. Το κοβάλτιο μειώνει την διαλυτότητα του Mo στην μήτρα και έτσι αυξάνει την ένταση κατακρήμνισης του Mo [7]. Το Ti, είναι από τα πιο ενεργά στοιχεία στους χάλυβες maraging. Κατακρημνίζεται πιο γρήγορα, έντονα και ολοκληρωτικά για τον σχηματισμό κατακρημνισμάτων  $Ni_3(Mo,Ti)$ , στα πρώτα στάδια της γήρανσης [24,44].

Η αποβολή του Ni από τις διατεταγμένες Fe-Co περιοχές και η συσσώρευση των ατόμων του Mo οδηγούν στον σχηματισμό κατακρημνισμάτων  $Ni_3Mo$ . Οι “φτωχές”

περιοχές σε νικέλιο εξυπηρετούν ως θέσεις για τον σχηματισμό FeTi. Στα τελευταία στάδια της γήρανσης τα μετασταθή κατακρημνίσματα διευρύνονται (coarsen). Αλλά σε συγκεκριμένες περιοχές του υλικού, όπως τα αρχικά όρια των κόκκων του ωστενίτη και τα όρια των μαρτενσιτικών πλακιδίων, η διαλυτοποίηση των μετασταθών κατακρημνισμάτων Ni<sub>3</sub>(Mo,Ti) οδηγεί σε τοπικό εμπλουτισμό σε Ni. Αυτά τα σημεία λειτουργούν ως σημεία εκκίνησης σχηματισμού ανάστροφου ωστενίτη. Ωστόσο η προσθήκη Ti στις υψηλότερες κατηγορίες (300, 350) αναφέρεται πως καθυστερεί την αναστροφή του ωστενίτη. Το Ti αλληλεπιδρά με το νικέλιο για τον σχηματισμό Ni<sub>3</sub>Ti, οδηγώντας στην ελάττωση του νικελίου στην μήτρα και εμποδίζει έτσι τον σχηματισμό του ωστενίτη. Παρόλα αυτά στην μελέτη του, ο Viswanathan σε χάλυβα 350, αναφέρει πως τα αποτελέσματα δεν ήρθαν σε συμφωνία με τα παραπάνω και πως στην κατάσταση μέγιστης σκληρότητας (στους 510°C για 3 ώρες) το υλικό περιείχε κατακρημνίσματα Ni<sub>3</sub>(Ti,Mo) και Fe<sub>2</sub>Mo.

Η μαρτενσιτική φάση στην κατηγορία χάλυβα 350 (7), ήταν μια μαζική αποικία από επιμηκυσμένα πλακίδια μαρτενσίτη με μεγάλη πυκνότητα διαταραχών. Οι διαταραχές σε τέτοιες δομές έχουν την τάση να βρίσκονται στα {111} επίπεδα και στις διευθύνσεις <111> και είναι κυρίως διαταραχές ελικοειδούς. Στην μελέτη αυτή [7], σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκαν δίδυμοι κρύσταλλοι.

Οι σχέσεις προσανατολισμού μεταξύ μαρτενσίτη και ωστενίτη ήταν των τύπων Nishiyama Wasserman (N-W) και Kurdjumov-Sachs (K-S).

Παρατηρήθηκε πως συνεκτικές ζώνες εμπλουτισμένες κυρίως με Ti και Mo, δημιουργούνται στις διαταραγμένες περιοχές.

Η ταυτότητα των κατακρημνισμάτων δεν εξακριβώθηκε με απόλυτη βεβαιότητα. Ωστόσο υπήρξε γενική συμφωνία, ότι τα κατακρημνίσματα ήταν των τύπων Ni<sub>3</sub>Mo και Ni<sub>3</sub>Ti. Ο Sha [22,44] αναφέρει πως στα αρχικά στάδια της γήρανσης το Mo και το Ti συν-διαφορίζονται (cosegregate) και η συμμετοχή του Mo στα σωματίδια Ti-Ni οδηγεί σε μικρότερο βαθμό υπερκορεσμού του Mo στην μήτρα. Επίσης αναφέρεται στα κατακρημνίσματα αυτά ως Ni<sub>3</sub>Ti εμπλουτισμένα με Mo. Το Ni<sub>3</sub>Mo έχει ορθορομβική δομή και το Ni<sub>3</sub>Ti εξαγωνική δομή [7,8]. Σε συνδυασμό και με άλλες μελέτες πάνω σε χάλυβα maraging 250 και 300 [7,8,23,44] αναφέρεται ότι τα άτομα νικελίου της μετασταθούς ένωσης Ni<sub>3</sub>Ti, μπορούν να αντικατασταθούν από άτομα σιδήρου ή κοβαλτίου και τα άτομα τιτανίου μπορούν αντικατασταθούν από άτομα μολυβδαινίου. Έτσι ο γενικός τύπος συμβολισμού των κατακρημνισμάτων αποδόθηκε

ως  $(\text{Ni,Fe,Co})_3(\text{Ti,Mo})$ . Δύο τύποι κρυσταλλικών δομών έχουν αποδοθεί στην περίπτωση της φάσης  $(\text{Ni,Fe,Co})_3(\text{Ti,Mo})$ : η ορθορομβική [21] και η εξαγωνική. Ωστόσο είναι χρήσιμο να αναφερθεί πως η ορθορομβική δομή μπορεί να θεωρηθεί σαν παραμορφωμένη εξαγωνική δομή. Τα περισσότερα στοιχεία που προέκυψαν παρόλα αυτά μπορούν να ερμηνευτούν στα πλαίσια της εξαγωνικής δομής[8]. Η εξαγωνική φάση  $\text{Ni}_3(\text{Ti,Mo})$  έχει την παρακάτω σχέση προσανατολισμού με το χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα της μήτρας:

$$(0001)_\eta // (011)_M \quad [1120]_\eta // [111]_M$$

Επιπρόσθετα με την  $(\text{Ni,Fe,Co})_3(\text{Ti,Mo})$  φάση, στην κατάσταση μέγιστης αντοχής (peak-aged condition) κατακρημνίζεται και η φάση  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , η οποία έχει εξαγωνική δομή. Η σχέση προσανατολισμού από δύο υποψήφιες είναι η παρακάτω :

$$(0001)_\eta // (011)_M \quad [1210]_\eta // [011]_M$$

Όπως στην περίπτωση του πλέγματος του  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , έτσι και στην περίπτωση του πλέγματος του  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  είναι δυνατή η αντικατάσταση στοιχείων αντικατάστασης. Τα άτομα του σιδήρου μπορούν να αντικατασταθούν από άτομα κοβαλτίου ή άτομα νικελίου και τα άτομα του μολυβδαινίου μπορούν να αντικατασταθούν από εκείνα του τιτανίου[22]. Έτσι, η φάση μπορεί να γραφεί καλύτερα ως  $(\text{Fe,Ni,Co})_2(\text{Ti,Mo})$ . Η φάση αυτή θεωρείται η υπεύθυνη για τη διατήρηση υψηλής αντοχής ακόμα και σε παρατεταμένους χρόνους γήρανσης και έχει σχήμα σφαιροειδές[7].

Παρατηρήθηκε από τον Vasudevan[8] πως η αναντιστοιχία μεταξύ των φάσεων που κατακρημνίζονται και του μητρικού πλέγματος κατά μήκος των πυκνών διευθύνσεων στα πυκνά επίπεδα ήταν της τάξης του 2.22%. Για να εξομαλυνθεί αυτή η αναντιστοιχία, μια διαταραχή πρέπει να εμφανίζεται κάθε 25 ατομικά επίπεδα, στην διεπιφάνεια κατακρημνίσματος-μαρτενσίτη, υποθέτοντας πως η διαταραχή αυτή είναι διαταραχή-ακμή, με διάνυσμα Burger  $b = a/2\langle 111 \rangle$ . Βρέθηκε επίσης πως τα κατακρημνίσματα που είναι μικρότερα από 10 nm παραμένουν συνεκτικά ως προς τη μήτρα, ενώ εκείνα που είναι μεγαλύτερα είναι ημισυνεκτικά. Στην μελέτη του Viswanathan [7], το μέσο μέγεθος των κατακρημνισμάτων ήταν 40 nm κατά μήκος στην κατάσταση μέγιστης αντοχής (510°C για 3 ώρες). Σε κάποια από αυτά τα κατακρημνίσματα παρατηρήθηκαν διαφασικές διαταραχές ενώ στα μικρότερα κατακρημνίσματα δεν παρατηρήθηκαν τέτοιες διαταραχές.

Ο Sha[22,23,44] αναφέρει πως σε πολύ μικρούς χρόνους γήρανσης στους 510°C (4-8min) η περιεκτικότητα του Ti είναι πολύ μεγαλύτερη από την αναμενόμενη ποσότητα των κατακρημνισμάτων  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Αναφέρει λοιπόν πως είναι πιθανό να

πραγματοποιείται ένας σταδιακός εμπλουτισμός με Ti, όπως και άλλων στοιχείων, κατά τον σχηματισμό, ανάπτυξη και διεύρυνση των κατακρημνισμάτων[22].

### **3.5.3 Ανάστροφος ωστενίτης**

Σύμφωνα με τους Li και Yin στην μελέτη[2] σε χάλυβα maraging 350, αλλά και σε άλλες μελέτες[3,7,8] αναφέρεται πως ο ανάστροφος ωστενίτης εμφανίζεται σταδιακά κατά την διάρκεια της γήρανσης, εξαρτώμενος από τις πειραματικές συνθήκες, την θερμοκρασία και τον χρόνο. Παρακάτω αναφέρεται η παρουσία ωστενίτη για διαφορετικές συνθήκες γήρανσης χάλυβες maraging με περιεκτικότητα 18%Ni.

**Γήρανση στους 430°C:** δεν παρατηρήθηκε ωστενίτης, ακόμα και μετά από 64 ώρες γήρανσης. Και σε μεταγενέστερη μελέτη του Viswanathan[3] σε χάλυβα 350, αναφέρεται η απουσία ανάστροφου ωστενίτη για θερμοκρασίες κάτω των 450 °C ακόμα και μετά από παρατεταμένους χρόνους γήρανσης.

**Γήρανση στους 500 °C:** για 8 ώρες αναφέρεται η παρουσία πλακοειδούς ωστενίτη (5,3nm), στα όρια του αρχικού ωστενίτη και στα όρια των μαρτενσιτικών πλακιδίων. Σε παρατεταμένους χρόνους γήρανσης δεν παρατηρείται ωστενίτης μέσα στα μαρτενσιτικά πλακίδια. Η σχέση προσανατολισμού μεταξύ ωστενίτη και της μαρτενσιτικής μήτρας ακολουθεί την σχέση Kurdjumov-Sachs (K-S). Με την πάροδο του χρόνου, ο πλακοειδής ωστενίτης αναπτύσσεται γρηγορότερα από τα κατακρημνίσματα και περιβάλλει τα πλακίδια του μαρτενσίτη. ***Μέσα στην φάση του ωστενίτη διαπιστώθηκε η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας αλληλοεμπλεκόμενων διαταραχών. Οι διαταραχές αναφέρεται πως δημιουργήθηκαν κατά τον μετασχηματισμό μαρτενσίτη σε ωστενίτη έτσι ώστε να εξομαλυνθεί η αναντιστοιχία (mismatch) μεταξύ μαρτενσιτικού και ωστενιτικού πλέγματος και να επιτευχθεί η σταθεροποίηση του πλέγματος σε διάτμηση[2,3].***

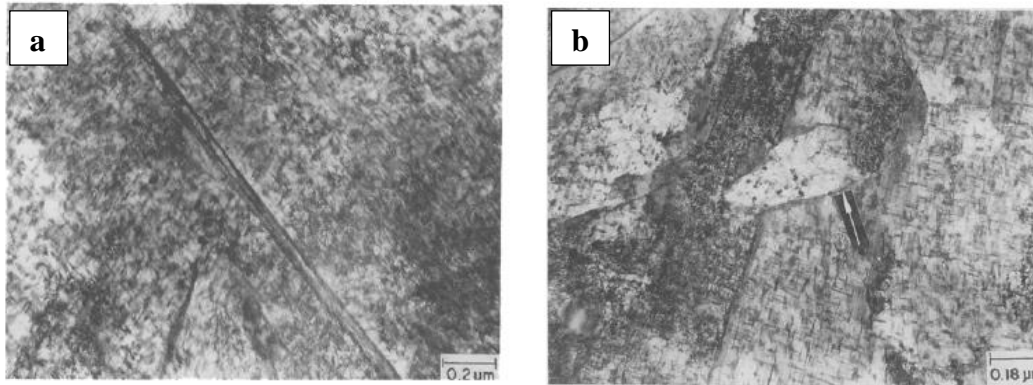
Η μικροανάλυση στοιχείων που πραγματοποιήθηκε έδειξε ότι, ο πλακοειδής ωστενίτης βρέθηκε να είναι “πλούσιος” σε νικέλιο, σε περιεκτικότητα διπλάσια από την μέση περιεκτικότητα του κράματος. Αυτό δείχνει πως το νικέλιο διαφορίζεται στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη και του αρχικού ωστενίτη και έτσι αναπτύσσεται εκεί ο πλακοειδής ωστενίτης. Το νικέλιο ως γ-φερογόνο σταθεροποιεί τον ωστενίτη, που δεν μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη με πτώση της θερμοκρασίας.

Στους 510°C, ο Sha[22] αναφέρει πως με την αύξηση του χρόνου γήρανσης ο ανάστροφος ωστενίτης που προκύπτει, έχει μειωμένο ποσοστό σε Ni και Ti, σε σχέση

με την περιεκτικότητα ισορροπίας. Αυτή η παρατήρηση, δείχνει πως πιθανώς η φύτρωση του ωστενίτη να πραγματοποιείται σε σημεία κοντά στα μετασταθή κατακρημνίσματα Ni<sub>3</sub>Ti[22].

**Γήρανση στους 570 °C:** η κατακρήμνιση πραγματώνεται σε πολύ μικρότερο χρόνο. Κατά τη γήρανση στους 570°C, ο μητρικός ωστενίτης(matrix austenite) σχηματίζεται πρώτος στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη ή από τον εναπομείναντα ωστενίτη [7]. Στην συνέχεια σχηματίζεται ωστενίτης μορφής λεπτών πλακιδίων (lath-like austenite) που αναπτύσσεται ανεξάρτητα στα μαρτενσιτικά πλακίδια ή στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη σε πολύ μικρότερους χρόνους, σε σχέση με τους 500°C. Διαπιστώθηκε πως ο ωστενίτης αναπτύσσεται μέσα στα πλακίδια του μαρτενσίτη, ενώ τα όρια των κόκκων του αρχικού πλακοειδούς μαρτενσίτη παύουν να υπάρχουν. Η εξαφάνιση τους καταδεικνύει πως η αντίδραση είναι διαχυσιακή . Μετά από 4 h γήρανσης σε αυτή την θερμοκρασία παρατηρήθηκε, εντός των πλακιδίων του μαρτενσίτη, ωστενίτης πλακοειδούς μορφολογίας (plate-like austenite). Η χημική ανάλυση έδειξε πως η σύσταση με τον πλακοειδή ωστενίτη είναι παρόμοια ενώ δεν παρατηρείται διδυμισμό. Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα πως ο σχηματισμός του πλακοειδούς (plate-like) ωστενίτη έγινε με διαχυσιακό μηχανισμό. Η σχέση προσανατολισμού μεταξύ μαρτενσίτη και plate-like austenite είναι η σχέση Kurdjumov-Sachs (K-S). Όπως και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ο lath-like ωστενίτης και ο plate-like ωστενίτης βρέθηκαν “πλούσιοι” σε νικέλιο, παρ’ όλα αυτά σε μικρότερο ποσοστό. Αυτό συμβαίνει διότι η τάση μετασχηματισμού του μαρτενσίτη σε ωστενίτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και συνεπώς το νικέλιο μειώνεται έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός αυτός[2].

Σε αντίθεση με τον Li, στην έρευνα του ο Viswanathan αναφέρει πως η σχέση προσανατολισμού μαρτενσιτικής μήτρας και πλακοειδούς ωστενίτη υπακούει στη σχέση Nishiyama -Wasserman (N-W). Ωστόσο αναφέρεται από τον Viswanathan[7] πως διαφορετικά είδη ανάστροφου ωστενίτη υπακούν σε διαφορετικές σχέσεις προσανατολισμού.



**Εικόνα 3.11: Μικροδομή δοκιμίου για γήρανση στους 575°C για 8 h, a) ο “ανάστροφος” ωστενίτης ανάμεσα στα πακέτα του μαρτενσίτη, b) Φαίνεται ο ανακρυσταλλωμένος ωστενίτης με τα σφαιρικά κατακρημνίσματα μέσα σε αυτόν (βέλος) [7]**

**Γήρανση στους 640°C:** ο ανάστροφος ωστενίτης σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη, στα όρια των κόκκων των μαρτενσιτικών πλακιδίων και εντός των μαρτενσιτικών πλακιδίων.

Ο ωστενίτης που σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη και στα όρια των κόκκων των μαρτενσιτικών πλακιδίων είναι πλακοειδούς μορφής (lath-like). Ο ωστενίτης που σχηματίζεται εντός των μαρτενσιτικών πλακιδίων είναι πλακοειδούς μορφής (plate-like). Το ποσοστό του lath-like ωστενίτη βρέθηκε μεγαλύτερο από εκείνο του plate-like.

Ακόμα βρέθηκε πως και τα δύο είδη ωστενίτη είχαν υποστεί διδυμισμό σε κάποια σημεία υποδεικνύοντας πως ο σχηματισμός αυτών των τύπων ωστενίτη περιλαμβάνει **μηχανισμό διάτμησης**[2,7].

Καθώς ο χρόνος γήρανσης αυξάνεται, παρατηρείται αύξηση της ποσότητας και του μεγέθους του ωστενίτη και έχουμε την εμφάνιση ωστενίτη τύπου Widmanstätten, εντός των μαρτενσιτικών πλακιδίων. Η σύσταση ωστενίτη τύπου Widmanstätten και lath-like ωστενίτη είναι παρόμοια και η σχέση προσανατολισμού και των δυο μορφολογιών ακολουθεί την σχέση KS.

Παρόλο που και οι δυο τύποι ωστενίτη είναι εμπλουτισμένοι με νικέλιο, ο σχηματισμός τους μπορεί να είναι μπαινιτικού τύπου δηλαδή μεικτού διατμησιακού-διαχυσιακού χαρακτήρα, διότι παρόλο που κυριαρχεί ο διατμητικός μηχανισμός, υποβοηθείται από διαχυσιακά ελεγχόμενες διαδικασίες. [2,43]

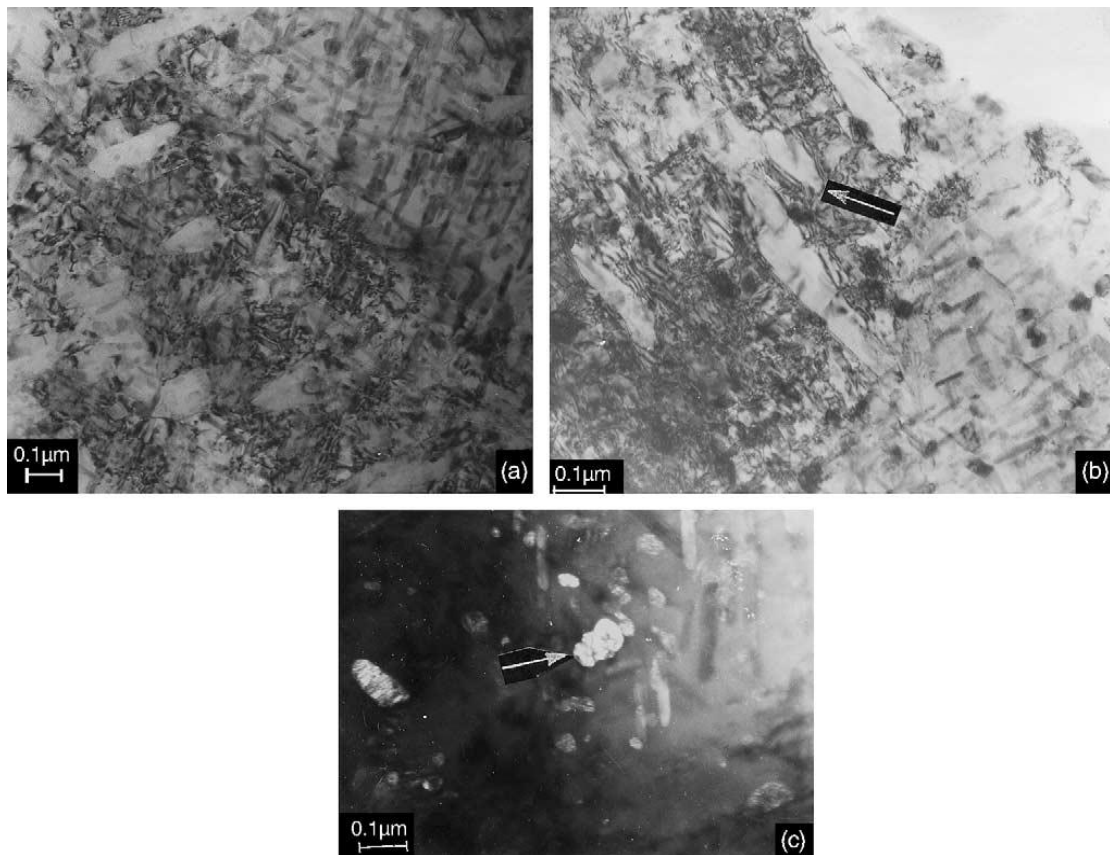
Σύμφωνα με τον Li παρατηρήθηκε ότι κατά τον σχηματισμό του ανάστροφου ωστενίτη, η κατακρήμνιση της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo πραγματοποιείται σχεδόν την ίδια



στιγμή. Αυτό δείχνει πως κάποια από τα διαλυμένα κατακρημνίσματα της φάσης  $Ni_3Ti$ , παίρνουν μέρος στην πάχυνση των κατακρημνισμάτων που δεν έχουν διαλυθεί και το νικέλιο, των διαλυμένων κατακρημνισμάτων  $Ni_3Ti$ , χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό ωστενίτη ενώ το μολυβδαίνιο προωθεί το σχηματισμό  $Fe_2Mo$ .

Σε μελέτες του Viswanathan [3,7] παρατήρησε πως κατά την γήρανση στους  $640^{\circ}C$  η αναστροφή του ωστενίτη εξελίσσεται με μορφολογικές διαφοροποιήσεις. Μετά από 2 ώρες γήρανσης ωστενίτης εμφανίζεται στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη. Η φύτρωση του ωστενίτη φαίνεται πως ξεκινά από κει και εξελίσσεται προς το εσωτερικό του κόκκου. Επίσης, ο ωστενίτης εμφανίζεται και στο όρια των κόκκων του μαρτενσίτη. Στα δοκίμια που υπέστησαν γήρανση στους  $640^{\circ}C$  για 8 h, αναφέρθηκε η παρουσία ωστενίτη σφαιροειδούς μορφής και ωστενίτη τύπου Widmanstätten. Αυτές οι μορφές ωστενίτη υπάκουαν στην σχέση προσανατολισμού Kurdjumov-Sachs (K-S). Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται αυτοί οι δυο τύποι ωστενίτη ήταν πολύ κοντά στην  $A_s$  του κράματος. Λόγω του διαφορισμού των κραματικών στοιχείων σε προτιμητέα σημεία κατά την θέρμανση, η θερμοκρασία  $A_s$  του μαρτενσίτη σε αυτά τα σημεία μπορεί να γίνει ίση με την θερμοκρασία γήρανσης. Ως αποτέλεσμα ο μαρτενσίτης θα μπορούσε να υποστεί ένα ωστενιτικό μετασχηματισμό με ελεγχόμενη διάτμηση δίνοντας αύξηση στην πραγματοποίηση διδυμισμού. Η μικρή ενέργεια ενεργοποίησης για την φύτρωση ωστενίτη από τον μαρτενσίτη αναμένεται να προωθήσει τον σχηματισμό του ωστενίτη[7].

Ο Viswanathan[3] αναφέρει επίσης ότι, στους  $640^{\circ}C$  η αναστροφή του ωστενίτη πραγματοποιείται πρώτα ενώ η κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών ενώσεων γίνεται με μικρότερη ταχύτητα σε σχέση με μικρότερες θερμοκρασίες  $575^{\circ}C$ , όπου η κατακρήμνιση τους πραγματοποιείται πρώτη. Μετά από 2 ώρες γήρανσης το νικέλιο που είναι ισχυρό  $\gamma$ -φερογγόνο διαλύεται και καθυστερεί την κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών ενώσεων τύπου  $Ni_3(Ti, Mo)$ .



*Εικόνα 3.12: Εικόνες από TEM σε δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση στους 640 C για 8h: (a) Widmanstätten ωστενίτης, (b) ανακρυσταλλωμένος και (c) σφαιροειδής ωστενίτης[3]*

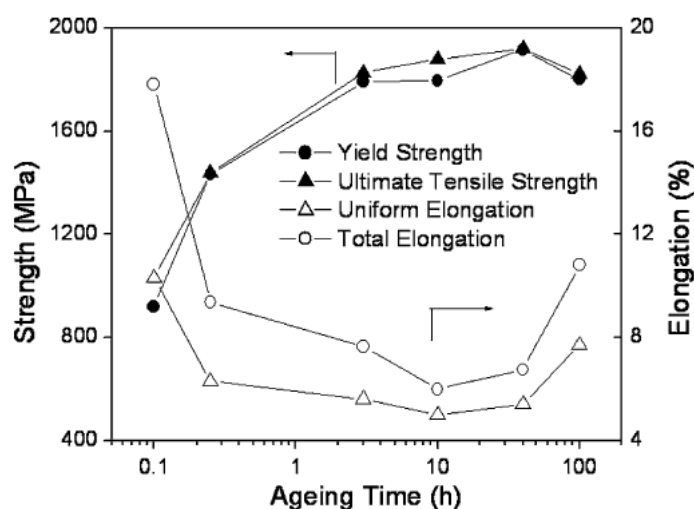
### **3.6 Επίδραση των αντιδράσεων κατακρήμνισης και αναστροφής του ωστενίτη στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων maraging 18%Ni**

Σύμφωνα με τον Viswanathan[3], χάλυβας τύπου 350 που έχει υποστεί γήρανση στους 640°C, με την πάροδο του χρόνου το κλάσμα όγκου του ωστενίτη αυξάνεται σημαντικά. Η αύξηση του ποσοστού του ωστενίτη, συνοδεύεται από μείωση του ορίου θραύσης και του ορίου διαρροής, ενώ η ολκιμότητα του υλικού όπως υποδεικνύει η επιμήκυνση του δείγματος αυξάνεται όσο αυξάνεται και το ποσοστό του ωστενίτη. Παράλληλα παρατηρείται αύξηση της δυσθραυστότητας, για γήρανση πέρα από 2 ώρες, η οποία έφτασε στην μέγιστη τιμή της στις δύο ώρες γήρανσης. Η πτώση της δυσθραυστότητας αποδόθηκε αφενός στην μορφολογική μεταβολή που υπέστη ο ωστενίτης και αφετέρου στην μεγέθυνση των κατακρημνισμάτων. Το υλικό παρουσιάζει βέλτιστο συνδυασμό μηχανικών ιδιοτήτων όπως αντοχή, ολκιμότητα και δυσθραυστότητα στα αρχικά στάδια της υπεργήρανσης όπου δεν έχει ξεκινήσει η μεγέθυνση των κατακρημνισμάτων και η αναστροφή του ωστενίτη γίνεται στα όρια

των μαρτενσιτικών πλακιδίων. Η εξαιρετική δυσθραυστότητα που αποκτά το υλικό είναι το αποτέλεσμα της σκλήρωσης του υλικού από την κατακρήμνιση των καλά σχηματισμένων ενδοματελλικών ενώσεων και την ενυπάρχουσα ολκιμότητα του ανάστροφου ωστενίτη. Η πτώση της δυσθραυστότητας αποδίδεται στον σχηματισμό του ωστενίτη σε προχωρημένα στάδια γήρανσης, στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη αλλά και στην μεγέθυνση των κατακρημνισμάτων, που λειτουργούν σαν σημεία εκκίνησης ρωγμών[3].

Αναλυτικότερα, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε χάλυβα maraging της κατηγορίας 250,[19] για την επίδραση της εφελκυστικής πλαστικής παραμόρφωσης έδωσε τα παρακάτω στοιχεία. Τα δοκίμια είχαν υποστεί γήρανση στους 482 για χρόνο από ½-100h.

Στην εικόνα 3.13 φαίνεται η σχέση μεταξύ ορίου διαρροής και ορίου θραύσης για γήρανση στους 482. Η αντοχή παίρνει την μικρότερη τιμή της στην κατάσταση αναφοράς, ενώ αυξάνεται με την γήρανση έως μια μέγιστη τιμή και στην συνέχεια μειώνεται.



**Εικόνα 3.13: Μεταβολές αντοχής (όριο θραύσης και αντοχής) και παραμόρφωσης (ομοιόμορφη και ολική επιμήκυνση) σε συνάρτηση με τον χρόνο[19]**

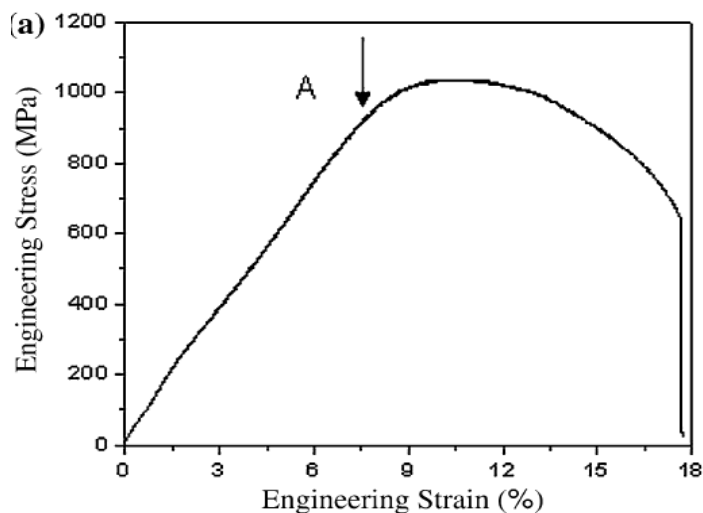
Η μικρότερη τιμή στο όριο διαρροής (920MPa) αποδίδεται στην απουσία κατακρημνισμάτων στην μαρτενσιτική μήτρα του δοκιμίου αναφοράς που προσδίδουν την σκλήρωση στο υλικό. Η αύξηση στην αντοχή μέχρι τις 40 ώρες οφείλεται στην αύξηση της ποσότητας των κατακρημνισμάτων σκλήρωσης (Ni<sub>3</sub>Ti και Fe<sub>2</sub>Mo) που σχηματίζονται κατά την γήρανση. Αύξηση στην αντοχή που εμφανίζεται αρχικά (μέχρι τις 3 ώρες) οφείλεται στην κατακρήμνιση της φάσης

Ni<sub>3</sub>Ti και περαιτέρω σκλήρωση μέχρι τις 40 ώρες οφείλεται στην κατακρήμνιση επιπλέον και της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo. Η μείωση στην αντοχή για μεγαλύτερους χρόνους (πάνω από 40 ώρες) οφείλεται πρωτίστως στην αναστροφή του ωστενίτη σε συνδυασμό με την πάχυνση κατακρημνισμάτων λόγω υπεργήρασης.

Η αναστροφή του ωστενίτη ξεκινά στις 30 ώρες, αλλά η μείωση της αντοχής παρουσιάζεται μετά τις 40 ώρες γήρασης (εικόνα 3.13). Αυτό οφείλεται στην συνεχή κατακρήμνιση της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo, η οποία έχει την τάση να αυξάνει την αντοχή μετά από τις 30 ώρες και πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την αναστροφή του ωστενίτη. Για αυτό τον λόγο, η συνολική μείωση στην αντοχή εξαιτίας του σχηματισμού του ωστενίτη μπορεί να παρατηρηθεί μόνο όταν η μείωση στην αντοχή εξαιτίας της αναστροφής του ωστενίτη είναι μεγαλύτερη από την αύξηση στην αντοχή λόγω της κατακρήμνισης της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo.

Οι τιμές τόσο της ομοιόμορφης παραμόρφωσης όσο και της τελικής παραμόρφωσης ποικίλουν παρόμοια σε συνάρτηση με τον χρόνο γήρασης. Η επιμήκυνση ε%, αρχικά μειώνεται, φτάνει μια ελάχιστη τιμή στις 10 ώρες και στη συνέχεια αυξάνεται με περαιτέρω γήραση. Η μείωση στην επιμήκυνση με την συσχετιζόμενη αύξηση στην αντοχή μέχρι τις 10 ώρες είναι σε συμφωνία με την αναμενόμενη συμπεριφορά που έχουν τα υλικά που η σκλήρωση επέρχεται με κατακρήμνιση λόγω γήρασης. Η μείωση στην επιμήκυνση μέχρι τις 10 ώρες οφείλεται στον σχηματισμό της βελονοειδούς φάσης Ni<sub>3</sub>Ti. Τα κατακρημνίσματα Ni<sub>3</sub>Ti (που παρατηρούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μέχρι 10 ώρες) αποτελούν σημεία συγκέντρωσης τάσεων (stress peaks) στις κορυφές των βελόνων και διευκολύνουν την φύτρωση και εξέλιξη μικρορωγμών κατά την διάρκεια της παραμόρφωσης (deformation) και ως εκ τούτου οδηγούν στην αξιοσημείωτη μείωση της επιμήκυνση ε%, μέχρι τις 10 ώρες. Η εξέλιξη των μικρορωγμών έχει επιβεβαιωθεί με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των θραυστιγενών επιφανειών. Ωστόσο, μετά από τις 10 ώρες, η αύξηση στην αντοχή, επίσης αναμένεται να προκαλέσει και αντίστοιχη μείωση στην επιμήκυνση. Αντιθέτως όμως, η επιμήκυνση αυξάνεται μετά από τις 10 ώρες. Αυτό αποδίδεται στην διαλυτοποίηση των βελόνων Ni<sub>3</sub>Ti σε συνδυασμό με την κατακρήμνιση καλά σχηματισμένων σφαιρών Fe<sub>2</sub>Mo (μείωση συγκέντρωσης τάσεων). Η συνδυασμένη επίδραση και των δυο τύπων κατακρήμνισης μειώνει τα σημεία συγκέντρωσης τάσεων και οδηγεί σε αύξηση της ολκιμότητας της μήτρας. Η αύξηση τόσο της ομοιόμορφης επιμήκυνσης όσο και της τελικής επιμήκυνσης μέχρι

τις 100 ώρες γήρανσης οφείλεται στην συνδυασμένη επίδραση της πάχυνσης των σφαιροειδών κατακρημνισμάτων και της αύξησης της ποσότητας του μαλακού ανάστροφου ωστενίτη. Το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμιο αναφοράς φαίνεται στην εικόνα 3.14.



**Εικόνα 3.14: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης δοκιμίου αναφοράς, για χάλυβα τύπου 250.**

**Το βέλος A δείχνει την τάση που αντιστοιχεί στο όριο διαρροής[19]**

Κατά της διάρκεια της παραμόρφωσης στον εφελκυσμό στο δοκίμιο αναφοράς υπάρχει δημιουργία και κίνηση διαταραχών που αλληλεπιδρούν με τους κόκκους του πλακοειδούς μαρτενσίτη. Η δομή του δοκιμίου αναφοράς αποτελείται από μαρτενσίτη χωρίς κατακρήμνιση κάποιας φάσης και μεγάλη πυκνότητα διαταραχών. Συνεπώς ένα μεγάλο μέρος της υψηλής αντοχής του μαρτενσίτη προκύπτει από τα ενεργά εμπόδια στην ολίσθηση λόγω της υψηλής πυκνότητας διαταραχών. Η υψηλή πυκνότητα διαταραχών λειτουργεί επίσης και σαν πηγή κινούμενων διαταραχών κατά την διάρκεια της παραμόρφωσης λόγω εφεκλυσμού και έτσι η απόσταση μεταξύ των μαρτενσιτικών πλακιδίων θεωρείται ο κρίσιμος παράγοντας παρεμπόδισης της ολίσθησης.

Σε σύγκριση με τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση, το δοκίμιο αναφοράς έχει πολυάριθμα όρια μαρτενσιτικών πλακιδίων και έτσι περιορίζεται η μέγιστη απόσταση ολίσθησης για τις μετακινούμενες διαταραχές.

Αναφέρεται επίσης πως στους χάλυβες μαρτενγήρανσης το νικέλιο σε στερεό διάλυμα μειώνει την αντίσταση του κρυσταλλικού πλέγματος στην κίνηση των ελεύθερων διαταραχών (free dislocations) και ακόμα μειώνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης των διαταραχών με τα άτομα παρεμβολής.

Για αυτό το λόγο το νικέλιο διευκολύνει όχι μόνο τις διαδικασίες “ανακούφισης” με μικροσκοπική παραμόρφωση αλλά και την δημιουργία διαταραχών στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη και των μαρτενσιτικών κρυστάλλων. (Η δημιουργία διαταραχών προσδίδει υψηλή αντίσταση σε ψαθυρή θραύση μέσω της διάδοσης της πλαστικής παραμόρφωσης από τον ένα κόκκο στον άλλο.)

Για γήρανση μέχρι τις 10 ώρες, η αύξηση της αντοχής μπορεί να αποδοθεί στην συνεχή αύξηση της τάσης που χρειάζεται για την διάτμηση των  $Ni_3Ti$  κατακρημνισμάτων. Η γήρανση χαρακτηρίζεται από μια συνεχή μείωση κενών και διαταραχών λόγω της ακύρωσης (annihilation), της κατακρήμνισης  $Ni_3Ti$  και συνδυασμένη ελάττωση της περιεκτικότητας του νικελίου στο στερεό διάλυμα.

Η γήρανση μέχρι τις 10 ώρες, οδηγεί στον σχηματισμό συνεκτικών κατακρημνισμάτων, μέχρι τις 3 πρώτες ώρες, τα οποία με περαιτέρω γήρανση αυξάνουν και το μέγεθος τους οδηγεί σε μερική απώλεια της συνεκτικότητας τους με την μήτρα, δηλαδή σε σχηματισμό ημισυνεκτικών κατακρημνισμάτων. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό των κατακρημνισμάτων  $Ni_3Ti$  εξαγωνικής δομής, το πλέγμα των οποίων έχει αναντιστοιχία 2,22% με τα πυκνά επίπεδα της μαρτενσιτικής μήτρας. Έτσι κατακρημνίσματα με μέγεθος μεγαλύτερο από 10nm γίνονται ημισυνεκτικά με την μήτρα. Η αναντιστοιχία μεταξύ κατακρημνισμάτων και της μαρτενσιτικής μήτρας συνοδεύεται από τον σχηματισμό διεπιφανειακών διαταραχών. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης έως 10 ώρες πραγματοποιείται διάτμηση των συνεκτικών και ημισυνεκτικών κατακρημνισμάτων  $Ni_3Ti$ , που οδηγεί σε παραμόρφωση και δημιουργία ζωνών ολίσθησης στην μήτρα. Όταν τα κατακρημνίσματα έχουν διατμηθεί από τις διαταραχές, οι διατομές (cross sections) των κατακρημνισμάτων μειώνονται, μειώνοντας έτσι και την τάση που εξασκείται στα επίπεδα ολίσθησης. Αυτό οδηγεί στην εξασθένιση των σωματιδίων και συγκέντρωση των διαταραχών σε συγκεκριμένο επίπεδο ολίσθησης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ζώνες ολίσθησης στην μήτρα. Ο αριθμός των διαταραχών που δημιουργούνται σε μια ζώνη ολίσθησης λόγω της διάτμησης των σωματιδίων πέρα από το κρίσιμο μέγεθος σωματιδίων δίνεται από τον τύπο :

$N = Kf^{1/2} r^{1/2} L$ , όπου K: σταθερά, f: το κλάσμα όγκου των σωματιδίων, r: η ακτίνα των σωματιδίων και L: το μήκος των συσσωρευμένων διαταραχών (dislocation pile up). Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η ένταση ολίσθησης, εκφρασμένη από τον αριθμό

των διαταραχών, αυξάνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου, της ακτίνας των σωματιδίων και του μήκους των συσσωρευμένων διαταραχών.

Η γήρανση από 10 ως 40 ώρες οδηγεί :

- 1) αύξηση στο μέγεθος των κατακρημνισμάτων  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  μερική απώλεια της συνεκτικότητας,
- 2) σχηματισμό της συνεκτικής φάσης  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,
- 3) διαλυτοποίηση των κατακρημνισμάτων  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  και
- 4) έναρξη της αναστροφής του ωστενίτη

Για χρόνους γήρανσης μεγαλύτερους των 10 ωρών, το μέγεθος των κατακρημνισμάτων της φάσης  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  είναι μεγαλύτερο από 10nm. Λόγω της παρουσίας τέτοιων ημισυνεκτικών κατακρημνισμάτων στην μήτρα, τα κατακρημνίσματα δεν υφίστανται διάτμηση από διαταραχές και η διάδοση των διαταραχών πραγματοποιείται από την δημιουργία βρόγχων διαταραχών (looping) γύρω από τα κατακρημνίσματα.

Η γήρανση για 40 ώρες οδηγεί σε αύξηση της κατακρήμνισης της φάσης  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  παράλληλα με την διαλυτοποίηση των κατακρημνισμάτων  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  και έτσι η μέγιστη αντοχή στις 40 ώρες οφείλεται στο μέγιστο κλάσμα όγκου συνδυασμένων και των δυο ειδών κατακρημνισμάτων. Η αλληλεπίδραση των διαταραχών με αυτές τις πολύπλοκες μικροδομές, αυξάνει την τάση που απαιτείται για το looping των διαταραχών (στην περίπτωση των ημισυνεκτικών κατακρημνισμάτων  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) καθώς και για την διάτμηση σωματιδίων (στην περίπτωση των συνεκτικών κατακρημνισμάτων  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ) με αποτέλεσμα να οδηγεί σε αύξηση της αντοχής από τις 10 ως 40 ώρες.

Σε παρατεταμένους χρόνους γήρανσης, τα μετασταθή κατακρημνίσματα διαλύονται έχοντας σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό σε νικέλιο προνομιούχων σημείων στα οποία ξεκινά η αναστροφή του ωστενίτη.

Κατά την παραμόρφωση σε εφελκυσμό των δοκιμίων με ανάστροφο ωστενίτη, το φορτίο συγκεντρώνεται στον μαλακό ωστενίτη σε σχέση με τον μαρτενσίτη και οδηγεί σε μεγάλη επιμήκυνση  $\epsilon\%$ . Σε αυτά τα δοκίμια έχουμε εύκολη ροή των διαταραχών.

Μετά από 40 ώρες η γήρανση χαρακτηρίζεται από :

- 1) κατακρήμνιση και διεύρυνση των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων  $Fe_2Mo$  που οδηγούν σε μη συνεκτικότητα με την μήτρα
- 2) διεύρυνση των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων και αυξημένη διαλυτοποίηση των μη συνεκτικών κατακρημνισμάτων  $Ni_3Ti$
- 3) αύξηση στο κλάσμα όγκου του ανάστροφου ωστενίτη

Για γήρανση, μεγαλύτερη από 40 ώρες, τα μη συνεκτικά κατακρημνίσματα  $Fe_2Mo$  προκύπτουν σε μεγαλύτερους χρόνους. Η αναντιστοιχία του πλέγματος μεταξύ των μη συνεκτικών κατακρημνισμάτων  $Fe_2Mo$  και της μαρτενσιτικής μήτρας είναι πολύ μεγάλη, 4,9% σε σχέση με αυτή των κατακρημνισμάτων  $Ni_3Ti$ , που είναι 2.22%.

Η απώλεια συνεκτικότητας των κατακρημνισμάτων συνδέεται με μια κρίσιμη τιμή της διαμέτρου των σωματιδίων,  $r > b/\delta$ , όπου  $b$  είναι το διάνυσμα του Burger's και  $\delta$  η αναντιστοιχία του πλέγματος. Έτσι το κατάλληλο μέγεθος κατακρημνισμάτων που απαιτείται για μη συνεκτικότητα είναι μικρότερο στην περίπτωση της φάσης  $Fe_2Mo$  σε σχέση με την  $Ni_3Ti$ . Καθώς δεν υπάρχουν συνεκτικά κατακρημνίσματα  $Fe_2Mo$  και  $Ni_3Ti$  στα δοκίμια για γήρανση στις 40 ώρες, η παραμόρφωση στις 100 ώρες πραγματοποιείται μέσω της σχέσης του Orowan, δημιουργίας βρόγχων διαταραχών [28].

Η μείωση στην αντοχή μετά από 40 ώρες γήρανσης οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους και του διαστήματος των κατακρημνισμάτων. Αυτό γίνεται κατανοητό μέσω της σχέσης του Orowan. Η αύξηση του ορίου διαρροής εξαιτίας της σχέσης αυτής δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta\sigma_{Or} = K'' \frac{\ln\left(\frac{2r}{b}\right)}{\lambda}$$

,όπου  $K''$  είναι σταθερά και  $\lambda$  είναι η απόσταση μεταξύ των κατακρημνισμάτων (inter-precipitate distance).

Από την σχέση αυτή μπορούμε να συμπεράνουμε πως για δοκίμια που έχουν υποστεί υπεργήρανση, καθώς αυξάνεται το  $\lambda$  μειώνεται το  $\Delta\sigma_{Or}$ , ενώ αυξάνοντας το  $r$  αυξάνεται το  $\Delta\sigma_{Or}$  συνεισφέροντας στην συνολική αύξηση της αντοχής για χρόνους γήρανσης από 40 ως 100 ώρες σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης τα κατακρημνίσματα μεγαλώνουν, γίνονται πιο σκληρά, δεν μπορούν να διατμηθούν και εμποδίζουν την απόσταση ολίσθησης των διαταραχών



που συσσωρεύονται. Παρόλα αυτά η απώλεια αντοχής μετά τις 40 ώρες συνδέεται περισσότερο με την μικρότερη αντοχή του μαλακού ανάστροφου ωστενίτη που σχηματίζεται.

Η πραγματοποίηση παραμόρφωσης λόγω αναρρίχησης διαταραχών στα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση για περισσότερες από 40 ώρες, έχει σαν αποτέλεσμα τον απεμπλουτισμό σε Fe της μαρτενσιτικής μήτρας, με αποτέλεσμα την σχετική αύξηση του Ni. Το ποσοστό του Ni στην μήτρα ήδη έχει αυξηθεί λόγω της διάλυσης των κατακρημνισμάτων Ni<sub>3</sub>Ti. Και οι δυο αυτοί μηχανισμοί οδηγούν σε αύξηση του κλάσματος όγκου του μαλακού ανάστροφου ωστενίτη στην μήτρα.

### **3.6.1 Σταθερότητα ανάστροφου ωστενίτη στην πλαστική παραμόρφωση**

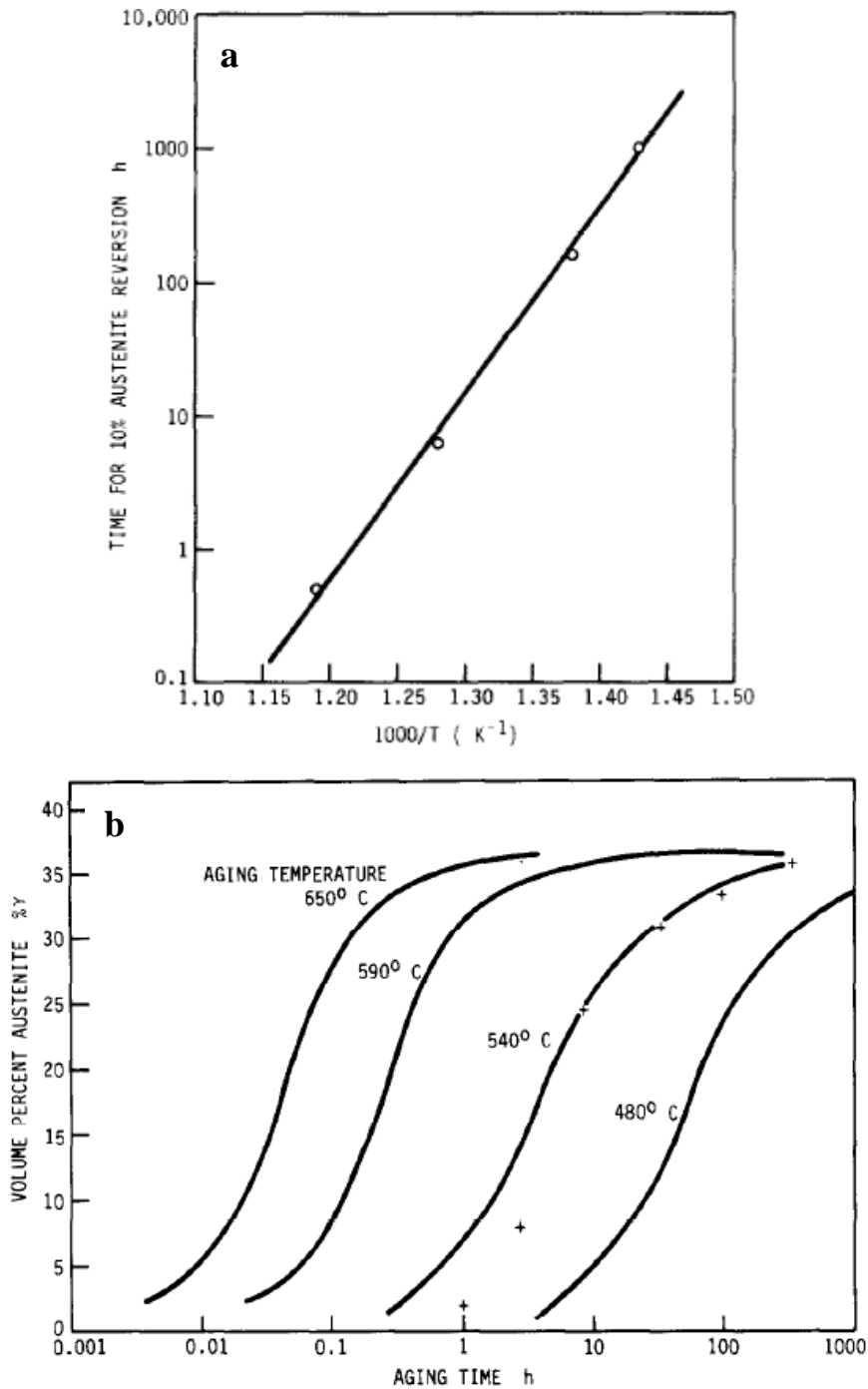
Σε μελέτη[29] που πραγματοποιήθηκε σε χάλυβα της κατηγορίας 300, μετά από θερμικές κατεργασίες στους 580,620 και 680 °C, για 3 ώρες, διαπιστώθηκε πως το κλάσμα όγκου και η σταθερότητα του ωστενίτη σε πλαστική παραμόρφωση εξαρτώνται από την θερμοκρασία και τον χρόνο γήρανσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία γήρανσης τόσο μεγαλύτερο είναι το κλάσμα όγκου του ανάστροφου ωστενίτη και τόσο μικρότερη η σταθερότητα στην παραμόρφωση.

Η υπεργήρανση του μαρτενσίτη προκαλεί την αναστροφή του ωστενίτη, που είναι μετασταθής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο ωστενίτης είναι μετασταθής, με την έννοια ότι μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη κατά την πλαστική παραμόρφωση.

Είναι γνωστό πως σε μετασταθής ωστενιτικούς χάλυβες μπορεί να επιτευχθεί σχετικά μεγάλη ολκιμότητα, λόγω του μετασχηματισμού του ωστενίτη σε μαρτενσίτη κατά την διάρκεια του εφελκυσμού.

Η μέγιστη ολκιμότητα επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία που είναι μεγαλύτερη από την Ms αλλά μικρότερη από την Md, όπου Md είναι η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία ο ωστενίτης θα μετασχηματιστεί σε μαρτενσίτη κατά την πλαστική παραμόρφωση. Έχει παρατηρηθεί σε παλαιότερες μελέτες πως χάλυβες μαρτενγήρανσης με ανάμεικτη δομή μαρτενσίτη και ωστενίτη παρουσιάζουν μεγάλη ολκιμότητα (tensile elongation) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στην εικόνα 3.15 φαίνεται η εξέλιξη του ποσοστού του ανάστροφου ωστενίτη σε σχέση με το χρόνο γήρανσης για χάλυβα 250, για διάφορες θερμοκρασίες γήρανσης.



*Εικόνα 3.15:α) Εξίσωση Arrhenius, που συσχετίζει την εξέλιξη του ποσοστού του ανάστροφου ωστενίτη σε σχέση με το χρόνο γήρανσης για χάλυβα 18 Ni (250) β) Εξέλιξη του ποσοστού του ανάστροφου ωστενίτη σε σχέση με το χρόνο γήρανσης για χάλυβα 18 Ni (250) maraging για διάφορες θερμοκρασίες, με υπολογισμό από την εξίσωση Arrhenius [31]*

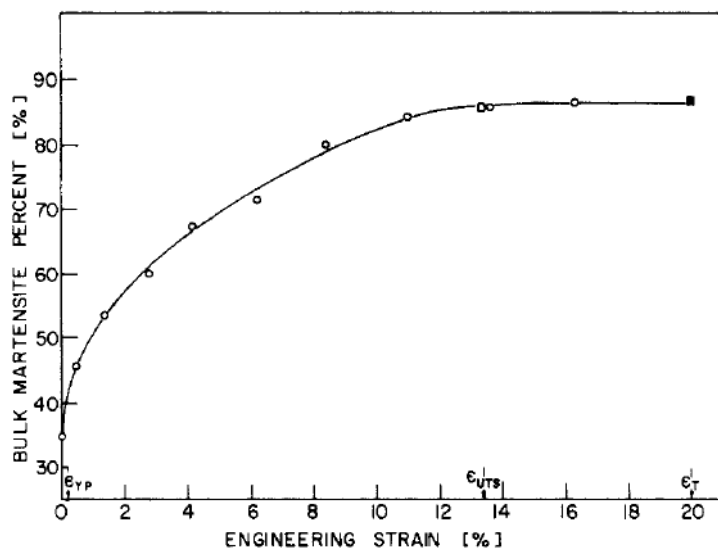
Το μέγιστο ποσοστό ανάστροφου ωστενίτη που μπορεί να διατηρηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 60% (αναφορά σε παλαιότερες μελέτες) [32].

Για τα δοκίμια που έχουν υποστεί ωστενιτοποίηση και βαφή, η δομή είναι πλήρως μαρτενσιτική στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για τα δοκίμια που έχουν υποστεί

υπεργήρανση στους 580°C βρέθηκε πως περιέχουν 33% ωστενίτη, ο οποίος είναι σταθερός δηλαδή δεν μετασχηματίζεται κατά την διάρκεια της δοκιμής του εφελκυσμού (όταν η δοκιμή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από -50 ως 200°C). Η ομοιόμορφη παραμόρφωση είναι μεγαλύτερη από αυτή του δοκιμίου as quenched και η μεικτή παραμόρφωση μαρτενσίτη και ωστενίτη σκληραίνει ακόμα περισσότερο κατά την διάρκεια του εφελκυσμού και έτσι η αντίσταση στην δημιουργία λαιμού και η ομοιόμορφη παραμόρφωση αυξάνονται.

Για τα δοκίμια που έχουν υποστεί υπεργήρανση στους 620°C, ο ωστενίτης που έχει προκύψει μετασχηματίζεται κατά την πλαστική παραμόρφωση σε μαρτενσίτη. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού με διαφορετική ταχύτητα παραμόρφωσης για να φανεί κατά πόσο η ταχύτητα παραμόρφωσης επηρεάζει τον μετασχηματισμό. Η αλλαγή στην ταχύτητα παραμόρφωσης ( από 0,1mm min<sup>-1</sup> σε 0,5mm min<sup>-1</sup>) έδειξε πως δεν επηρεάζει τον μετασχηματισμό του ωστενίτη σε μαρτενσίτη (για δοκιμές εφελκυσμού που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους -15 °C).

Στους 660°C γήρανσης, κατά την πλαστική παραμόρφωση ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε μαρτενσίτη, πραγματοποιείται σε πολύ μικρές τιμές παραμόρφωσης. Ο τύπος της καμπύλης που αντιστοιχεί σε τέτοιου είδους θραύση φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 3.16: Η επίδραση της παραμόρφωσης στο κλάσμα όγκου του μαρτενσίτη για γήρανσης στους 660 °C για 3 ώρες. YP, yield point, UTS, ultimate tensile strength; test temperature, 21 C, cross-head velocity, 0.5 mm min<sup>-1</sup>, □ strain at ultimate tensile strength (necking begins), ■ fracture[29]**

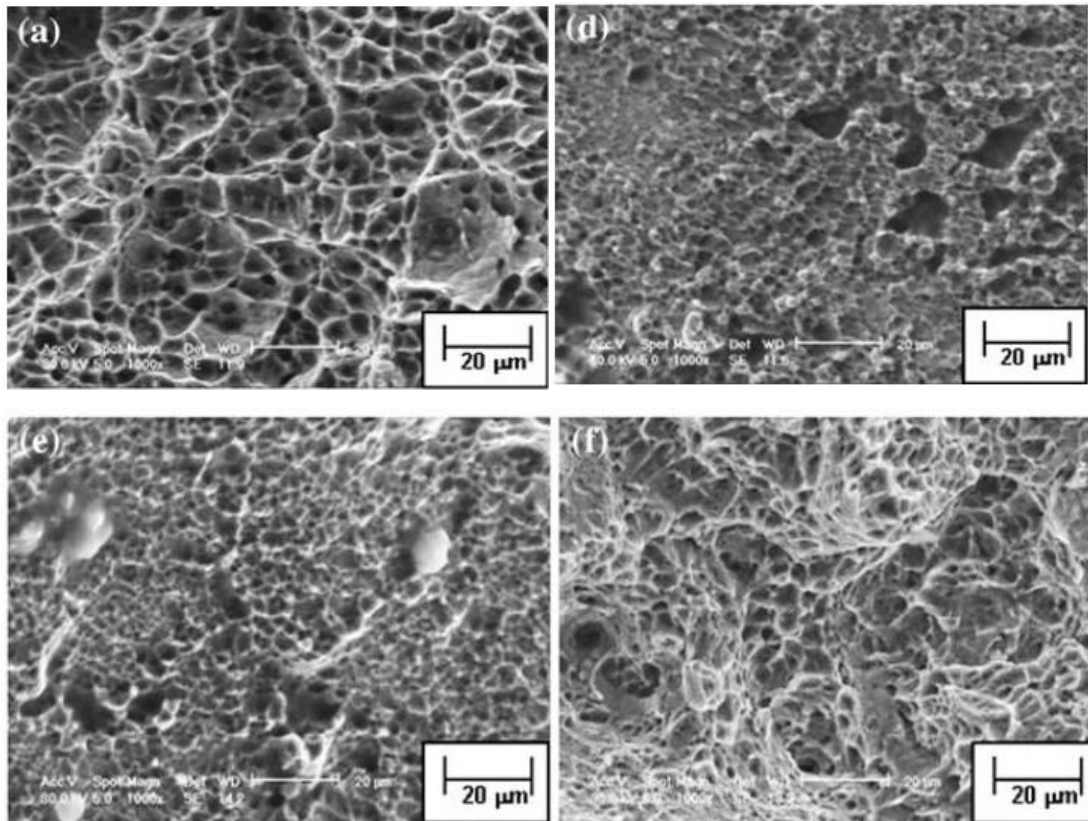
Οι δοκιμές εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν (σε διάφορες θερμοκρασίες και στην θερμοκρασία περιβάλλοντος) έδειξαν πως όταν ο περισσότερος ωστενίτης μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη κατά την πλαστική παραμόρφωση, τότε επιτυγχάνεται η μέγιστη αντοχή και ολκιμότητα του υλικού.

Η σταθερότητα του ωστενίτη στην πλαστική παραμόρφωση είναι κυρίως συνάρτηση του ποσοστού του Ni και των άλλων γ-φερογόνων στοιχείων, εκτός του Co. Ο ανάστροφος ωστενίτης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες περιέχει λιγότερο νικέλιο. Έτσι όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία υπεργήρανσης τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του ανάστροφου ωστενίτη. Ο ωστενίτης είναι φτωχός σε νικέλιο και η σταθερότητα του στην πλαστική παραμόρφωση μειώνεται.

Όταν η δοκιμή εφελκυσμού πραγματοποιείται, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της Ms, ο μετασχηματισμός προκαλείται από την επίδραση της τάσης και όχι από την παραμόρφωση. Σε αυτή την περίπτωση ο ωστενίτης μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη στην ελαστική περιοχή. Το όριο διαρροής έτσι μειώνεται αλλά η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται και οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές αντίστασης σε περαιτέρω παραμόρφωση (εργοσκλήρωση).

### **3.6.2 Αστοχία σε χάλυβες maraging 18% Ni**

Στην μελέτη [19], για χάλυβα της κατηγορίας 250, μετά από δοκιμές εφελκυσμού, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της θραύσης των σπασμένων δοκιμίων, για έλεγχο της αστοχίας του υλικού. Στην εικόνα 3.17 φαίνονται οι επιφάνειες επιφανειών θραύσης του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμίων που υπέστησαν γήρανση στους 482°C για διάφορους χρόνους.



*Εικόνα 3.17: Επιφάνειες θραύσης δοκιμίων με διαφορετικούς χρόνους γήρανσης στους 482: a)δοκίμιο αναφοράς,d)10h, e)40h, f)100h.*

Όπως φαίνεται και από τις εικόνες, το είδος της θραύσης είναι όλκιμη με κοιλότητες. Κατά την όλκιμη θραύση, η θραύση συνήθως πραγματοποιείται σε μια εντοπισμένη περιοχή στην οποία η παραμόρφωση είναι πολύ υψηλή. Οι ρωγμές διαδίδονται ως αποτέλεσμα της έντονης εντοπισμένης πλαστικής παραμόρφωσης στην κορυφή της ρωγμής[30].

Σύμφωνα με τον Floreen[41], η δημιουργία κενών ξεκινά σχεδόν πάντα σε σωματίδια, όπως κατακρημνίσματα ή εγκλείσματα, ή από την θραύση των σωματιδίων ή από την ασυνέχεια της διεπιφάνειας μήτρας κατακρημνισμάτων. Με περαιτέρω παραμόρφωση η κύρια διεύθυνση της ανάπτυξης κενών είναι παράλληλη στον άξονα εφελκυσμού. Η τελική αστοχία μπορεί τότε να ξεκινήσει είτε από την συνένωση γειτονικών κενών ή από την εντοπισμένη ολίσθηση μεταξύ οπών. Το μέγεθος των οπών είναι μεγαλύτερο στο κέντρο της περιοχής του λαιμού, από ότι μακριά από αυτόν, ενώ ο αριθμός τους αυξάνεται με την αύξηση της τάσης[41].

Για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση μέχρι 40 ώρες οι κοιλότητες είναι μικρότερες και πιο ρηχές σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς που είναι μεγαλύτερες

και πιο βαθιές. Το δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στις 10 ώρες έχει το μεγαλύτερο ποσοστό από μικρές και ρηχές κοιλότητες. Για γήρανση μετά από τις 10 ώρες, οι κοιλότητες γίνονται μεγαλύτερες και βαθιές. Το μέγεθος των κοιλοτήτων στην επιφάνεια θραύσης διέπεται από την κατανομή μικροκενών που έχουν δημιουργηθεί. Όταν τα σημεία δημιουργίας κενών είναι λίγα και ευρέως κατανεμημένα, τα μικροκενά εξελίσσονται σε μεγάλα μεγέθη πριν την συνένωση τους με αποτέλεσμα να δίνουν έμφαση στην μορφή μιας θραυσιγενούς επιφάνειας που περιέχει μεγάλες κοιλότητες. Μικρές κοιλότητες σχηματίζονται όταν πολλά σημεία έναρξης μικροκενών ενεργοποιούνται και γειτονικά μικροκενά συνενώνονται προτού εξελιχθούν σε μεγάλο μέγεθος.

Οι μικρές κοιλότητες που παρατηρούνται στα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση μέχρι 40 ώρες μπορεί να είναι το αποτέλεσμα εντοπισμένης παραμόρφωσης (localized deformation) μεταξύ των κατακρημνισμάτων, όπου η ανάπτυξη των κενών από τα γειτονικά σωματίδια μειώνει το τελικό μέγεθος της κοιλότητας σε μια τιμή σχεδόν ισοδύναμη με τη μέση τιμή του μεσοδιαστήματος μεταξύ των κατακρημνισμάτων. Έτσι η αύξηση του μεγέθους των κενών είναι περιορισμένη σε μικρό μέγεθος. Η παραμόρφωση από την διάτμηση σωματιδίων αναμένεται να αναδείξει την εντοπισμένη παραμόρφωση κοντά στα σωματίδια και να έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση θραύσης που περιλαμβάνει μικρές και ρηχές κοιλότητες. Αυτό επιβεβαιώνεται από την παρουσία κοιλοτήτων σε διαφορετικά δοκίμια για γήρανση 25 min, 3 και 10 ώρες, με την παρουσία των μικρότερων και πιο ρηχών κοιλοτήτων για το δοκίμιο των 10 ωρών. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα χαρακτηριστικά της θραύσης για κράματα που έχουν υποστεί σκλήρωση με κατακρήμνιση, ότι τα μικροκενά δημιουργούνται στις θέσεις των κατακρημνισμάτων λόγω:

- i. διαφορετικής συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης μήτρας και κατακρημνισμάτων
- ii. εντοπισμένης παραμόρφωσης στην ζώνη χωρίς κατακρημνίσματα σε συνδυασμό με τα όρια των κόκκων των κατακρημνισμάτων
- iii. διάτμησης των κατακρημνισμάτων από διαταραχές, που οδηγούν σε ανομοιογενείς επίπεδες ζώνες ολίσθησης μέσα στους κόκκους που μπορούν να τερματίσουν στα όρια των κόκκων και συνεπώς να ελαττώσουν μεγάλες συγκεντρώσεις τάσεων για να μεγεθύνουν την θραύση των ορίων των κόκκων.

Επίσης βρίσκεται σε συμφωνία, από την παρατήρηση ρηχών κοιλοτήτων στα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση με την αύξηση του χρόνου γήρανσης και αποδίδεται στην μείωση της ολκιμότητας με περαιτέρω σκλήρωση από την μην κατάσταση μη-γήρανσης στην κατάσταση μέγιστης αντοχής(peak-aged). Ακόμα, ο σχηματισμός πολύ καλά σχηματισμένων κοιλοτήτων στην κατάσταση μέγιστης αντοχής (peak-aged) στους χάλυβες maraging με περιεκτικότητα 18 σε Ni αποδίδεται στην θραύση πολύ καλά σχηματισμένων ενδοκρυσταλλικών κατακρημνισμάτων. Επιπλέον, η δημιουργία ρηχών κοιλοτήτων στα δοκίμια με γήρανση θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της συνένωσης των μικροσπών μέσω διάτμησης στις ζώνες ολίσθησης.

Σε κατάσταση υπεργήρανσης(100h), η πλειοψηφία των κοιλοτήτων είναι μεγάλες και βαθιές. Αυτό οφείλεται στην εμφάνιση παραμόρφωσης σε ένα μεγάλο μέρος του υλικού, όπου η παραμόρφωση προκαλείται κυρίως λόγω Orowan looping και από την συνολική παραμόρφωση του ωστενίτη. Αφού η παραμόρφωση δεν εμποδίζεται στις περιοχές μεταξύ των σωματιδίων και διαδίδεται σε μεγαλύτερο βαθμό μέσα στο υλικό, οι κοιλοότητες μεγαλώνουν και γίνονται πιο βαθιές. Υπό τέτοιες συνθήκες, οι οπές ξεκινούν σε συγκεκριμένα σημεία και μεγαλώνουν σε ένα ομοιόμορφο σχήμα, σημαντικά μεγαλύτερο από την μέση απόσταση των σωματιδίων χωρίς παρεμβολή γειτονικών σωματιδίων. Επίσης, από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης των επιφανειών θραύσης επιβεβαιώνεται και η παρουσία ανεπιθύμητων εγκλεισμάτων[19]. Προηγούμενες έρευνες, σε χάλυβες maraging με περιεκτικότητα 18%Ni[40,41], έδειξαν πως η εκκίνηση κενών ξεκινά από την ρωγμάτωση των εγκλεισμάτων Ti(C,N). αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 3.7.

### **3.7 Ανεπιθύμητα εγκλείσματα**

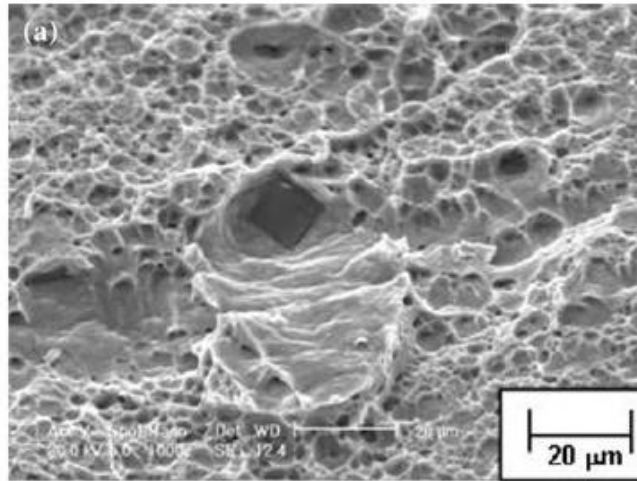
Όλοι οι τύποι χαλύβων έχουν ανεπιθύμητα εγκλείσματα τα οποία παρουσιάζονται όταν το μέταλλο είναι υπό μορφή τήγματος. Με την στερεοποίηση, οι διαλυτότητες των βλαβερών στοιχείων (N, S, C, P, O, H) ελαττώνονται και είτε αυτά εκλύονται ως αέρια είτε σχηματίζουν ενώσεις με τα κραματικά στοιχεία και ενσωματώνονται στο κράμα. Ο έλεγχος των βλαβερών προσμίξεων γίνεται, με τεχνικές (αποξείδωση, αποθειώση, δέσμευση άνθρακα με οξυγόνο), που αποσκοπούν στην ακριβή ρύθμιση της χημικής σύνθεσης του χάλυβα. Η απαλλαγή όμως από τα βλαβερά στοιχεία δεν είναι απλή υπόθεση βελτιστοποίησης των μεθόδων και χρήσης των πλέον ενδεικνυόμενων από αυτές γιατί συνοδεύεται από μεγάλα κόστη. Συνεπώς και ο

οικονομικός παράγοντας λαμβάνεται υπόψη και συνεκτιμάται μαζί με τα υπόλοιπα οικονομικά μεγέθη του συγκεκριμένου κάθε φορά προϊόντος (τιμές πώλησης κ.α.)

Στην περίπτωση των χαλύβων maraging, το άζωτο, μαζί με το θείο είναι αποτελούν βλαβερά στοιχεία, καθώς σχηματίζουν τις ενώσεις  $Ti(C, N)$  και  $Ti_2S$  που προκαλούν θερμοψαθυρότητα. Κυρίως η ένωση  $Ti(C, N)$  παρατηρείται συχνότατα στους χάλυβες αυτούς και εντοπίζεται στις επιφάνειες θραύσης. Έχει βρεθεί πως η παραμονή σε υψηλές θερμοκρασίες (κυρίως στο θερμοκρασιακό διάστημα  $800-1000^{\circ}C$ ) οφείλεται για τη δημιουργία ψαθυρότητας, λόγω της κατακρήμνισης της ένωσης  $Ti(C, N)$ . Όσο η θερμοκρασία στο εύρος αυτό αυξάνεται, το φαινόμενο εντείνεται λόγω της αύξησης του μεγέθους του κόκκου του ωστενίτη. Η αύξηση του μεγέθους του κόκκου του ωστενίτη οδηγεί σε μείωση της συνολικής διακρυσταλλικής επιφάνειας και σε αύξηση του ποσοστού αυτής που καταλαμβάνεται από τα εν λόγω κατακρημνίσματα, για δεδομένη περιεκτικότητα στα αντίστοιχα στοιχεία [42]. Η ψαθυρότητα για την οποία γίνεται λόγος, παρατηρείται στα όρια του αρχικού ωστενίτη, κατά μήκος των οποίων λαμβάνει χώρα η εξάπλωση των ρωγμών, όπως έχει παρατηρηθεί σε επιφάνειες θραύσης[3,42]. Η θερμοψαθυρότητα λόγω της κατακρήμνισης του νιτριδίου του τιτανίου, δεν έχει παρατηρηθεί μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η κατανομή της ένωσης κατά μήκος των ορίων του ωστενίτη είναι σχεδόν συνεχής, αλλά και σε χαμηλότερες (ακόμη και κάτω από τους  $800^{\circ}C$ ), όπου βελονοειδή κατακρημνίσματα  $Ti(C, N)$  μη συνεχούς κατανομής αποδεικνύονται ιδιαίτερα αρνητικά για την δυσθραυστότητα του υλικού [42].

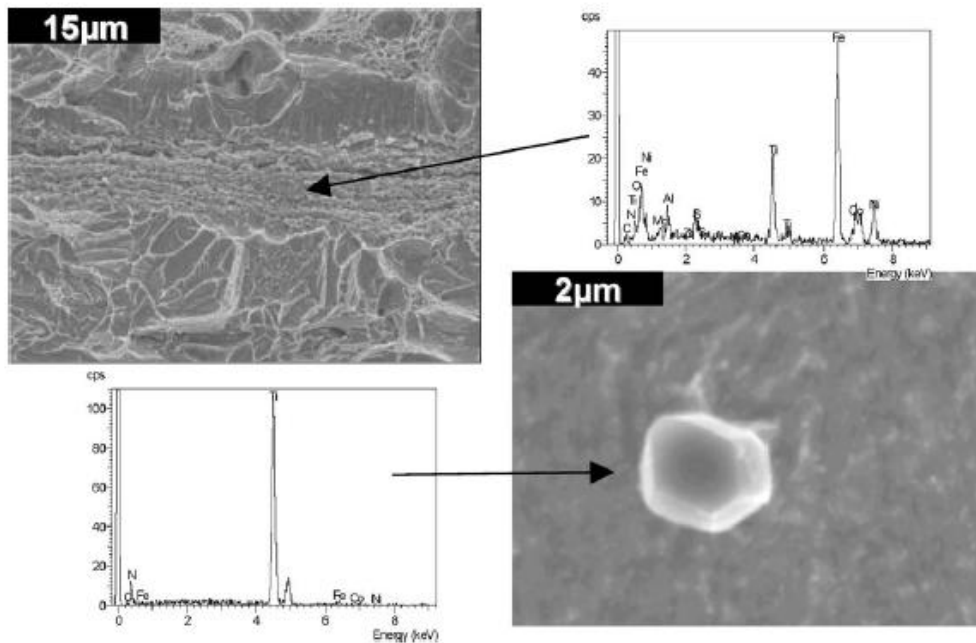
Η παρουσία εγκλεισμάτων, ταυτοποιήθηκε σε χάλυβα 250[19], από την μελέτη των επιφανειών θραύσης. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.18 το έγκλεισμα εντοπίστηκε σε κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί λόγω της όλκιμης θραύσης του υλικού. Η χημική ανάλυση έδειξε πως το στοιχείο είναι πλούσιο σε Ti και παρουσιάζει κυβική δομή.



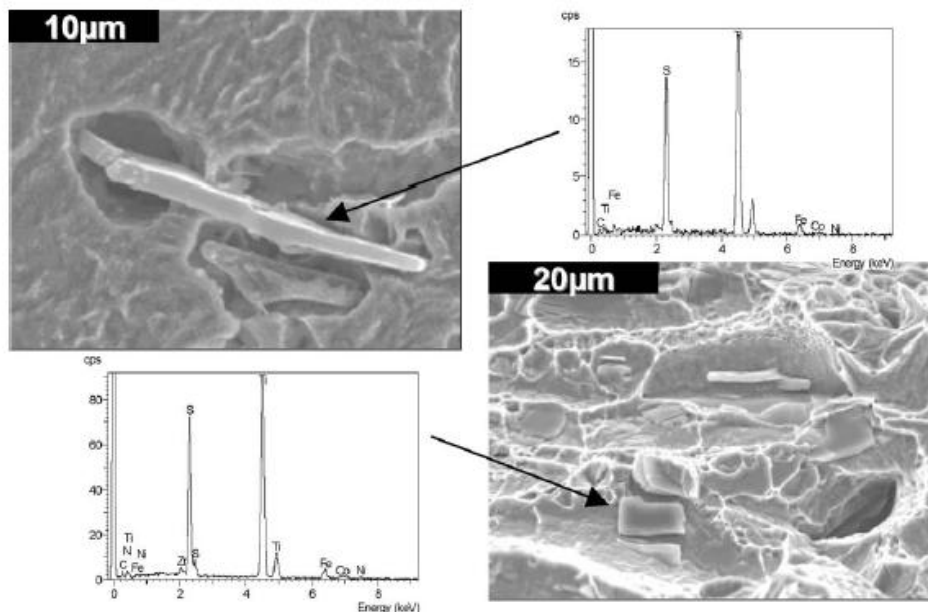


*Εικόνα 3.18: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, σε έγκλεισμα πλούσιο σε Ti, σε χάλυβα τύπου 250[19]*

Στις παρακάτω εικόνες 3.19 και 3.20 παρουσιάζονται εγκλείσματα τα οποία παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Στην πρώτη εικόνα το νιτρίδιο του τιτανίου έχει σφαιροειδή μορφολογία. Γενικά η μορφολογία των εγκλεισμάτων εξαρτάται από το βαθμό κατεργασίας κατά τη διαμόρφωση εν θερμώ. Σε προϊόντα σφυρηλασίας παρατηρούνται σφαιρικά εγκλείσματα ενώ σε προϊόντα έλασης παρατηρούνται επιμηκυμένα εγκλείσματα. Στη δεύτερη εικόνα το σουλφίδιο του τιτανίου είναι επιμήκους μορφολογίας[39].

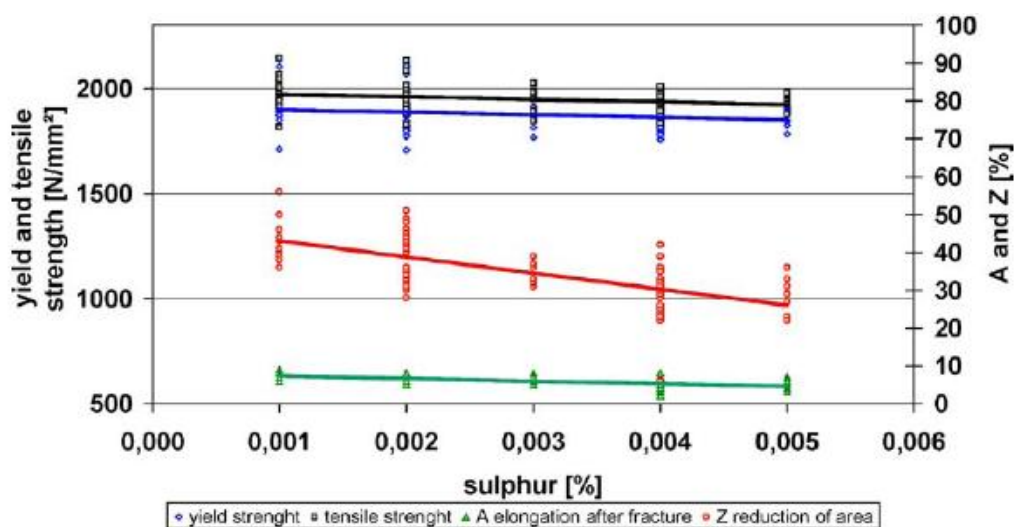


*Εικόνα 3.19: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, έγκλεισμα Ti(C, N) σε δύο κλίμακες [39]*

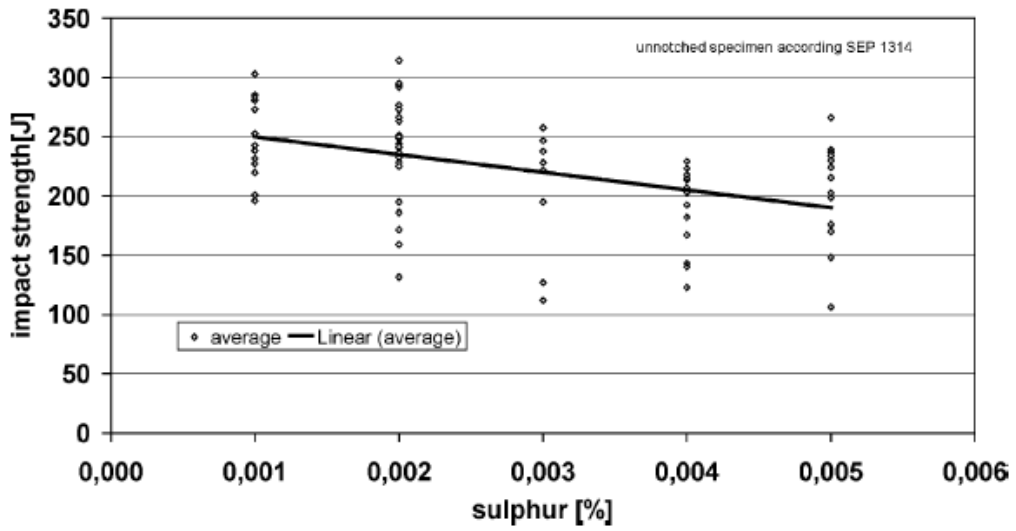


**Εικόνα 3.20: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωση, σε δύο κλίμακες η θέση και η μορφολογία του εγκλείσματος  $Ti_2S$  [39]**

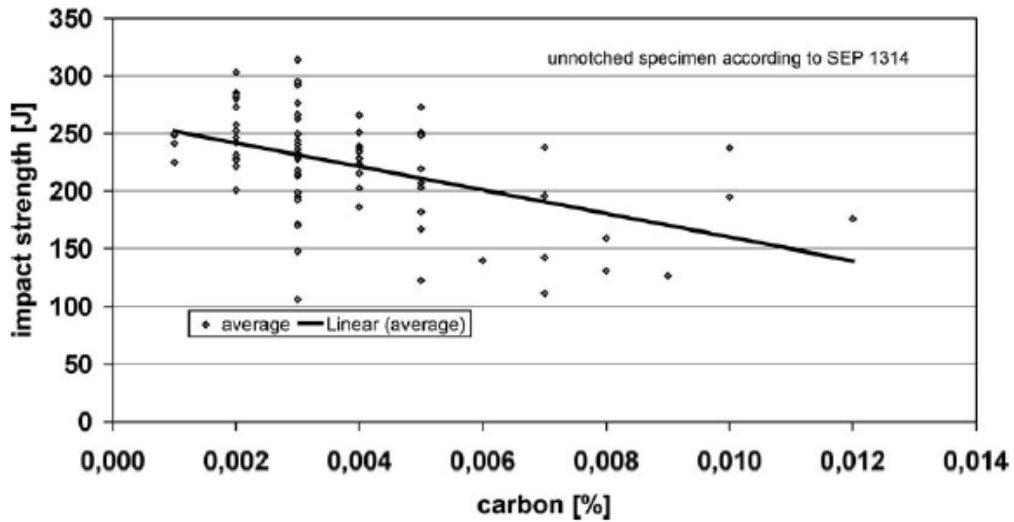
Στην εικόνα 3.21 δίνεται η αντοχή και η ολκιμότητα σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείου. Στις εικόνες 3.22 και 3.23 φαίνονται, η δυσθραυστότητα χάλυβα maraging σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείου και άνθρακα αντίστοιχα. Τόσο η δυσθραυστότητα όσο και η ολκιμότητα (reduction of area), μειώνονται δραστικά σε υψηλές περιεκτικότητες σε θείο. Η επιρροή του θείου στις μηχανικές ιδιότητες των χάλυβων maraging είναι μεγαλύτερη από εκείνην του φωσφόρου. Από τις εικόνες φαίνεται επίσης πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα οδηγεί σε μείωση της δυσθραυστότητας. (39)



**Εικόνα 3.21: Αντοχή και ολκιμότητα σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείου, σε χάλυβα maraging [39]**



Εικόνα 3.22: Η δυσθραυστότητα χάλυβα *paraging* σε συνάρτηση με το περιεχόμενο θείο[39]



Εικόνα 3.23: Η δυσθραυστότητα χάλυβα *paraging* σε συνάρτηση με τον περιεχόμενο άνθρακα [39]

### 3.8 Η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης

Η μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων γήρανσης και της δημιουργίας του ανάστροφου ωστενίτη στους χάλυβες maraging έχει λάβει σημαντική προσοχή λόγω της σημασίας τους στις ιδιότητες του υλικού. Η κινητική των αντιδράσεων γήρανσης μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας θεωρητικά μοντέλα μετασχηματισμών φάσεων. Μέσω των μοντέλων αυτών περιγράφονται οι αντιδράσεις και υπολογίζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης που απαιτούν οι αντιδράσεις κατακρήμνισης.

Σε μελέτη που πραγματοποίησε ο Sha το 2000[38], σε χάλυβα maraging C300 άλλα και σε άλλους τύπους maraging αναφέρεται πως δυο είναι τα στάδια γήρανσης που παρουσιάζουν ενδιαφέρον τόσο θεωρητικά όσο και πρακτικά.

Το πρώτο στάδιο αναφέρεται στα πρώτα στάδια της γήρανσης με κατακρήμνιση και μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Johnson-Mehl-Avrami[5,37,38]. Ωστόσο ο Wilson, πρόσφατα με μια λεπτομερή θεωρητική ανάλυση για τα πρώτα στάδια της γήρανσης, αναφέρει την εξίσωση Avrami:

$$\Delta H = (Kt)^n ,$$

Όπου K είναι σταθερά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, n ο εκθέτης του χρόνου, που επίσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, ΔH η μεταβολή της σκληρότητας και t ο χρόνος.

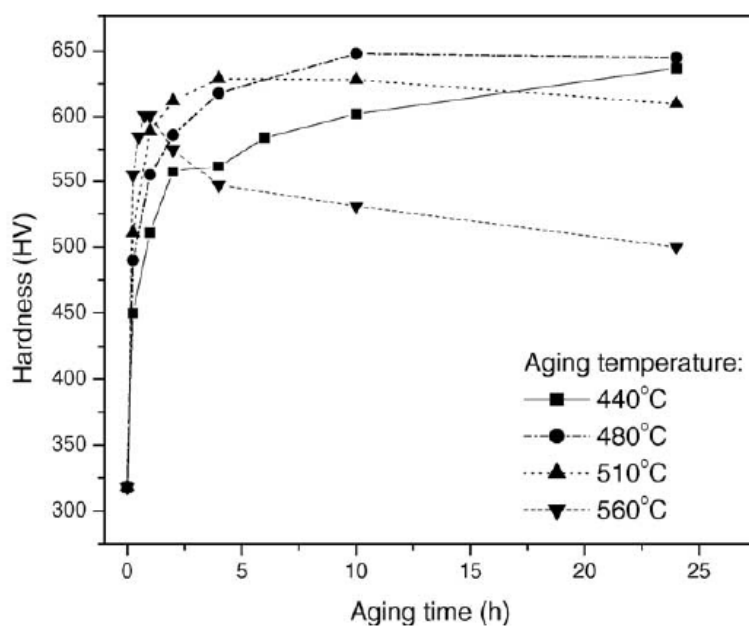
Το άλλο στάδιο είναι το στάδιο της υπεργήρανσης. Σύμφωνα με τον Wilson, η μεταβολή στην σκληρότητα σχετίζεται με το χρόνο γήρανσης από διαφορετική εξίσωση. Η σχέση αντοχής-μικροδομής περιγράφεται από τον **μηχανισμό ισχυροποίησης του Orowan:**

$$\left( \frac{1}{\Delta H} \right)^3 = M(t - t_0) + \left( \frac{1}{\Delta H_0} \right)^3 \quad \text{for } t \geq t_0 ,$$

Όπου ΔH η διαφορά σκληρότητας μεταξύ του υλικού που έχει υποστεί υπεργήρανση και του υλικού από τη βαφή, M σταθερά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, t<sub>0</sub> ο χρόνος στον οποίο αποκτάται η μέγιστη σκληρότητα και ΔH<sub>0</sub> η διαφορά της μέγιστης σκληρότητας από εκείνην του υλικού της βαφής.

Σε αντίστοιχη μελέτη σε χάλυβα maraging 300 των Pardal και Tavares [5], μελετήθηκε η κινητική των αντιδράσεων γήρανσης στο θερμοκρασιακό διάστημα 440–650°C. Το παραπάνω θερμοκρασιακό διάστημα έδωσε την δυνατότητα μελέτης τόσο της γήρανσης όσο και της υπεργήρανσης του υλικού και τα διάφορα στάδια περιγράφονται σύμφωνα με τις θεωρήσεις του Wilson και Sha[37,38].

Στην εικόνα 3.24 φαίνονται οι καμπύλες σκλήρωσης για θερμοκρασίες γήρανσης 440, 480, 510 και 560°C. Οι καμπύλες των 440 και 480°C δεν επιδεικνύουν υπεργήρανση μέχρι τις 24 h. Η μέγιστη σκληρότητα επιτεύχθηκε στους 480°C στις 10 και 24 h. Στους 510°C επιτεύχθηκε μέγιστη σκληρότητα 629HV στις 4 h γήρανσης και στη συνέχεια παρατηρήθηκαν φαινόμενα υπεργήρανσης με ελαφρά πτώση της σκληρότητας. Στους 560°C το φαινόμενο της υπεργήρανσης ήταν ιδιαίτερα έντονο. Η μέγιστη σκληρότητα επιτεύχθηκε στις 2 h και στη συνέχεια το δοκίμιο είχε σταδιακή μείωση της σκληρότητας[5].



*Εικόνα 3.24: Διαγράμματα σκλήρωσης για θερμοκρασίες γήρανσης 440, 480, 510 και 560°C [5]*

Το μοντέλο της κινητικής για τα αρχικά στάδια που περιγράφονται από την εξίσωση Avrami [37,38]

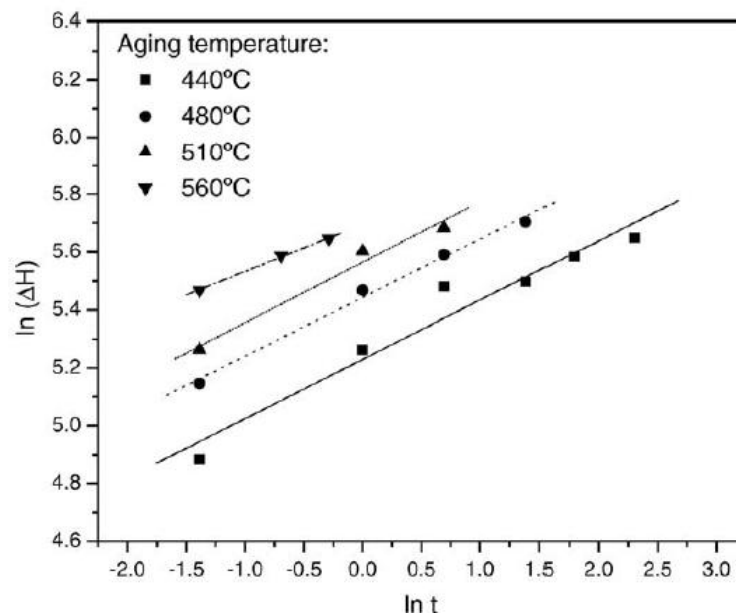
Στον πίνακα δίδονται οι τιμές των σταθερών  $n$  και  $K$  που προκύπτουν από την επίλυση του  $\ln(H)$  versus  $\ln(t)$ . Για τις θερμοκρασίες 440, 480 και 510°C οι τιμές του  $n$  είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, ενώ για τους 560°C η τιμή του  $n$  είναι μικρότερη. Αυτό οφείλεται στην μείωση της σκληρότητας του υλικού, λόγω της αναστροφής του οστενίτη ακόμα και πριν την υπεργήρανση.

Πίνακας 3.2: Τιμές των  $n$  και  $K$  στους 440, 480, 510 και 560°C γήρανσης[5]

$n$  and  $K$  values at 440 °C, 480 °C, 510 °C and 560 °C

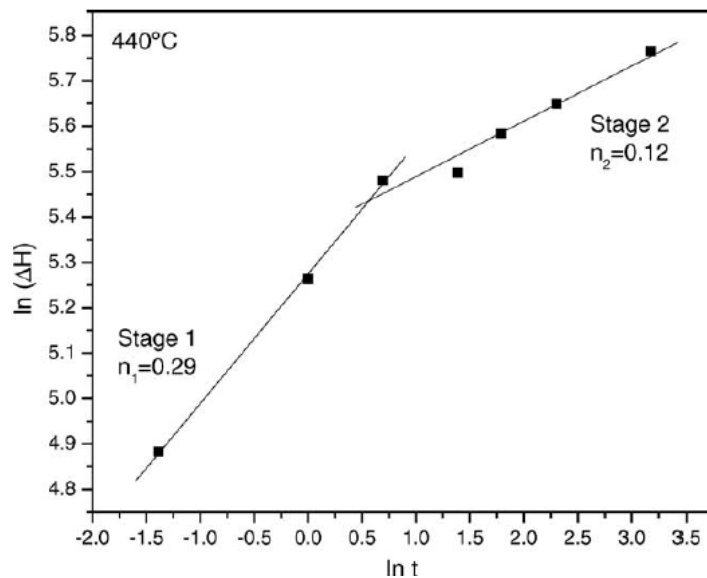
Temperature (°C)	Time range (h)	$n$	$K$ (h <sup>-1</sup> )	$R$
440	0.25–10	0.20 ± 0.02	1.3 × 10 <sup>11</sup>	0.97
480	0.25–2.0	0.20 ± 0.01	5.0 × 10 <sup>11</sup>	0.99
510	0.25–2.0	0.21 ± 0.02	3.9 × 10 <sup>11</sup>	0.99
560	0.25–0.75	0.16 ± 0.01	1.7 × 10 <sup>15</sup>	0.99

Από την γραφική απεικόνιση των  $\ln(\Delta H)$  και  $\ln t$ , εικόνα 3.25, και από τα αποτελέσματα του πίνακα 3.3, παρατηρήθηκε ότι τα σημεία για την θερμοκρασία των 440 °C, έχουν τον μικρότερο συντελεστή συσχέτισης ( $R=0.97$ ). Σε αυτή την περίπτωση, τα σημεία ταιριάζουν καλύτερα σε δυο ευθείες, εικόνα 3.26, όπου διαχωρίζονται για δυο διαφορετικά στάδια γήρανσης. Τα διαφορετικά στάδια γήρανσης μπορεί να σχετίζονται με τον σχηματισμό διαφορετικών κατακρημνισμάτων.



Εικόνα 3.25: Γραφική απεικόνιση των  $\ln(\Delta H)$  και  $\ln t$  για θερμοκρασίες γήρανσης

440, 480, 510 και 560°C [5]

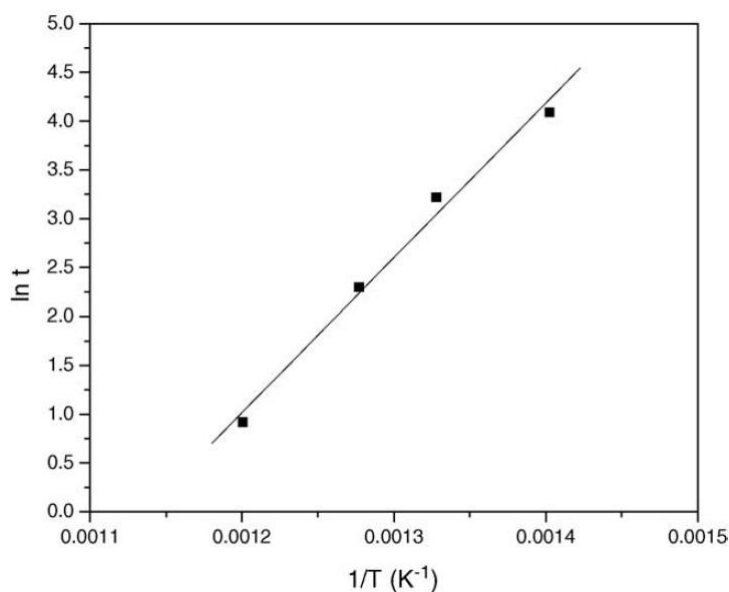


**Εικόνα 3.26: Γραφική απεικόνιση των  $\ln(\Delta H)$  και  $\ln t$  για θερμοκρασίες γήρανσης 440, με χρήση δυο ευθειών[5]**

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προκύπτει από τον υπολογισμό της κλίσης της ευθείας στο διάγραμμα  $\ln t - 1/T$ , όπου  $t$  ο χρόνος επίτευξης μέγιστης σκληρότητας προς  $1/T$ . Τα αποτελέσματα ικανοποιούν την εξίσωση Arrhenius:

$$\ln(t) = Q/RT + \text{constant},$$

Όπου  $Q$ , η ενέργεια ενεργοποίησης για την κατακρήμνιση (kJ/mol),  $t$  ο προαναφερθείς χρόνος και  $T$  η θερμοκρασία γήρανσης και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων (0.008314 kJ/mol K).



**Εικόνα 3.27: Σχέση  $\ln(t)$  vs.  $1/T$  για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης για την κατακρήμνιση[5]**

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υπολογίσθηκε ίση με  $132 \pm 10$  kJ/mol. Με την ίδια μέθοδο υπολογίστηκαν και αντίστοιχες ενέργειες για τους τύπους 250 και 350, σε προηγούμενες μελέτες. Στον πίνακα 3.4, δίδονται οι συγκριτικές τιμές, μαζί με τις χημικές συστάσεις των τύπων αυτών. Ο λόγος Ti/Mo καθώς και το περιεχόμενο Co αυξάνονται από τον 250 στον 350, κάτι που οδηγεί σε αύξηση της σκλήρωσης από κατακρήμνιση και σε υψηλότερα επίπεδα αντοχής αλλά αυξάνει επίσης και το ενεργειακό φράγμα για την κατακρήμνιση.

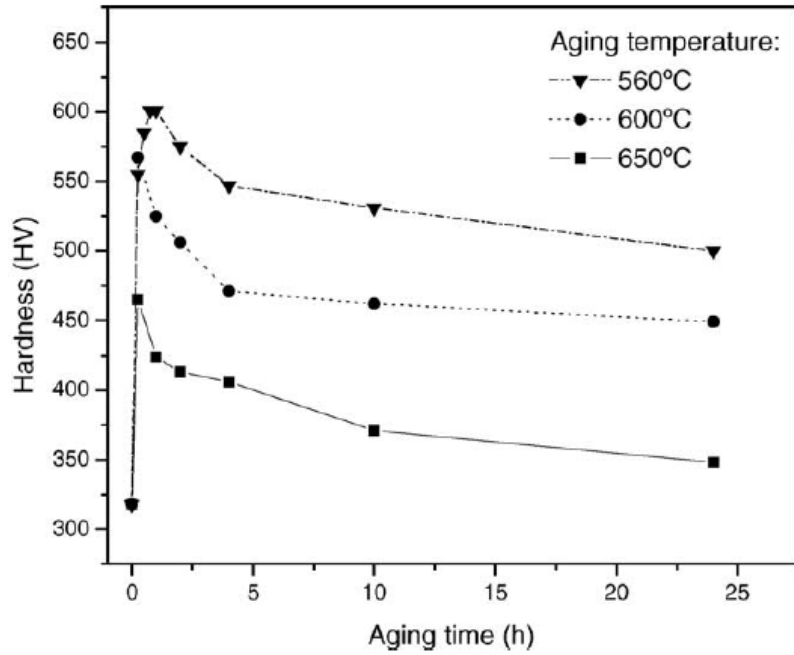
**Πίνακας 3.3: Ενέργειες ενεργοποίησης για την κατακρήμνιση σε τρεις τύπους maraging [5]**

Activation energies for precipitation			
Maraging steels	Base chemical composition (wt.%)	$Q$ (kJ/mol)	Reference
250	18Ni–8.5Co–5.0Mo–0.4Ti–0.1Al	85.8	Zhang et al. [15]
300	17.9Ni–9.4Co–4.8Mo–0.8Ti–0.1Al	132	This work
350	18.4Ni–12.3Co–4.0Mo–1.6Ti–0.1Al	164.0	Viswanathan et al. [14]

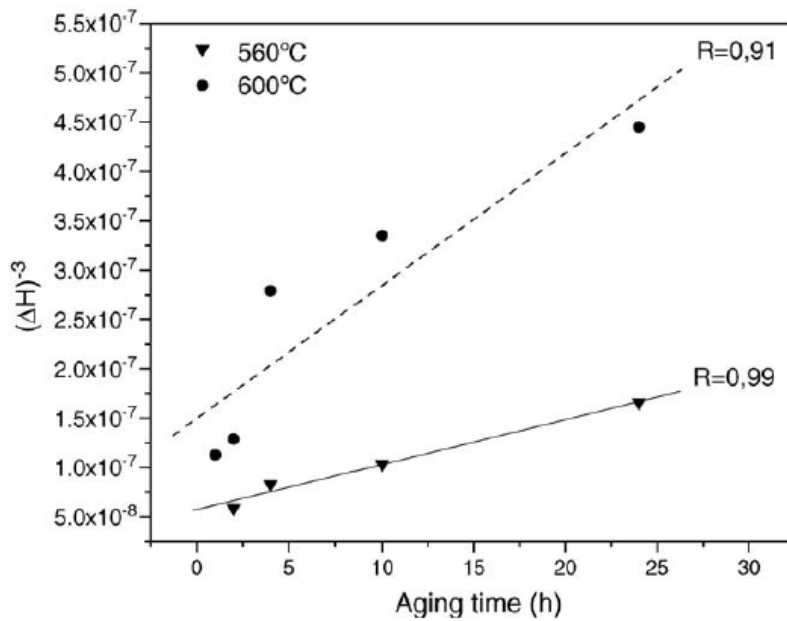
Στην εικόνα 3.28, δίνονται οι καμπύλες σκλήρωσης για τις θερμοκρασίες 560, 600 και 650°C. Στην εικόνα φαίνεται διάγραμμα η συσχέτιση  $(\Delta H)^{-3}$  με το χρόνο γήρανσης στους 560 και 600 °C που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των παραμέτρων  $M$  και  $\Delta H_0$  που φαίνονται στον πίνακα 4. Στην εικόνα 3.29, δίνονται επίσης και οι συντελεστές συσχέτισης ( $R$ ). Για την θερμοκρασία των 560°C, το μοντέλο δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς ο  $R=0.99$  ( $R^2=0.98$ ) και  $\Delta H_0=253$ HV είναι πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές  $\Delta H=257$ HV. Τα αποτελέσματα για τους 600°C και τους 650°C δεν είναι ικανοποιητικά. Στους 600°C ο συντελεστής συσχέτισης είναι πολύ χαμηλός, και η τιμή  $\Delta H_0$  απέχει πάρα πολύ από την πειραματική τιμή. Στους 650°C, ο  $R=0.97$  και το  $\Delta H_0$  έχει αρνητική τιμή, που δεν έχει φυσική υπόσταση (η γραμμική συσχέτιση δεν παρουσιάζεται).

Η υπεργήρανση συνοδεύεται από την αναστροφή του ωστενίτη. Από την περίθλαση ακτίνων X που πραγματοποιήθηκε στην μελέτη[5], παρατηρείται πως η ποσότητα του ωστενίτη που σχηματίζεται στους 600 και 650°C είναι πολύ μεγαλύτερη από τις χαμηλότερες θερμοκρασίες και εξηγεί γιατί η εξίσωση 3 δεν περιγράφει την υπεργήρανση σε αυτές τις θερμοκρασίες.





Εικόνα 3.28: Καμπύλες σκλήρωσης για τις θερμοκρασίες 560, 600 και 650°C[5]



Εικόνα 3.29: Συσχέτιση  $(\Delta H)^{-3}$  με το χρόνο γήρανσης στους 560 και 600 °C, για την μοντελοποίηση της κινητικής σε συνθήκες υπεργήρανσης[5]

*Πίνακας 3.4: Τιμές των  $M$  και  $\Delta H_0$  στους 560 και 600°C[5]*

*$M$  and  $\Delta H_0$  values at 560 and 600 °C*

Temperature (°C)	$M$	$\Delta H_0$ (model)	$\Delta H_0$ (experimental)	$R$
560	4.57E-09	253	257	0.99
600	1.30E-08	184	207	0.91

Για τις θερμοκρασίες υπεργήρανσης 560, 600 και 650°C, η κινητική των αντιδράσεων μπορεί να περιγραφεί μαθηματικά από μια εξίσωση τύπου:  $H(t) = H_1 * t^p$

όπου  $H$  η τιμή της σκληρότητας,  $t$  ο χρόνος γήρανσης,  $H_1$  η τιμή της σκληρότητας σε  $t = 1h$  και  $p$  ο αρνητικός εκθέτης του χρόνου.

Στον πίνακα 3.6 δίδονται οι σταθερές της σχέσης 5 και οι συντελεστές συσχέτισης που προέκυψαν. Οι πειραματικές και οι θεωρητικές τιμές  $H_1$  του μοντέλου, είναι πολύ κοντά, επιβεβαιώνοντας πως το μοντέλο αυτό ισχύει για υπεργήρανση σε σχέση με των Wilson και Sha[5].

*Πίνακας 3.5: Τιμές των  $H_1$  και  $p$  στους 560, 600 και 650°C γήρανσης[5]*

*$H_1$  and  $p$  values at 560, 600, 650 °C*

Temperature (°C)	$p$	$H_1$ (model)	$H_1$ (experimental)	$R$
560	-0.053	594.3	601	0.99
600	-0.054	523.3	525	0.98
650	-0.061	428.8	424	0.99

## **4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **4.1 Περιγραφή υλικού**

Το υλικό που υποβλήθηκε στις πειραματικές συνθήκες και μελετήθηκε ήταν ένας εμπορικός χάλυβας τύπου maraging 250 της βρετανικής εταιρείας Corus Engineering Steels, με έδρα το Sheffield. Η ονομαστική χημική σύσταση του υλικού δίνεται στον πίνακα 3.1, κεφάλαιο 3. Το υλικό παρελήφθη σε κατάσταση αναφοράς (ωστενιτοποίηση μισή ώρα στους 820°C και βαφή σε νερό) με μορφή δοκιμίων εφελκυσμού κυκλικής διατομής, ύστερα από μηχανουργική κατεργασία, με διάμετρο διατομής 8 mm. Στα δοκίμια αυτά έγιναν θερμικές κατεργασίες και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού. Έπειτα αφού πραγματοποιήθηκε οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκε κοπή στα άκρα των δοκιμιών και ελήφθησαν δοκίμια κυκλικής διατομής 8mm και πάχος 3 mm που εξετάστηκαν ως προς την σκληρότητα και την μικροδομή τους. Επίσης μελετήθηκαν και οι θραυσιγενείς επιφάνειες που προέκυψαν από την δοκιμή εφελκυσμού. Οι μετρήσεις σκληρότητας και οι εξετάσεις οπτικής μικροσκοπίας, SEM και XRD ελήφθησαν όλες από την κυκλική επιφάνεια των δοκιμίων.

### **4.2 Προετοιμασία δοκιμίων**

#### **4.2.1 Θερμικές κατεργασίες**

Τα δοκίμια εφελκυσμού υπέστησαν θερμικές κατεργασίες. Οι κατεργασίες αυτές μπορούν να ομαδοποιηθούν ανάλογα με τις παραμέτρους χρόνου, θερμοκρασίας και κατάστασης παραμόρφωσης πριν την πραγματοποίηση των θερμικών κατεργασιών.

Είκοσι δοκίμια υπέστησαν θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία 535 °C και για χρόνους 1, 6, 24, 48, 100, 200 ώρες (ανά 3 δοκίμια αντιστοιχεί ένας χρόνος γήρανσης) και 300 ώρες (2 δοκίμια). Η θερμική κατεργασία επαναφοράς στόχευε στην κατακρήμνιση λεπτομερών φάσεων μέσα στην μετασταθή μαρτενσιτική φάση, που θα οδηγούσε σε αύξηση της αντοχής. Μετά την επαναφορά, τα δοκίμια υπέστη βαφή σε νερό Η βαφή μετά την επαναφορά είχε σκοπό το «πάγωμα» της διαδικασίας κατακρήμνισης και την εξασφάλιση λήψης των μικροδομών που αντιστοιχούν στους εκάστοτε χρόνους γήρανσης, με εξάλειψη της πιθανότητας μεταβολής της μικροδομής που θα μπορούσε να προκαλέσει μια αργή απόψυξη από την σχετικά υψηλή θερμοκρασία γήρανσης.

#### **4.2.2 Κοπή δοκιμίων**

Τα θραυσμένα δοκίμια από τις δοκιμές εφελκυσμού κόπηκαν με χρήση δισκοτόμου, τύπου Struers Discotom. Οι κοπές έγιναν στα άκρα του δοκιμίου, με τα οποία συγκρατούνταν στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού. Επομένως είναι κυκλικής διατομής και η διάμετρος τους είναι 8mm.

Η μικροδομή είναι πολύ ευαίσθητη κατά τη διαδικασία κοπής γιατί μπορεί να επέλθει σημαντική αλλαγή. Η αλλαγή στη μικροδομή μπορεί να επέλθει από υπερβολική θερμότητα, μηχανική παραμόρφωση ή και τα δύο. Οι λεγόμενες «τεχνητές μικροδομές» που προκύπτουν σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανόν να μην επιτρέψουν την αποκάλυψη της πραγματικής δομής. Κατά την κοπή, για να αποφευχθεί η θέρμανση του υλικού και οι μεταβολές στην μικροδομή του γίνεται ψύξη με ροή αραιωμένου γαλακτώματος. Τα γρέζια που προέκυψαν κατά την κοπή απομακρύνθηκαν με τη βοήθεια κατακόρυφου τροχού, και κατ' αυτόν τον τρόπο εξομαλύνθηκε η επιφάνεια των δοκιμίων.

#### **4.2.3 Ονομασία δοκιμίων**

Η ονομασία των δοκιμίων περιέλαβε μόνον τις δύο παραμέτρους της θερμικής κατεργασίας, δηλαδή την θερμοκρασία επαναφοράς και τον χρόνο επαναφοράς. Το υλικό ήταν ένα και μοναδικό και γι' αυτό δεν χρειάστηκε να συμπεριληφθεί κάποια σχετική με αυτό διευκρίνιση στο όνομα των δοκιμίων. Ο διαχωρισμός των 3 δοκιμίων ανά συνθήκη έγινε με την αρίθμηση 1,2 και 3 αντίστοιχα με τυχαία σειρά.

#### **4.2.4 Εγκιβωτισμός**

Κατά τον εγκιβωτισμό τοποθετούμε το κάθε δοκίμιο σε ένα καλούπι έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη η συγκράτησή τους στα επόμενα στάδια της λείανσης και της στίλβωσης. Ο εγκιβωτισμός γίνεται με τη χρήση ρητίνης η οποία στερεοποιείται γύρω από το δείγμα, αφήνοντας ακάλυπτη την προς εξέταση επιφάνεια. Η αναλογία ρητίνης-σκληρυντή είναι 6 σταγόνες καταλύτη στα 10 ml ρητίνης. Στα τοιχώματα του καλουπιού έχουμε κάνει μια επικάλυψη με βαζελίνη έτσι ώστε να είναι εύκολη η εξαγωγή του υλικού μας από το καλούπι. Ο χρόνος στερεοποίησης της ρητίνης είναι 40-45min.

#### **4.2.5 Λείανση**

Η λείανση των δειγμάτων είναι το επόμενο βήμα μετά τον εγκιβωτισμό τους. Το στάδιο αυτό αποσκοπεί στην μείωση της επιφανειακής τραχύτητας των δειγμάτων,

απομακρύνοντας το κατεστραμμένο στρώμα της επιφάνειας τους. Τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία επιφανειών για μεταλλογραφία και XRD ήταν χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου με πυκνότητα κόκκων 220, 400, 800, 1200 και 2000 grit/inch<sup>2</sup>. Για την δοκιμή σκληρομέτρησης, η λείανση περιοριζόταν μέχρι το χαρτί πυκνότητας 1200 grit/inch<sup>2</sup> έτσι ώστε να είναι ορατές οι γραμμές λείανσης στο μικροσκόπιο του σκληρομέτρου για ορθή εστίαση. Σε κάθε νέο χαρτί, το δοκίμιο περιστρεφόταν κατά 90° για τον έλεγχο απαλοιφής των γραμμών της προηγούμενης κάθε φορά κοκκομετρίας. Μετά την τελική λείανση το δείγμα καθαρίζεται με βαμβάκι και νερό, περιχύνεται με οινόπνευμα και στεγνώνεται με ρεύμα κρύου αέρα.

#### 4.2.6 Στίλβωση

Το επόμενο στάδιο προετοιμασίας των επιφανειών των δοκιμίων για μεταλλογραφία και XRD είναι η στίλβωση. Η στίλβωση πραγματοποιείται για να αποκτήσουν τα δείγματα επίπεδη επιφάνεια, χωρίς ατέλειες η οποία ‘καθρεφτίζει’. Η στίλβωση γίνεται πάνω σε κατάλληλα υφασμάτινα πανιά στα οποία απλώνεται αδαμαντόπαστα. Η αδαμαντόπαστα πρέπει να διασπείρεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υφάσματος. Ανάλογα με το στάδιο στίλβωσης, γίνεται και η ανάλογη χρήση υφάσματος, κάθε στάδιο χρησιμοποιεί, όπως και στη λείανση μικρότερο μέγεθος σωματιδίων από το προηγούμενο. Το πρώτο πανί που χρησιμοποιείται περιέχει κόκκους διαμαντιού διαμέτρου 6μm και ο δεύτερος κόκκους διαμαντιού με διάμετρο 1μm. Σαν λιπαντικό μέσο χρησιμοποιούνταν υγρό της BÜHLER τύπου Metadi Diamond Suspension χρώματος κίτρινου. Κατά τη διαδικασία της στίλβωσης, η επιφάνεια του δοκιμίου ελεγχόταν οπτικά μετά από ξέπλυμα με αιθανόλη. Μετά την τελική στίλβωση το δείγμα καθαρίζεται με βαμβάκι και νερό, περιχύνεται με οινόπνευμα και στεγνώνεται με ρεύμα κρύου αέρα.

Για την τεχνική EBSD, ακολουθεί και ένα ακόμα στάδιο, με την χρήση διαλύματος MasterMet Colloidal Silica Suspension,, 0.06m, σε ειδικό πανί, για περίπου 45λεπτά. Κατά την διάρκεια αυτή, το πανί διαβρέχεται κατά διαστήματα με απιονισμένο νερό, προς αποφυγή δημιουργίας κρυστάλλων. Μετά από την προετοιμασία, το δείγμα καθαρίζεται με βαμβάκι και νερό, περιχύνεται με οινόπνευμα και στεγνώνεται με ρεύμα κρύου αέρα.

#### **4.2.7 Χημική προσβολή**

Η χημική προσβολή είναι το τελευταίο στάδιο πριν την εξέταση των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Για την χημική προσβολή χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Nital, 1% δηλαδή διάλυμα νιτρικού οξέως σε αιθανόλη (οινόπνευμα). Οι χρόνοι παραμονής των επιφανειών των δοκιμίων στο διάλυμα μετρήθηκαν από 15 sec – 5 min. Τα δοκίμια προσβάλλονταν, ξεπλένονταν με νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη και στεγνώνονταν με ρεύμα ψυχρού αέρα. Στη συνέχεια εξεταζόταν στο οπτικό μικροσκόπιο η ορθότητα του βαθμού προσβολής και γινόταν περαιτέρω προσβολή, όταν κρινόταν απαραίτητο. Σημειώνεται ότι στις επιφάνειες των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε επαναφορά σχηματιζόταν κατά την προσβολή σκούρο επίστρωμα, που απομακρυνόταν με ελαφρά τριβή με βαμβάκι και νερό.

### **4.3 Μέθοδοι Εξέτασης της μικροδομής**

#### **4.3.1 Οπτικό Μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM)**

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την παρατήρηση των μεταβολών της μικροδομής των δοκιμίων, που αναμένονταν να προκύψουν από τις θερμικές κατεργασίες επαναφοράς. Κρίθηκε όμως ανεπαρκής, ειδικά όσον αφορούσε την παρατήρηση των μικροδομών που προέκυψαν από την γήρανση, διότι οι δομές αυτές ήταν εξαιρετικά λεπτομερείς. Οι μικροδομές του δοκιμίου αναφοράς καθώς και εκείνου από την εργοστασιακή παραλαβή ήταν παρατηρήσιμες αλλά λόγω της αδυναμίας παρατήρησης των μικροδομών, η σύγκριση κατέστη αδύνατη. Ακόμη έγινε χρήση του οπτικού μικροσκοπίου με σκοπό την παρατήρηση και τον έλεγχο των δοκιμίων όταν υπέστησαν χημική προσβολή έτσι ώστε να παρατηρηθούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Olympus BX41M.

#### **4.3.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)**

Λόγω της αδυναμίας του οπτικού μικροσκοπίου να αποκαλύψει την μικροδομή των δοκιμίων που είχαν υποστεί γήρανση, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και για την παρατήρηση των θραυσιγενών επιφανειών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση μικροαναλύσεων σε περιοχές όγκου  $0.8-1.2 \mu\text{m}^3$  και την λήψη μικροδομών μεπισσοκεδαζόμενα (Backscattered Electron, BSE) και δευτερογενή ηλεκτρόνια (

Secondary Electrons,SE). Έγινε λήψη φωτογραφιών σε διάφορες μεγεθύνσεις. Σε μερικές περιπτώσεις οι μικροδομές των δοκιμίων που υπέστησαν γήρανση, ακόμη και στην μεγαλύτερη ανάλυση, ήταν δυσδιάκριτες λόγω του εξαιρετικά λεπτοκρυσταλλικού χαρακτήρα τους.

#### **4.3.3 Μικροανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (EDS, X Ray Microanalysis)**

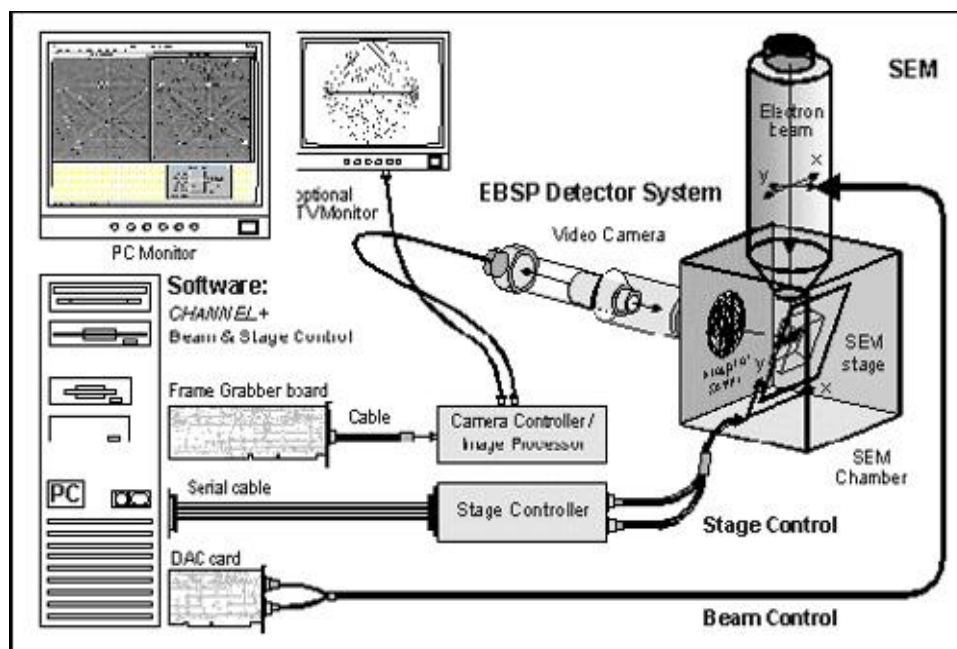
Κατά την εξέταση της μικροδομής, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, πραγματοποιήθηκαν ποσοτικές αναλύσεις από κατάλληλο προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) τύπου Noray TS 5500. Συνεπώς, πραγματοποιήθηκε συγκριτική ανάλυση συμμετοχής κυρίαρχων χημικών στοιχείων.

#### **4.3.4 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD ( Electron Backscatter Diffraction)**

Η τεχνική αφορά στον προσδιορισμό προτιμητέων προσανατολισμών ανάπτυξης για οποιοδήποτε μονοκρυσταλλικό και πολυκρυσταλλικό υλικό. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό του ιστού μετά από κάθε μεταλλοτεχνική κατεργασία, για τη μελέτη ελαττωμάτων της μικροδομής, για την ταυτοποίηση φάσεων και το δομικό χαρακτηρισμό σε επίπεδο μικροκλίμακας, για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των ορίων των κόκκων και την ποσοτικοποίηση μικροπαραμορφώσεων και υπολειπόμενων τάσεων. Τα αποτελέσματα από τη μελέτη EBSD μελετώνται σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) , περιθλασιμετρίας νετρονίων (SANS) και περιθλασιμετρίας ηλεκτρονίων (HRTEM).

Η μελέτη EBSD πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) εξοπλισμένο με κάμερα backscatter ηλεκτρονίων. Η περίθλαση ανιχνεύεται από κάμερα φωσφορούχου οθόνης, η οποία εισάγεται στο θάλαμο με γωνία ίση ή μεγαλύτερη των  $90^\circ$  ως προς το δείγμα. Επίσης υπάρχει και μια κάμερα CCD για την καταγραφή της εικόνας στην οθόνη. Τα δείγματα τα οποία έχουν υποστεί κατάλληλη προετοιμασία τοποθετούνται στην υποδοχή του θαλάμου με κλίση  $70^\circ$  ως προς την κάμερα. Όταν τα ηλεκτρόνια αρχίσουν να αλληλεπιδρούν με το κρυσταλλικό πλέγμα και πληρούνται οι προϋποθέσεις του Bragg, τα ηλεκτρόνια

που περιθλώνται θα κατευθυνθούν προς την φωσφορούχο οθόνη της κάμερας και θα εντοπιστούν λόγω φόρτισμού από τη CCD κάμερα.



Εικόνα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής του EBSD.

Όταν η επιφάνεια του υλικού είναι κατάλληλα κρυσταλλική (20-100 nm) λαμβάνονται από την περίθλαση ηλεκτρονίων τα Electron Backscatter Patterns (EBSF), τα οποία αναφέρονται και ως kikuchi bands. Τα kikuchi bands προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για το βαθμό παραμόρφωσης ενός υλικού, καθώς κατά τη παραμόρφωση η αναπτυσσόμενη πυκνότητα διαταραχών στον όγκο του κρυστάλλου δύναται να μεταβάλλει τις συνθήκες περίθλασης. Τέλος όταν η τεχνική αυτή χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τις μεθόδους φασματοσκοπίας διασποράς μήκους κύματος ακτίνων X (WDS), φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS) και την τεχνική cathodoluminescence (CL) μπορεί να προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών



#### **4.3.4.1 Συνολικός Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός (Crystal Orientation Mapping)**

Κατά την κρυσταλλογραφική χαρτογράφηση (mapping) η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνεται από ένα σύνολο σημείων του δείγματος, ενώ από κάθε σημείο λαμβάνεται και ένα φάσμα (pattern) το οποίο αποδίδει δεδομένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Ο χρωματισμός που αποδίδεται σε κάθε περιοχή κατά την διαδικασία mapping φέρει πλήρη αντιστοιχία με τον χρωματισμό των ανάστροφων στερεογραφικών προβολών (inverted pole figures).

#### **4.3.4.2 Αναπαράσταση κόκκων και ορίων των κόκκων**

Η κρυσταλλογραφική ανάπτυξη προτιμητέων προσανατολισμών μπορεί να αποδώσει τη τοπολογία όλων των κόκκων και των ορίων σε μια μικροδομή. Ένας κόκκος καθορίζεται από τη συλλογή γειτονικών pixels, τα οποία χαρακτηρίζονται από αντιστοιχία γωνίας μεγαλύτερη ενός καθορισμένου ορίου. Μπορεί εύκολα να αποδοθεί η κατανομή μεγέθους των κόκκων, η κατανομή γωνίας αντιστοιχίας μεταξύ ορίων κόκκων, η τοπολογία διαφασικών ορίων και ορίων υψηλής γωνίας.

#### **4.3.4.3 Ταυτοποίηση φάσεων**

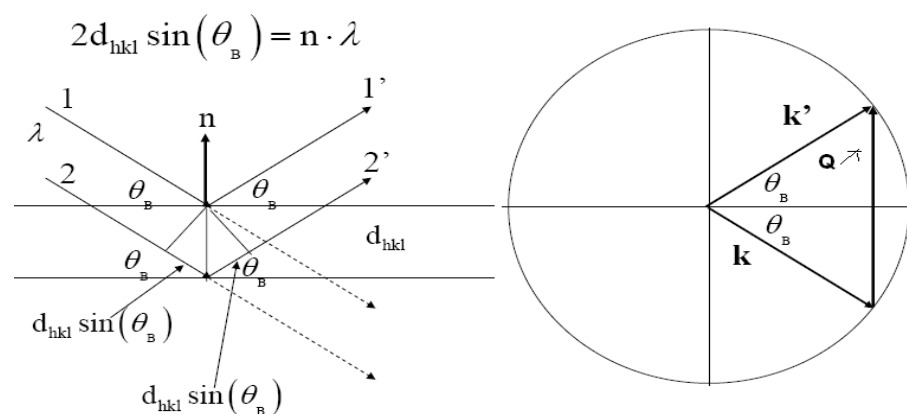
Με τη τεχνική του EBSD μπορούμε να προσδιορίσουμε διάφορες κρυσταλλογραφικές φάσεις με τον υπολογισμό των γωνιών μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι περιοχές φύτρωσης και ανάπτυξης των φάσεων, η ποσοστιαία συμμετοχή τους και ο προτιμητέος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός ανάπτυξης αυτών.

#### **4.3.5 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)**

Η μέθοδος XRD είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυση της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών καθώς επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων και την ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας  $\theta$ , των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg :  $n\lambda = 2d \sin \theta$  , όπου  $n$  η τάξη περίθλασης.

Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία  $2\theta$  από  $30-110^\circ$  με βήμα  $0.02^\circ$  /sec. Το μήκος κύματος ήταν  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , η εφαρμοζόμενη τάση  $40 \text{ kV}$  και η ένταση  $30 \text{ mA}$ . Το XRD έφερε λάμπα χαλκού ( $\text{CuK}\alpha_1$ ).

Τα προσδιορισθέντα  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία  $\theta$ .



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

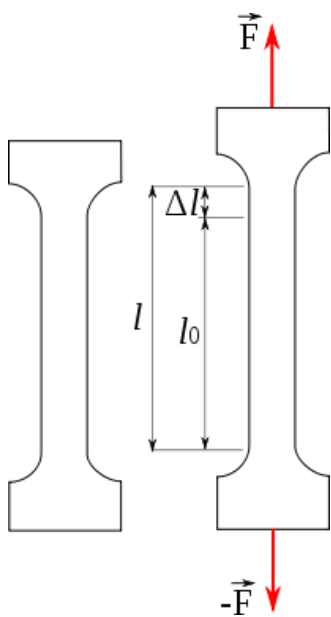
## 4.5 Μέθοδοι Μέτρησης Μηχανικών Ιδιοτήτων

### 4.5.1 Δοκιμές Εφελκυσμού

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή. Συνίστανται στην υποβολή δοκιμίου, σε εφελκυστική καταπόνηση κατά την διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση  $\Delta l$ . Η επιμήκυνση μετράται στο κεντρικό τμήμα του δοκιμίου που έχει σταθερή διατομή, ανάμεσα σε δυο χαραγές αναφοράς, που καθορίζουν το ωφέλιμο μήκος του δοκιμίου (gauge length,  $l_0$ ). Τα άκρα του δοκιμίου, με τα οποία θα συγκρατηθεί στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού, έχουν ισχυρότερη διατομή.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε μηχανήμα Instron – Model 4482. Τα δοκίμια εφελκυσμού διαμορφώθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 10002-1:2001. Η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 1mm/min, το ωφέλιμο μήκος εφελκυσμού 3cm (gauge length) και η διάμετρος των δοκιμίων ορίστηκε 5 mm. Η διάμετρος στα άκρα του δοκιμίου, με τα οποία συγκρατείται στις αρπάγες είναι d=8mm.

Και τα 18 δοκίμια που υπέστη θερμική κατεργασία στους 535 °C για χρόνο 1, 6, 24, 48, 100 και 200 ωρών επιδέχθηκαν τη δοκιμή εφελκυσμού καθώς και ένα δοκίμιο αναφοράς.



*Εικόνα 4.2: Γεωμετρία των δοκιμίων που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές εφελκυσμού.*

#### 4.5.2 Δοκιμή σκληρότητας

Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιήθηκε μακροσκληρομέτρηση τύπου Vickers με φορτίο 294N. Πραγματοποιήθηκαν 12 μετρήσεις ανά δοκίμιο για ελαχιστοποίηση πιθανότητας σφάλματος.

Μία πυραμίδα από διαμάντι με τετραγωνική βάση και γωνία κορυφής  $\alpha=136^\circ$ , πιέζεται με δύναμη P στη λειασμένη επιφάνεια του μετάλλου αφήνοντας ένα αποτύπωμα ρομβοειδούς διατομής. Η σκληρότητα Vickers προκύπτει αν διαιρέσουμε το φορτίο P (kp) με την επιφάνεια της κοιλότητας του αποτυπώματος s(mm<sup>2</sup>), με διαγώνιο d.

$$HV=P(kp)/s(mm^2)$$

Κατά τη μέτρηση Vickers το πάχος του δοκιμίου πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να μην παρουσιάζεται εξόγκωμα από την πίσω πλευρά της μέτρησης και οπωσδήποτε το πάχος δεν μπορεί να είναι μικρότερο από το  $1\frac{1}{2}$  του μήκους της διαγωνίου της εντύπωσης.

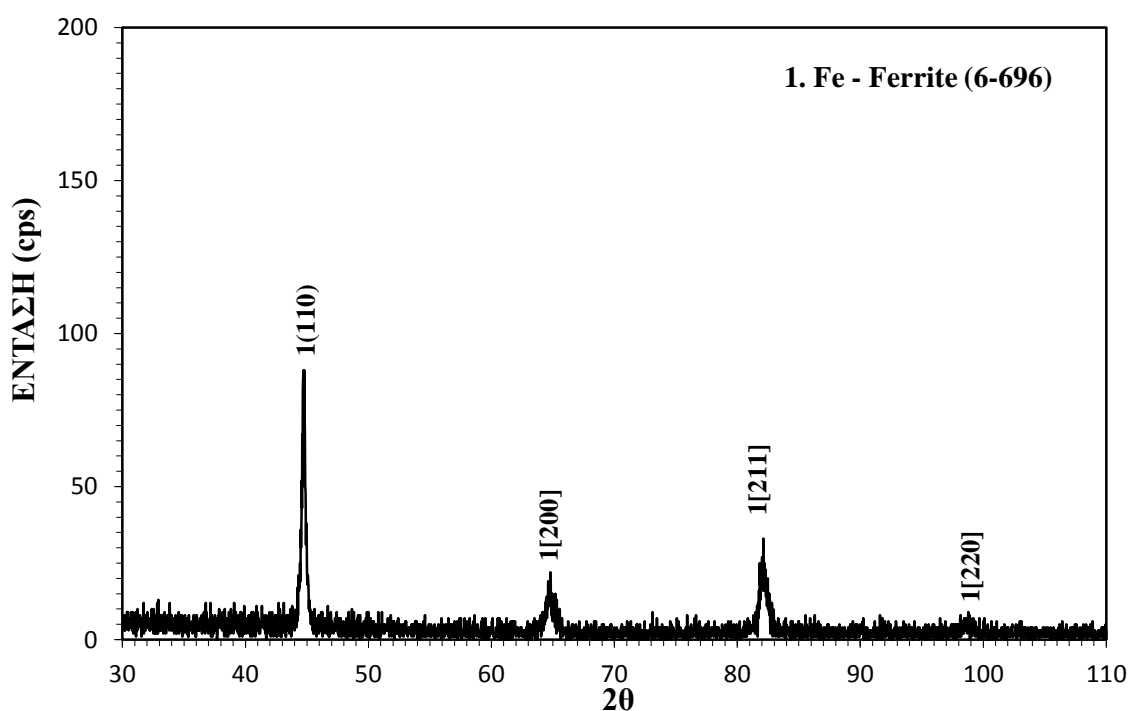
Από τη μέτρηση με αναλογικό τρόπο του μέσου όρου των διαγωνίων του αποτυπώματος προέκυπτε η σκληρότητα του δείγματος, σύμφωνα με τους πίνακες μετατροπής της ένδειξης σε σκληρότητα.

## 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

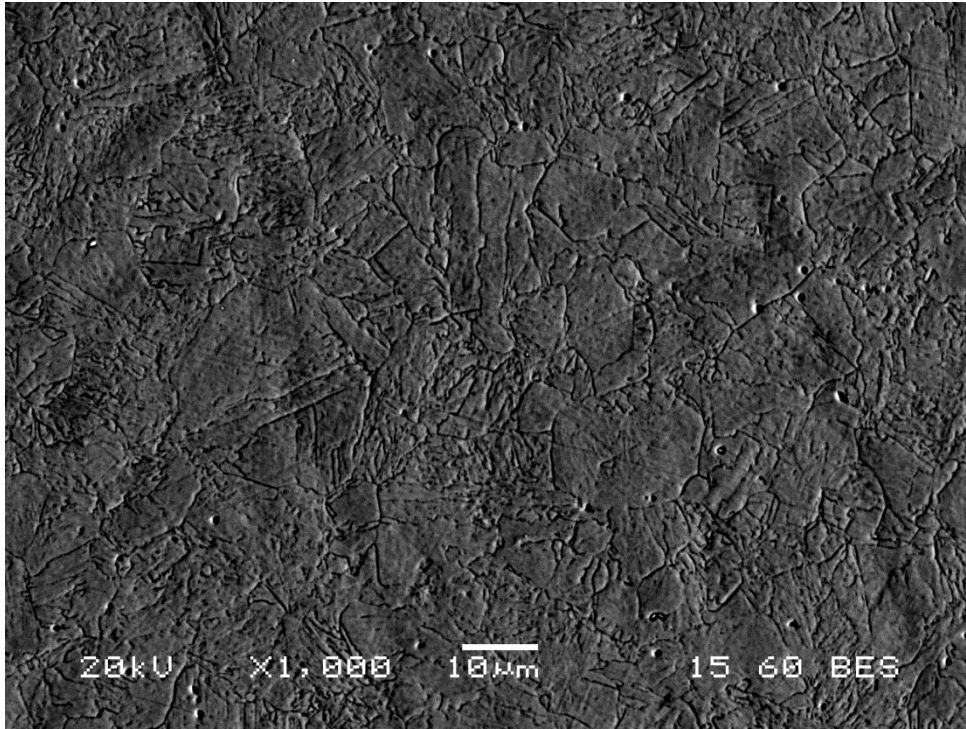
### 5.1.Μελέτη μικροδομής

#### 5.1.1 Δοκίμιο από ωστενιτοποίηση και βαφή (δοκίμιο αναφοράς, as quenched)

Το δοκίμιο αναφοράς έχει υποστεί ωστενιτοποίηση στους 820 °C για μια ώρα και στη συνέχεια βαφή σε νερό. Από την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD) γίνεται ταυτοποίηση της μαρτενσιτικής φάσης του υλικού. Στο διάγραμμα φαίνεται η αλληλουχία τεσσάρων κορυφών της φάσης 1. Οι κορυφές του μαρτενσίτη είναι πολύ κοντά στις κορυφές του φερρίτη, η πρώτη κορυφή παρουσιάζει την μεγαλύτερη ένταση (86cps). Η αλληλουχία των τεσσάρων κορυφών επιβεβαιώνει την μαρτενσιτική δομή που φαίνεται και στις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Στις εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία φαίνεται η μικροδομή και παρατηρείται η χαρακτηριστική μαρτενσιτική δομή λεπτών πλακιδίων (lath-like martensite).



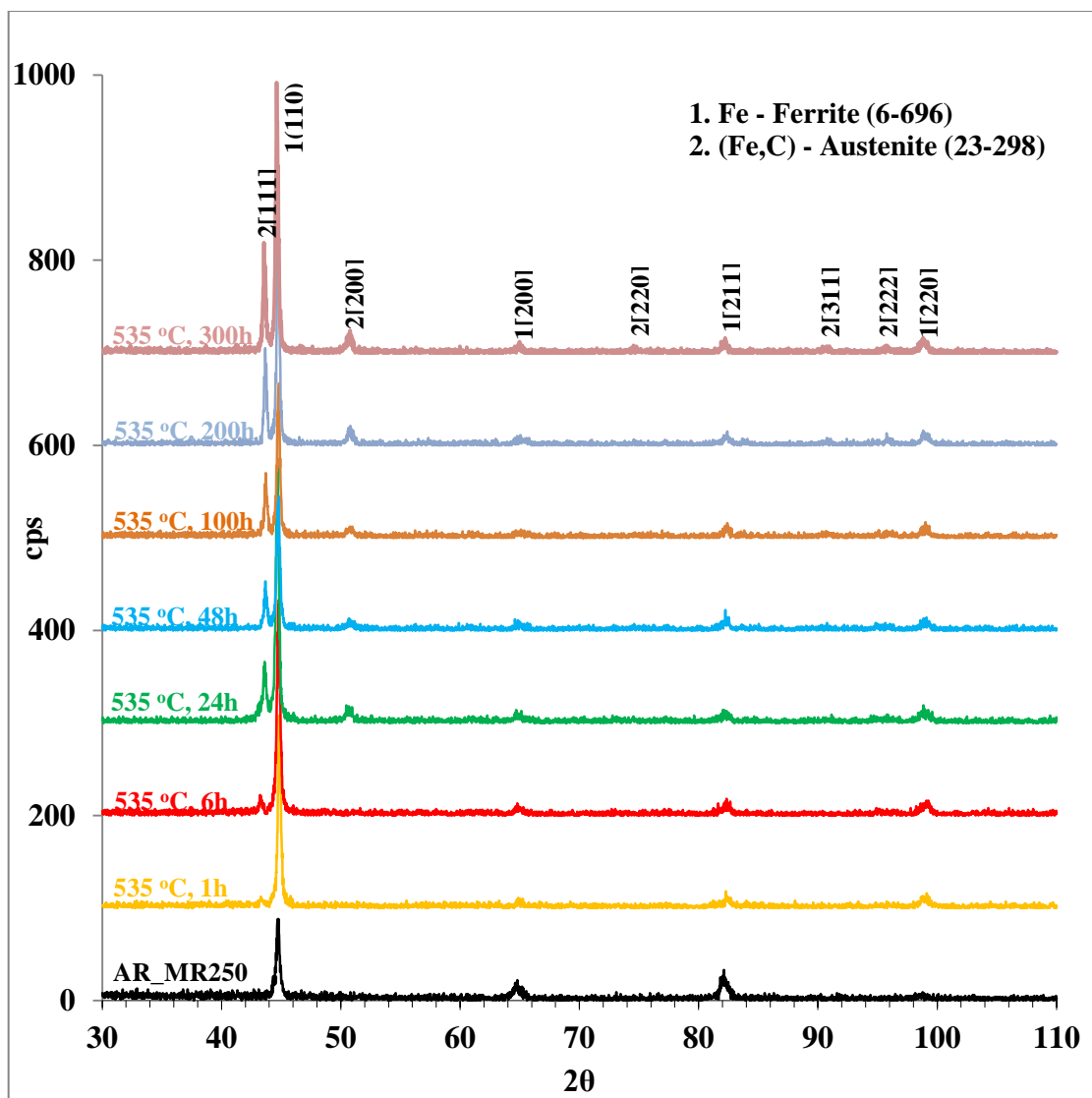
*Εικόνα 5.1: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου αναφοράς. Φαίνονται οι κορυφές του μαρτενσίτη, που βρίσκονται κοντά σε αυτές του φερρίτη*



*Εικόνα 5.2 : Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), της μικροδομής μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή*

### **5.1.2 Δοκίμια που υπέστησαν γήρανση στους 535°C, μετά από ωστενιτοποίηση και βαφή στο νερό.**

Στα δοκίμια που υπέστη θερμική κατεργασία στους 535°C έγινε ταυτοποίηση φάσεων με την τεχνική του XRD και εξέταση της μικροδομής με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Από τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα που προέκυψαν από την εξέταση με περίθλαση ακτίνων X παρατηρείται ότι υπάρχει μια πολύ μικρή μετατόπιση των κορυφών του μαρτενσίτη σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης σε σχέση με την αύξηση του χρόνου γήρανσης καθώς και η παρουσία ωστενίτη. Επίσης η εξέλιξη των σχετικών υψών των κορυφών ωστενίτη-μαρτενσίτη φαίνεται να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.



*Εικόνα 5.3: Συγκριτικό διάγραμμα XRD, με τις ερμηνείες των κορυφών, για τα δοκίμια των 535°C. Φαίνονται οι μετατοπίσεις των κορυφών του μαρτενσίτη και η εμφάνιση “ανάστροφου” ωστενίτη*

Οι κορυφές του μαρτενσίτη παρατηρούνται ελαφρώς μετατοπισμένες σε σχέση με εκείνες του δοκιμίου από ωστενιτοποίηση και βαφή. Η μετατόπιση μάλιστα αυξάνεται σε μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης.

Κατά την γήρανση ο σχηματισμός κατακρημνισμάτων οδηγεί σε μεταβολές στην συγκέντρωση των στοιχείων, που συμμετέχουν στον σχηματισμό τους, εντός της μαρτενσιτικής μήτρας. Η αλλαγή αυτή, συνήθως προκαλεί και αλλαγή στην πλεγματική σταθερά της μαρτενσιτικής μήτρας. Όσο περισσότερα κατακρημνίσματα σχηματίζονται τόσο μεγαλύτερη είναι και η αλλαγή στο πλέγμα του μαρτενσίτη (κένωση του μαρτενσιτικού πλέγματος), μεταβολή της τετραγωνικότητας του

(μετατόπιση κορυφών σε μεγαλύτερες γωνίες περίθλασης). Η κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών ενώσεων ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$  και  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ), που λαμβάνει χώρα κατά την γήρανση σε αυτή τη θερμοκρασία και προκαλεί την κένωση του μαρτενσιτικού πλέγματος σε κραματικά στοιχεία συνοδεύεται και από την αναστροφή του ωστενίτη. Επομένως η αναστροφή του ωστενίτη περιορίζει τον απεμπλουτισμό της μαρτενσιτικής μήτρας από κραματικά στοιχεία και η μετατόπιση των κορυφών είναι πολύ μικρή σε σχέση με μικρότερες θερμοκρασίες γήρανσης ( $485,510^\circ\text{C}$ ), όπως αναφέρεται σε προηγούμενες μελέτες. Σε αυτή τη θερμοκρασία είναι αναμενόμενη η πιο άμεση εμφάνιση των φαινομένων γήρανσης και της μεγαλύτερης έντασης του φαινομένου της αναστροφής του ωστενίτη, σε σχέση με μικρότερες θερμοκρασίες. Έτσι ακόμα και για 1 ώρα γήρανσης κάνει την εμφάνιση της η κορυφή του ωστενίτη.

Ακόμα, από το διάγραμμα της εικόνας 5.3, φαίνεται πως με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, η ένταση των κορυφών του ωστενίτη και ιδιαίτερα για την κορυφή που αντιστοιχεί στις  $43,56^\circ$ , παρατηρείται σταδιακή αύξηση της έντασης της όσο προχωράμε σε μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης, με μέγιστη ένταση (υψηλότερα counts) στις 300 ώρες.

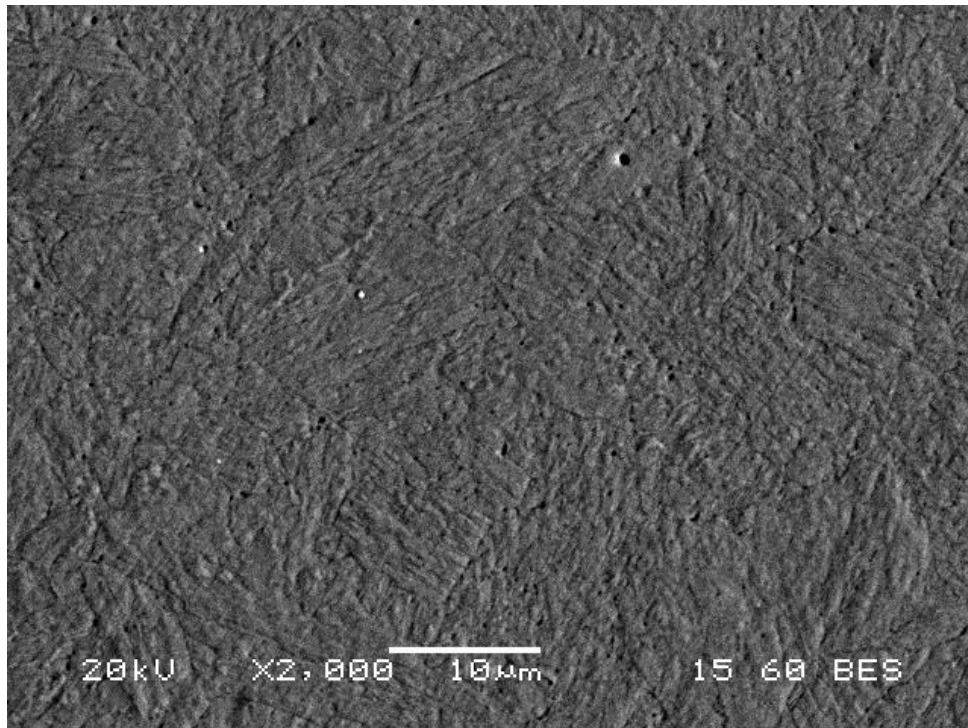
Η εξέλιξη των σχετικών υψών των κορυφών ωστενίτη-μαρτενσίτη αποτελούν μια ένδειξη αύξησης του ποσοστού του ωστενίτη, όσο αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης. Πάντως, επειδή τα ύψη αυτά δεν είναι αποκλειστική συνάρτηση του ποσοστού της φάσης στην οποία αντιστοιχούν, δεν μπορεί να εκφραστεί βεβαιότητα για την εξέλιξη του ποσοστού του ωστενίτη. Η αύξηση του ποσοστού του ωστενίτη είναι θεωρητικά αναμενόμενη τουλάχιστον όσον αφορά τον χρόνο γήρανσης των 24 h που είναι ιδιαίτερα παρατεταμένος.

Πρέπει να επισημανθεί πως η ταυτοποίηση φάσεων μέσω περίθλασης ακτίνων X, περιορίζεται από την λεπτοκρυσταλλικότητα του υλικού (χαμηλά counts) και από το ελάχιστο κλάσμα όγκου της κάθε φάσης (τουλάχιστον 2% για τα κρυσταλλικά μεταλλικά υλικά).

Παρακάτω παρατίθενται εικόνες για διαφορετικούς χρόνους γήρανσης σε θερμοκρασία  $535^\circ\text{C}$ .

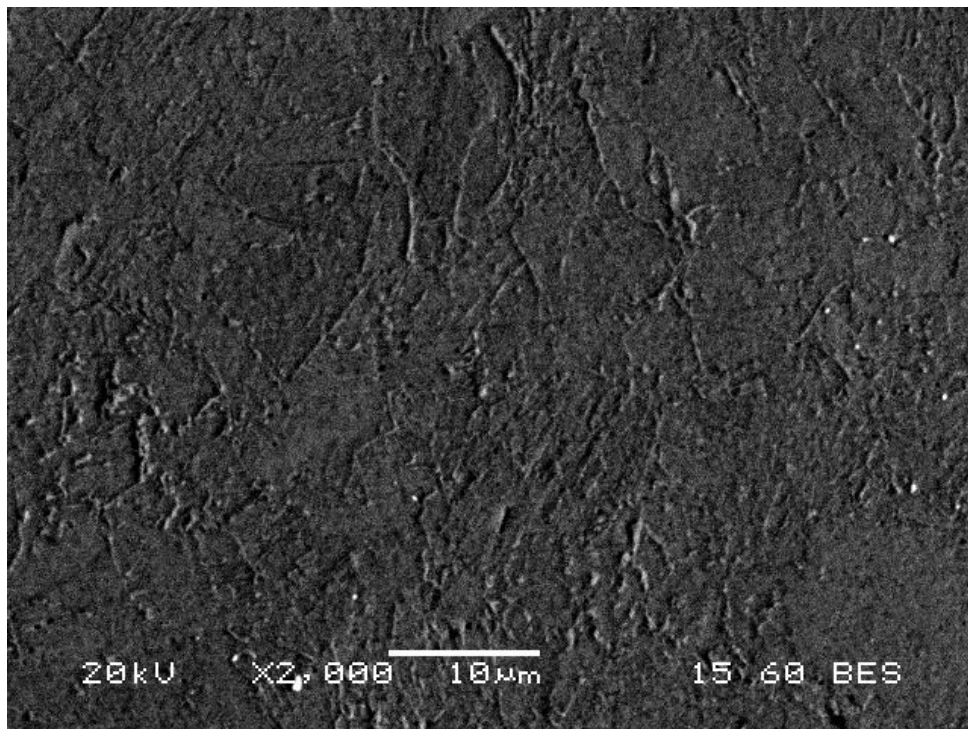


Γήρανση για 1h-535°C



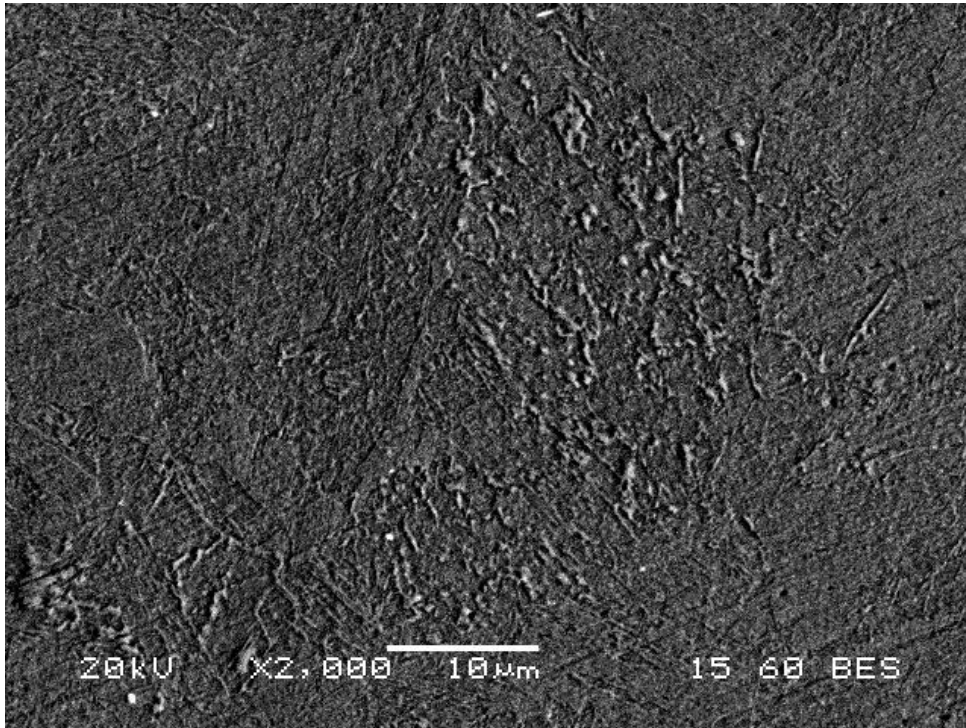
*Εικόνα 5.4: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 1h*

Γήρανση για 6h-535°C



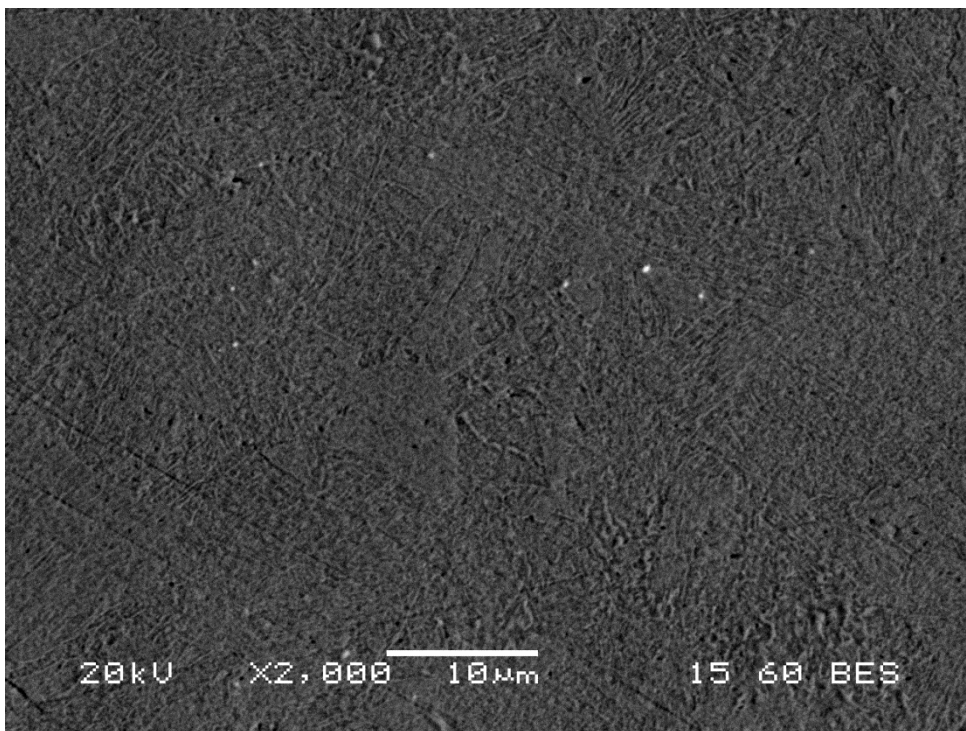
*Εικόνα 5.5: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 6h*

Γήρανση για 24h-535°C



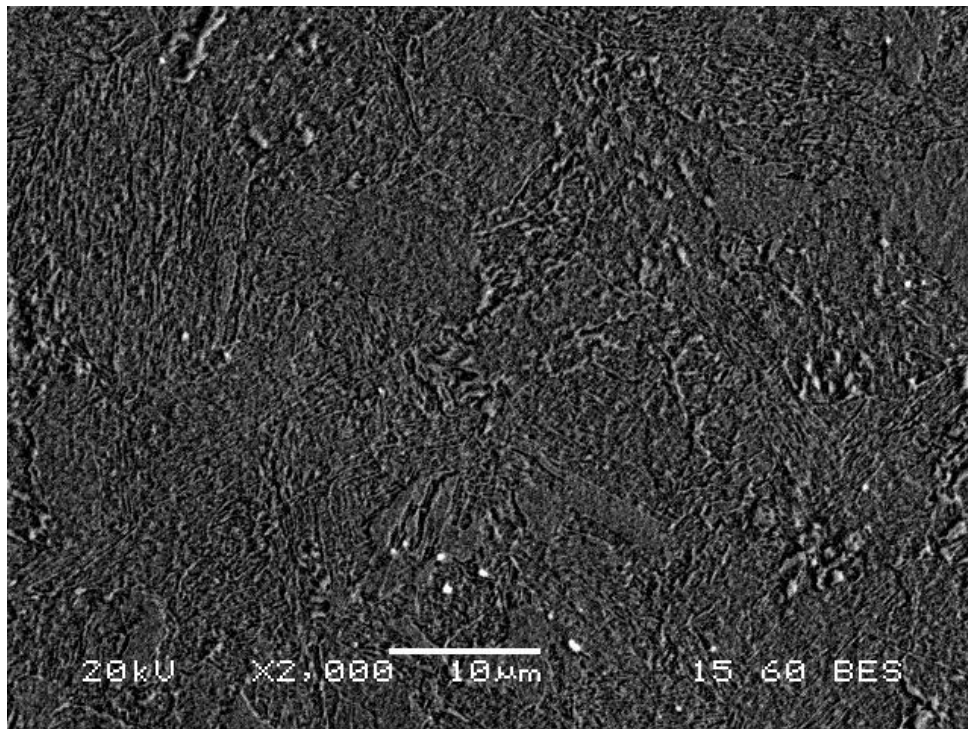
*Εικόνα 5.6: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 24h*

Γήρανση για 48h-535°C

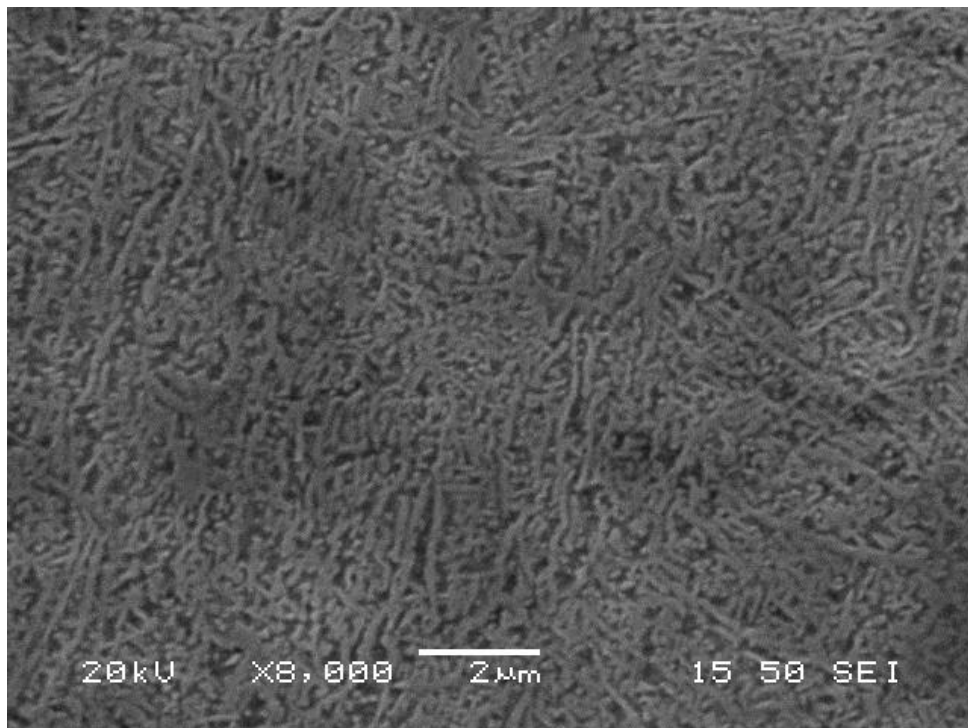


*Εικόνα 5.7: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 48h*

Γήρανση για 100h-535°C

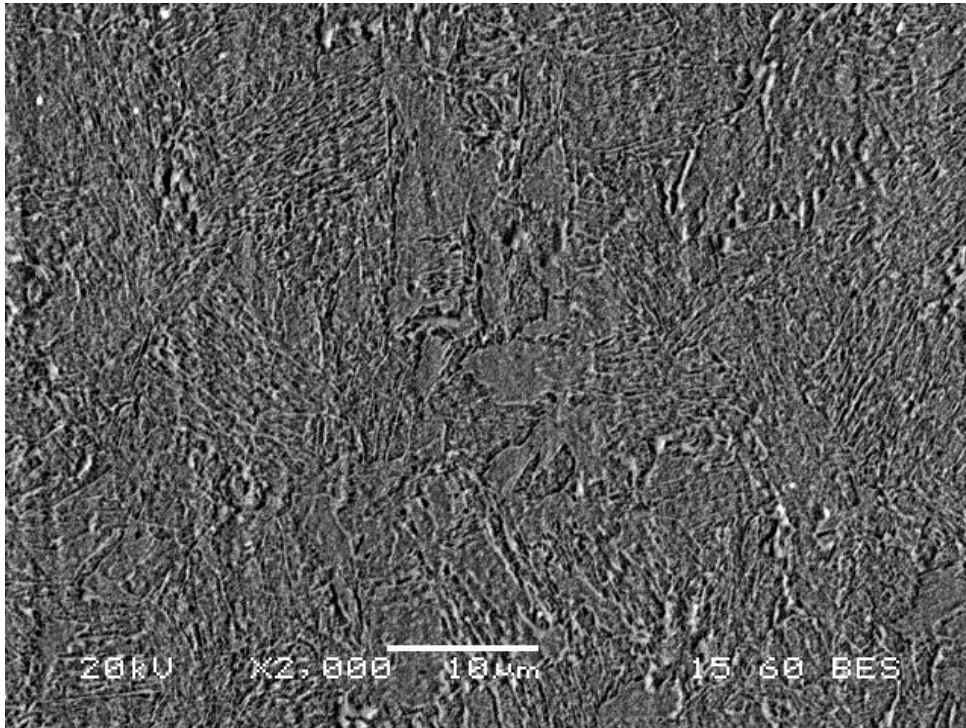


*Εικόνα 5.8: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 100h*

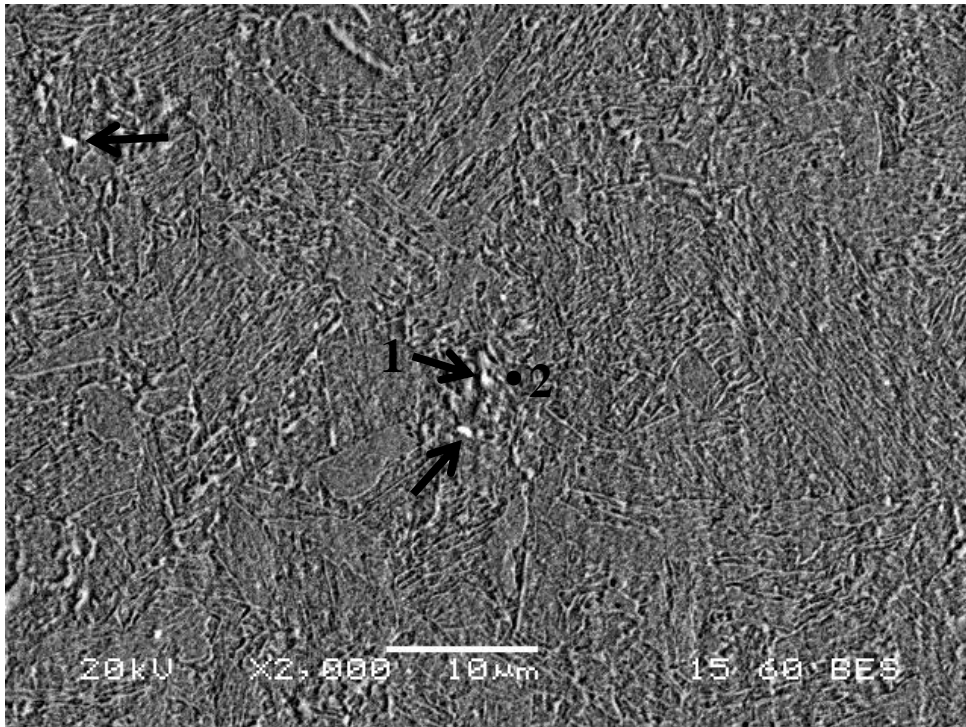


*Εικόνα 5.9: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM) από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 100h*

Γήρανση για 200h-535°C



*Εικόνα 5.10: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 200h*



*Εικόνα 5.11: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 200h*

Στην εικόνα 5.11, τα βέλη δείχνουν κατακρημνίσματα της φάσης Fe<sub>2</sub>Mo, μεγέθους 1-2μm, ενώ η τελεία που αντιστοιχεί στον αριθμό 2, είναι σημείο της μήτρας στο οποίο έγινε στοιχειακή ανάλυση. Στον πίνακα 5.1, δίνεται η στοιχειακή ανάλυση του κατακρημνίσματος 1, ενώ στον πίνακα 5.2, η στοιχειακή ανάλυση της μήτρας στο σημείο 2.

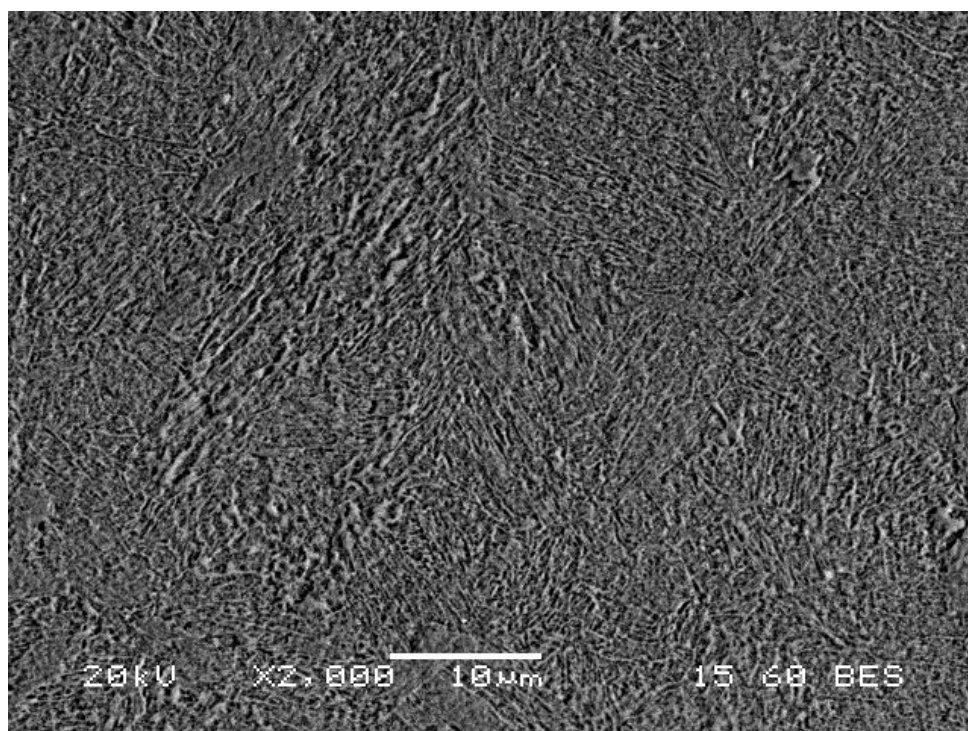
*Πίνακας 5.1:Στοιχειακή ανάλυση κατακρημνίσματος 1, Fe<sub>2</sub>Mo -Εικόνα 5.11*

Element	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Mo
Weight%	0.12	2.33	50.36	5.51	11.51	30.18

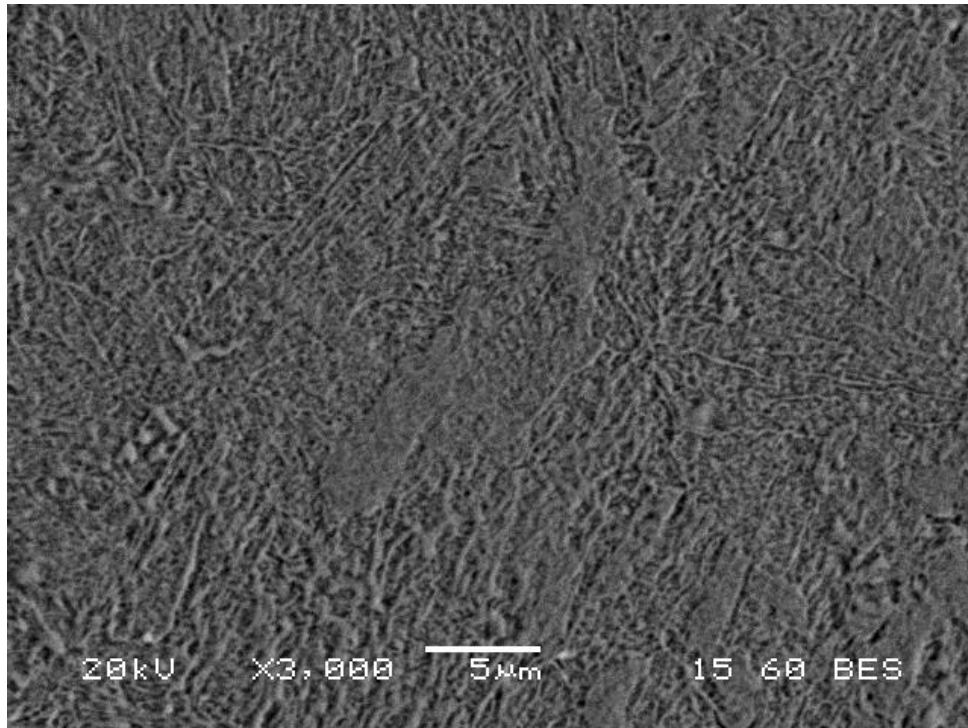
*Πίνακας 5.2:Στοιχειακή ανάλυση μήτρας 2-Εικόνα 5.11*

Element	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Mo
Weight%	0.14	0.55	67.21	7.67	19.11	5.31

### Γήρανση για 300h-535°C



*Εικόνα 5.12: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 300h*



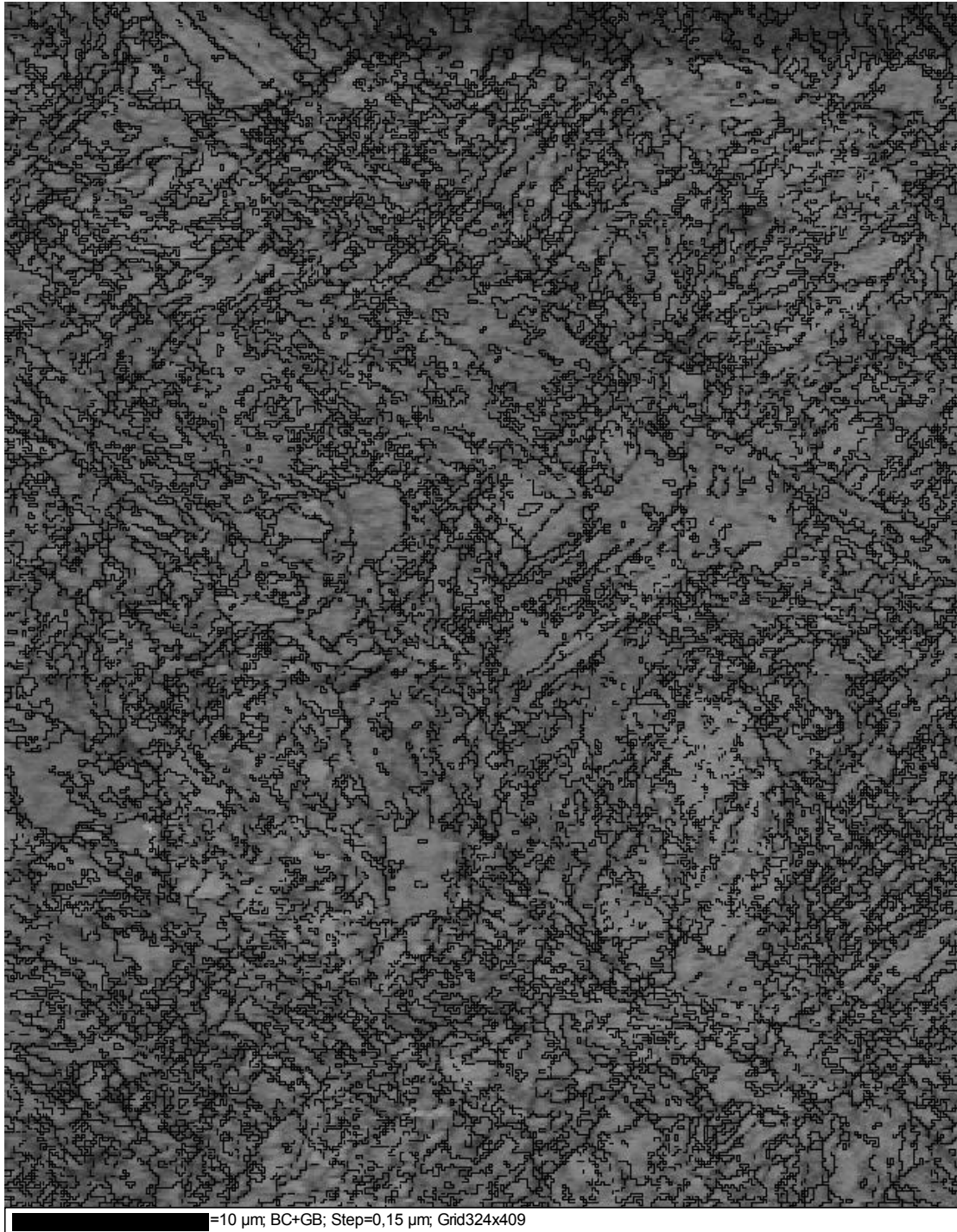
*Εικόνα 5.13: Ηλεκτρονική μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM), μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 300h*

Από την παρατήρηση των παραπάνω μικρογραφιών, για δείγματα που έχουν υποστεί θερμικές κατεργασίες στους 535°C, για διαφορετικούς χρόνους, προκύπτουν τα εξής:

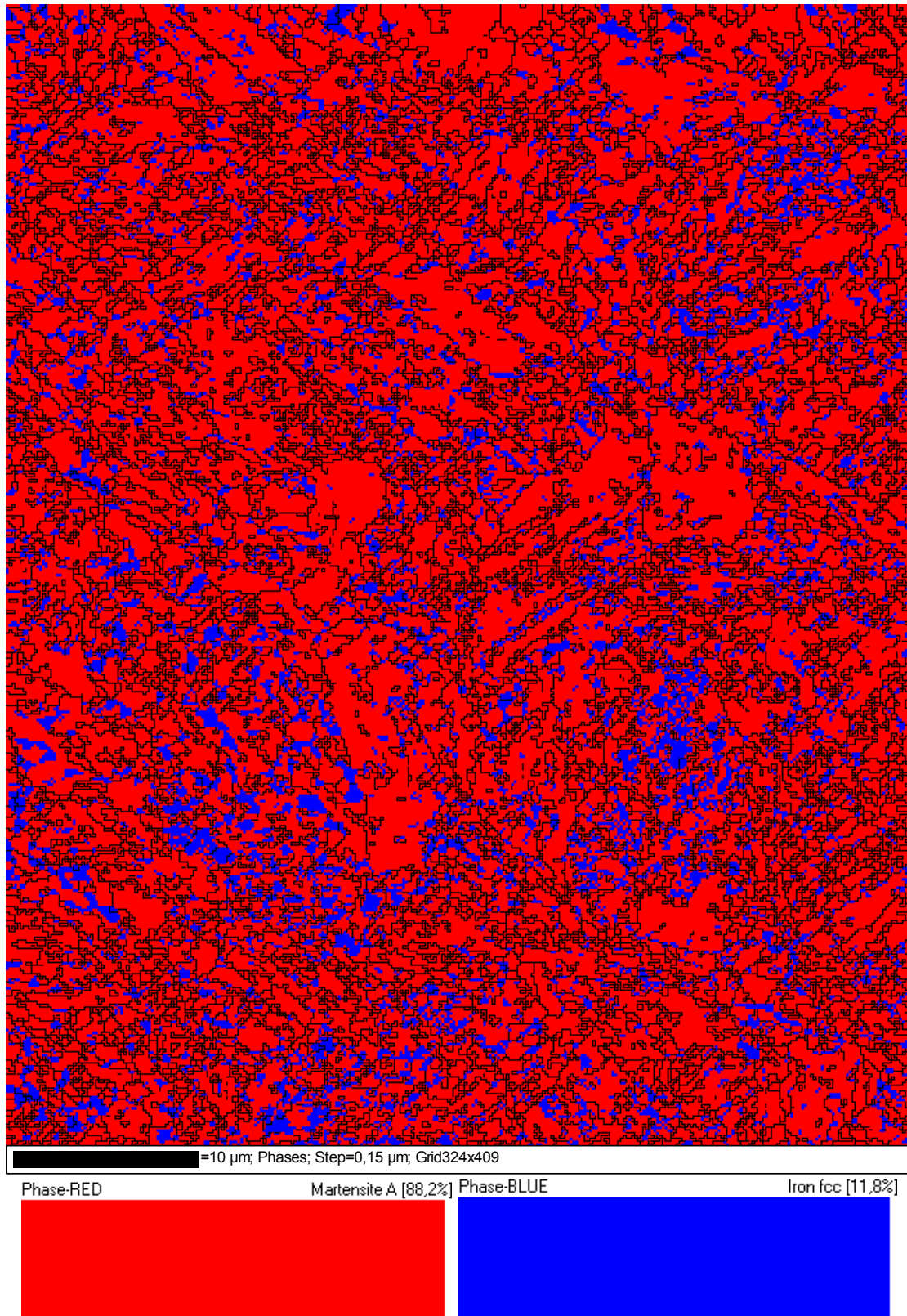
Η δομή αποτελείται από πακέτα μαρτενσίτη, δηλαδή από πολύ λεπτομερή πλακίδια, ενώ παρατηρούνται και μεγαλύτεροι κόκκοι πλακωειδούς μαρτενσίτη. Με την εξέλιξη του χρόνου γήρανσης, παρατηρείται η εμφάνιση των κόκκων του αρχικού ωστενίτη. Επίσης σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς η μαρτενσιτική δομή είναι πιο λεπτομερής ενώ εμφανίζονται όλο και περισσότεροι κόκκοι αρχικού ωστενίτη οι οποίοι διακρίνονται έντονα, εντός της χαρακτηριστικής μαρτενσιτικής μήτρας. Η παρατήρηση των ενδομεταλλικών φάσεων δεν ήταν δυνατή, καθώς το μέγεθος τους σε επίπεδο νανοκλίμακας είναι απαγορευτικό για την παρατήρησή τους με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Παρόλα αυτά σε παρατεταμένους χρόνους γήρανσης και συγκεκριμένα μετά από 200 ώρες γήρανσης, όπως δείχνουν τα βέλη στην εικόνα 5.11, εντοπίστηκαν κατακρημνίσματα που ανταποκρίνονται πιθανότατα στη φάση  $Fe_2Mo$ . Η στοιχειακή ανάλυση μήτρας και κατακρημνισμάτων  $Fe_2Mo$  φαίνεται στον Πίνακα 5.1 και Πίνακα 5.2. Από την ανάλυση της μήτρας στο σημείο, παρατηρείται αυξημένο το ποσοστό του Ni, κάτι που ήταν αναμενόμενο,

καθώς η κατακρήμνιση της ενδομεταλλικής φάσης Fe<sub>2</sub>Mo, που πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την αναστροφή του ωστενίτη, προκαλεί απεμπλουτισμό της μήτρας από Mo και εμπλουτισμό σε Ni, το οποίο μπορεί να αποτελέσει σημείο για τον σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη.

### 5.1.3 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD (Electron Backscatter Diffraction) του δοκιμίου μετά από γήρανση στους 535 °C για 300h

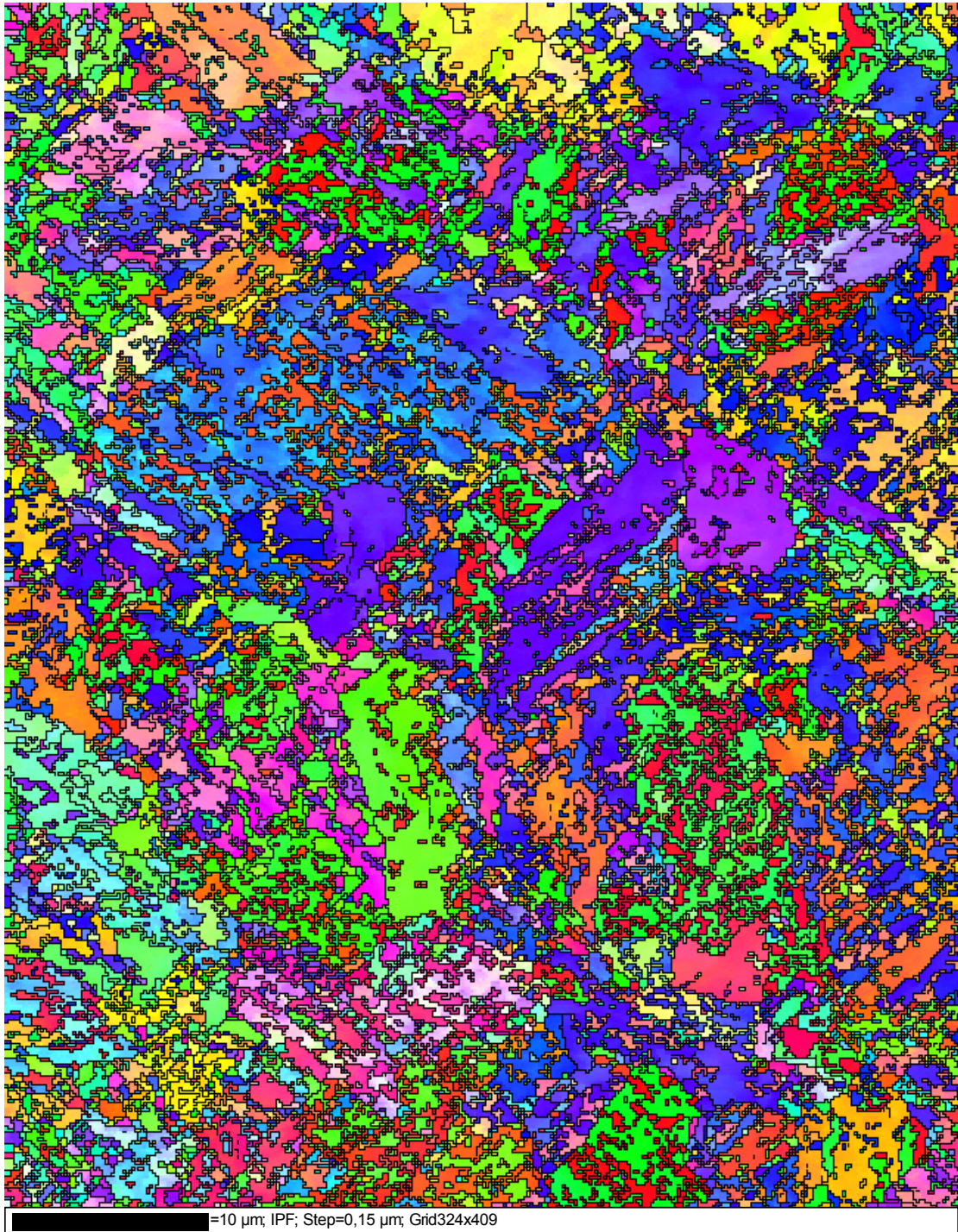


Εικόνα 5.14: Κρυσταλλογραφική χαρτογράφηση με την χρήση της τεχνικής EBSD, σε δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 535 °C για 300h

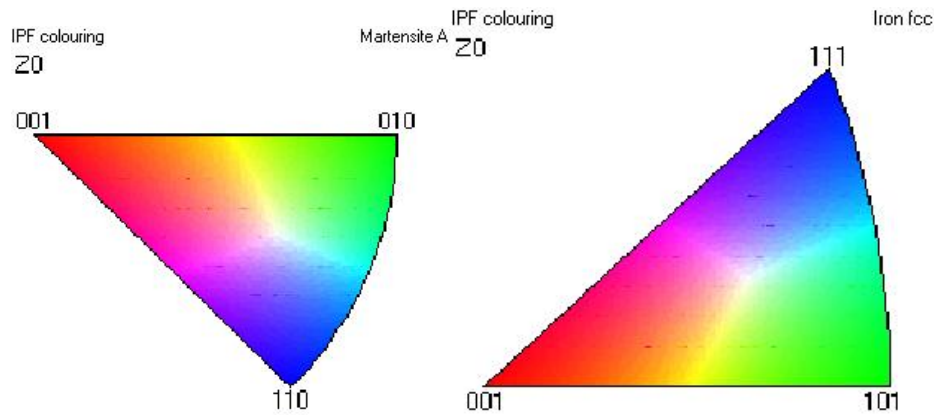




*Εικόνα 5.15: Δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση στους 535 °C για 300h. Το ποσοστό του ωστενίτη είναι 11.8 % και το ποσοστό του μαρτενσίτη είναι 88.2%.*



*Εικόνα 5.16: Χαρτογράφηση του προσανατολισμού των κόκκων και απεικόνιση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων για το δοκίμιο το οποίο υποστεί γήρανση στους 535 °C για 300h*



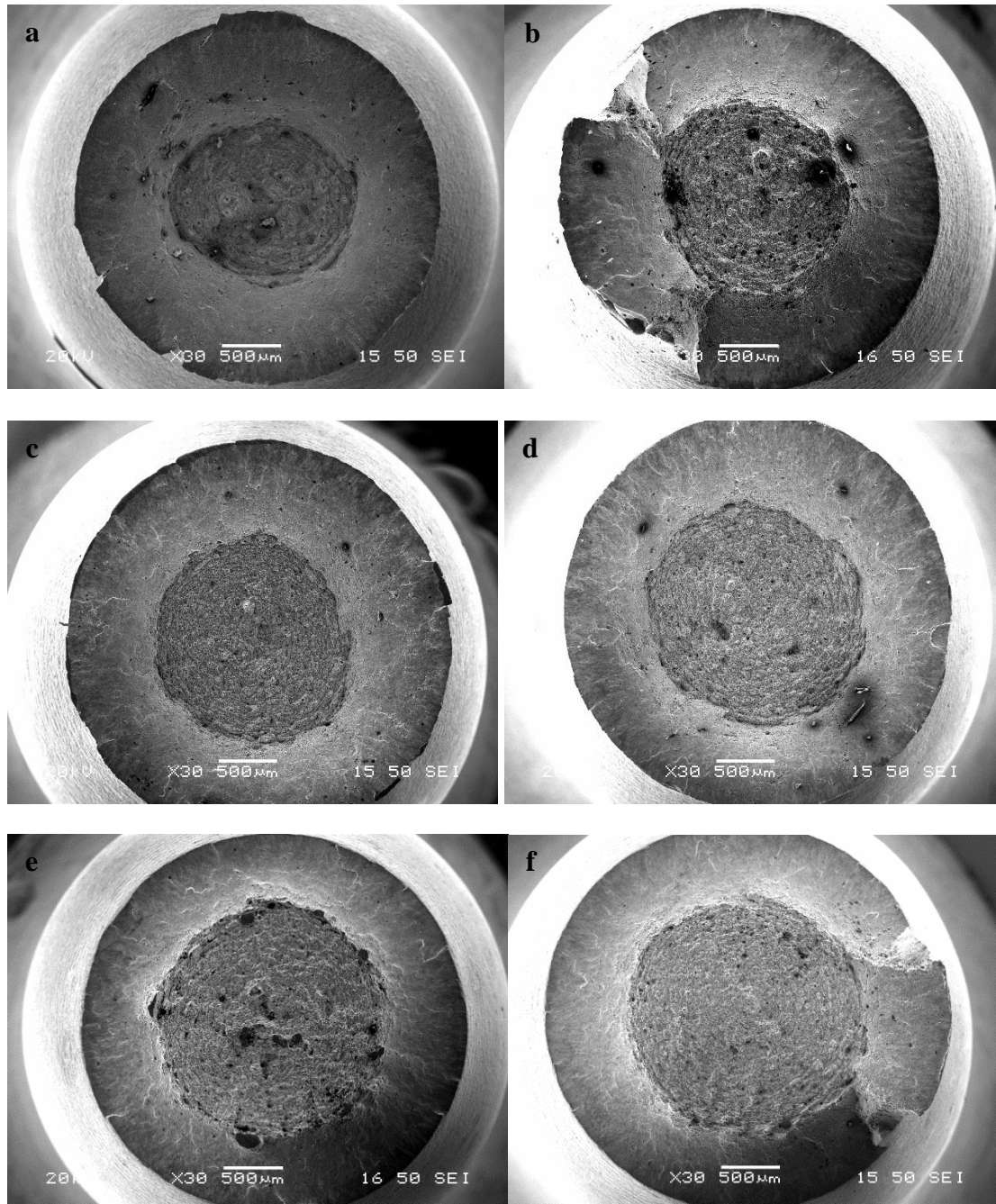
**Εικόνα 5.17: Απεικόνιση της προτιμητέας κρυσταλλογραφικής ανάπτυξης των φάσεων και του μαρτενσίτη**

Από την χρήση της τεχνικής EBSD, παίρνουμε σημαντικές πληροφορίες για το δομικό χαρακτηρισμό σε επίπεδο μικροκλίμακας, την ταυτοποίηση φάσεων και τον προσδιορισμό της μορφολογίας των ορίων των κόκκων. Από την εικόνα 5.14 παρατηρούμε πως η μικροδομή του υλικού είναι πολύ λεπτομερής ενώ μας δίνεται μια εικόνα της κατανομής και του μεγέθους των κόκκων του μαρτενσίτη και των κόκκων του αρχικού ωστενίτη (μεγαλύτεροι, plate-like κόκκοι). Στην εικόνα 5.15, προσδιορίζονται οι κρυσταλλογραφικές φάσεις του μαρτενσίτη και του ωστενίτη, η ποσοστιαία συμμετοχή τους καθώς και οι περιοχές φύτρωσης και ανάπτυξης του ωστενίτη. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε, πως η φάση του ωστενίτη που ήταν δύσκολο να εντοπιστεί με την παρατήρηση στο συμβατό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εμφανίζεται κυρίως στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη και στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη, ενώ εντοπίζεται σε μικρότερο ποσοστό και εντός των κόκκων του αρχικού ωστενίτη. Το μέγεθος των σωματιδίων του ωστενίτη, όπως φαίνεται από την εικόνα 5.15 κυμαίνεται από 0,5-3µm περίπου.

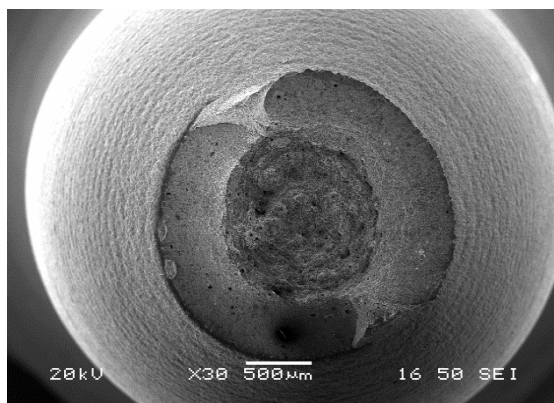
Το μικρό μέγεθος των λεπτομερών πλακιδίων του ωστενίτη καθώς και η κατακρήμνιση του στα όρια των κόκκων καθιστούν αδύνατο την παρατήρηση τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ενώ ο εντοπισμός του ωστενίτη με την μέθοδο του XRD, είναι εφικτός λόγω του μεγάλου ποσοστού, που φτάνει και το 12% περίπου.

## 5.2 Μελέτη επιφανειών θραύσης

Παρακάτω παρατίθενται εικόνες από τις επιφάνειες θραύσης των δοκιμίων από γήρανση και του δοκιμίου αναφοράς μετά από δοκιμές εφελκυσμού.

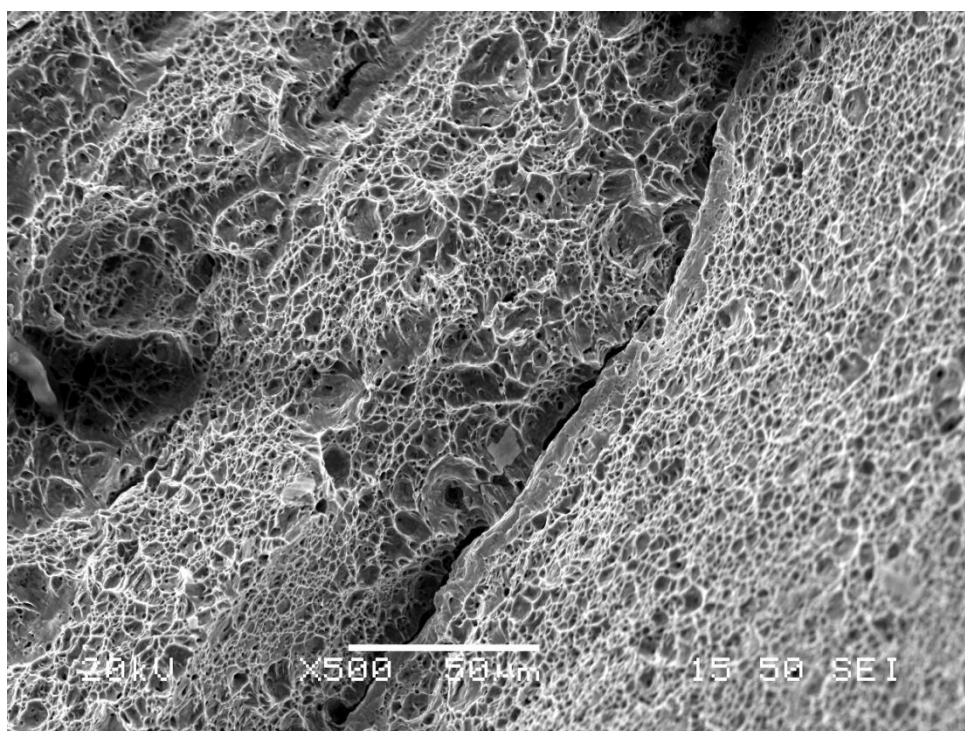


*Εικόνα 5.18: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκιμίων που έχουν υποστεί γήρανση: a.1h, b.6h, c.24h, d.48h, e.100h, f.200h*

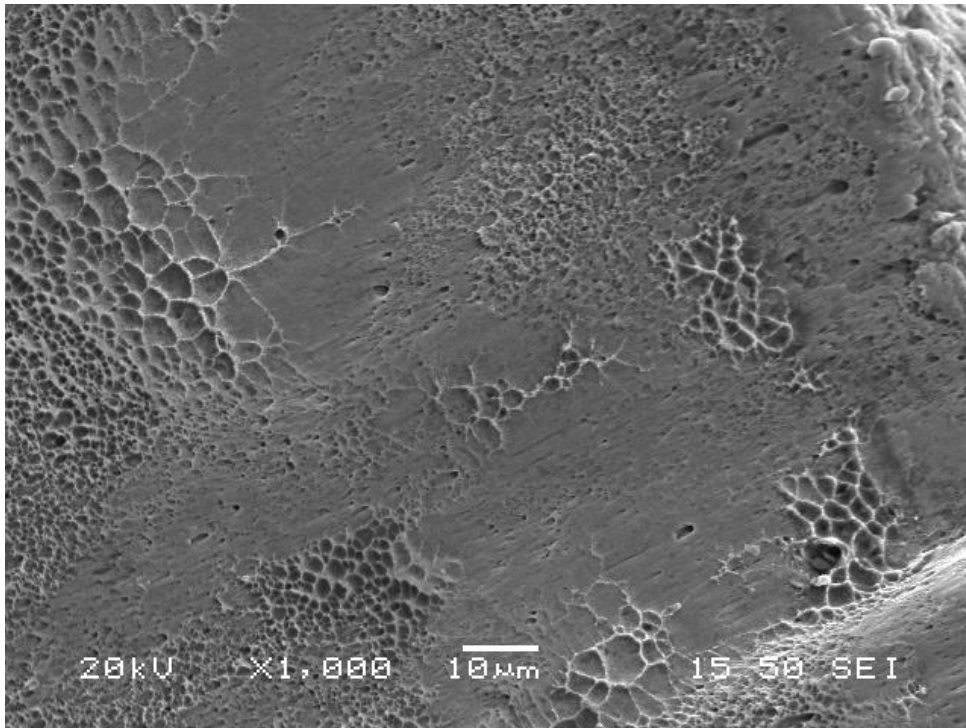


**Εικόνα 5.19:** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης του δοκίμιο αναφοράς

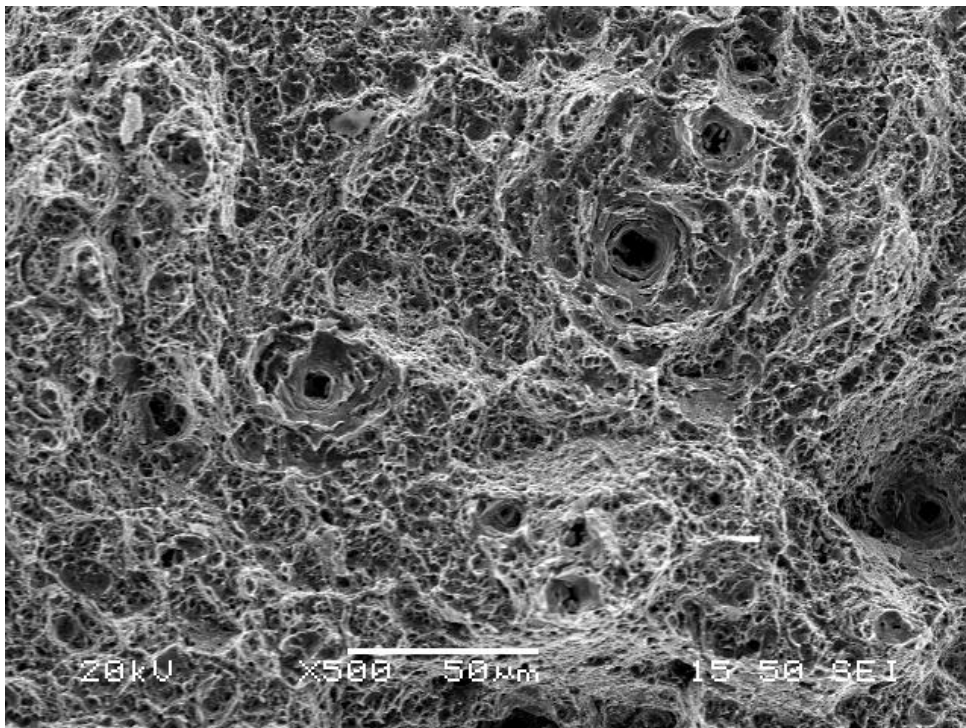
Στη συνέχεια δίνονται κάποιες χαρακτηριστικές εικόνες της μικροδομής των επιφανειών θραύσης για διαφορετικούς χρόνους γήρανσης.



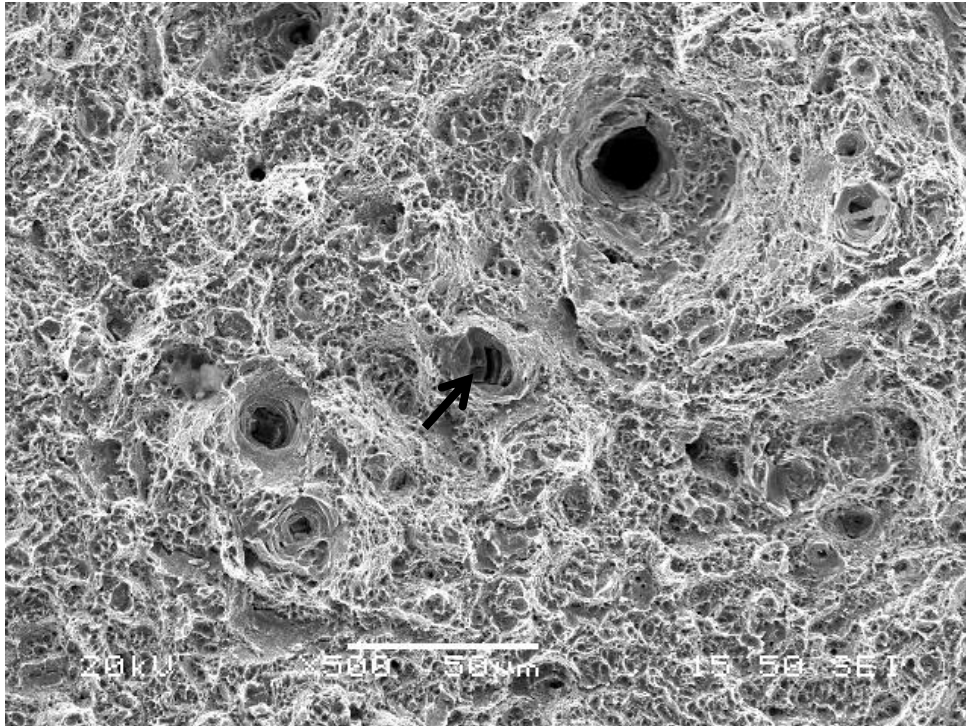
**Εικόνα 5.20:** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκίμιου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 1h, ρωγή, μεταίχμιο της ζώνης διάτμησης με την επίπεδη ζώνη



*Εικόνα 5.21: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκιμίου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 6h, επίπεδη ζώνη*



*Εικόνα 5.22: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκιμίου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 24h, ζώνη διάτμησης*

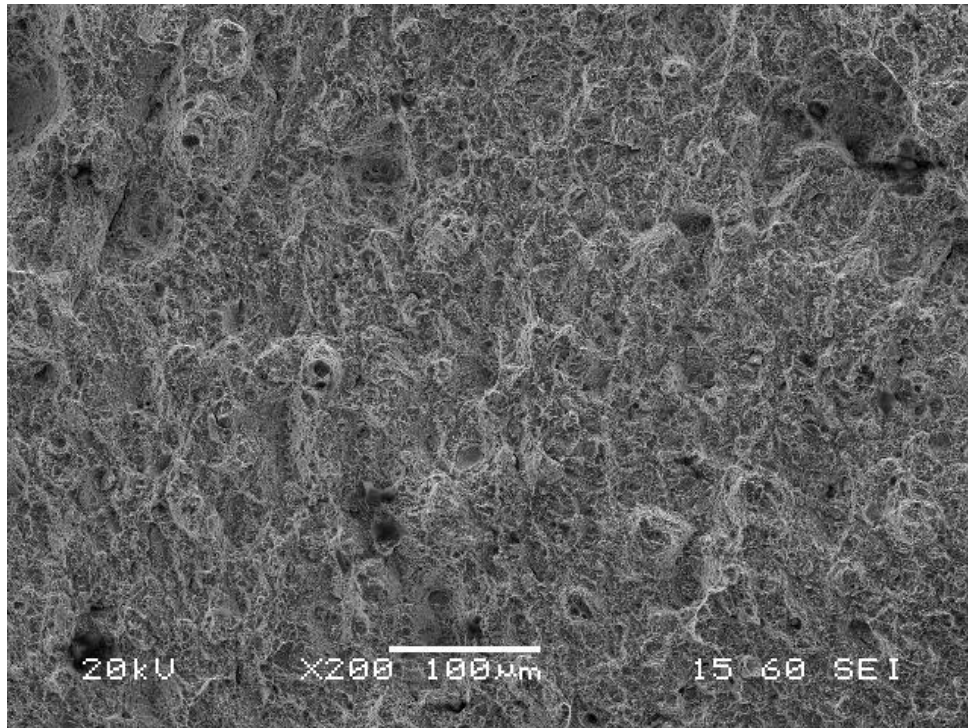


*Εικόνα 5.23: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535 °C για 48h, ζώνη διάτμησης*

*Πίνακας 5.3: Στοιχειακή ανάλυση εγκλείσματος Ti, εικόνα 5.23*

Element	N	Ti	Fe
Weight%	19.88	75.07	5.04

Η ανάλυση του εγκλείσματος που φαίνεται στην εικόνα 5.23, έδειξε πως είναι ένωση πλούσια σε Ti με μέγεθος περίπου 3-5μm και κατά βάση νιτρίδιο του Ti. Εγκλείσματα Ti εντοπίστηκαν εντός οπών, και σε άλλα σημεία της επιφάνει θραύσης του δοκιμίου που έχει υποστεί γήρανση 48h, αλλά και σε δοκίμια για διαφορετικούς χρόνους γήρανσης. Τα εγκλείσματα αυτά αποτελούν σημεία έναρξης ρωγμών και από τελούν σύνηθες πρόβλημα για την αστοχία των χαλύβων maraging 18%Ni.



**Εικόνα 5.24: Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM), της επιφάνειας θραύσης δοκιμίου μετά από θερμική κατεργασία γήρανσης στους 535°C για 200 ώρες, ζώνη διάτμησης**

Όπως φαίνεται από τις εικόνες 5.18 και 5.19, η θραύση είναι όλκιμη. Ο τύπος θραύσης έχει την τυπική φόρμα, cup and cone, που επικρατεί στην όλκιμη θραύση, για όλες τις θερμοκρασίες γήρανσης αλλά και για το δοκίμιο αναφοράς. Στις επιφάνειες θραύσης παρατηρούνται όλα τα χαρακτηριστικά όλκιμης θραύσης, όπως οπές, κοιλότητες, ενώ υπάρχει αξιοσημείωτη παραμόρφωση, συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας λαιμού, όπως φαίνεται στις εικόνες που δείχνουν όλη την θραυσιγενή επιφάνεια. Οι επιφάνειες θραύσης αποτελούνται από δυο μέρη, την ζώνη διάτμησης (shear zone) στο κέντρο των δοκιμίων και την επίπεδη ζώνη (flat zone), στην περιφέρεια [34].

Στην ζώνη διάτμησης φαίνονται βαθιές κοιλότητες και μεγάλες οπές, ενώ σε πολλά σημεία παρατηρείται συνένωση μικροκενών τα οποία αποτελούν σημεία έναρξης ρωγμών (εικόνα 5.20). Στο δοκίμιο αναφοράς, οι περικρυσταλλικές κοιλότητες και οι οπές που δημιουργούνται, είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση. Σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς οι κοιλότητες, εντός της ζώνης διάτμησης, αυξάνονται ενώ μειώνεται το μέγεθος τους και είναι πιο ρηχές, ενώ οι

οπές μικραίνουν σε μέγεθος. Επίσης σε σχέση με την επίπεδη ζώνη, και για το δοκίμιο αναφοράς αλλά και για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση, η ζώνη διάτμησης εμφανίζει μεγαλύτερες και πιο βαθιές κοιλότητες και πιο πολλές και μεγαλύτερες οπές. Η δημιουργία ρηχών κοιλιοτήτων στα δοκίμια με γήρανση θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της συνένωσης των μικροοπών μέσω διάτμησης στις ζώνες ολίσθησης.

Η επίπεδη ζώνη των δοκιμίων αποτελείται από πιο ρηχές κοιλότητες με παρουσία λίγων μικροκενών, που αποτελούν και σημεία έναρξης μικρορωγμών. Στην εικόνα 5.21, φαίνεται η επίπεδη ζώνη του δοκιμίου που έχει υποστεί γήρανση για 6h. Φαίνονται η έναρξη και δημιουργία μικρο-κοιλιοτήτων.

Από την παρατήρηση των δοκιμίων που έχουν υποστεί γήρανση, αλλά και από το δοκίμιο αναφοράς συμπεραίνουμε πως η ζώνη διάτμησης υφίστανται πιο έντονη παραμόρφωση σε σχέση με την επίπεδη ζώνη και αναμένεται η αστοχία να εντοπίζεται σε αυτήν. Στο δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση για 6h, εμφανίζονται οι πιο μικρές και πιο πολλές κοιλότητες, ενώ το μέγεθος των οπών είναι μικρότερο σε σχέση τόσο με το δοκίμιο αναφοράς, όσο και με τα δοκίμια για διαφορετικούς χρόνους γήρανσης. Για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση, από 24h-200h, παρατηρείται αύξηση στο μέγεθος των κοιλιοτήτων και των οπών σε σχέση με το δοκίμιο των 6h. Οι κοιλότητες παραμένουν στην πλειονότητα του ρηχές, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Εντός των βαθιών κοιλιοτήτων εντοπίζεται οπές που το μέγεθος τους ποικίλει από 5-25μm.

Επίσης φαίνεται πως η αύξηση του μεγέθους και του βάθους των κοιλιοτήτων, μειώνεται καθώς προχωράμε από το κέντρο της ζώνης διάτμησης προς την επίπεδη ζώνη. Μάλιστα για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση σε μεγαλύτερους χρόνους όπως τα δοκίμια των από 24-200h, στο εξωτερικό μέρος της επίπεδης ζώνης η εμφάνιση κοιλιοτήτων είναι πολύ περιορισμένη ή και ανύπαρκτη.

Ακόμα πρέπει να σημειώσουμε ότι σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση, εμφανίζουν μεγαλύτερη επιφάνεια θραύσης. Επίσης με την εξέλιξη του χρόνου γήρανσης, αυξάνεται και η ζώνη διάτμησης σε σχέση με την επίπεδη ζώνη. Αυτό καταδεικνύει πως η παραμόρφωση δεν προλαβαίνει να εξαπλωθεί σε ολόκληρη την επιφάνεια θραύσης και η αστοχία πραγματοποιείται στο κέντρο του δοκιμίου, δηλαδή στην ζώνη διάτμησης.



### 5.3 Μηχανικές ιδιότητες

Το δοκίμιο αναφοράς, είχε υποστεί θερμική κατεργασία στους 820 °C για 1 ώρα και βαφή στον αέρα. Στον πίνακα 5.4 δίδονται ονομαστικές τιμές μηχανικών τιμών του υλικού, που το συνοδεύουν από το εργοστάσιο παραλαβής του και αφορούν σε θερμική κατεργασία γήρανσης στους 485 °C για 6 ώρες, που είναι και η συνιστώμενη θερμική κατεργασία.

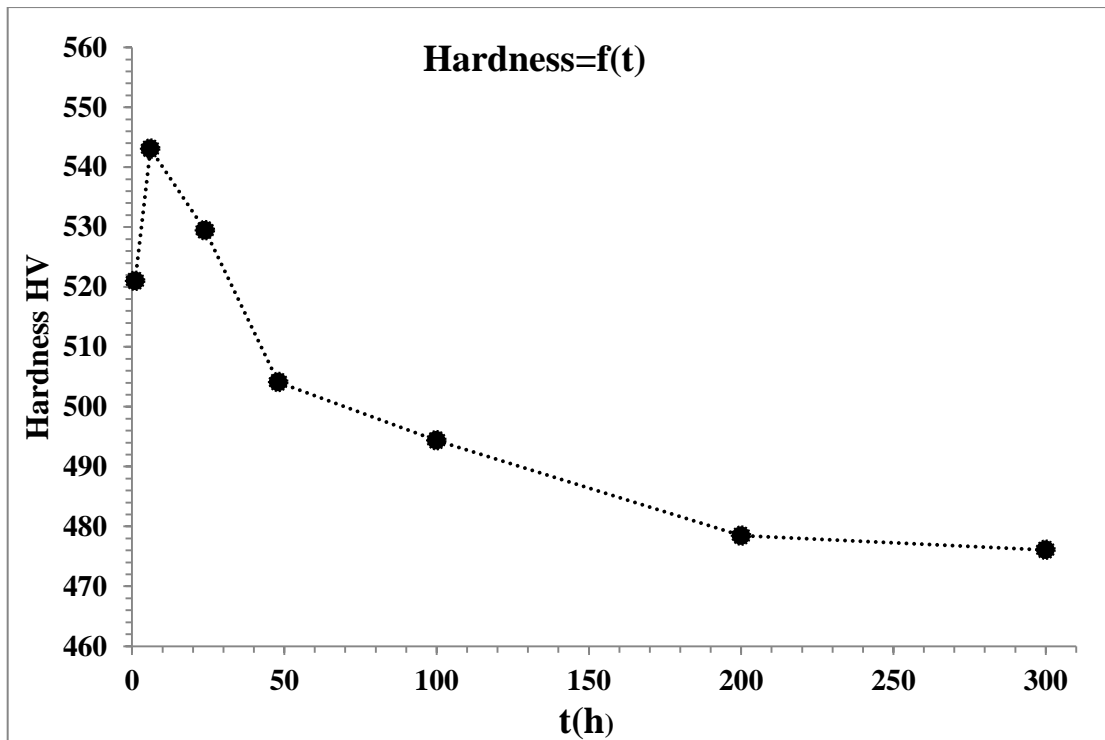
*Πίνακας 5.4: Ονομαστικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα maraging 250*

<b>Ονομαστικές Μηχανικές Ιδιότητες C250</b>	
Όριο Διαρροής 0.2% Yield (MPa)	<b>1825</b>
Όριο Θραύσης UTS(MPa)	<b>1895</b>
Ολκιμότητα (%)	<b>7</b>
Σκληρότητα (Vickers)	<b>591</b>
Reduction of Area %	<b>49,1</b>

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές σκληρότητας Vickers για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C για 1,6,24,48,100,200 και 300h καθώς και για το δοκίμιο παρατίθενται στον πίνακα 5.5. Επίσης στην εικόνα 5.25 φαίνεται η καμπύλη εξέλιξης της σκληρότητας.

*Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα σκληρότητας σε δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C*

Δοκίμιο αναφοράς	336.87HV						
	±12.52						
Χρόνος γήρανσης (h)	1	6	24	48	100	200	300
Σκληρότητα Vickers (HV)	521 ± 9,61	543,07 ± 6,52	529,42 ± 7,29	504,1 ± 3,07	494,37 ± 7,39	478,46 ± 7,74	476,08 ± 6,72



*Εικόνα 5.25: Διάγραμμα σκληρότητας-χρόνου για δοκίμια τα οποία έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C*

Όσον αφορά την εξέλιξη της σκληρότητας παρατηρούμε τα εξής:

- Μέσα στην 1<sup>η</sup> ώρα της γήρανσης η απόκριση στην σκλήρωση είναι ταχύτατη και το υλικό λαμβάνει τιμή 521HV, δηλαδή περίπου 55% αύξηση σκληρότητας σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, από ωστενιτοποίηση και βαφή. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών φάσεων Ni<sub>3</sub>Ti και Fe<sub>2</sub>Mo, που οφείλονται για την σκλήρωση του υλικού σε αυτή τη θερμοκρασία.
- Η μέγιστη τιμή της σκληρότητας εμφανίζεται μετά από 6 ώρες γήρανσης και λαμβάνει την τιμή 543,0714 HV. Για τον χρόνο γήρανσης των 6 ωρών το υλικό παρουσιάζει τη μέγιστη σκληρότητα και αντοχή.
- Μετά τις 6 ώρες γήρανσης παρατηρείται σταδιακή μείωση στην σκληρότητα του υλικού, μέχρι και τις 300 ώρες. Το υλικό υφίστανται φαινόμενα υπεργήρανσης.
- Μετά από 24 ώρες γήρανσης το υλικό εμφανίζει μείωση στην σκληρότητα, 2,4% περίπου από την μέγιστη τιμή, και παίρνει την τιμή 529,4 HV, δηλαδή σχεδόν ίση με την σκληρότητα που είχε το υλικό στην 1<sup>η</sup> ώρα της γήρανσης.

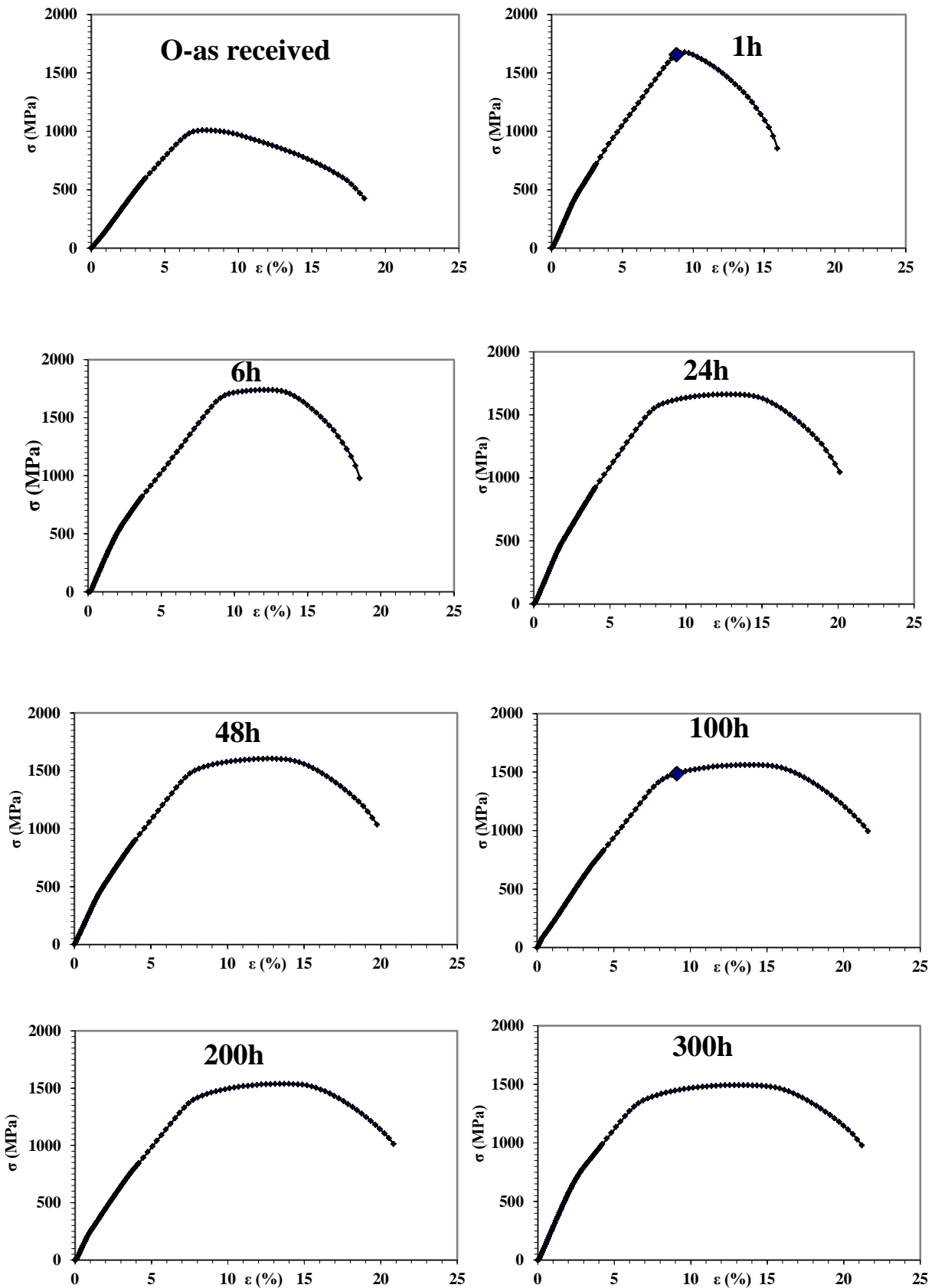
- Από τις 48 ώρες και μέχρι τις 100 ώρες γήρανσης, το υλικό παρουσιάζει ελάχιστη μείωση (1% περίπου) στην σκληρότητα. Παρόλα αυτά από τις 48 μέχρι και τις 200 ώρες γήρανσης το υλικό εμφανίζει μείωση στην σκληρότητα μέχρι 13%, από την μέγιστη τιμή.
- Από τις 200 έως και τις 300 ώρες η σκληρότητα παραμένει σχεδόν η ίδια με ελάχιστη μεταβολή της τιμής της. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα ανόπτησης και ανακρυστάλλωσης εντός της μήτρας του υλικού μετά τις 200 ώρες γήρανσης.
- Η απώλεια σκλήρωσης μετά τις 6 ώρες οφείλεται στην εμφάνιση ανάστροφου οστενίτη αλλά και στην μεγέθυνση των αρχικά λεπτομερών κατακρημνισμάτων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το ποσοστό του οστενίτη παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του χρόνου γήρανσης. Έτσι μέχρι και τις 300 ώρες, η αύξηση του οστενίτη προκαλεί μείωση στην σκληρότητα του υλικού.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν για το δοκίμιο αναφοράς και για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C. Οι τιμές του πίνακα αποτελούν τον μέσο όρο των αποτελεσμάτων για τρία δοκίμια σε κάθε συνθήκη, έτσι ώστε το δείγμα να είναι πιο αντιπροσωπευτικό. Οι αποκλίσεις μεταξύ των τριών δοκιμίων ανά συνθήκη ήταν σχεδόν μηδενικές.

*Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση στους 535°C*

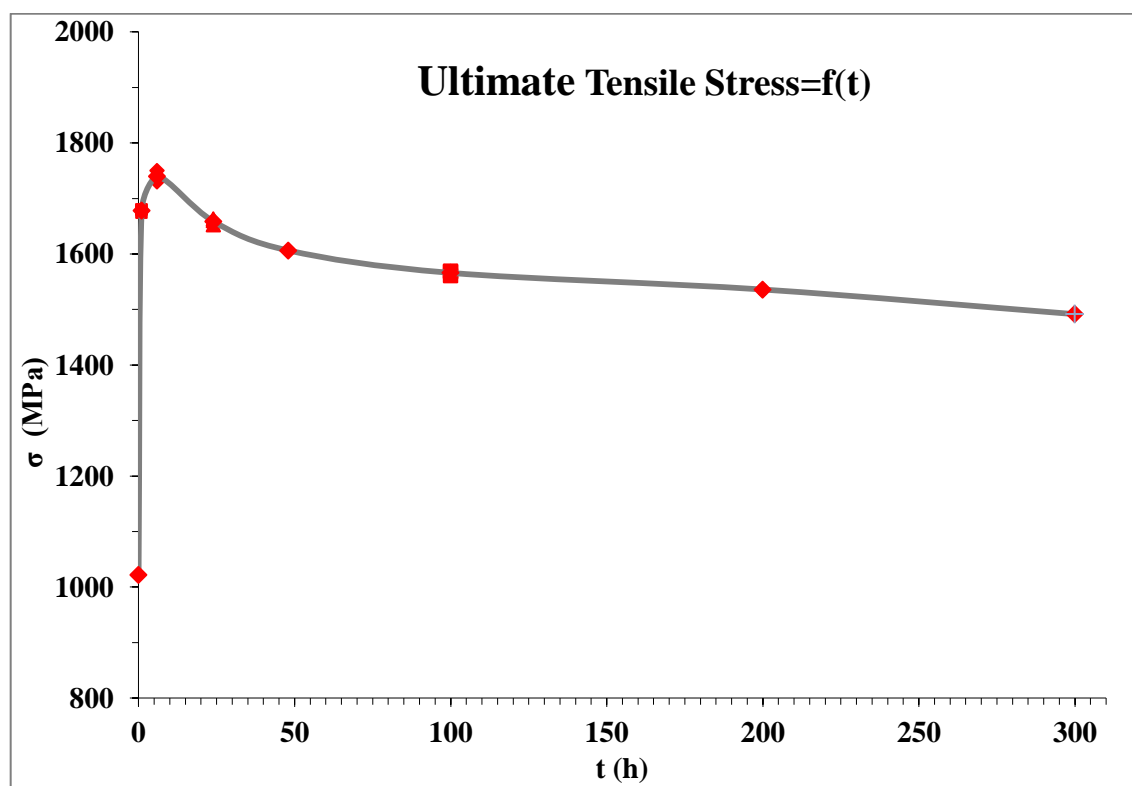
Χρόνος t(h)	0,2% Όριο Διαρροής, ( $\sigma_{0,2\%}$ ), MPa	Όριο Θραύσης, MPa	Επιμήκυνση %
<b>Αναφοράς-Ο</b>	953	1022	17,65
<b>1</b>	<b>1659</b>	1678	15,85
<b>6</b>	1635	<b>1740</b>	18,82
<b>24</b>	1517	1659	20,34
<b>48</b>	1443	1606	20,24
<b>100</b>	1415	1566	21,61
<b>200</b>	1366	1536	20,94
<b>300</b>	1309	1492	<b>21,19</b>

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται οι καμπύλες τάσης- παραμόρφωσης του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμίων που υπέστησαν γήρανση στους 535°C για διαφορετικούς χρόνους. Παρατηρείται η αύξηση της αντοχής του υλικού σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (αύξηση ορίου θραύσης και διαρροής). Κατά την εξέλιξη της γήρανσης αυξάνεται η ολκιμότητα και η δυσθραυστότητα (επιμήκυνση %), αυξάνεται η ομοιόμορφη επιμήκυνση και η δημιουργία λαιμού εμφανίζεται σε μεγαλύτερες τιμές παραμόρφωσης ενώ μειώνονται αντίστοιχα το όριο θραύσης και διαρροής. Η ολκιμότητα και η δυσθραυστότητα είναι ιδιότητες αντιστρόφως ανάλογες με την αντοχή και την σκληρότητα, και επομένως είναι αναμενόμενη η μείωση της αντοχής με την αύξηση της ολκιμότητας όπως δίνεται από τα διαγράμματα τάσης- παραμόρφωσης.



Εικόνα 5.26: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για γήρανση στους 535 °C από 1-300h

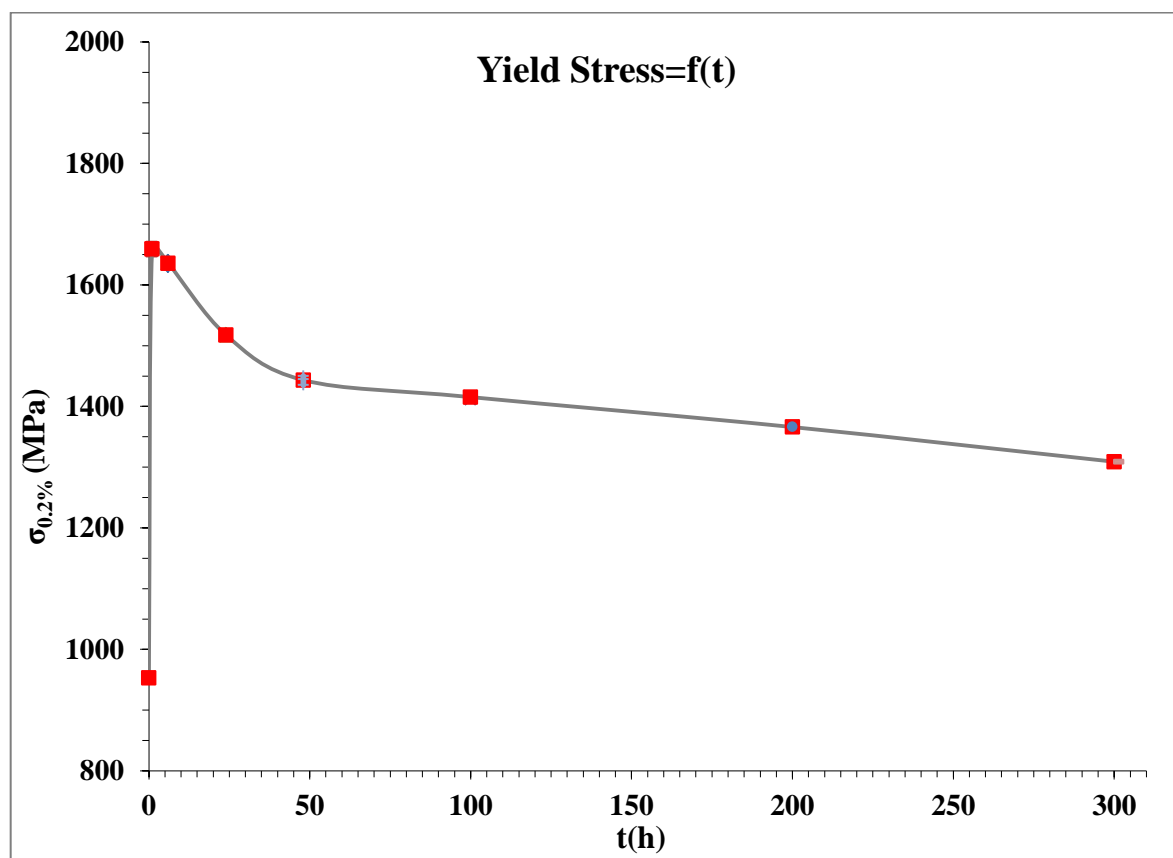
Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα διαμόρφωσης του ορίου θραύσης, ορίου διαρροής και παραμόρφωσης % με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στην θερμοκρασία των 535 °C.



*Εικόνα 5.27: Η εξέλιξη του ορίου θραύσης (Ultimate Tensile Stress), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στην θερμοκρασία των 535 °C*

Συγκρίνοντας τις καμπύλες σκληρότητας-χρόνου και ορίου θραύσης-χρόνου για γήρανση στους 535 °C παρατηρούμε πως δεν διαφέρουν μορφολογικά. Όπως στην περίπτωση της σκληρότητας έτσι και στην περίπτωση του ορίου θραύσης, παρατηρείται σταδιακή αύξηση μέχρι τις 6 ώρες όπου λαμβάνεται η μέγιστη τιμή, 1740MPa. Η αύξηση στον όριο αντοχής μέχρι τις 6 ώρες οφείλεται στην κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών φάσεων Ni<sub>3</sub>Ti και Fe<sub>2</sub>Mo, που οφείλονται για την σκληρωση του υλικού σε αυτή τη θερμοκρασία. Μετά τις 6 ώρες, παρατηρείται μείωση στην τιμή του ορίου θραύσης η οποία αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου γήρανσης μέχρι και τις 300 ώρες, που παρουσιάζεται η μικρότερη τιμή του ορίου θραύσης, 1491MPa. Η μείωση στην αντοχή του υλικού οφείλεται στο φαινόμενο της υπεργήρανσης μετά τις 6 ώρες, κατά το οποίο πραγματοποιείται η μεγέθυνση των κατακρημνισμάτων και η αναστροφή του ωστενίτη που είναι ο κύριο λόγος απώλειας

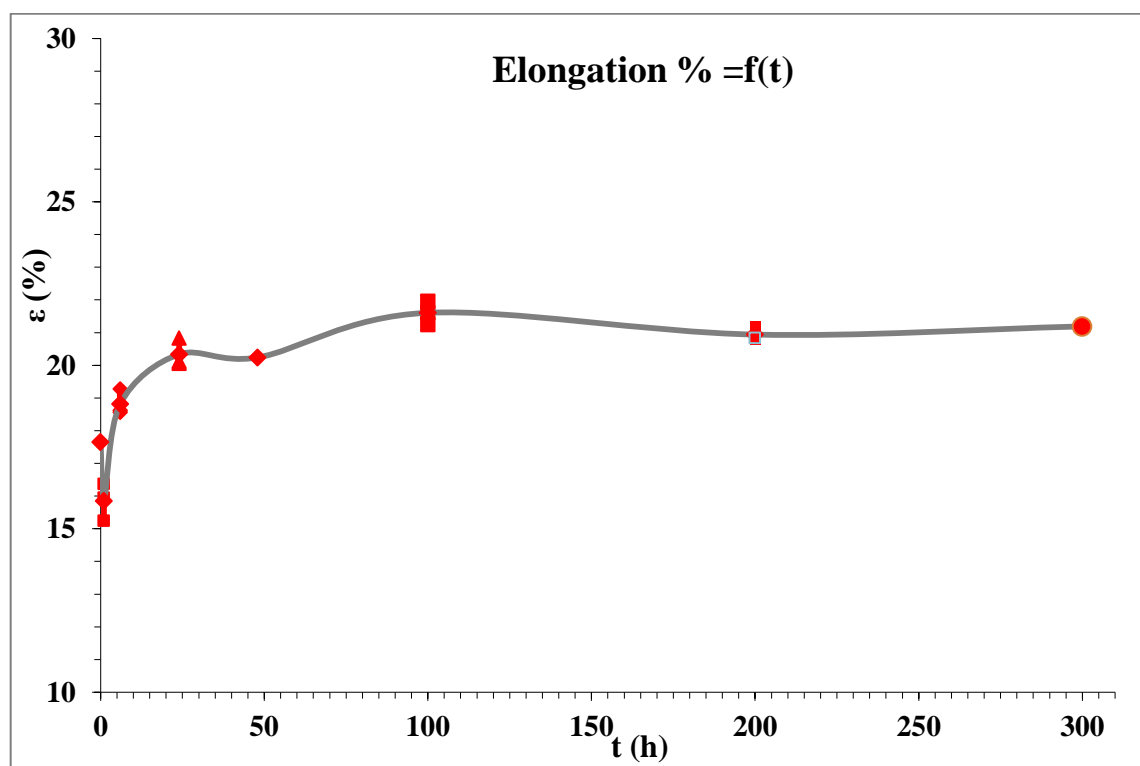
των βέλτιστων μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Η συνολική μείωση του ορίου θραύσης από την μέγιστη τιμή, φτάνει σε ποσοστό το 14,3% .



*Εικόνα 5.28: Η διαμόρφωση του ορίου διαρροής (Yield Stress), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στην θερμοκρασία των 535 °C*

Όσον αφορά την τιμή του ορίου διαρροής παρατηρούμε πως μορφολογικά ομοιάζει με την καμπύλη σκληρότητας-χρόνου και ορίου θραύσης-χρόνου. Ωστόσο, παρατηρούμε πως σε αντίθεση με τις άλλες καμπύλες, η μέγιστη τιμή του ορίου διαρροής εμφανίζεται μετά από 1 ώρα γήρανσης και παίρνει την τιμή 1659 MPa. Μετά την 1 ώρα γήρανσης, το υλικό παρουσιάζει μείωση στην τιμή του ορίου διαρροής, μέχρι και τις 300 ώρες που λαμβάνει και την μικρότερη τιμή, 1309MPa Η συνολική μείωση του ορίου διαρροής σε σχέση με την μέγιστη τιμή, φτάνει σε ποσοστό το 21,15%. Επίσης όπως φαίνεται από τα διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (Εικόνα 5.26), στην ελαστική περιοχή εμφανίζεται διπλό όριο ελαστικότητας. Αυτό οφείλεται στην διαφορετική απόκριση στην τιμή του ορίου ελαστικότητας που έχει η κάθε φάση, δηλαδή ο μαρτενσίτης και ο “μαλακός” ανάστροφος ωστενίτης, εντός του υλικού. Η διαφορά αυτή εμφανίζεται στο διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης με την

μικρή διπλή κλίση στην ελαστική περιοχή. Αυτό αποδεικνύει για ακόμα μια φορά, την παρουσία του ανάστροφου ωστενίτη εντός του υλικού από την 1<sup>η</sup> κιόλας ώρα γήρανσης.



*Εικόνα 5.29: Η εξέλιξη της ολκιμότητας (elongation %), με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, στους 535°C*

Παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα πως η ολκιμότητα του υλικού αυξάνεται σημαντικά στις πρώτες 24 ώρες γήρανσης, ποσοστιαία η αύξηση από την 1<sup>η</sup> ώρα μέχρι και τις 24 ώρες γήρανσης φτάνει το 28%. Από τις 24 ώρες γήρανσης μέχρι τις 100 ώρες η μεταβολή στην ολκιμότητα είναι ελάχιστη, της τάξης του 6%. Η μέγιστη τιμή επιτυγχάνεται στις 100 ώρες γήρανσης και μετά εμφανίζει ελάχιστη μείωση με μικρές αυξομειώσεις  $\pm 2\%$  μέχρι και τις 300 ώρες. Η αύξηση στην ολκιμότητα του υλικού οφείλεται στην αναστροφή του ωστενίτη. Ο ωστενίτης που είναι πιο μαλακή φάση από τον σκληρό μαρτενσίτη, προκαλεί, να μεν μείωση στην αντοχή του υλικού, αλλά προσδίδει σημαντικότερη μεταβολή στην ελαστικότητα του υλικού, μεταβάλλοντας την επιμήκυνση κατά την πλαστική παραμόρφωση.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το δοκίμιο αναφοράς παρουσιάζει μεγαλύτερη ολκιμότητα από το δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση για 1 ώρα. Αυτό οφείλεται στην



κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών ενώσεων που προκαλούν σκλήρωση του υλικού. Παρόλα αυτά το μικρό όριο θραύσης του δοκιμίου αναφοράς (1022 MPa) σε σχέση με αυτό του δοκιμίου που έχει υποστεί γήρανση για 1 ώρα (1678 MPa), προσδίδει σαφώς μεγαλύτερη τιμή δυσθραυστότητας και καλύτερη αντοχή για τον δοκίμιο από γήρανση.

Η ολκιμότητα και το όριο θραύσης είναι δυο ιδιότητες που σπάνια συμβαδίζουν, στο ίδιο υλικό σε ικανοποιητικό βαθμό. Η ολκιμότητα, είτε ως επιμήκυνση κατά την θραύση, είτε ως μείωση της διατομής, χρησιμεύει ως δείκτης της δυσθραυστότητας, διότι η εκτεταμένη παραμόρφωση ειδοποιεί για μια επικείμενη θραύση. Έτσι από την εικόνα 5.26 και 5.29, φαίνεται η αύξηση της δυσθραυστότητας του χάλυβα, με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, η οποία παίρνει πολύ ικανοποιητικές τιμές, όπως φαίνεται από το εμβαδό που προκύπτει από την καμπύλη του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης.

Παρατηρούμε πως τα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση για 1 και 6 ώρες εμφανίζουν συνδυασμένη αύξηση του ορίου θραύσης και της ολκιμότητας, με αποτέλεσμα στο υλικό να αυξάνεται και η δυσθραυστότητα, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Μετά τις 6 ώρες, ενώ το όριο θραύσης μειώνεται σταδιακά μέχρι την ελάχιστη τιμή του στις 300 ώρες γήρανσης, η ολκιμότητα συνεχίζει να αυξάνεται, έχοντας ελάχιστες αυξομειώσεις στην τιμή της. Το υλικό παρόλη την μείωση του ορίου θραύσης, εμφανίζει μεγάλη δυσθραυστότητα, όπως προκύπτει από τα διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, λόγω της μεγάλης επιμήκυνσης που υφίστανται.

## 6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως φάνηκε από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης η κύρια δομή των δοκιμίων του χάλυβα maraging 250, είναι μαρτενσιτική. Η μαρτενσιτική δομή παρατηρείται τόσο στο δοκίμιο αναφοράς όσο και στα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση ενώ στο δοκίμιο αναφοράς παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα διαταραχών. Λόγω της πολύ λεπτομερούς μικροδομής τόσο των μαρτενσιτικών πλακιδίων, αλλά κυρίως των ενδομεταλλικών κατακρημνισμάτων μεγέθους νανοκλίμακας και την αδυναμία παρατήρησης τους με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, δεχόμαστε ως φάσεις σκλήρωσης τις φάσεις  $Ni_3(Ti,Mo)$  και  $Fe_2Mo$  (φάση Laves). Ο λόγος που τα κατακρημνίσματα της φάσης  $Ni_3Ti$  (η phase), εξαγωνικής δομής, αναφέρονται ως  $Ni_3(Ti, Mo)$  είναι επειδή βρέθηκε πως περιείχαν και Mo. Αυτό συμβαίνει επειδή στα αρχικά στάδια της γήρανσης το Mo και το Ti συν-διαφορίζονται (cosegregate) και η συμμετοχή του Mo στα Ti-Ni σωματίδια οδηγεί σε μικρότερο βαθμό υπερκορεσμού του Mo στην μήτρα[22,24]. Το κοβάλτιο μειώνει την διαλυτότητα του Mo στην μήτρα και έτσι αυξάνει την ένταση κατακρήμνισης του [7].

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3, για γήρανση πάνω από τους 450 °C στοιχεία όπως το Mo, Ni, Ti αποτελούν απαραίτητες προσθήκες διότι η σκλήρωση οφείλεται στην κατακρήμνιση των φάσεων  $Ni_3(Mo,Ti)$  και  $Fe_2Mo$  [4,5]. Το χαμηλό ποσοστό σε C οδηγεί στην αποφυγή σχηματισμού μιας πολύπλοκης σειράς κατακρήμνισης καρβιδίων και καρβονιτριδίων.

Στην θερμοκρασία γήρανσης 535°C, η κινητική των αντιδράσεων είναι πιο γρήγορη σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη είναι μεγάλη. Στα αρχικά στάδια η φάση σκλήρωσης είναι η  $Ni_3(Ti,Mo)$ . η φάση αυτή σχηματίζεται πρώτα λόγω της μικρής πλεγματικής ανομοιογένειας με το πλέγμα του μαρτενσίτη[22]. Έχει βελονοειδή μορφολογία με μήκος που κυμαίνεται από 10–130 nm και μέσο πλάτος περίπου 16 nm και η κατακρήμνισή της λαμβάνει χώρα με καθαρό μηχανισμό διάχυσης, που υποβοηθάται από τις διαταραχές της μαρτενσιτικής μήτρας. Στα αρχικά στάδια το Ti αλληλεπιδρά με το νικέλιο για τον σχηματισμό του μετασταθούς  $Ni_3Ti$ , οδηγώντας στην ελάττωση του νικελίου στην μήτρα και εμποδίζει έτσι τον σχηματισμό του ωστενίτη.

Σε μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης, παρατηρούνται κατακρημνίσματα της φάσης  $Fe_2Mo$  σφαιρικής μορφολογίας στα οποία οφείλεται η μέγιστη αντοχή καθώς και η παρατεταμένη αντοχή στην υπεργήρανση των χαλύβων παρόλο που έχει μικρότερη συνεισφορά στην σκλήρωση από την  $Ni_3(Ti,Mo)$ [4]. Τα κατακρημνίσματα  $Ni_3Ti$  που είναι εμπλουτισμένα με  $Mo$ , σε μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης γίνονται σχεδόν καθαρά  $Ni_3Ti$ , μιας και το  $Mo$ , διαφορίζεται για τον σχηματισμό της φάσης  $Fe_2Mo$ [24]. Η συνεκτικότητα των κατακρημνισμάτων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου γήρανσης εξαιτίας της αύξησης του μεγέθους τους, και από συνεκτικά που είναι στα αρχικά στάδια της γήρανσης γίνονται ημι-συνεκτικά με αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή αναντιστοιχίας με την μήτρα. Τα κατακρημνίσματα που είναι μικρότερα από 10 nm παραμένουν συνεκτικά ως προς τη μήτρα, ενώ εκείνα που είναι μεγαλύτερα είναι ημισυνεκτικά. Η ύπαρξη διαφασικών διαταραχών στην διεπιφάνεια μήτρας-κατακρημνισμάτων. Αυτό συμβαίνει για να εξομαλυνθεί η αναντιστοιχία που δημιουργείται μεταξύ κατακρημνισμάτων και μήτρας[7].

Όπως διαπιστώθηκε από την τεχνική του XRD αλλά και από την χρήση της τεχνικής του EBSD, πραγματοποιείται αναστροφή του ωστενίτη από την 1<sup>η</sup> κιόλας ώρα, κυρίως στα όρια των μαρτενσιτικών πλακιδίων και στα όρια του αρχικού ωστενίτη.

Για γήρανση 6h, το ποσοστό του ανάστροφου ωστενίτη είναι μικρό. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης η αναστροφή του ωστενίτη πραγματοποιείται μέσω μιας διαχυσιακής αντίδρασης την ίδια στιγμή και ως αποτέλεσμα της μερικής διαλυτοποίησης της  $Ni_3(Mo,Ti)$  και της κατακρήμνισης της  $Fe_2Mo$  [2,4,5]. Αυτό δείχνει πως κάποια από τα διαλυμένα κατακρημνίσματα της φάσης  $Ni_3(Mo,Ti)$ , παίρνουν μέρος στη διεύρυνση των αρχικά λεπτοπερών κατακρημνισμάτων που δεν έχουν διαλυθεί και το νικέλιο, των διαλυμένων κατακρημνισμάτων  $Ni_3Ti$ , χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό ωστενίτη ενώ το μολυβδαίνιο προωθεί το σχηματισμό  $Fe_2Mo$ .

Σε αυτή την θερμοκρασία και για μεγαλύτερους χρόνους, η τάση για σχηματισμό ανάστροφου ωστενίτη αυξάνεται. Η στοιχειακή ανομοιογένεια της δομής με τους διαφορετικούς χρόνους γήρανσης, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό περιοχών μέσα στον κόκκο εμπλουτισμένες με κάποια στοιχεία και άλλες απεμπλουτισμένες, στις οποίες με απόψυξη στην θερμοκρασία δωματίου μετασχηματίζονται σε ωστενίτη. Οι περιοχές που είναι πλούσιες σε  $Ni$  και  $Mo$  διατηρούν τον ωστενίτη σταθερό στην θερμοκρασία δωματίου και κάτω από αυτή. Ο ρυθμός σχηματισμού και

το κλάσμα όγκου του ωστενίτη αυξάνει με την αύξηση σε Ni και Mo και μειώνεται με την αύξηση σε Co και Ti[40].

Η χημική σύσταση, τοπικά, ποικίλει από τα μεγάλα ποσοστά ωστενίτη που σχηματίζονται μετά από δεκάδες ώρες γήρανσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η Ms και η θερμοκρασία έναρξης σχηματισμού του ωστενίτη, A<sub>s</sub>. Μεγαλύτερα ποσοστά Ni, χαμηλώνουν την θερμοκρασία έναρξης του ωστενίτη, A<sub>s</sub>, η οποία σε αυτά τα σημεία μπορεί να γίνει ίση με την θερμοκρασία γήρανσης και αυξάνουν την σταθερότητα του ωστενίτη σε θερμοκρασία δωματίου. Η Ms μειώνεται με την περιεκτικότητα του ωστενίτη σε νικέλιο, το οποίο μειώνεται με τη θερμοκρασία γήρανσης, άνω των 500°C. Επομένως, η Ms αυξάνεται για χρόνους γήρανσης άνω των 500°C [5].

Ο ανάστροφος ωστενίτης εμφανίζεται στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη και στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη. Η φύτρωση του ωστενίτη φαίνεται πως ξεκινά από κει και εξελίσσεται προς το εσωτερικό του κόκκου. Ο ωστενίτης που σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη και στα όρια των κόκκων των μαρτενσιτικών πλακιδίων αναμένεται να είναι μορφής lath-like. Ο ωστενίτης που σχηματίζεται εντός των μαρτενσιτικών πλακιδίων αναμένεται να είναι μορφής plate-like. Με την πάροδο του χρόνου, ο lath-like ωστενίτης αναπτύσσεται γρηγορότερα από τα κατακρημνίσματα και περιβάλλει τα πλακίδια του μαρτενσίτη.

Η μικροανάλυση στοιχείων που πραγματοποιήθηκε έδειξε ότι, ο lath-like ωστενίτης βρέθηκε να είναι “πλούσιος” σε νικέλιο, σε περιεκτικότητα διπλάσια από την μέση περιεκτικότητα του κράματος. Αυτό δείχνει πως το νικέλιο διαφορίζεται στα όρια των κόκκων του μαρτενσίτη και του αρχικού ωστενίτη και έτσι αναπτύσσεται εκεί ο lath-like ωστενίτης. Το νικέλιο ως γ-φερογόνο σταθεροποιεί τον ωστενίτη, που δεν μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη με πτώση της θερμοκρασίας.

Αναφέρεται πως μέσα στην φάση του ωστενίτη έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας αλληλοεμπλεκόμενων διαταραχών. Οι διαταραχές αναφέρεται πως δημιουργήθηκαν κατά τον μετασχηματισμό μαρτενσίτη σε ωστενίτη έτσι ώστε να εξομαλυνθεί η αναντιστοιχία (misfit) μεταξύ μαρτενσιτικού και ωστενιτικού πλέγματος και να επιτευχθεί η σταθεροποίηση του πλέγματος σε διάτμηση[2,3].

Η σκλήρωση του υλικού επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας σκλήρωσης με κατακρήμνιση των φάσεων  $Ni_3(Ti,Mo)$  στα αρχικά στάδια γήρανσης και της  $Fe_2Mo$  (φάση Laves) για μεγαλύτερους χρόνους.

Στην παρούσα μελέτη, η μέγιστη τιμή της σκληρότητας επιτυγχάνεται σε μικρούς χρόνους γήρανσης, 6 ώρες και στην συνέχεια μειώνεται λόγω του φαινομένου της υπεργήρανσης. Η μείωση στην σκληρότητα μετά από 6 ώρες, οφείλεται στην αναστροφή του ωστενίτη. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, ο ανάστροφος ωστενίτης αυξάνεται σημαντικά, όπως φάνηκε και με την τεχνική του XRD.

Αναφέρεται πως παρόλο που το μεσοδιάστημα μεταξύ των κατακρημνισμάτων μετά από 24 h γήρανσης είναι σχεδόν το ίδιο, όπως και για τις 6 h γήρανσης, η μείωση στην σκλήρωση οφείλεται σε μεγαλύτερα ποσοστά ωστενίτη, ο οποίος σχηματίζεται όχι μόνο μέσα στα πλακίδια (laths) αλλά επίσης κατά μήκος των ορίων των κόκκων καθώς και στην διεύρυνση των κατακρημνισμάτων[4].

Σε χρόνους υπεργήρανσης η σκλήρωση ελέγχεται από τον μηχανισμό Orowan, που περιγράφει την υπερπήδηση των κατακρημνισμάτων από τις διαταραχές. Όσο τα κατακρημνίσματα μεγεθύνονται και γίνονται ημι-συνεκτικά, η τάση που χρειάζεται για να μπορέσουν οι διαταραχές να τα τμήσουν, γίνεται μεγαλύτερη. Σε παρατεταμένους χρόνους υπεργήρανσης όσο αυξάνεται το μέγεθος τους και συνεπώς και το διάστημα μεταξύ των κατακρημνισμάτων, οδηγεί σε μείωση του ορίου θραύσης και διαρροής που ελέγχεται από τον μηχανισμό Orowan[33].

Η πυκνότητα των διαταραχών στην μήτρα μειώνεται λόγω της γρήγορης επαναφοράς, σε μεγάλες θερμοκρασίες. Επομένως οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού μειώνονται δραστικά.

Η σκληρότητα δίνει μια εικόνα της αντοχής του υλικού. Τα αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού επιβεβαίωσαν την σχέση αυτή. Η καμπύλη της εικόνας 5.27 που απεικονίζει την μεταβολή του ορίου θραύσης με τον χρόνο γήρανσης είναι παρόμοια με την καμπύλη σκλήρωσης του υλικού, εικόνα 5.25.

Λόγω του διατμητικού χαρακτήρα των παραμορφώσεων που συνοδεύουν τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό, αναμένονται σημαντικές αλληλεπιδράσεις, όταν εφαρμόζονται εξωτερικές τάσεις.(18)

Το δοκίμιο αναφοράς παρουσιάζει χαμηλό όριο διαρροής και θραύσης, λόγω της απουσίας κατακρημνισμάτων. Για γήρανση 1h το όριο θραύσης και το όριο διαρροής

αυξάνονται, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, ενώ παρατηρούμε μείωση της ολκιμότητας. Η μείωση στην ολκιμότητα οφείλεται στην απότομη σκλήρωση του υλικού, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς που είναι πιο μαλακό και όλκιμο.

Στις 6 ώρες γήρανσης, παρατηρείται η μέγιστη αντοχή του υλικού, με μια μικρή μείωση στο όριο διαρροής και αύξηση της ολκιμότητας. Η μέγιστη τιμή της αντοχής και του ορίου θραύσης σε συνδυασμό με την αύξηση της ολκιμότητας, οφείλονται στην κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών ενώσεων σκλήρωσης του υλικού και της εμφάνισης του ανάστροφου ωστενίτη. Μέχρι αυτή την ώρα η αναστροφή του ωστενίτη δεν προκαλεί απώλεια στις μηχανικές ιδιότητες, ενδεχομένως λόγω του μικρού ποσοστού του και της μη διαλυτοποίησης και διεύρυνσης των ενδομεταλλικών ενώσεων που θα ευνοούσαν περαιτέρω φύτρωση του.

Μετά από τις 6 ώρες και μέχρι και τις 300 ώρες γήρανσης, το όριο διαρροής και θραύσης μειώνονται σημαντικά, ενώ έχουμε σημαντική αύξηση στην ολκιμότητα και την δυσθραυστότητα η οποία σε γενικές γραμμές παραμένει σταθερή με ελάχιστες μεταβολές από τις 24 ως τις 300 ώρες, παίρνοντας την μέγιστη τιμή της στις 100 ώρες. Κατά την παραμόρφωση σε εφελκυσμό των δοκιμίων με ανάστροφο ωστενίτη, λόγω της συγκέντρωσης του φορτίου στον μαλακό ωστενίτη σε σχέση με τον μαρτενσίτη παρατηρείται μεγάλη επιμήκυνση (elongation).

Η αύξηση στην ολκιμότητα και την δυσθραυστότητα με την αύξηση του χρόνου γήρανσης όπως δίνεται από τα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης με την αντίστοιχη μείωση στην αντοχή και την σκληρότητα οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού του ανάστροφου ωστενίτη.

Κατά την πλαστική παραμόρφωση ο μαλακός και όλκιμος ωστενίτης απορροφά περισσότερη ενέργεια πριν από την θραύση από τον μαρτενσίτη[40]. Έτσι αυξάνοντας τον χρόνο γήρανσης του υλικού το ποσοστό του ωστενίτη αυξάνεται προσδίδοντας μεγάλη δυσθραυστότητα στον χάλυβα.

Η πτώση της δυσθραυστότητας αποδίδεται στον σχηματισμό του ωστενίτη σε προχωρημένα στάδια γήρανσης, στα όρια των κόκκων του αρχικού ωστενίτη αλλά και στην μεγέθυνση των κατακρημνισμάτων, που λειτουργούν σαν σημεία εκκίνησης ρωγμών[3]. Η απώλεια αντοχής στους χάλυβες μαρτενγήρανσης σχετίζεται πιο πολύ με την αναστροφή του ωστενίτη, παρά με την διεύρυνση των λεπτομερών κατακρημνισμάτων[4,22, 33,40].

*Η αύξηση του ποσοστού του ωστενίτη για την αύξηση της δυσθραυστότητας του υλικού, μπορεί να γίνει μέχρι και για 15%, έτσι ώστε να έχουμε τον βέλτιστο συνδυασμό αντοχής και δυσθραυστότητας διότι για μεγαλύτερα ποσοστά ωστενίτη, η αντοχή του υλικού μειώνεται σημαντικά.*

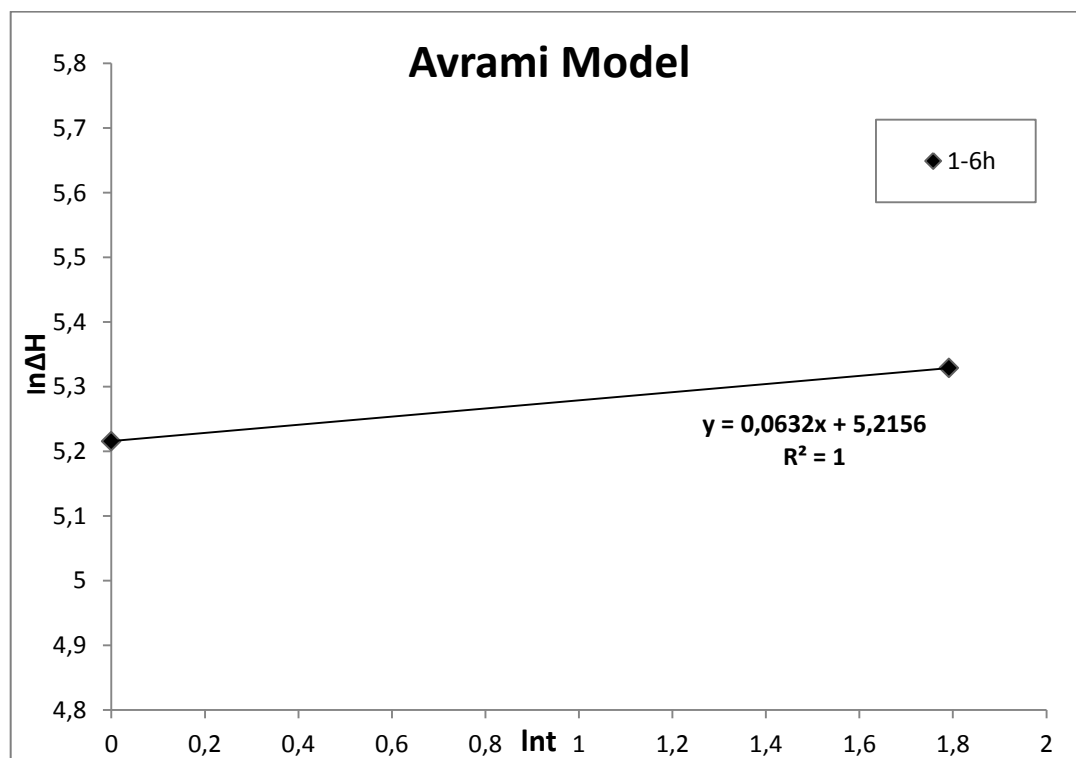
Όσον αφορά την θραύση του υλικού, είναι όλκιμη τόσο στο δοκίμιο αναφοράς, όσο και στα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση και παρατηρούνται όλα τα χαρακτηριστικά της όλκιμης θραύσης όπως οπές, κοιλότητες, κενά. Κατά την όλκιμη θραύση, η θραύση συνήθως πραγματοποιείται σε μια εντοπισμένη περιοχή στην οποία η παραμόρφωση είναι πολύ υψηλή, στην συγκεκριμένη περίπτωση αυτό γίνεται στην ζώνη διάτμησης. Η δημιουργία κενών ξεκινά σχεδόν πάντα σε σωματίδια, όπως κατακρημνίσματα ή εγκλείσματα, ή από την θραύση των σωματιδίων ή από την ασυνάφεια της διεπιφάνειας μήτρας κατακρημνισμάτων[41]. Όταν τα σημεία δημιουργίας κενών είναι λίγα και ευρέως κατανεμημένα, τα μικροκενά εξελίσσονται σε μεγάλα μεγέθη πριν την συνένωση τους με αποτέλεσμα να δίνουν έμφαση στην μορφή μιας θραυσιγενούς επιφάνειας που περιέχει μεγάλες κοιλότητες, όπως στο δοκίμιο αναφοράς. Η τελική αστοχία μπορεί τότε να ξεκινήσει είτε από την συνένωση γειτονικών κενών ή από την εντοπισμένη ολίσθηση μεταξύ οπών.

Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης από 6-200h, οι κοιλότητες μεγαλώνουν και γίνονται πιο βαθιές, σε σχέση με το δοκίμιο των 6h που παρατηρούνται οι πιο ρηχές κοιλότητες. Αυτό οφείλεται στην εμφάνιση παραμόρφωσης σε ένα μεγάλο μέρος του υλικού, όπου η παραμόρφωση προκαλείται κυρίως λόγω Orowan looping και από την bulk παραμόρφωση του ωστενίτη. Αφού η παραμόρφωση δεν εμποδίζεται στις περιοχές μεταξύ των σωματιδίων και διαδίδεται σε μεγαλύτερο βαθμό μέσα στο υλικό, οι κοιλότητες μεγαλώνουν και γίνονται πιο βαθιές[19].

Η παρουσία εγκλεισμάτων Ti, εντοπίστηκε εντός των οπών, που βρίσκονταν εντός μεγάλων και βαθιών κοιλοτήτων. Τα εγκλείσματα αυτά θεωρούνται ως ο σημαντικότερος λόγος αστοχίας του υλικού.

Επιπλέον, έγινε προσπάθεια για την διερεύνηση της κινητικής των αντιδράσεων κατακρήμνισης. Αρχικά, επιχειρήθηκε να αποδειχθεί εάν το μοντέλο Avrami  $\Delta H = (Kt)^n$  -το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τα πρώτα στάδια της γήρανσης ενός υλικού (κεφάλαιο 3.8)- μπορεί να περιγράψει την κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης μέχρι τον χρόνο μέγιστης σκληρότητας, 6h.

Σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση  $\ln t - \ln(\Delta H)$ , όπου  $t$  ο χρόνος γήρανσης και  $\Delta H$  η μεταβολή της σκληρότητας σε σχέση με την κατάσταση αναφοράς. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 6.1, ενώ δίνεται και η εξίσωση της ευθείας που ταιριάζει καλύτερα στα σημεία που προέκυψαν. Για τον σχεδιασμό της καμπύλης επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες 1 και 6 h, καθώς μετά από τις 6 ώρες, έχουμε φαινόμενα υπεργήρανσης που δεν περιγράφονται από το μοντέλο του Avrami. Οι τιμές των σταθερών, που προέκυψαν από την εξίσωση δίδονται στον πίνακα 6.1.



*Εικόνα 6.1: Διάγραμμα  $\ln t - \ln \Delta H$ , για τα δοκίμια που υπέστησαν γήρανση για 1-6h, στους 535°C*

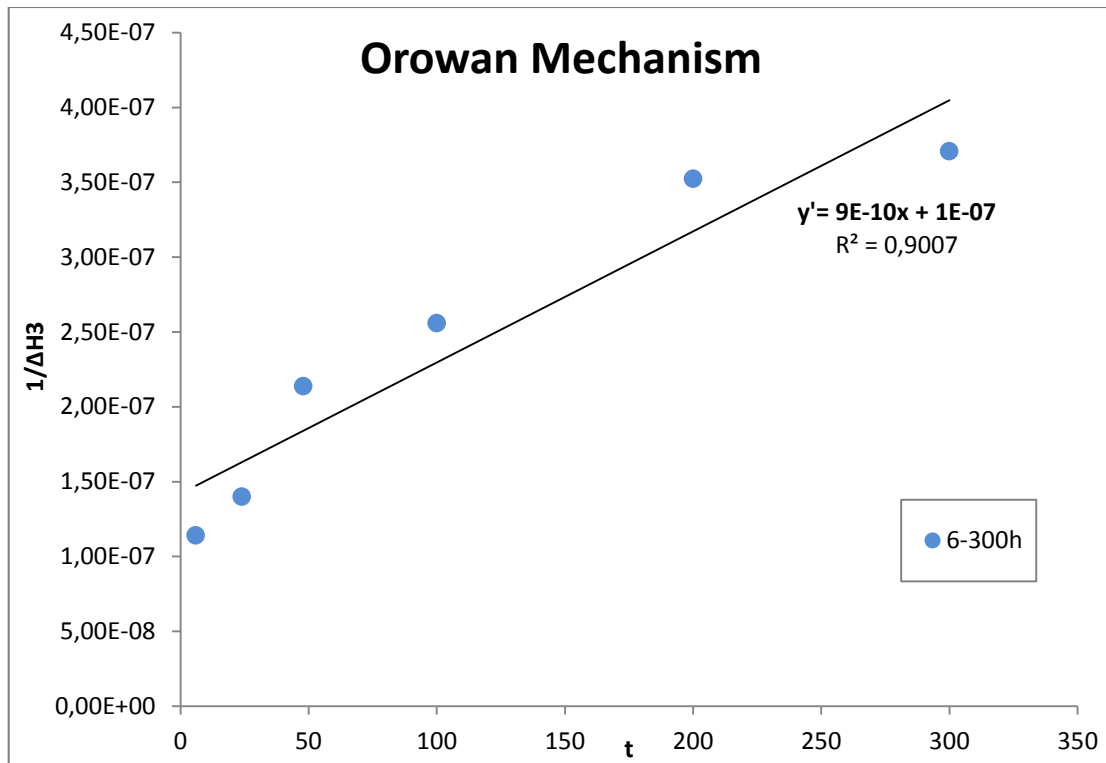
*Πίνακας 6.1: Οι σταθερές της εξίσωσης  $n$  και  $K$  που περιγράφουν την κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης σύμφωνα με το μοντέλο Avrami*

<b>Θερμοκρασία Γήρανσης 535 °C</b>	
<b>Time range (h)</b>	<b>1-6</b>
<b>n</b>	<b>0.06</b>
<b>K (h<sup>-1</sup>)</b>	<b>6,9*10<sup>35</sup></b>
<b>R</b>	<b>1</b>



Οι τιμές του  $n$  και του  $K$ , σε σύγκριση με τις τιμές που δίνονται στον πίνακα 3.3, για χάλυβα C300, είναι πολύ διαφορετικές. Στην παρούσα μελέτη, το χρονικό διάστημα που πραγματοποιείται η διερεύνηση είναι πολύ μεγαλύτερο, με αποτέλεσμα το ποσοστό του ωστενίτη, που αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου γήρανσης και επομένως η επίδραση της αναστροφής του, να προκαλεί μείωση της σκληρότητας, softening effect, πριν ακόμα αρχίσουν τα φαινόμενα υπεργήρανσης και επομένως να μειώνονται τόσο πολύ οι τιμές των σταθερών.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Wilson and Sha,  $(\Delta H)^{-3} = M*(t-t_0) + (\Delta H_0)^{-3}$ , που αφορά μόνο στο στάδιο της υπεργήρανσης (κεφάλαιο 3.8). Η εξέταση της ισχύος του μοντέλου, περιορίστηκε στο χρονικό διάστημα από  $6h$  και ύστερα, αφού οι τιμές των  $t$  και  $\Delta H$  έχουν νόημα μόνο για την κατάσταση μέγιστης σκληρότητας (peak-aged) και ύστερα, που εμφανίζονται φαινόμενα υπεργήρανσης (μείωση της σκληρότητας). Για τον σκοπό αυτόν σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση  $t-(\Delta H)^{-3}$ , όπου  $t$  ο χρόνος γήρανσης και  $\Delta H$  η διαφορά σκληρότητας μεταξύ του υλικού που έχει υποστεί υπεργήρανση για χρόνο  $t$  και του υλικού από τη βαφή. Η σταθερά  $\Delta H_0$  ισούται με την διαφορά σκληρότητας μεταξύ του υλικού μέγιστης σκληρότητας και του υλικού από την βαφή, ενώ  $t_0$  είναι ο χρόνος γήρανσης στον οποίο αποκτάται η μέγιστη σκληρότητα (στην παρούσα περίπτωση είναι ασφαλώς  $t_0 = 6h$ ). Έτσι, για  $t = t_0$  είναι  $\Delta H = \Delta H_0$ , η λογική ισχύς του οποίου είναι προφανής. Η γραφική παράσταση δίδεται στην εικόνα 6.2, μαζί με την εξίσωση της ευθείας που θεωρήθηκε ότι ταιριάζει καλύτερα στα σημεία που προέκυψαν.



**Εικόνα 6.2:** Γραφική παράσταση  $t-(\Delta H)^{-3}$  για την ισχύ του μοντέλου *Wilson and Sha* στο στάδιο της υπεργήρανσης στους  $535^{\circ}\text{C}$

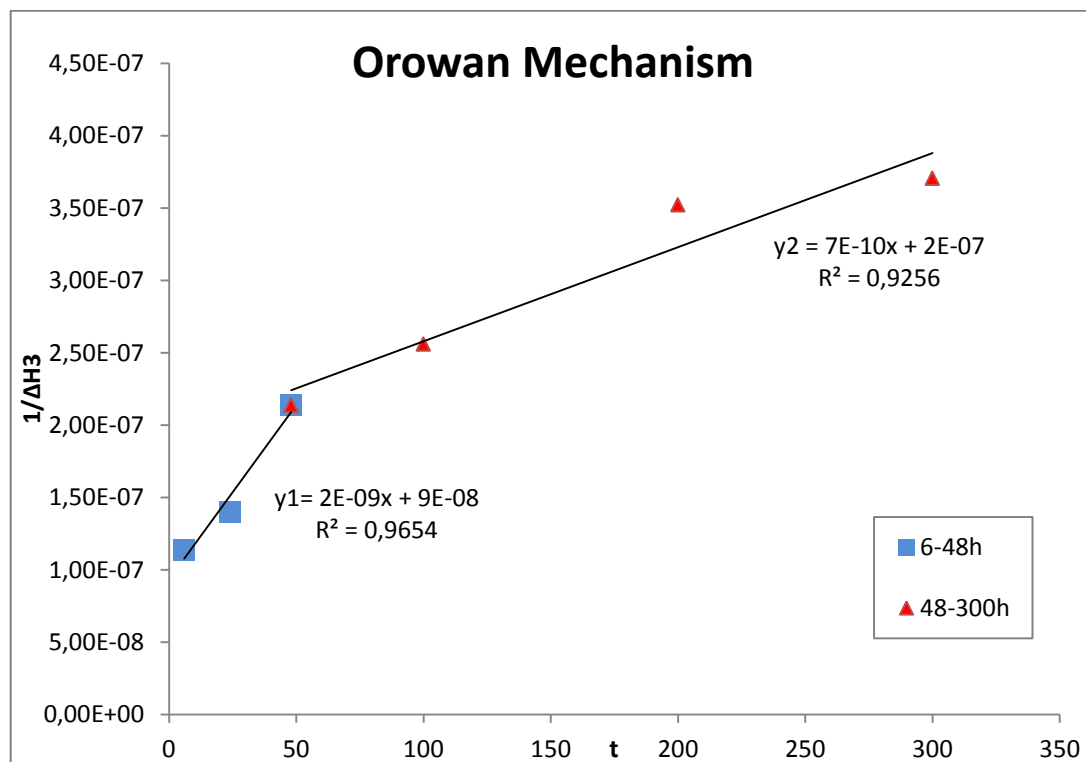
**Πίνακας 6.2:** Οι τιμές των σταθερών για το μοντέλο *Wilson and Sha*, στο στάδιο της υπεργήρανσης στους  $535^{\circ}\text{C}$

M	$\Delta H_0$ (πειραματική τιμή)	$\Delta H_0$ (τιμή μοντέλου)	R
$9 \cdot 10^{-10}$	206,2 HV	215	0,94

Με βάση την εξίσωση της ευθείας που προκύπτει, υπολογίζεται η σταθερά M της εξίσωσης του μοντέλου. Ο συντελεστής συσχέτισης δίνει μια εικόνα της ισχύος του μοντέλου και είναι σχετικά χαμηλός. Η τιμή του M, σε σύγκριση με τις τιμές, του πίνακα 3.5, μπορεί να θεωρηθεί αναμενόμενη. Η πειραματική τιμή  $\Delta H_0$ , εν συγκρίσει με την τιμή που δίνει η επίλυση του μοντέλου, είναι αρκετά κοντά, με μια απόκλιση της τάξης του 4%, η οποία μπορεί να δικαιολογηθεί και από την τυπική απόκλιση στις τιμές της σκληρότητας, κατά την πειραματική μέτρηση.

Επιχειρήθηκε για τις ίδιες τιμές, να χρησιμοποιηθούν δυο ευθείες για καλύτερο συνταίριασμα με τα σημεία, η πρώτη για τα σημεία από 6-48h και η δεύτερη για τα σημεία από 48-300h. Η γραφική παράσταση δίνεται στην εικόνα 6.3 ενώ οι τιμές των

σταθερών στον πίνακα 6.3 καθώς και οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης των δυο ευθειών.



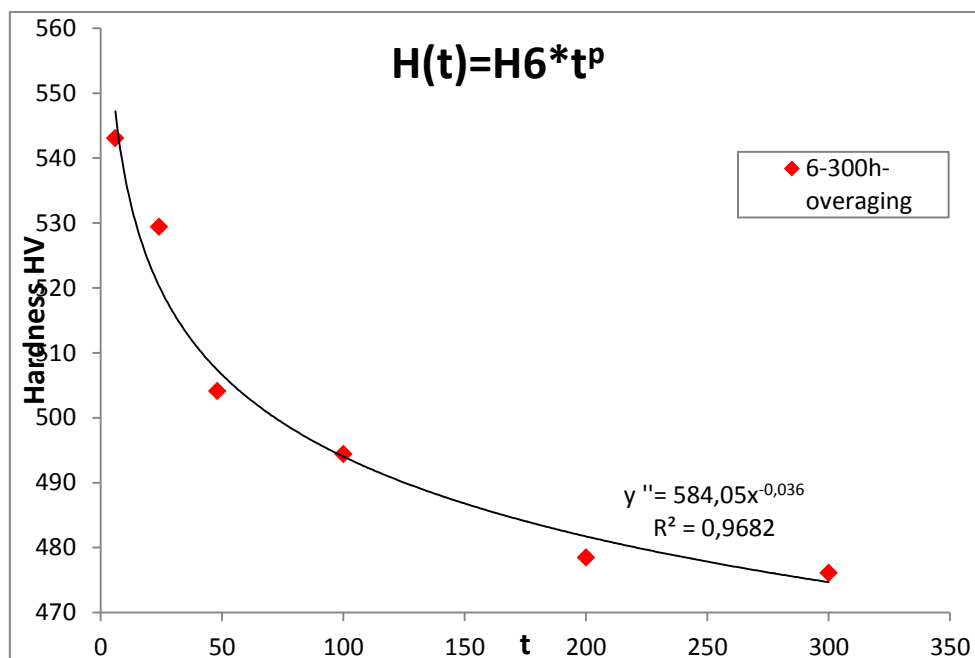
**Εικόνα 6.3:** Γραφική παράσταση  $t-(\Delta H)^{-3}$  για την ισχύ του μοντέλου *Wilson and Sha* στο στάδιο της υπεργήρανσης στους  $535^{\circ}\text{C}$ , με την χρήση δυο καμπύλων συσχέτισης

**Πίνακας 6.3:** Οι τιμές των σταθερών για το μοντέλο *Wilson and Sha*, στο στάδιο της υπεργήρανσης στους  $535^{\circ}\text{C}$ , για τις δυο καμπύλες συσχέτισης

<b><math>y_1 = 2E-09x + 9E-08</math></b>			
$M_1$	$\Delta H_0$ (πειραματική τιμή)	$\Delta H_0$ (τιμή μοντέλου)	R
$2 \cdot 10^{-9}$	206,2 HV	223HV	0,98
<b><math>y_2 = 7E-10x + 2E-07</math></b>			
$M_2$	$\Delta H_0$ (πειραματική τιμή)	$\Delta H_0$ (τιμή μοντέλου)	R
$7 \cdot 10^{-10}$	167,2 HV	171 HV	0,96

Τέλος, επιχειρήθηκε να περιγραφεί η κινητική των αντιδράσεων στο στάδιο της υπεργήρανσης, μέσω της εξίσωσης τύπου,  $H(t) = H_6 \cdot t^p$ , όπου H η τιμή της

σκληρότητας,  $t$  ο χρόνος γήρανσης,  $H_6$  η τιμή της σκληρότητας σε  $t = 6h$  και  $p$  ο αρνητικός εκθέτης του χρόνου( κεφάλαιο 3.8). Παρακάτω δίνονται το διάγραμμα από την επίλυση της εξίσωσης ενώ στον πίνακα 6.4 οι σταθερές της σχέσης και οι συντελεστές συσχέτισης που προέκυψαν.



**Εικόνα 6.4:** Διάγραμμα  $t$ - $H$ , για τα δοκίμια που υπέστησαν γήρανση για 6-300h στους 535°C

**Πίνακας 6.4:** Οι τιμές των σταθερών για την εξίσωση  $H(t) = H_6 * t^p$ , στο στάδιο της υπεργήρανσης στους 535°C, για τις δυο καμπύλες συσχέτισης

$y'' = -0,0364x + 6,37$			
$p$	$H_6$ (πειραματική τιμή)	$H_6$ (τιμή μοντέλου)	R
-0,0364	543,07HV	584,05HV	0,98

Από την εξίσωση που δίνεται από την καμπύλη, της εικόνας 6.4, φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων. Οι πειραματικές και οι θεωρητικές τιμές  $H_6$  του μοντέλου, έχουν αρκετά μεγάλη διαφοροποίηση.

Σύμφωνα με τις δοκιμές που έγιναν στα παραπάνω μοντέλα, μια κατάλληλα προσαρμοσμένη καμπύλη και εξίσωση δεν ήταν δυνατό να επιτευχθεί. Αυτό μπορεί να οφείλεται πιθανώς στην ανόπτηση που πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την μεγέθυνση των κατακρημνισμάτων[38].

Από όλα τα παραπάνω προκύπτει πως το μοντέλο του Orowan , όπως περιγράφεται από την εξίσωση του διαγράμματος της εικόνας 6.2, είναι πιο κοντά στο να περιγράψει την κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης για την κατάσταση υπεργήρανσης.

## 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Διερευνήθηκε η διαδικασία κατακρήμνισης κατά την γήρανση στην θερμοκρασία των 535°C, στον χάλυβα maraging 250. Η απόκριση στην αύξηση της σκληρότητας λόγω της κατακρήμνισης των ενδομεταλλικών ενώσεων ήταν άμεση από την 1<sup>η</sup> ώρα γήρανσης. Η μέγιστη τιμή της σκληρότητας παρατηρήθηκε για γήρανση 6 ωρών. Μετά από τις 6 ώρες γήρανσης, το υλικό παρουσιάζει το φαινόμενο της υπεργήρανσης και παρατηρείται μείωση της σκληρότητας, μέχρι και τις 300 ώρες που φτάνει την ελάχιστη τιμή.
- Η αντοχή του υλικού, όπως περιγράφεται από το όριο θραύσης, έχει αντίστοιχη απόκριση με την σκληρότητα. Το δοκίμιο αναφοράς παρουσιάζει το μικρότερο όριο θραύσης αλλά από την 1<sup>η</sup> ώρα γήρανσης, η αύξηση της αντοχής ξεπερνά το 50% της αντοχής του δοκιμίου αναφοράς. Η μέγιστη τιμή, λαμβάνεται όπως και για την σκληρότητα στις 6 ώρες γήρανσης και φτάνει την τιμή των 1,7 GPa. Μετά τις 6 ώρες γήρανσης, το υλικό παρουσιάζει το φαινόμενο της υπεργήρανσης και η αντοχή του μειώνεται, μέχρι και τις 300 ώρες που φτάνει την ελάχιστη τιμή. Ο αναστροφος ωστενίτης οφείλεται για την απώλεια της αντοχής του υλικού σε αυτή τη θερμοκρασία ενώ μικρότερη συνεισφορά έχουν τα μεγεθυμένα κατακρημνίσματα.
- Η αναστροφή του ωστενίτη εμφανίζεται από την 1<sup>η</sup> ώρα γήρανσης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία γήρανσης η τάση για την αναστροφή του ωστενίτη είναι μεγαλύτερη και εμφανίζεται σε μικρότερους χρόνους γήρανσης. Επομένως η παρουσία ωστενίτη από την 1<sup>η</sup> κιόλας ώρα, σε αυτή τη θερμοκρασία είναι αναμενόμενη. Για το δοκίμιο που έχει υποστεί γήρανση 300h, το ποσοστό του ωστενίτη είναι περίπου 12% και οφείλεται για την μεγάλη ολκιμότητα και δυσθραυστότητα του χάλυβα.
- Η θραύση του υλικού είναι όλκιμη. Ο τύπος θραύσης έχει την τυπική φόρμα, cup and cone, που επικρατεί στην όλκιμη θραύση, για όλες τις θερμοκρασίες

γήρανσης αλλά και για το δοκίμιο αναφοράς. Όλα τα δοκίμια παρουσιάζουν πολλές κοιλότητες και οπές. Η παρουσία εγκλεισμάτων Ti μπορεί να θεωρηθεί μια από τις κυριότερες αιτίες αστοχίας του υλικού.

- Οι φάσεις σκλήρωσης στον χάλυβα 250, θεωρούνται οι  $Ni_3(Ti,Mo)$  και  $Fe_2Mo$ , με την πρώτη να ευθύνεται για την ταχύτερη απόκριση της σκληρότητας στα πρώτα στάδια της γήρανσης και την δεύτερη για την λήψη της μέγιστης σκληρότητας και την αντοχή στην υπεργήρανση. Οι δύο φάσεις συνυπάρχουν στην κατάσταση μέγιστης αντοχής. Στην κατάσταση αυτή συνυπάρχει στον τύπο 250 και ο ωστενίτης, που έχει ευεργετική επίδραση στην ολκιμότητα του υλικού. Η κατακρήμνιση των φάσεων σκλήρωσης γίνεται με διαχυσιακό μηχανισμό και ευνοείται από την παρουσία μεγάλης πυκνότητας διαταραχών. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης η  $Ni_3(Ti,Mo)$  φάση διαλύεται προς σχηματισμό  $Fe_2Mo$  και ωστενίτη.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. Tewari, S. Mazumder, I. S. Batra, G. K. Dey And S. Banerjee: “Precipitation In 18 Wt% Ni Maraging Steel Of Grade 350”, Acta Materialia, Τόμος 48 pp. 1187-1200), 1999
2. Xiaodong Li And Zhongda Yin: “Reverted Austenite During Aging In 18Ni(350) Maraging Steel”, Materials Letters, Τόμος 24, pp 239-242, 1995
3. U. K. Viswanathan, G. K. Dey, V. Sethumadhavan: “Effects Of Austenite Reversion During Overaging On The Mechanical Properties Of 18 Ni (350) Maraging Steel”, Materials Science And Engineering A, Τόμος 398 ,pp367-372, 2005
4. F. Zhu\*, Y. F. Yin And R. G. Faulkner: “Microstructural Control Of Maraging Steel C300”, Materials Science And Technology, Τόμος 27, pp.395-405), 2011
5. J. M. Pardal, S.S.M. Tavares, V. F. Terra, M. R. Da Silva, D. R. Dos Santos: “Modeling Of Precipitation Hardening During The Aging And Overaging Of 18Ni-Co-Mo-Ti Maraging 300 Steel”, Journal Of Alloys And Compounds, Τόμος 393 pp.109-113 2005
6. S.S.M. Tavares, M.R. Da Silva, J.M. Neto, I. Popa, H.F.G. Abreu, J. Alloys Compd. 358 (2003) 152-156
7. U.K. Viswanathan, G.K. Dey And M.K. Asundi: “Precipitation Hardening In 350 Grade Maraging Steel”, Metallurgical Transactions A, Τόμος 24A pp.2429-2442, 1993
8. Vijay K. Vasudevan, Sung J. Kim And C. Marvin Wayman: “Precipitation Reactions And Strengthening Behavior In 18 Wt Pct Nickel Maraging Steels”, Metallurgical Transactions A, Τόμος 21<sup>A</sup>, pp.2655-2668, 1990
9. W. Sha\*, Q. Li<sup>1</sup> And E. A. Wilson : “Precipitation, Microstructure And Mechanical Properties Of Low Nickel Maraging Steel”, Materials Science And Technology, Τόμος 27, pp.983-989, 2011
10. C.R. Shamantha, R. Narayanan, K.J.L. Iyer, V.M. Radhakrishnan, S.K. Seshadri, S. Sundararajan, S. Sundaresan, Mater. Sci. Eng. A 287 (2000) 43–51
11. Alloying-Understanding The Basics, ASM International
12. Γ. Φούρλαρης: “Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου Και Χάλυβα”, Αθήνα 2011
13. Ηλεκτρονική Διεύθυνση: [www.Espi-Metals.Com/Technicaldata.Htm](http://www.Espi-Metals.Com/Technicaldata.Htm)
14. Γ. Φούρλαρης: “Μετασχηματισμοί Φάσεων”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
15. Γ. Δ. Παπαδημητρίου: “Μεταλλογνωσία 1”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π
16. Γ. Δ. Παπαδημητρίου: “Μεταλλογνωσία 2”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π



17. Γ. Δ. Παπαδημητρίου: “Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου Και Χάλυβα”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
18. Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος: “Φυσική Μεταλλουργία”, Εκδόσεις Τζιόλα
19. C. K. Mukhopadhyay, K. V. Rajkumar, T. Jayakumar, Baldev Raj, “Study Of Tensile Deformation Behaviour Of M250 Grade Maraging Steel Using Acoustic Emission”, Journal Mater. Sci. (2010) 45:1371–1384
20. Y. He, K. Yang, W. Sha And D. J. Cleland: Metall. Mater. Trans. A, 2004, 35A, 2747.
21. W. A. Spitzig, J. M. Chilton And C. J. Barton: Trans. ASM, Τόμος 61 (Σελ. 299-303) 1968
22. Sha, A. Cerezo, And G.D.W. Smith, “Precipitation Reactions In Maraging Steels” Part 1. Introduction And Study Of Co-Containing C-300 Steel”, Metallurgical Transactions A Volume 24a, June 1993:1221-1232
23. Sha, A. Cerezo, And G.D.W. Smith, “Precipitation Reactions In Maraging Steels” Part 3. Model Alloys”, Metallurgical Transactions A Volume 24a, June 1993:1241-1249
24. Sha, A. Cerezo, And G.D.W. Smith, “Precipitation Reactions In Maraging Steels” Part 4. Discussion and Conclusions”, Metallurgical Transactions A Volume 24a, June 1993:1251-1256
25. S. Mahadevan, T. Jayakumar, B.P.C. Rao, Anish Kumar, K.V. Rajkumar, And Baldev Raj, Metallurgical And Materials Transactions A, Volume 39a, August 2008:1978-1984
26. Z. Guo, D. Li And W. Sha, Materials Science And Technology January 2004 Vol. 20:126-130
27. [Http://Www.Allvac.Com](http://www.allvac.com)
28. J.W. Christian: Strengthening Methods In Crystals, A. Kelly And R. Nicholson, Eds., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1971, Pp. 261-325.
29. A. Markfeld And A. Rosen, “The Effect Of Reverted Austenite On The Plastic Deformation Of Maraging Steel”, Materials Science And Engineering, 46 (1980), Pp.151- 157
30. Robert E. Reed-Hill: “Physical Metallurgy Principles”
31. N. M. Naimf and S. Bahadur, “Effect Of Microstructure And Mechanical Properties On The Erosion Of 18 Ni (250) Maraging Steel”, Wear, 112 (1986) 217 - 234
32. M. Lahat, The Effect Of Reverted Austenite On The Mechanical Properties Of 18 Ni (300) Maraging Steel, M,Sc. Thesis, Technion, Haifa, 1976.

33. H. Leitner,, M. Schober, R. Schnitzer, S. Zinner, “Strengthening Behavior Of Fe–Cr–Ni–Al–(Ti) Maraging Steels”, *Materials Science And Engineering A* 528 (2011) 5264–5270
34. Kai LIU), Yiyin SHAN, Zhiyong YAN), Jianxiong LIANG, Lun LU And Ke YANG, «Effect Of Heat Treatment On Prior Grain Size And Mechanical Property Of A Maraging Stainless Steel», *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.22 No.6, 2006
35. H.K.D.H. Bhadeshia, Sir Robert Honeycombe, “Steels Microstructure And Properties”, Third Edition, 2006
36. Z. Guo, W. Sha, D. Li, “Quantification Of Phase Transformation Kinetics Of 18 Wt.% Ni C250 Maraging Steel”, *Materials Science And Engineering A* 373 (2004) 10–20
37. E.A. Wilson, “Quantification Of Age Hardening In An Fe-12ni-6mn Alloy ”, *Scripta Materdie*, Vol. 36, No. 10, Pp. 1179-1185,1997
38. W. Sha, “Quantification Of Age Hardening In Maraging Steels And An Ni-Base Superalloy”, *Scripta Mater.* 42 (2000) 549–553
39. P. Würzinger, R. Rabitsch, W. Meyer: “Production Of Maraging Steel Grades And The Influence Of Specified And Nonspecified Elements For Special Applications”, *Journal Of Materials Science*, Τόμος 39 (Σελ. 7295-7302) 2004
40. Fawad Tariq, Nausheen Naz, And Rasheed Ahmed Baloch, “Effect Of Cyclic Aging On Mechanical Properties And Microstructure Of Maraging Steel 250”, *Journal Of Materials Engineering And Performance*, Volume 19(7) October 2010—1005
41. S. Floreen And H. W. Hayden, “Some Observations Of Void Growth During The Tensile Deformation Of A High Strength Steel”, *Scripta Metallurgica* Vol. 4, Pp. 87-94, 1970
42. Gunvant N. Maniar and Hughston M. James: “Microstructure of Thermally Embrittled 18 Ni (250 KSI) Marage Steel”, *Metallography*, τόμος 7 (σελ. 505-511) 1974
43. L. T. Shiang And C. M. Wayman, “Maraging Behavior Of An Fe-19.Sni-5mn Alloy 2: Evolution Of Reverse-Transformed Austenite During Overaging”, *Metallography* 21:425-451 (1988)
44. W. Sha, G. D. W. Smith and A. Cerezo: “Atom Probe Field-Ion Microscopy Study of Ageing Behaviour of a Model Fe-Ni-Co-Mo Maraging Steel”, *Surface Science*, τόμος 266 (σελ. 378-384) 1992