



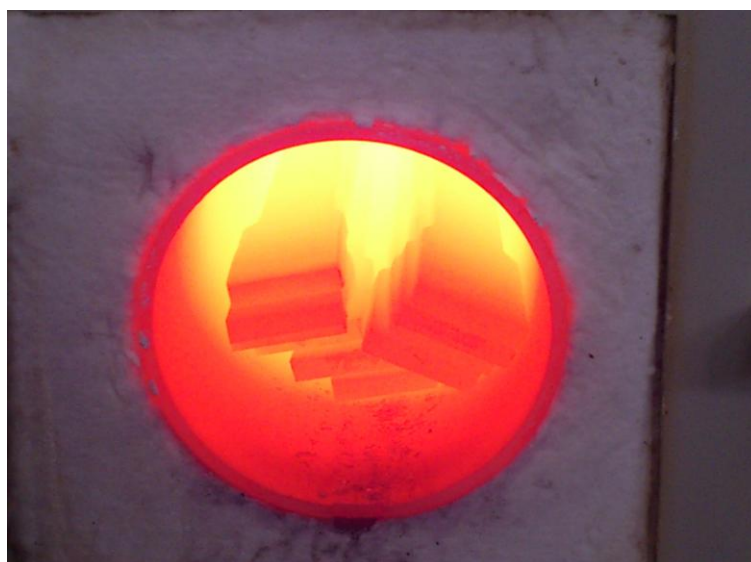
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΧΑΛΥΒΑ ΤΥΠΟΥ AISI 310 ΚΑΙ ΤΩΝ
ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΩΝ ΤΟΥ

Διπλωματική Εργασία

Πρίντεζης Αλέξανδρος

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γ. Φούρλαρης



Ιούλιος 2013

ΑΘΗΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	i
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	vi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	5
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	6
3.1 Γενικά στοιχεία ανοξειδωτων χαλύβων.....	6
3.1.1 Ονοματολογία ανοξειδωτων χαλύβων.....	7
3.2 Ταξινόμηση ανοξειδωτων χαλύβων.....	8
3.3 Η επίδραση των κραματικών στοιχείων στους ανοξειδωτους χάλυβες.....	9
3.3.1 Χρώμιο.....	9
3.3.2 Νικέλιο.....	10
3.3.3 Μολυβδαίνιο.....	11
3.3.4 Άζωτο.....	12
3.3.5 Μαγγάνιο.....	13
3.3.6 Πυρίτιο.....	13
3.3.7 Άνθρακας.....	14
3.3.8 Χαλκός.....	15
3.4 Γενικές θερμοδυναμικές αρχές-Διαγράμματα φάσεων ισορροπίας.....	15
3.4.1 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr.....	16
3.4.2 Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Ni.....	18
3.4.3 Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni.....	19

3.4.4	Διάγραμμα Schaeffler – Delong και Πρόβλεψη σταθερότητας φάσεων ωστενίτη, φερρίτη και μαρτενσίτη στους ανοξείδωτους χάλυβες.....	22
3.5.	Κατακρημνίσματα και ενδομεταλλικές ενώσεις στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.....	24
3.5.1.	Καρβίδια.....	26
3.5.2.	Νιτρίδια.....	27
3.5.3.	Φάσεις σ, χ και Laves.....	27
3.5.3.1.	Φάση σ.....	27
3.5.3.2.	Φάση χ και Laves.....	29
3.6.	Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες.....	30
3.6.1	Ειδικά κράματα.....	37
3.6.1.1.	Κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε N.....	38
3.6.1.2.	Υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες.....	39
3.7.	Μηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσης των μετάλλων-Έλαση.....	41
3.8.	Πλαστική παραμόρφωση και κίνηση των διαταραχών.....	42
3.9.	Μηχανισμοί σκλήρωσης.....	43
3.9.1.	Σκλήρωση με κατακρήμνιση.....	44
3.9.2.	Σκλήρωση με ενδοτράχυνση.....	46
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ.....	49
4.1	Περιγραφή υλικού.....	49
4.2	Προετοιμασία δοκιμίων.....	49
4.2.1	Κοπή και διαμόρφωση δοκιμίων.....	49
4.2.2	Θερμικές κατεργασίες.....	52
4.2.3	Ονομασίες δοκιμίων.....	54
4.2.4	Εγκιβωτισμός.....	54

4.2.5	Λείανση.....	55
4.2.6	Στίλβωση.....	56
4.2.7	Ηλεκτρολυτική προσβολή.....	57
4.3	Μέθοδοι εξέτασης της μικροδομής.....	58
4.3.1	Οπτικό μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM).....	58
4.3.2	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	58
4.3.3	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).....	60
4.3.4	Δομικός χαρακτηρισμός μέσω τεχνικής EBSD (Electron Backscatter Diffraction).....	61
4.4	Μέθοδοι μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων.....	63
4.4.1	Δοκιμές σκληρότητας.....	63
4.4.2	Δοκιμές εφελκυσμού.....	64
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	66
5.1	Παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	66
5.1.1	Θερμοκρασία 650°C.....	67
5.1.2	Θερμοκρασία 800°C.....	74
5.1.3	Θερμοκρασία 950°C.....	79
5.1.4	Δοκίμιο από Hopper.....	84
5.2	Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	87
5.3	Σημειακή ανάλυση με τεχνική EBSD.....	89
5.4	Μηχανικές Ιδιότητες.....	92
5.4.1	Δοκιμές σκληρότητας Vickers.....	92
5.4.2	Δοκιμές εφελκυσμού.....	94
6	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	98
7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	104
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	105

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Δρ. Γεώργιο Φούρλαρη, Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, για τις υποδείξεις και την καθοριστική συμβολή του σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Η επιστημονική του καθοδήγηση και συνεργασία είναι υπεύθυνες για την ποιότητα και διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης, τον ευχαριστώ, για την δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω το μεγαλύτερο μέρος του πειράματός μου στις εγκαταστάσεις της εταιρείας ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗ Α.Ε..

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πρώην αναπληρωτή διευθυντή του τμήματος ποιοτικού ελέγχου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε., κ. Ιωάννη Νικολάου για την καθοδήγηση, τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας μου στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου της εταιρείας. Ευχαριστώ, επίσης όλο το προσωπικό του εργαστηρίου και ιδίως τον κ. Ιωάννη Παναγιωτούλια, του οποίου η υποστήριξη υπήρξε καταλυτική σε αρκετά σημαντικά θέματα του πειράματός μου.

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 συμπαράστασή της. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μαρία Γεωργίου για τον χειρισμό του SEM και για την βοήθεια της σε πρακτικά ζητήματα.

Επίσης ευχαριστώ τον Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη για την βοήθειά που παρείχε σε θέματα του SEM, EBSD και XRD, για την βοήθειά του στην διεξαγωγή αποτελεσμάτων και για την άψογη συνεργασία του.

Ευχαριστώ τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Ιωάννη Χαρλαμπίτα για την καθοδήγηση και βοήθειά του σε πρακτικά ζητήματα που προέκυψαν εντός του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας. Ευχαριστώ όλο το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την διακριτική τους παρουσία και συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον συνάδελφο και «αδερφό» μου Δεληγιάννη Σταύρο, για την ανεκτίμητη βοήθεια και συμπαράσταση που προσέφερε σε όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας εργασίας.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1.:	Τυπική χημική σύσταση του χάλυβα AISI 310.....	3
Πίνακας 3.1.:	Κραματικά στοιχεία σταθεροποίησης α και γ φάσεων στους χάλυβες[8,9].....	22
Πίνακας 3.2.:	Κατακρημνίσματα στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες [8,16,20].....	25
Πίνακας 3.3.:	Τυπικές μηχανικές ιδιότητες κάποιων ωστενιτικών σειράς 300 και υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, υπό μορφή ανοπτημένων ελασμάτων και ταινιών [5,7,21,22].....	35
Πίνακας 3.4.:	Η χημική συστάση και ο ισοδύναμος αριθμός αντίστασης στη διάβρωση οπών για τους δύο τύπους υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.....	39
Πίνακας 3.5.:	Οι μηχανισμοί σκλήρωσης των μετάλλων [26].....	43
Πίνακας 4.1.:	Διαστάσεις των δοκιμών εφελκυσμού.....	51
Πίνακας 5.1.:	Αποτελέσματα EDS δοκιμών έκθεσης στους 650°C.....	72
Πίνακας 5.2.:	Αποτελέσματα EDS δοκιμών έκθεσης στους 800°C.....	78
Πίνακας 5.3.:	Αποτελέσματα EDS δοκιμών έκθεσης στους 950°C.....	84
Πίνακας 5.4.:	Αποτελέσματα EDS δοκιμίου από τμήμα Hopper.....	86
Πίνακας 5.5.:	Τυπικές μηχανικές ιδιότητες του AISI 310 σε θερμοκρασία δωματίου.....	92
Πίνακας 5.6.:	Αποτελέσματα δοκιμών σκληρότητας Vickers, μαζί με τυπικές αποκλίσεις.....	92
Πίνακας 5.7.:	Μηχανικά χαρακτηριστικά δοκιμών εφελκυσμού.....	96
Πίνακας 5.8.:	Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού δοκιμών αναφοράς-Hopper.....	96

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1.:	Αναπαράσταση του κύκλου θέρμανσης του Hopper σε ηλεκτρική κάμινο τόξου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε.....	4
Εικόνα 1.2.:	Φωτογραφία του Hopper.....	4
Εικόνα 3.1.:	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr [13].....	17
Εικόνα 3.2.:	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Ni [13].....	18
Εικόνα 3.3.:	Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 650° C.....	19
Εικόνα 3.4.:	Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 750° C.....	20
Εικόνα 3.5.:	Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 850° C.....	20
Εικόνα 3.6.:	Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 950° C.....	21
Εικόνα 3.7.:	Διάγραμμα Schaeffler [5,14].....	23
Εικόνα 3.8.:	Επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στο σχηματισμό της σ φάσης στον 310 ανοξείδωτο χάλυβα κατά την γήρανση στους 800°C [5].....	28
Εικόνα 3.9.:	Διάγραμμα TTP (Time-Temperature-Precipitation) για τον 316 ανοξείδωτο χάλυβα με περιεκτικότητα 0.066%C [5].....	30
Εικόνα 3.10.:	Επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στις μηχανικές ιδιότητες στον υπερωστενιτικό 254SMo [21].....	36
Εικόνα 3.11.:	Επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στις μηχανικές ιδιότητες στον υπερωστενιτικό 654SMo [21].....	37
Εικόνα 3.12.:	Μικροδομή του υπερωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα S31254, ύστερα από ανόπτηση [6].....	40
Εικόνα 4.1.:	Αριστερά: Κεφαλή κοπής Plasma. Δεξιά: πηγή ρεύματος.....	50
Εικόνα 4.2.:	Αριστερά: Λαμαρίνα AISI 310 με σχεδιασμένα δοκίμια προς κοπή. Δεξιά: Δοκίμιο «οδηγός».....	50
Εικόνα 4.3.:	Φωτογραφία της επιφάνειας κοπής πριν και μετά το τρόχισμα.....	52
Εικόνα 4.4.:	Αριστερά: Φωτογραφία των δοκιμίων εφελκυσμού κατά την ανόπτηση. Δεξιά: Φωτογραφία του φούρνου Thermawatt που χρησιμοποιήθηκε.....	53
Εικόνα 4.5.:	Όργανο λείανση και στίλβωσης της εταιρίας Struers.....	55
Εικόνα 4.6.:	Αριστερά: Απεικόνιση την περίθλασης ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα. Δεξιά: Σχέση κίνηση πηγής και μετρητή ακτίνων X.....	59

Εικόνα 4.7.:	Αριστερά: διάχυση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του υλικού. Δεξιά: διάφορα μέρη ενός ηλεκτρικού μικροσκοπίου σάρωσης.....	60
Εικόνα 4.8.:	Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής του EBSD.....	61
Εικόνα 4.9.:	Απεικόνιση της διαδικασίας σκληρομέτρησης με την μέθοδο Vickers.	64
Εικόνα 4.10.:	Πάνω: μορφή δοκιμίου εφελκυσμού. Κάτω: δοκίμιο εν μέσσω επιμήκυνσης.....	65
Εικόνα 4.11.:	Η μηχανή χάραξης των δοκιμίων.....	65
Εικόνα 5.1.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου αναφοράς.....	66
Εικόνα 5.2.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 24 ώρες. Μικρογραφίες χωρίς μικροδιαφορισμό.....	67
Εικόνα 5.3.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 24 ώρες. Μικρογραφίες με μικροδιαφορισμό.....	68
Εικόνα 5.4.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 100 ώρες.....	69
Εικόνα 5.5.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 300 ώρες.....	70
Εικόνα 5.6.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 500 ώρες.....	71
Εικόνα 5.7.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 800°C για 24 ώρες.....	74
Εικόνα 5.8.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 800°C για 100 ώρες.....	75
Εικόνα 5.9.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων και δευτερευόντων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 800°C για 300 ώρες.....	76
Εικόνα 5.10.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 800°C για 500 ώρες.....	77
Εικόνα 5.11.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 24 ώρες.....	79
Εικόνα 5.12	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 100 ώρες.....	8

Εικόνα 5.13.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 300 ώρες.....	81
Εικόνα 5.14.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 500 ώρες.....	82
Εικόνα 5.15.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 500 ώρες.....	83
Εικόνα 5.16.:	Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου από τμήμα Hopper.....	85
Εικόνα 5.17.:	Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων εξέτασης XRD με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από 30-110 μοίρες με βήμα 0.02 μοίρες ανά δευτερόλεπτο.....	87
Εικόνα 5.18.:	Αποτελέσματα αργής σάρωσης XRD δοκιμίου έκθεσης 950°C για 500 ώρες.....	88
Εικόνα 5.19.:	Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 950°C για 500 ώρες.....	89
Εικόνα 5.20.:	Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ εδροκεντρωμένης κυβικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 950°C για 500 ώρες.....	90
Εικόνα 5.21.:	Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 800°C για 500 ώρες.....	90
Εικόνα 5.22.:	Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ εδροκεντρωμένης κυβικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 800°C για 500 ώρες.....	91
Εικόνα 5.23.:	Τιμές σκληρότητας Vickers των δοκιμίων σε σχέση με τον χρόνο έκθεσης σε κάθε θερμοκρασία.....	93
Εικόνα 5.24.:	Συγκριτικά διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμια εκτεθειμένα σε 650°C.....	94
Εικόνα 5.25.:	Συγκριτικά διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμια εκτεθειμένα σε 800°C.....	95

Εικόνα 5.26.: Συγκριτικά διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμια εκτεθειμένα
σε 950°C.....95

Περίληψη

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες χρησιμοποιούνται σε απαιτητικά περιβάλλοντα λειτουργίας, όπου χρειάζεται υψηλή αντίσταση σε διαβρωτικά περιβάλλοντα καθώς και διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους κατά την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο AISI 310 ανήκει στην κατηγορία χαλύβων υψηλής αντοχής σε έντονα οξειδωτικά περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών. Με σημαντική προσθήκη χρωμίου (24-26%κ.β.) και νικελίου (19-22%κ.β.), ο συγκεκριμένος ανοξειδωτος χάλυβας έχει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και μηχανική ιδιότητες, που διατηρούνται σε ικανοποιητικά επίπεδα ακόμη και σε παρατεταμένη χρονικά έκθεση του σε θερμοκρασίες 1150°C.

Όμως, η συνεχής ή διακοπτόμενη έκθεση του χάλυβα αυτού σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 500-1000°C έχει αρνητικές συνέπειες. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες 500-950°C παρατηρείται κατακρήμνιση καρβιδίων χρωμίου στα όρια των κόκκων. Η μείωση της περιεκτικότητας χρωμίου στα όρια κόκκων προκαλεί ευαισθητοποίηση του χάλυβα που γίνεται ευπαθής σε περικρυσταλλική διάβρωση. Επίσης, με παρατεταμένη έκθεση σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 550-1000°C παρατηρείται κατακρήμνιση της φάσης σίγμα, που οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του AISI 310 σε χρώμιο (24-26%κ.β.). Η συγκέντρωση της φάσης σίγμα έχει ιδιαίτερα αρνητική επίδραση στην ολκιμότητα και στην αντοχή και μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του χάλυβα.

Για τους παραπάνω λόγους ο AISI 310 χρησιμοποιείται βέλτιστα σε εύρος θερμοκρασιών 1000-1150°C. Είναι προφανές ωστόσο ότι κατά τη διάρκεια λειτουργίας του χάλυβα στις παραπάνω θερμοκρασίες, θα υπάρξουν μεταπτώσεις στις μη βέλτιστες θερμοκρασίες κατά τη θέρμανση-απόψυξη ή κατά τη λειτουργία εκτός σχεδιασμού. Στην παρούσα μελέτη γίνεται προσπάθεια παρατήρησης των αθροιστικών συνεπειών στον χάλυβα AISI 310 κατά τη παραμονή του σε δυσμενείς θερμοκρασίες έκθεσης (650-800°C) και σε θερμοκρασία που βρίσκεται κοντά στο κατώτερο όριο βέλτιστης χρήσης (950°C), για χρόνους έκθεσης μέχρι 500 ώρες. Μελετάται η ταχύτητα κατακρήμνισης των σχηματιζόμενων καρβιδίων χρωμίου και της φάσης σίγμα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο έκθεσης. Στόχος της μελέτης είναι η διερεύνηση του βαθμού ευαισθητοποίησης του ανοξειδωτου χάλυβα κατά την παραμονή του σε μη ιδανικές θερμοκρασίες έκθεσης και η σύνδεσή των αλλαγών στις ιδιότητες με τις παρατηρούμενες μικρογραφικές μεταβολές.

Abstract

Austenitic stainless steels are used in rough environments, where high corrosion resistance and toughness are required at high temperature exposure. AISI 310 belongs in this category of high resistance stainless steels used in high temperature and corrosive environments. Being an alloy with high quantities of chromium (24-26 weight%) and nickel (19-22 weight%), AISI 310 has high corrosion resistance and good mechanical properties even in prolonged exposure at temperatures of 1150°C.

Nevertheless, the continuous or discontinuous exposure in the range of 500-950°C can have adverse effects. Specifically, in the range of 500-950°C chromium carbides precipitate in the grain boundaries. The localized depletion of chromium in the grain boundaries causes sensitization to intergranular corrosion. Also, when exposed for prolonged time in the range of 550-1000°C AISI 310 will precipitate phase sigma, caused by the high chromium content of this steel (24-26 weight%). When phase sigma precipitates on a large scale, it has a very detrimental effect on ductility and toughness and can lead to premature failure of the steel.

For the above reasons, AISI 310 is best used in temperature range of 1000-1150°C. Still it is obvious that during use in the above temperature range, there will be transitions into the range of sigma phase and chromium carbide precipitation during the heating-cooling cycle or when the material is used outside its designed temperature range. In this study it is attempted to observe the adverse effects on AISI 310 stainless steel when exposed on temperatures outside the designed temperature range (650-800°C) and on a temperature close to the designed temperature range (950°C) with exposure times up to 500 hours. The speed of sigma phase and chromium carbide precipitation in comparison with exposure temperature and time is studied. The purpose of this study is to determine the degree of sensitization of AISI 310 during exposure in sensitization temperatures and to link the effects on properties with changes on the microstructure of the steel.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες είναι οι πιο γνωστοί ανοξειδωτοί χάλυβες. Είναι εύκολα αναγνωρίσιμοι λόγω του ότι είναι μη μαγνητικοί. Είναι εξαιρετικά διαμορφώσιμοι και συγκολλησιμοι και μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς σε εφαρμογές από πολύ χαμηλές μέχρι πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες είναι κυρίως κράματα σιδήρου-χρωμίου-νικελίου με την πιο γνωστή ονομασία «σειρά 300». Λόγω της υψηλής τους κραμάτωσης σε χρώμιο και νικέλιο, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες έχουν την υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση σε σχέση με τους υπόλοιπους ανοξειδωτους χάλυβες, με ταυτόχρονα υψηλές μηχανικές ιδιότητες[1]. Η χρήση τους θα ήταν ακόμα πιο ευρεία εάν το νικέλιο, που βοηθάει στην σταθεροποίηση της ωστενιτικής δομής, είχε χαμηλότερο κόστος.

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες έχουν πολλά πλεονεκτήματα από μεταλλουργικής άποψης. Μπορούν να κατασκευαστούν αρκετά μαλακοί (π.χ. με όριο διαρροής περίπου 200MPa) ώστε να διαμορφώνονται εύκολα με τα ίδια εργαλεία που χρησιμοποιούνται για κοινούς ανθρακούχους χάλυβες, αλλά μπορούν μέσω ψυχρής διαμόρφωσης να γίνουν ιδιαίτερα σκληροί με όριο διαρροής πάνω από 2000MPa. Η κατεργασία εν θερμώ ωστόσο δεν επιφέρει σκλήρυνση. Η ωστενιτική τους δομή (εδροκεντρωμένη κυβική) δίνει μεγάλη αντοχή και ολκιμότητα ακόμα και σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες, χάνουν την αντοχή τους πιο αργά σε σχέση με κράματα με φερριτική βάση (χωροκεντρωμένη κυβική δομή). Η αντοχή τους σε διάβρωση κυμαίνεται από αντοχή σε καθημερινό περιβάλλον χρήσης, μέχρι αντοχή σε βραστό νερό θάλασσας [1].

Οι σχετικές αδυναμίες των χαλύβων αυτών είναι:

- Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες είναι λιγότερο ανθεκτικοί σε κυκλική οξείδωση σε σχέση με τους φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, καθώς ο μεγαλύτερος συντελεστής θερμικής διαστολής που έχουν προκαλεί τον θρυμματισμό του προστατευτικού οξειδίου του χρωμίου στην επιφάνειά τους.
- Μπορεί να υποστούν διάβρωση με μηχανική καταπόνηση αν χρησιμοποιηθούν σε περιβάλλον στο οποίο έχουν ελλιπή αντοχή σε διάβρωση.
- Η αντοχή τους σε κόπωση είναι μόλις στο 30% της αντοχής τους σε εφελκυσμό (σε σύγκριση με 50-60% στους φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες). Αυτό, σε συνδυασμό με τον μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής, τους κάνει ιδιαίτερα ευπαθείς σε θερμική κόπωση.

Λόγω των πολύ προβλέψιμων αντοχών σε διάβρωση και των υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες χρησιμοποιούνται σε καμίνια, τμήματα φούρνων, σε πυρίμαχες κατασκευές, σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, σε εργοστάσια παρασκευής/επεξεργασίας χημικών προϊόντων, στην κοσμηματοποιία (π.χ. ρολόγια, κοσμήματα), σε τμήματα αεροσκαφών και αυτοκινήτων, ως υλικό μεγάλων κατασκευών και αλλού.

Η συγκεκριμένη κατηγορία χαλύβων αντιμετωπίζει προβλήματα όταν εκτίθεται σε θερμοκρασίες 500-1000°C. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών γίνεται δυνατή η κατακρήμνιση ζημιογόνων καρβιδίων (π.χ. $M_{23}C_6$) και φάσεων όπως η σ (σίγμα) φάση και η χ (chi) φάση. Οι φάσεις αυτές προκαλούν ελάττωση της αντοχής σε διάβρωση των χαλύβων και μεταβάλλουν τις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε σοβαρές περιπτώσεις οι φάσεις αυτές είναι υπεύθυνες για αστοχία των χαλύβων. Το εύρος χρόνου και θερμοκρασιών που συμβαίνουν αυτές οι κατακρημνίσεις εξαρτάται από παράγοντες όπως η σύσταση του υλικού και το ποσοστό ενδοτράχυνσης που έχει υποστεί [2].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας AISI 310. Ο συγκεκριμένος χάλυβας έχει πολύ αυξημένα ποσοστά χρωμίου και νικελίου προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η συμπεριφορά του σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών [1].

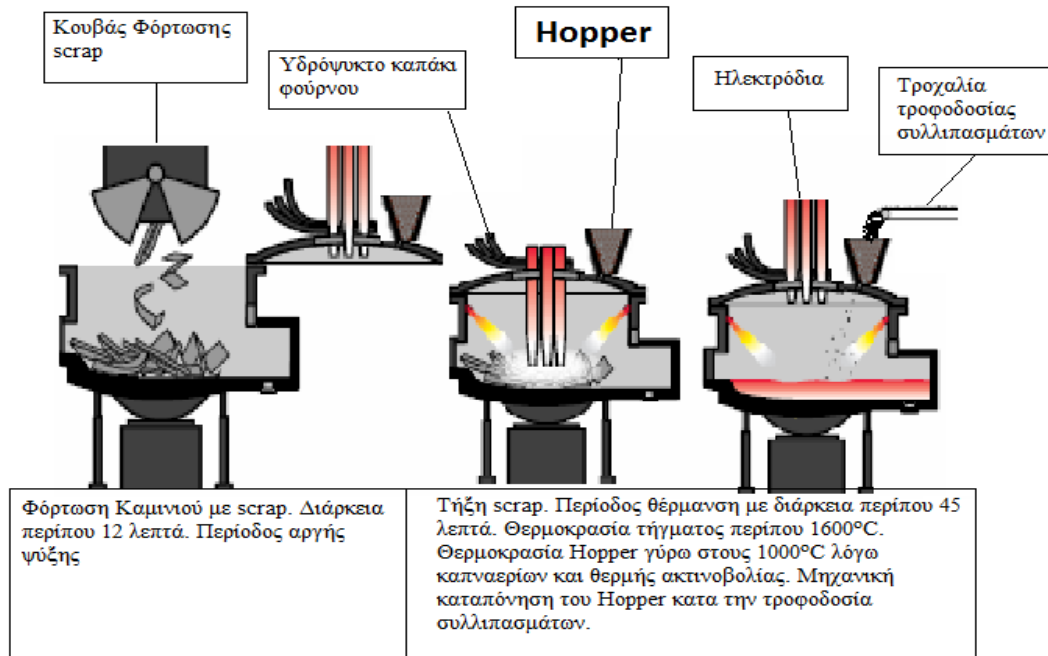
Πίνακας 1.1: Τυπική Χημική Σύσταση του Χάλυβα AISI 310

Στοιχείο :	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
Min	-	-	-	-	-	24.0	-	19.0	-
Max	0.25	2.00	1.50	0.045	0.030	26.0	-	22.0	-

Η υψηλή κραμάτωση του AISI 310 τον κάνει κατάλληλο για συνεχόμενη χρήση σε θερμοκρασίες που φτάνουν τους 1150°C ή σε θερμοκρασίες μέχρι 1040°C για διακοπτόμενη χρήση [4]. Ο AISI 310 συνδυάζει εξαιρετικές ιδιότητες στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες μαζί με καλή ολκιμότητα και συγκολλησιμότητα.

Ωστόσο η υψηλή κραμάτωση οδηγεί και στην δημιουργία προβλημάτων. Το μεγάλο ποσοστό κραμάτωσης σε χρώμιο κάνει εύκολη την κατακρήμνιση την σκληρής και ψαθυρής φάσης σίγμα, καθώς και την κατακρήμνιση καρβιδίων $(Cr,Fe)_{23}C_6$ [3].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, διερευνήθηκαν οι αλλαγές στην μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες δοκιμών AISI 310 που εκτέθηκαν σε θερμοκρασίες 650°C, 800°C, και 950°C για χρόνους έκθεσης 24, 100, 300 και 500 ώρες. Επιπλέον μελετήθηκε κομμάτι λαμαρίνας χάλυβα AISI 310 που βρισκόταν σε περιβάλλον λειτουργίας για τρεις μήνες (περίπου 1000 ώρες λειτουργίας), σε ηλεκτρική κάμινο τόξου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε..



Εικόνα 1.1: Αναπαράσταση του κύκλου θέρμανσης του Hopper σε ηλεκτρική κάμινο τόξου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε.



Εικόνα 1.2: Φωτογραφία του Hopper

2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κύριοι σκοποί της μελέτης του ανοξειδωτού χάλυβα AISI 310 είναι οι παρακάτω:

1. Ο χαρακτηρισμός των αντιδράσεων κατακρήμνισης που λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες έκθεσης 650,800 και 950°C και μελέτη της κινητικής τους για χρόνους έκθεσης 24, 100, 300 και 500 ωρών.
2. Συσχέτιση του χρόνου και θερμοκρασίας έκθεσης και της παρατηρούμενης μικροδομής με την αντοχή σε εφελκυσμό.
3. Μελέτη της κινητικής της σκληρότητας του χάλυβα σε σχέση με την παρατηρούμενη μικροδομή και τις θερμικές κατεργασίες.
4. Ο προσδιορισμός της σοβαρότητας και της ταχύτητας των αλλαγών που συμβαίνουν σε περίπτωση χρήσης του χάλυβα σε θερμοκρασίες ευαισθητοποίησης που πλησιάζουν τις θερμοκρασίες των θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν.
5. Σύγκριση των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας με την μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες του τμήματος ανοξειδωτού χάλυβα AISI 310 από το Horper ηλεκτρικής κάμινου τόξου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε., το οποίο βρισκόταν σε περιβάλλον λειτουργίας για τρεις μήνες (περίπου 1000 ώρες λειτουργίας).

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Γενικά στοιχεία ανοξειδωτων χαλύβων

Η ανάπτυξη των ανοξειδωτων χαλύβων ξεκίνησε περίπου στα 1910 στη Μ. Βρετανία και στη Γερμανία. Από τότε, αυτά τα κράματα διαδραματίζουν ένα ζωτικό ρόλο σε πολλές βιομηχανίες, παρότι αντιστοιχούν σε ένα πολύ μικρό ποσοστό (~ 5%) της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα. Ομοίως, στην Αμερική αποτελούν λιγότερο από 2% της συνολικής παραγωγής χαλύβων [5]. Παρόλα αυτά, έχουν μια τεχνολογική και οικονομική σημασία πολύ μεγαλύτερη από αυτή που υποδεικνύεται από τα ανωτέρω ποσοστά.

Μια σύντομη αναδρομή με τα σημαντικότερα χρονολογικά γεγονότα στην ιστορία των ανοξειδωτων χαλύβων παρατίθεται ακολούθως [8]:

- 1821: Ο Γάλλος Berthier πειραματίζεται με την προσθήκη χρωμίου στους χάλυβες.
- 1897: Ο Γερμανός Goldschmidt αναπτύσσει τεχνικές για την παραγωγή κραμάτων, τα οποία περιέχουν Cr και χαμηλό ποσοστό άνθρακα.
- 1904-1909: Σε Γαλλία και Γερμανία παράγονται κράματα με 13% κ.β. και 17% κ.β. Cr.
- 1913: Ο Άγγλος Brearly χυτεύει το πρώτο εμπορικό πλίνθωμα στον Thomas Firth and Sons, Cast No.1008, στις 20 Αυγούστου. Με σύσταση (% κ.β.): 0.24% C, 0.2% Si, 0.44% Mn, 12.86% Cr.
- 1916: Στις 5 Σεπτεμβρίου αναπτύχθηκε, από το Firth Sterling Ltd., κράμα με σύσταση 9 με 16% κ.β. Cr και με άνθρακα λιγότερο από 0.7%, το οποίο καλύπτεται από το Αμερικανικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας 1,197,256.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες αποτελούν μια ομάδα χαλύβων οι οποίοι βασίζονται στα συστήματα Fe-Cr, Fe-Cr-C και Fe-Cr-Ni. Οι χάλυβες που ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 10.5% κ.β. χρώμιο.

Το χρώμιο είναι το κραματικό στοιχείο που χαρακτηρίζει τον ανοξειδωτο χάλυβα. Σε ποσοστά $\geq 10.5\%$ κ.β., το χρώμιο σχηματίζει με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ένα αόρατο (πάχους 1300nm), συνεκτικό παθητικό επίστρωμα που προστατεύει το σίδηρο από τη διάβρωση και την οξείδωση. Σε περίπτωση ρήξης του, παρουσία οξυγόνου, το επίστρωμα αυτό αναπλάθεται μόνο του. Έτσι, οι ανοξειδωτοι χάλυβες βρίσκουν εφαρμογές σε

οξειδωτικές ατμόσφαιρες υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών. Σε ατμόσφαιρες που καταστρέφουν το παθητικό τους επίστρωμα, οι ανοξειδωτοι χάλυβες διαβρώνονται όπως ακριβώς οι ανθρακούχοι χάλυβες. Εκτός από το χρώμιο, προστίθενται και άλλα στοιχεία για τη βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση, κυρίως το νικέλιο και το μολυβδαίνιο.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα, για πολλές δεκαετίες αποτελούν καθιερωμένα υλικά στα μαγειρικά σκεύη, στα αυτοκίνητα, στις διατάξεις συνδέσεων, στον εξοπλισμό βιομηχανιών γαλακτοκομικών, τροφίμων, υφασμάτων, στις χημικές βιομηχανίες, στις βιομηχανίες πετρελαίου και πετροχημικών, στη παραγωγή ενέργειας, στην επεξεργασία χημικών και χαρτιού, στη φαρμακευτική βιομηχανία, στις βιομηχανίες μεταφορών, ακόμη και στη διακόσμηση. Επιπλέον, είναι πλήρως ανακυκλώσιμοι και οι περισσότεροι είναι συγκολλησιμοι.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες παράγονται σε μια ευρεία ποικιλία σχημάτων και μεγεθών με διάφορες τεχνικές θερμηλασίας, ψυχρηλασίας και χύτευσης. Η τήξη των χαλύβων αυτών από τις αρχές του 1970 γίνεται με τις τεχνικές AOD (Argon-Oxygen Decarburization) και VOD (Vacuum-Oxygen Decarburization)[6]. Αυτές οι τεχνικές επιτρέπουν το καλύτερο έλεγχο των στοιχείων προσθήκης και βελτιώνουν την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων και υπολογίσιμων στοιχείων. Συνεπώς, η πιθανότητα παραγωγής χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα βελτιώθηκε δραστικά.

3.1.1. Ονοματολογία ανοξειδωτων χαλύβων

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες ταυτοποιούνται με τρεις διαφορετικούς τρόπους: (a) με αριθμούς σύμφωνα με το Unified Numbering System (UNS), που αναπτύχθηκαν από την American Society for Testing and Materials (ASTM) και από την Society of Automotive Engineers (SAE) για όλα τα εμπορικά μέταλλα και κράματα, (b) με σύστημα αρίθμησης σύμφωνα με το American Iron and Steel Institute (AISI) και (c) με ονόματα που στηρίζονται σε συντομογραφίες συστάσεων, σε ονομασίες με ιδιοκτησιακά δικαιώματα και σε εμπορικά σήματα [5].

Οι αριθμοί κατά το UNS περιλαμβάνουν έξι σύμβολα, δηλ. ένα γράμμα ακολουθούμενο από πέντε αριθμούς (π.χ. S31254, S32654). Ενώ, κατά το AISI (American Iron and Steel Institute) χρησιμοποιείται ένα, πολύ πιο εύκολο από μνημονικής απόψεως, σύστημα με τρεις αριθμούς, οι οποίοι σε μερικές περιπτώσεις ακολουθούνται από ένα γράμμα, π.χ. οι

ωστενιτικοί προσδιορίζονται με αριθμούς από τις σειρές 200 και 300, όπως 304, 304L, 254, 654 κ.α. [8].

3.2. Ταξινόμηση ανοξείδωτων χάλυβων

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες ταξινομούνται σε πέντε κατηγορίες, ανάλογα με τη μικροδομή τους στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

- Οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες που περιέχουν 10.5 – 30% κ.β. χρώμιο και χαμηλό ποσοστό άνθρακα $\leq 0.2\%$ κ.β (4XX).
- Οι μαρτενσιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες που περιέχουν 10.5 – 17% κ.β. χρώμιο και ποσοστό άνθρακα $\leq 1.2\%$ κ.β. και υπόκεινται στις κατεργασίες της βαφής και επαναφοράς (4XX).
- Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες που περιέχουν 17 – 25% κ.β. χρώμιο, 7 – 35% κ.β. νικέλιο και ποσοστά άνθρακα 0.03 – 1.1% κ.β (2XX, 3XX).
- Οι διφασικοί ανοξείδωτοι χάλυβες (duplex) που περιέχουν 23 – 30% κ.β. χρώμιο, 2 – 7% κ.β. νικέλιο και μικροποσότητες τιτανίου και μολυβδαινίου. Η διπλή φάση αποτελείται περίπου από 50% ωστενίτη και 50% φερρίτη.
- Επιπλέον, υπάρχουν μερικοί ανοξείδωτοι χάλυβες που κραματώνονται με μικρά ποσά άλλων στοιχείων (Cu, Ti, Al), έτσι ώστε να έχουν τη δυνατότητα σκλήρυνσης με κατακρήμνιση (χάλυβες σκληρυνόμενοι με κατακρήμνιση – PH Precipitation Hardened steels).

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι κυκλοφορούν και λίγοι ανοξείδωτοι χάλυβες που περιέχουν χρώμιο σε ποσοστά μεγαλύτερα του 30% ή σίδηρο σε ποσοστά μικρότερα του 50%.

3.3. Η επίδραση των κραματικών στοιχείων στους ανοξειδωτους χάλυβες

Τα πιο σημαντικά κραματικά στοιχεία στους ανοξειδωτους χάλυβες, εκτός από το χρώμιο, είναι το νικέλιο, ο άνθρακας, το μολυβδαίνιο και το άζωτο.

3.3.1. Χρώμιο

Το χρώμιο προσδίδει αντίσταση στη διάβρωση, λόγω του παθητικού επιφανειακού οξειδίου, στοιχειομετρίας $(Fe,Cr)_2O_3$, που σχηματίζει, παρουσία οξυγόνου. Το επίστρωμα σχηματίζεται σε ποσοστά $Cr \geq 10.5\%$ κ.β. Στο ποσοστό του 10.5%, το παθητικό φιλμ δεν είναι πολύ συνεκτικό και προσφέρει αντιδιαβρωτική προστασία μόνο σε ήπιες ατμόσφαιρες. Αύξηση του ποσοστού του χρωμίου στο χάλυβα, έως 30%, αυξάνει τη σταθερότητα του παθητικού επιστρώματος και την αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες. Υψηλότερα ποσοστά, όμως, προκαλούν αρνητική επίδραση σε άλλες ιδιότητες, όπως η συγκολλησιμότητα και η ολκιμότητα. Αντίθετα, σε συνδυασμό με το νικέλιο στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες βελτιώνει τη συγκολλησιμότητα [9]. Επομένως, γενικά προτιμάται η αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση των ανοξειδωτων χαλύβων με την προσθήκη και άλλων στοιχείων [10].

- Το χρώμιο είναι α-φερρογόνο. Στα κράματα Fe-Cr-C και Fe-Cr-Ni-C, αύξηση του Cr προωθεί το σχηματισμό φερρίτη και τη διατήρησή του στις κατηγορίες των ωστενιτικών, μαρτενσιτικών και διφασικών ανοξειδωτων χαλύβων.
- Είναι ισχυρά καρβιδιογόνο στοιχείο. Το πιο κοινό πλούσιο σε χρώμιο καρβίδιο είναι το $M_{23}C_6$, όπου 'M' είναι επικρατέστερα το Cr αλλά μπορεί επίσης να έχει κάποια μέρη Fe και Mo [8].
- Το χρώμιο αποτελεί το βασικό συστατικό στο σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων, πολλές από τις οποίες τείνουν να ψαθυροποιήσουν τους ανοξειδωτους χάλυβες. Η πιο κοινή είναι η σ φάση, πρόκειται για μια ένωση (Fe,Cr) στο σύστημα Fe-Cr και σχηματίζεται κάτω από τους 815°C. Το χρώμιο επιπλέον υπάρχει στις ενδομεταλλικές φάσεις χ και Laves [8].

3.3.2. Νικέλιο

Το νικέλιο στους ανοξειδωτους χάλυβες:

- Σταθεροποιεί τη φάση του ωστενίτη (γ-φερρογόνο) στη θερμοκρασία του δωματίου ή σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η φάση του ωστενίτη είναι επιθυμητή, διότι ως δομή του εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (FCC) χαρακτηρίζεται από υψηλή ολκιμότητα και ικανότητα διαμόρφωσης, ενώ δεν παρουσιάζει μετάβαση από την όλκιμη στην ψαθυρή κατάσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως ο φερρίτης (BCC).
- Συνεπώς, υψηλά ποσοστά νικελίου ευνοούν την ικανότητα διαμόρφωσης του χάλυβα.
- Προσδίδει επιπλέον προστασία έναντι της διάβρωσης σε αναγωγικά, ουδέτερα και ελαφρώς οξειδωτικά περιβάλλοντα. Αύξηση του νικελίου σε ποσοστά 8-10% κ.β., αυξάνει την επιδεκτικότητα του χάλυβα στην εργοδιάβρωση, αλλά μεγαλύτερα ποσοστά τη βελτιώνουν. Η βελτιστοποίηση στη συμπεριφορά του χάλυβα ως προς την εργοδιάβρωση επιτυγχάνεται στις περιεκτικότητες 25-30% κ.β. Ni.
- Αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών, λόγω περιορισμένης διαλυτότητας και διαχυσιμότητας του άνθρακα στο νικέλιο. Επομένως, δεν έχει μεγάλη τάση να σχηματίζει καρβίδια και γενικότερα δεν προωθεί το σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων, αν και υπάρχουν υπάρχον αποδείξεις ότι η παρουσία του στο κράμα μπορεί να επηρεάσει την κινητική των κατακρημνίσεων [8].
- Αυξάνει την αντίσταση στον ερπυσμό και στα θερμικά σοκ.
- Επιδρά, όμως, αρνητικά στη μηχανουργική κατεργασιμότητα των χάλυβων.
- Χρησιμοποιείται για σκλήρωση στερεού διαλύματος.

3.3.3. Μολυβδαίνιο

Το μολυβδαίνιο προσδίδει:

- Αντίσταση στη διάβρωση κυρίως των ωστενιτικών, φερριτικών και διφασικών ανοξειδωτων χαλύβων, παρουσία χλωριόντων, όταν προστίθεται σε ποσοστά μέχρι 6% ή και περισσότερο στους υπερωστενιτικούς. Τα χλωριόντα προκαλούν ρήξεις του παθητικού επιστρώματος οδηγώντας σε τοπικές μορφές διάβρωσης, όπως η διάβρωση οπών (pitting) και η διάβρωση χαραγών (crevice corrosion). Το μολυβδαίνιο συνδυάζεται με το χρώμιο για να σταθεροποιήσουν το επιφανειακό παθητικό φιλμ. Το μολυβδαίνιο βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση χαραγών περισσότερο από όλα τα κραματικά στοιχεία του χάλυβα [10].
- Όμως, η μέγιστη προσθήκη του μολυβδαίνιου στο χάλυβα για αντίσταση στην τοπική διάβρωση περιορίζεται από την τάση του για σχηματισμό της ψαθυρής φάσης σ: MCr, όπου M: Fe, Mo, Ni, Co [10].
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες και αντίσταση σε ερπυσμό. Για παράδειγμα, η προσθήκη 2%κ.β. Mo σε κράμα 18Cr-8Ni έχει σαν αποτέλεσμα 40% αύξηση του ορίου θραύσης στους 760°C [11]. Αυτό μπορεί να έχει αρνητική επίδραση, αφού τα κράματα που περιέχουν Mo είναι δυσκολότερα στη θερμή κατεργασία.
- Η προσθήκη μικρής ποσότητας όσο 0.5%κ.β. Mo αυξάνει τα δευτερογενή χαρακτηριστικά σκλήρωσης στους χάλυβες, με αποτέλεσμα να έχουν υψηλότερο όριο διαρροής και θραύσης στη θερμοκρασία δωματίου, βελτιώνοντας και τις ιδιότητες τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες [8].
- Το Mo είναι α-φερρογόνο στοιχείο και η παρουσία του προωθεί το σχηματισμό και τη διατήρηση του φερρίτη στη μικροδομή.

3.3.4. Άζωτο

Το άζωτο περιέχεται συνήθως σαν ακαθαρσία στους περισσότερους ανοξείδωτους χάλυβες, αλλά αποτελεί σκόπιμη προσθήκη σε μερικούς οστενιτικούς και σχεδόν σε όλους τους διφασικούς ανοξείδωτους, όταν η περιεκτικότητα είναι μεγαλύτερη από 0.2%κ.β [8]. Ο ρόλος του είναι η σταθεροποίηση του οστενίτη ενάντια στο φερριτικό μετασχηματισμό στις υψηλές θερμοκρασίες και ενάντια στο μαρτενσιτικό μετασχηματισμό στις χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας Ms [5]. Το άζωτο:

- Σταθεροποιεί τη φάση του οστενίτη στη θερμοκρασία του δωματίου ή σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση οπών και χαραγών στους οστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Η επίδρασή του στην αύξηση της αντίστασης στην τοπική διάβρωση γίνεται μεγαλύτερη, παρουσία μολυβδαινίου [10].
- Αυξάνει τη μηχανική αντοχή σε βάρος όμως της δυσθραυστότητας.
- Παρεμποδίζει το σχηματισμό της ψαθυρής φάσης MCr (φάση σ).
- Η διαλυτότητα του αζώτου στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι σχετικά χαμηλή, ιδιαίτερα στη φάση του φερρίτη. Η προσθήκη, όμως, του μαγγανίου στους οστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες αυξάνει τη διαλυτότητα του αζώτου [5,8].
- Είναι ένα ισχυρό μέσο αύξησης της σκλήρωσης του οστενίτη είτε μέσω σκλήρωσης στερεού διαλύματος, είτε μέσω μείωσης του μεγέθους των κόκκων σε ανακρυσταλλωμένα υλικά. Προσθήκες τόσο ελάχιστες όσο 0.15%κ.β. μπορούν να αυξήσουν δραματικά την αντοχή των οστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, ιδιαίτερα σε κρυογόνες θερμοκρασίες [5,8].

3.3.5. Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο προστίθεται σχεδόν σε όλους τους χάλυβες. Στους ωστενιτικούς περιέχεται σε ποσοστά 1-2% κ.β. [8].

- Αντικαθιστά κάποιο ποσοστό του νικελίου ως σταθεροποιητής ωστενίτη (γ-φερρογόνο). Επειδή είναι πολύ δραστικό στη σταθεροποίηση του ωστενίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες, εμποδίζει το μετασχηματισμό σε μαρτενσίτη. Η δραστικότητά του στη προώθηση του ωστενίτη σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται από την συνολική σύσταση του κράματος. Στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, όπως στον 304, φαίνεται να έχει μικρή επίδραση στη προώθηση του ωστενίτη εναντίον του φερρίτη [8].
- Υψηλά όμως ποσοστά μαγγανίου οδηγούν στο σχηματισμό MnS, που βελτιώνει μεν την ολκιμότητα του χάλυβα, λόγω παρεμποδιστικού σχηματισμού FeS, αλλά ευνοεί τη διάβρωση οπών.
- Επίσης, το μαγγάνιο σε ποσοστά μεγαλύτερα του 2% μειώνει την ολκιμότητα των χαλύβων [10].
- Το Mn πολλές φορές προστίθεται σε ειδικά κράματα για να αυξήσει τη διαλυτότητα του αζώτου στη φάση του ωστενίτη. Για παράδειγμα, η προσθήκη 15%κ.β. Mn σε κράμα Fe-20Cr αυξάνει τη διαλυτότητά του από 0.25 σε 0.4%κ.β. περίπου [8].
- Η επίδραση του μαγγανίου στις μηχανικές ιδιότητες είναι ελάχιστη. Χρησιμοποιείται για σκλήρωση στερεού διαλύματος και έχει μια μικρή επίδραση στην ευθραυστότητα [8].

3.3.6. Πυρίτιο

Το πυρίτιο προστίθεται σχεδόν σε όλους τους ανοξείδωτους χάλυβες, σε ποσοστά κυμαινόμενα από 0.3 έως 0.6%κ.β. και χρησιμεύει αρχικά στην αποξείδωση σε κατάσταση τήγματος. Δεν είναι ξεκάθαρο αν σταθεροποιεί τον ωστενίτη ή τον φερρίτη. Στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, για περιεκτικότητες μέχρι 1%κ.β. φαίνεται να μην έχει καμία επίδραση στην ισορροπία φάσεων, αλλά για υψηλότερα ποσοστά σταθεροποιεί τον φερρίτη.

Το πυρίτιο σχηματίζει ένα αριθμό ενώσεων με το σίδηρο (FeSi , Fe_2Si , Fe_3Si , Fe_5Si) [8] και Cr_3Si , που τείνουν να ψαθυροποιήσουν τη δομή. Επιπλέον, επεκτείνει το εύρος της σύστασης πάνω από την οποία η φάση σ σχηματίζεται. Το πυρίτιο είναι γνωστό για τη προώθηση διαφορισμού κατά τη στερεοποίηση, με συνέπεια το σχηματισμό ευτηκτικών προϊόντων με χαμηλό σημείο τήξης, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με νικέλιο. Γι' αυτούς τους λόγους, συνήθως παραμένει κάτω από 1%κ.β.. Το πυρίτιο είναι για την αύξηση της ρευστότητας του τηγμένου χάλυβα. Μερικές κατηγορίες ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, τείνουν να γίνουν δύσρευστοι στο στάδιο του τήγματος και η προσθήκη πυριτίου βελτιώνει τη ρευστότητα [8]. Το πυρίτιο αυξάνει την αντίσταση στο σχηματισμό ψαθυρών οξειδίων και την αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες [10].

3.3.7. Άνθρακας

Ο άνθρακας περιέχεται στους ανοξειδωτους χάλυβες σε ποσοστά 0.03-1% κ.β.

- Υψηλά ποσοστά άνθρακα προσδίδουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά μειώνουν τη δυσθραυστότητα και την αντίσταση στην περικρυσταλλική διάβρωση, λόγω σχηματισμού καρβιδίων του χρωμίου. Τα τελευταία απογυμνώνουν την περιφέρεια των κόκκων από το χρώμιο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κελιών διάβρωσης, όπου οι φτωχές σε χρώμιο γειτνιάζουσες στα όρια των κόκκων περιοχές δρουν ως άνοδοι και το εσωτερικό των κόκκων που διατηρεί τη σύσταση του ανοξειδωτου χάλυβα λειτουργεί ως κάθοδος. Για το λόγο αυτό, παράγονται κράματα χαμηλού άνθρακα (L-grade), όπου ο C κρατείται κάτω από 0.04%κ.β.
- Ο άνθρακας είναι ένα ισχυρό μέσο σκλήρωσης στερεού διαλύματος (solid solution strengthening) [8].
- Ο άνθρακας έχει δυσμενή επίδραση στη μηχανουργική κατεργασιμότητα του χάλυβα.
- Ο άνθρακας και το άζωτο είναι τα πιο δραστικά γ -φερρογόνα στοιχεία.

3.3.8. Χαλκός

Ο χαλκός:

- Είναι ασθενές γ-φερρογόνο στοιχείο.
- Ευνοεί την αντίσταση στη γενική διάβρωση από το θειϊκό οξύ και από μίγμα οξικού και μυρμηκικού οξέος καθώς και την επιδεκτικότητα σε ψυξηλασία.
- Σε μερικά όμως κράματα, η αντίσταση στη διάβρωση οπών μπορεί να μειωθεί με την αύξηση του ποσοστού του χαλκού.
- Βελτιώνει την αντοχή.

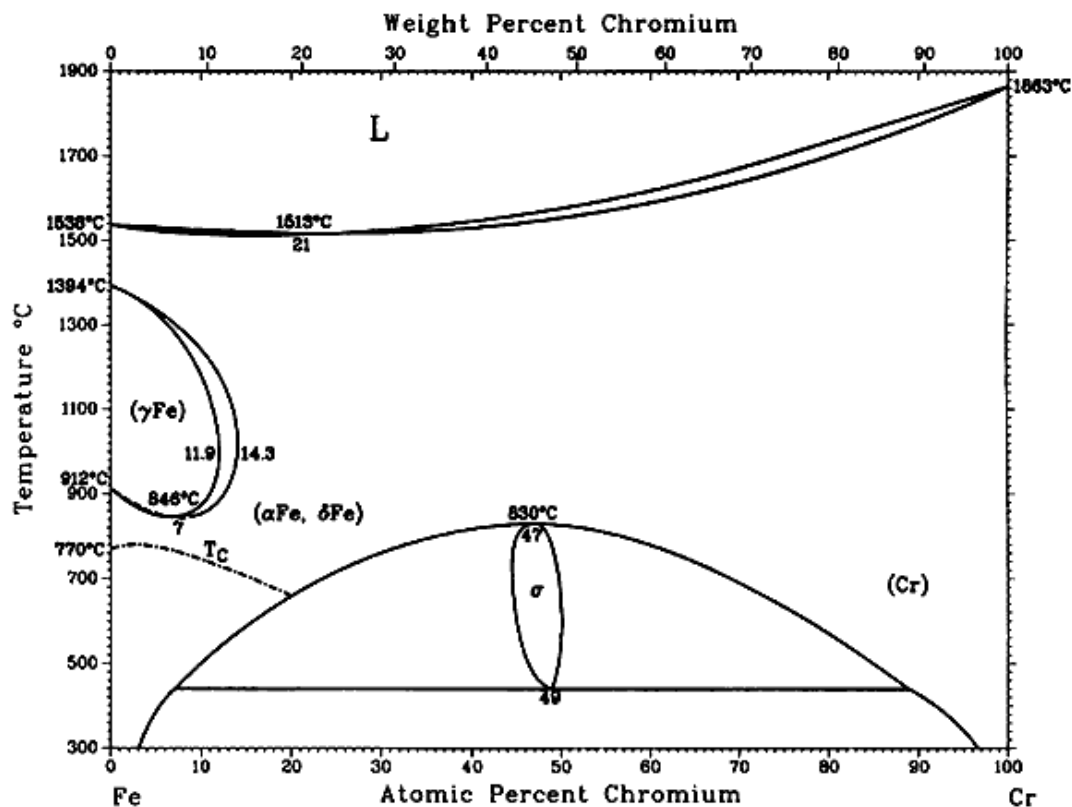
3.4. Γενικές θερμοδυναμικές αρχές-Διαγράμματα φάσεων ισορροπίας

Τα διαγράμματα φάσεων ισορροπίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή των μετασχηματισμών φάσεων και των σταθερών φάσεων στους ανοξείδωτους. Αυτά τα διαγράμματα μπορούν μόνο να προσεγγίσουν την πραγματική μικροδομή, αφού 1. οι ανοξείδωτοι περιέχουν μέχρι 10 κραματικά στοιχεία, τα οποία δεν μπορούν να προσαρμοστούν εύκολα με τα τυποποιημένα διαγράμματα φάσης και 2. τα διαγράμματα φάσης βασίζονται σε συνθήκες ισορροπίας, οι οποίες δεν ισχύουν κατά τις συνθήκες απόψυξης στη διαδικασία της βαφής [8]. Σε αυτή την ενότητα, θα περιγραφούν τα διμερή διαγράμματα Fe-Cr, Fe-Ni και το τριμερές Fe-Cr-Ni.

3.4.1. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr

Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων σιδήρου – χρωμίου δίνεται στην Εικόνα 3.1. Το χρώμιο περιορίζει τη σταθερότητα του ωστενίτη (γ -Fe) σε ένα μικρό εσωτερικό δακτύλιο (gamma loop), που εκτείνεται στο θερμοκρασιακό διάστημα 910–1400°C και στις περιεκτικότητες χρωμίου $\leq 11.2\%$ κ.β., καθώς και σε ένα στενό εξωτερικό δακτύλιο (11.2–13.4%κ.β. Cr), όπου οι σταθερές φάσεις είναι ο φερρίτης (α -Fe με διαλυμένο Cr) και ο ωστενίτης [10]. Πάνω από 13%κ.β.Cr υπάρχει ο φερρίτης σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος. Από το διάγραμμα ισορροπίας Fe-Cr εξάγονται οι εξής παρατηρήσεις:

- Η ωστενιτική φάση δεν είναι σταθερή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Στο θερμοκρασιακό εύρος 450–830°C, σχηματίζεται η φάση σ , η οποία έχει στοιχειομετρία (Fe,Cr) και τετραγωνική κρυσταλλική δομή. Η φάση αυτή σχηματίζεται ευκολότερα στα κράματα που υπερβαίνουν περιεκτικότητες 20%κ.β. σε χρώμιο. Επειδή η σ σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η κινητική του σχηματισμού είναι αρκετά αργή και η κατακρήμνιση απαιτεί εκτεταμένους χρόνους στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-800°C [8]. Επειδή η σ είναι σκληρή και εύθραυστη φάση, ευθύνεται για την ψαθυροποίηση των σιδηροκραμάτων που περιέχουν 15–70%κ.β. Cr, όταν αυτά θερμανθούν στις θερμοκρασίες 450–830°C, για παρατεταμένες περιόδους και γι' αυτό το λόγο είναι ανεπιθύμητη.

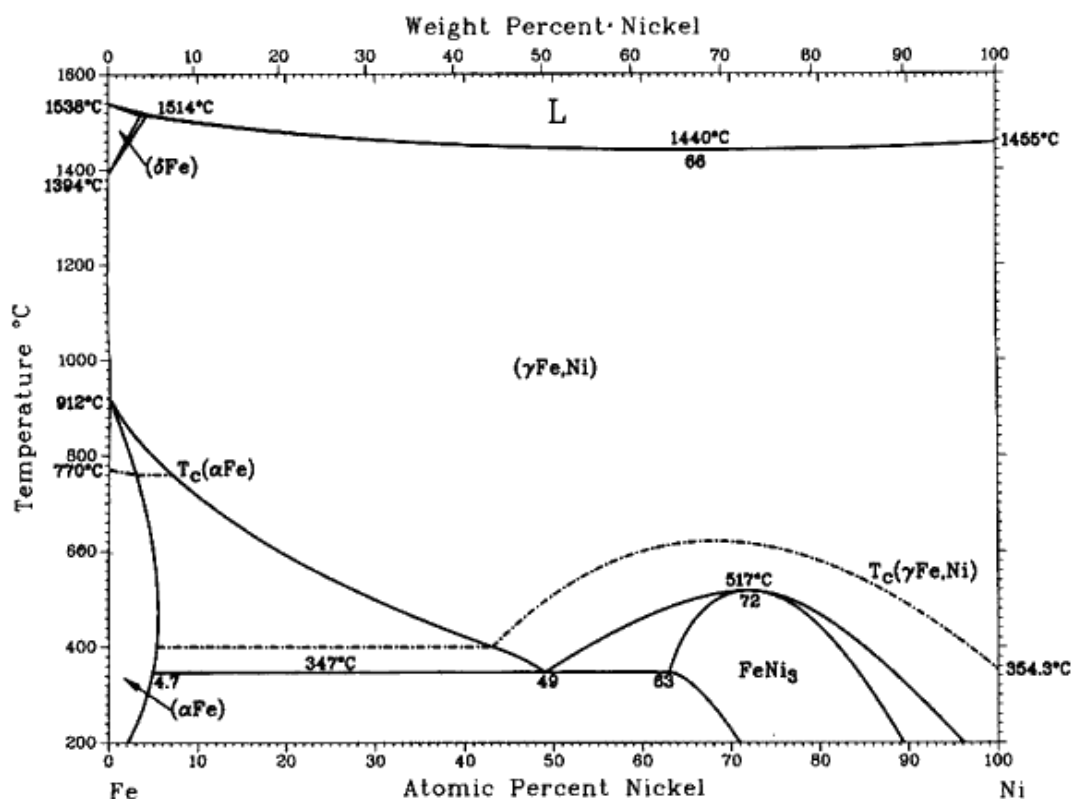


Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr [13].

Η προσθήκη του άνθρακα στα κράματα Fe-Cr οδηγεί σε επέκταση του δακτυλίου γ προς τις περιοχές υψηλότερης περιεκτικότητας σε χρώμιο. Όταν προστίθεται άνθρακας μέχρι 0.04%κ.β. σε ένα χάλυβα με 18%κ.β.Cr, τότε είναι πλήρως φερριτικός και δεν μπορεί να μετασχηματιστεί. Όταν προστίθεται μεταξύ 0.08-0.22%κ.β.C μετασχηματίζεται μερικώς δίνοντας δομή (α + γ), ενώ για περιεκτικότητα πάνω από 0.40%κ.β.C ο χάλυβας θα είναι πλήρως ωστενιτικός εάν αποψυχθεί γρήγορα από την περιοχή του γ - δακτυλίου. Η δεύτερη επίδραση της προσθήκης του C είναι ο σχηματισμός καρβιδίων, όπως M₃C, M₂₃C₆, M₇C₃ [14].

Η προσθήκη Ni σε χαμηλού άνθρακα χάλυβα με 18%κ.β.Cr επεκτείνει τη περιοχή του ωστενίτη και σε ποσοστό 8%κ.β.Ni ο ωστενίτης παραμένει στη θερμοκρασία δωματίου. Το Mn επεκτείνει το δακτύλιο του γ και συνεπώς, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του Ni. Επειδή όμως, δεν είναι ισχυρό γ-φερρογόνο στοιχείο αλλά έχει τη μισή δραστηριότητα, με συνέπεια να απαιτούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις.

3.4.2. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Ni

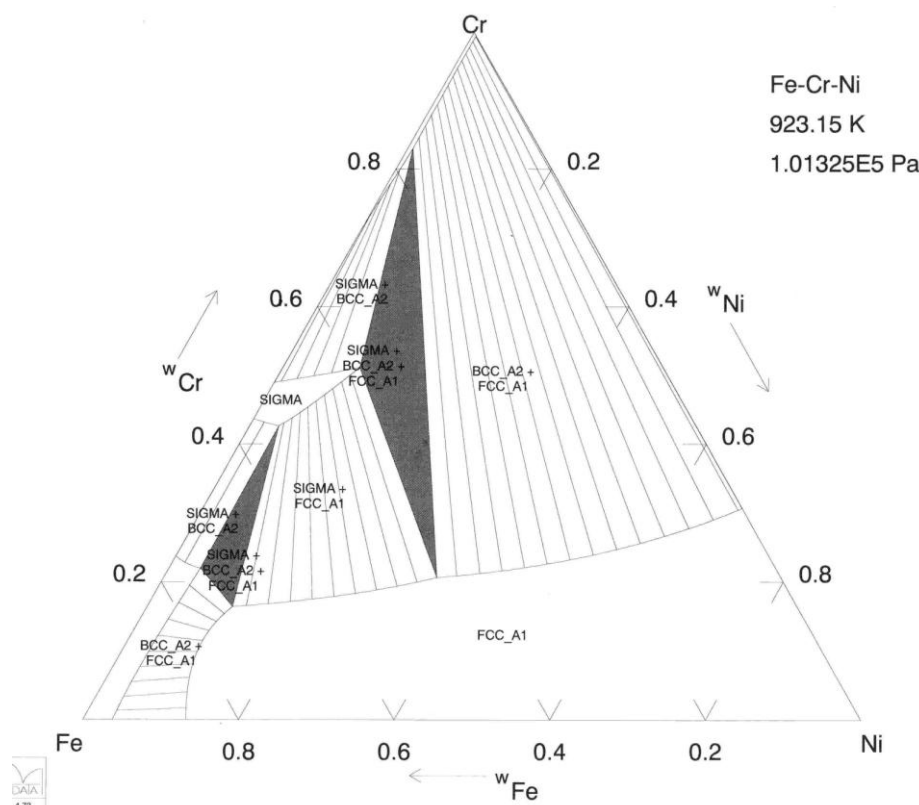


Εικόνα 3.2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Ni [13].

Στην εικόνα 3.2 δίνεται το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Ni [13]. Η σταθερότητα του ωστενίτη στον ανοξείδωτο χάλυβα εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητά του σε νικέλιο. Γενικά, αύξηση του ποσοστού του νικελίου αυξάνει την περιοχή σταθερότητας του ωστενίτη. Επίσης, αύξηση του ποσοστού του νικελίου έως ~50% κ.β. οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha$ [10]. Μια ελάχιστη περιεκτικότητα σε Ni απαιτείται για να διατηρηθεί ο ωστενίτης στη θερμοκρασία δωματίου. Για χάλυβες με υψηλό Cr π.χ. 25%κ.β., χρειάζεται μόνο 15%κ.β. Ni για να παραμείνει ο γ στη θερμοκρασία δωματίου [14].

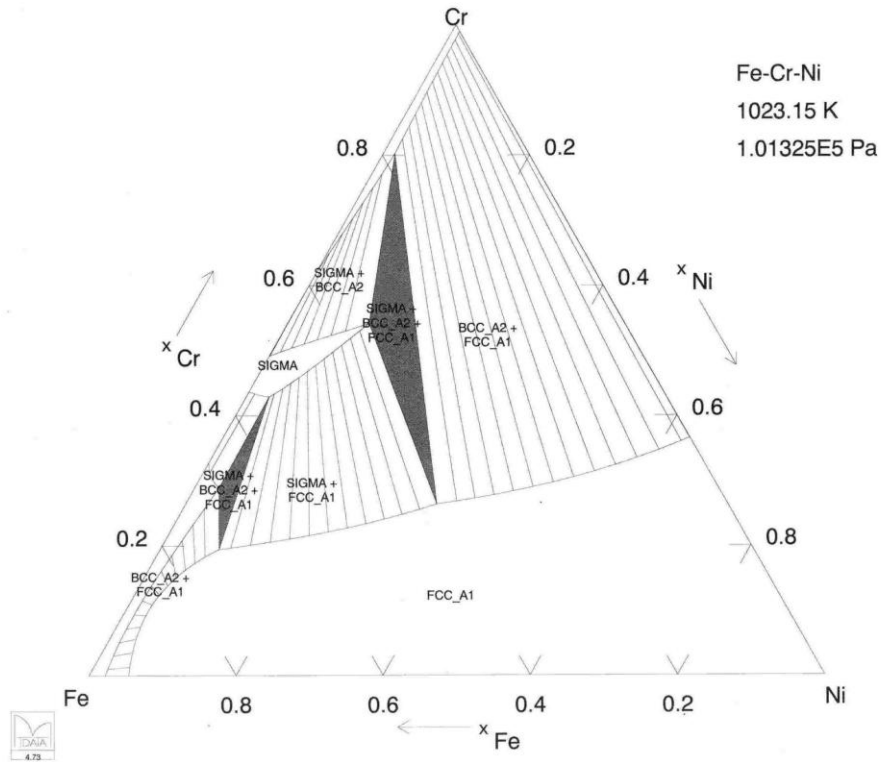
3.4.3. Τριμερές Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων Fe-Cr-Ni

Με την προσθήκη του νικελίου στο σύστημα Fe-Cr, η περιοχή της ωστενιτικής φάσης εκτείνεται περισσότερο, επιτρέποντας στον ωστενίτη να είναι σταθεροποιημένος στη θερμοκρασία δωματίου. Αυτό το τριμερές σύστημα αποτελεί τη βάση για τους ωστενιτικούς και διφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

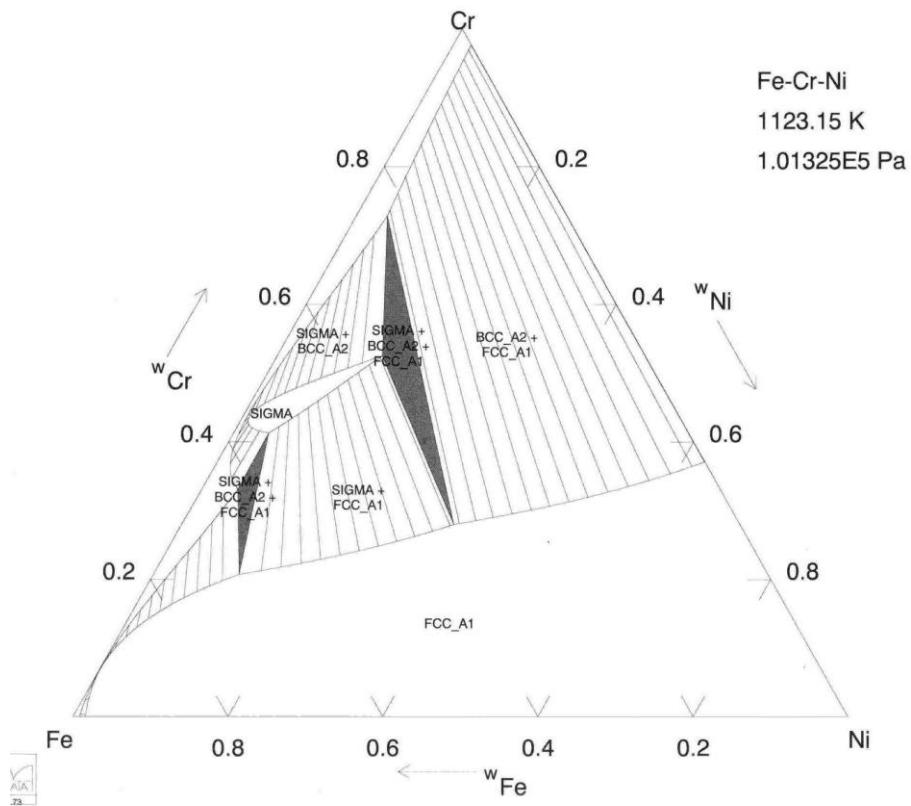


Εικόνα 3.3: Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 650° C [15].

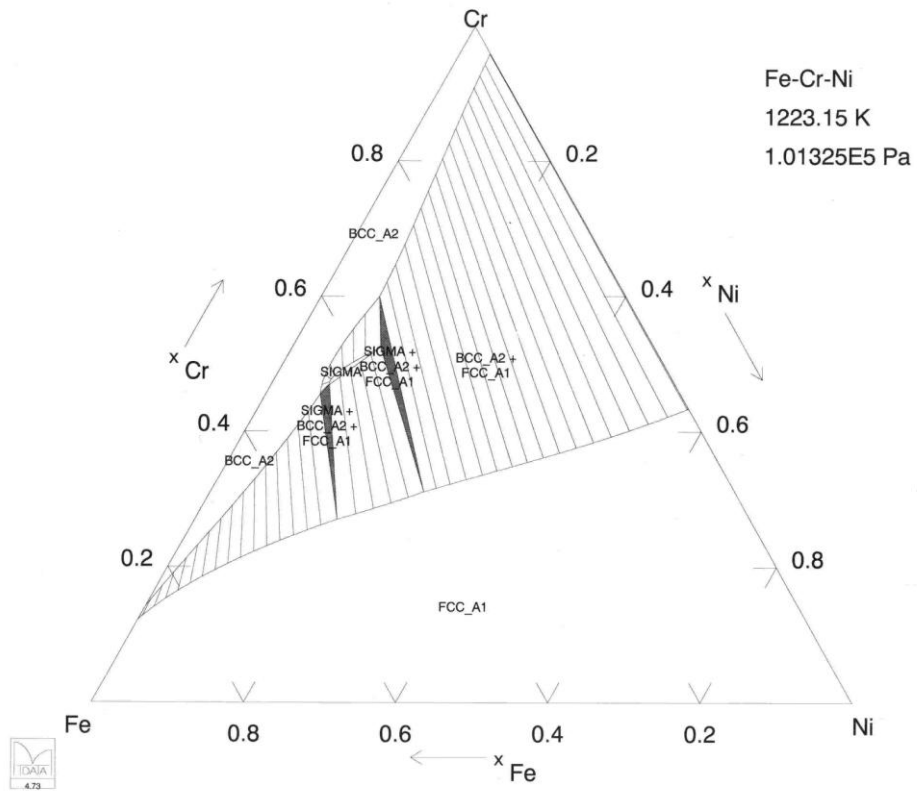
Όπως και στις άλλες κατηγορίες ανοξείδωτων χάλυβων, η σ και οι άλλες δευτερεύουσες φάσεις γίνονται σταθερές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η περιοχή σταθερότητας της σ φάσης μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνει από τους 650°C έως τους 950°C (εικόνες 3.3-3.6). Το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο σταθερότητας της σ φάσης είναι περίπου στους 1050°C, υψηλότερο από το όριο των φερριτικών και των διφασικών ανοξείδωτων. Ο βαθμός στον οποίο αυτές οι φάσεις μπορούν να εμφανιστούν εξαρτάται από την πραγματική χημεία, τη ταχύτητα στερεοποίησης, τις επιδράσεις του διαφορισμού και από τις θερμομηχανικές κατεργασίες [16].



Εικόνα 3.4. Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 750° C [15].



Εικόνα 3.5. Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 850° C [15].



Εικόνα 3.6: Τριμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Fe-Cr-Ni στους 950° C [15].

3.4.4. Διάγραμμα Schaeffler – Delong και Πρόβλεψη σταθερότητας φάσεων ωστενίτη, φερρίτη και μαρτενσίτη στους ανοξειδωτους χάλυβες

Ο πίνακας 3.1 παρουσιάζει τα κραματικά στοιχεία που ευνοούν τη σταθεροποίηση της φερριτικής φάσης α και τα κραματικά στοιχεία που σταθεροποιούν την ωστενιτική φάση γ στους χάλυβες.

Πίνακας 3.1. Κραματικά στοιχεία σταθεροποίησης α και γ φάσεων στους χάλυβες [8,9].

γ-φερρογόνα	α-φερρογόνα
Ni	Cr
C	Mo
N	Si
Mn	Nb
Cu	V
Co	Al
	Ti
	W

Η μεγάλη πλειοψηφία των χαλύβων περιέχει τουλάχιστον τρία στοιχεία. Η κατάσταση αυτών των χαλύβων μπορεί να προσδιοριστεί από τα διαγράμματα τριών φάσεων. Η ερμηνεία όμως αυτών των διαγραμμάτων είναι σχετικά δύσκολη και έχει περιορισμένη πρακτική αξία στις θερμικές κατεργασίες των χαλύβων, καθώς τα διαγράμματα αυτά αναφέρονται μόνο σε συνθήκες ισορροπίας. Επιπλέον, οι περισσότεροι χάλυβες περιέχουν περισσότερα από τρία στοιχεία. Έτσι, έχει καθιερωθεί η χρήση των διαγραμμάτων Schaeffler – Delong. Τα διαγράμματα αυτά (εικόνα 3.7) χρησιμοποιούνται για την ποιοτική πρόβλεψη των σταθερών φάσεων σε ένα χάλυβα συγκεκριμένης σύστασης [17]. Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν τη δομή που αποκτήθηκε ύστερα από γρήγορη απόψυξη από τους 1050°C στην θερμοκρασία δωματίου και επομένως, δεν είναι διαγράμματα ισορροπίας. Στην πραγματικότητα, δημιουργήθηκαν για να εκτιμάται η περιεκτικότητα του δ φερρίτη στο τήγμα στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες [5]. Επομένως, όλοι οι ανοξειδωτοι χάλυβες απεικονίζονται ως σημεία και γίνονται διακριτές οι περιοχές του

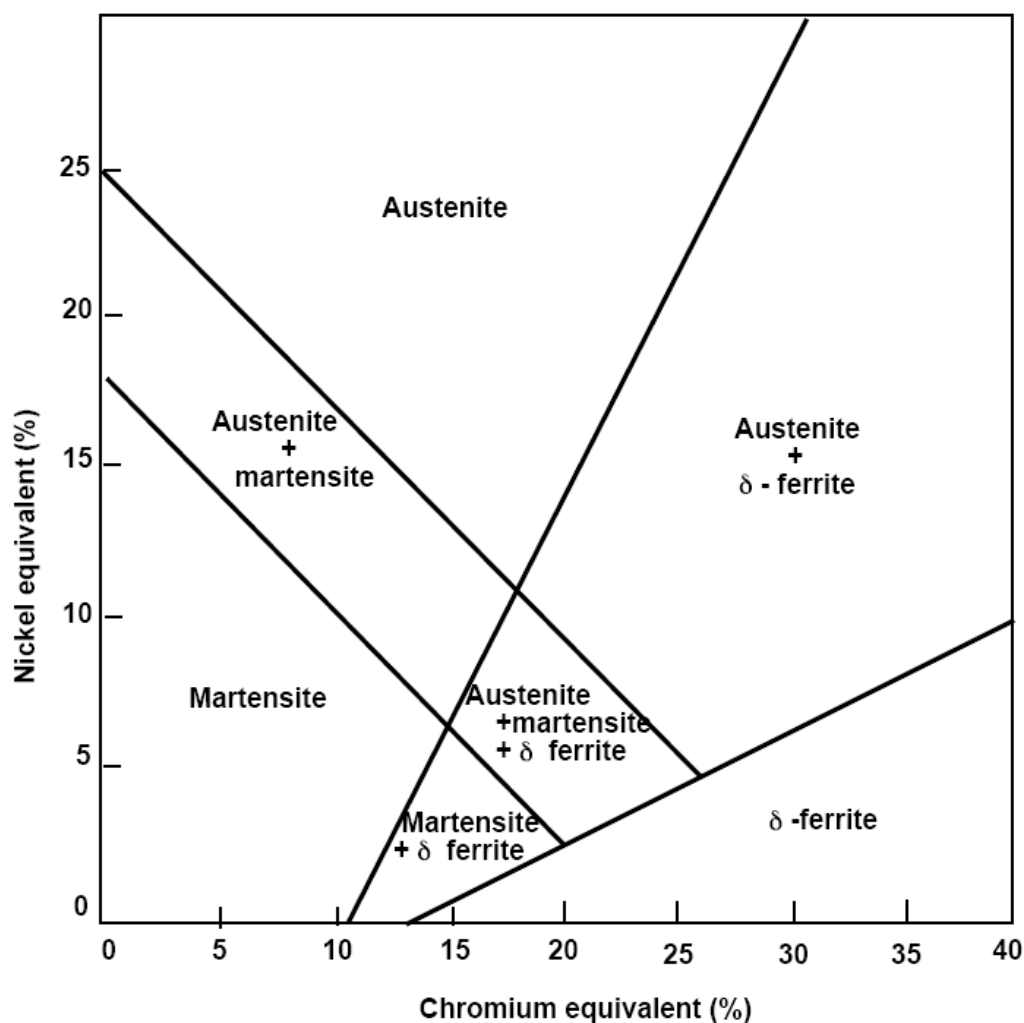
ωστενίτη (γ), του φερρίτη (α) και του μαρτενσίτη (M), καθώς και οι περιοχές όπου εμφανίζονται περισσότερες από μία φάσεις [17].

Εκλέγοντας το Ni ως τυπικό γ -φερρογόνο στοιχείο και το Cr ως τυπικό α -φερρογόνο και συγκρίνοντας με άλλα στοιχεία τη δυνατότητα σχηματισμού ωστενίτη και φερρίτη, αντίστοιχα, βρέθηκε ένας εμπειρικός συντελεστής για κάθε στοιχείο, ώστε, τελικά, η χημική σύσταση να εκφράζεται με ισοδύναμες ποσότητες σε Cr και Ni [17]. Ο οριζόντιος άξονας περιλαμβάνει την ισοδύναμη σύσταση του χρωμίου και ο κατακόρυφος άξονας την ισοδύναμη σύσταση του νικελίου. Διάφορες εξισώσεις έχουν αναπτυχθεί για την εξαγωγή των δύο ισοδύναμων συστάσεων. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται στο διάγραμμα Schaeffler – Delong της εικόνας 3.7 είναι:

$$\% Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times \%C + 0.5 \times \%Mn + 0.5 \times \%Co + 30 \times \%N [9]$$

$$\% Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb + 2.5 \times \%Ti + 2 \times \%W + 3 \times \%Al [9]$$

Όπου: % αναφέρεται στο κατά βάρος ποσοστό του στοιχείου.



Εικόνα 3.7: Διάγραμμα Schaeffler [5,14].

Το διάγραμμα Schaeffler – Delong μπορεί να δώσει ποσοτική πρόβλεψη μόνο για τους χάλυβες που προκύπτουν μετά από συγκόλληση τόξου και ψύξη στον αέρα, αλλά χρησιμοποιείται για ποιοτικές προβλέψεις σε όλες τις μικροδομές των ανοξείδωτων χαλύβων. Ποσοτικές προβλέψεις δεν είναι δυνατές, διότι η σταθερότητα των φάσεων εξαρτάται από την ταχύτητα ψύξης [10]. Το διάγραμμα είναι πολύ χρήσιμο στο καθορισμό του κατά πόσον ένας ειδικός χάλυβας είναι πιθανό να είναι πλήρως ωστενιτικός στη θερμοκρασία δωματίου [14].

3.5. Κατακρημνίσματα και Ενδομεταλλικές Ενώσεις στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες

Μια ποικιλία κατακρημνισμάτων μπορεί να είναι παρούσα στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, εξαρτώμενα από τη σύσταση και τη θερμική κατεργασία. Μια λίστα από αυτά τα κατακρημνίσματα, τη δομή, το θερμοκρασιακό εύρος που εμφανίζονται και τη στοιχειομετρία τους παρέχεται στον πίνακα 3.2 [8]. Τα καρβίδια και τα νιτρίδια κατακρημνίζονται μεταξύ των θερμοκρασιών των 550-950°C. Στο θερμοκρασιακό εύρος των 700-900°C, οι ωστενιτικοί χάλυβες με περιεκτικότητα πάνω από 17%κ.β. Cr σχηματίζουν ενδομεταλλικές φάσεις, όπως η σ, η χ και οι φάσεις Laves. Όλες χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε Cr και από ευθραυστότητα. Αυτό σημαίνει ότι η μεγάλη ποσότητα των κατακρημνισμάτων οδηγεί σε πτώση της δυσθραυστότητας και σε ελάττωση της αντίστασης σε ορισμένους τύπους διάβρωσης [18,19].

Πίνακας 3.2: Κατακρημνίσματα στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες [8,16,20].

Κατακρημνίσμα	Κρυσταλλική δομή	Παράμετροι πλέγματος(nm)	Θερμοκρασιακό εύρος	Στοιχειομετρία
σ φάση	Τετραγωνική	$a = 0.880, c = 0.454$	550-1050°C	Fe-Ni-Cr-Mo
χ φάση	BCC	$a = 0.881-0.888$	600-900°C	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀
Laves φάση (η)	Εξαγωνική	$a = 0.473, c = 0.772$	550-900°C	Fe ₂ Mo
M₆C	Diamond cubic	$a = 1.062-1.128$	700-950°C	(FeCr) ₃ Mo ₃ C, Fe ₃ Nb ₃ C, Mo ₅ SiC
M₂₃C₆	FCC	$a = 1.057-1.068$	425-950°C	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ , (Cr,Fe, Mo) ₂₃ C ₆
R	Εξαγωνική	$a = 1.090, c = 1.934$	550-650°C	Mo-Co-Cr
	Ρομβοεδρική	$a = 0.901, a = 74^{\circ}27.5'$	550-650°C	Mo-Co-Cr
ε νιτρίδια (Cr₂N)	Εξαγωνική	$a = 0.480, c = 0.447$	650-950°C	Cr ₂ N
CrN	Κυβική	$a = 0.413-0.447$	—	CrN

3.5.1. Καρβίδια

Τα καρβίδια είναι παρόντα σχεδόν σε κάθε ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα, αφού το χρώμιο είναι ισχυρά καρβιδιογόνο στοιχείο [9]. Η προσθήκη άλλων καρβιδιογόνων στοιχείων, περιλαμβανομένων των Mo, Nb και Ti, επίσης προωθεί το σχηματισμό καρβιδίων. Η φύση του σχηματισμού καρβιδίων, μαζί με την επίδραση της σύστασης και του θερμοκρασιακού εύρους του σχηματισμού, είναι αρκετά περίπλοκη [8]. Το όριο διαλυτότητας του άνθρακα είναι 0.05%κ.β. στους 800°C φτάνοντας 0.5%κ.β. στους 1100°C. Η αργή απόψυξη από τους 1050°C ή η επαναθέρμανση στο θερμοκρασιακό εύρος των 550-800°C οδηγεί στην απόρριψη C από το υπέρκορο ωστενιτικό διάλυμα, συνήθως σαν καρβίδια πλούσια σε χρώμιο, Cr₂₃C₆, ακόμα και σε χάλυβες με χαμηλή περιεκτικότητα σε C (<0.05%κ.β.). Τα καρβίδια αυτά φυτρώνουν προτιμητέα στα όρια των κόκκων του ωστενίτη ή και μέσα στους κόκκους σε διαταραχές [14]. Η κατακρήμνιση των M₂₃C₆ καρβιδίων έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή εξαιτίας της επίδρασής της στην αντίσταση σε διάβρωση και στις μηχανικές ιδιότητες, ιδιαίτερα στην ολκιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα καρβίδια αυτά κατακρημνίζονται κατά μήκος των ορίων των κόκκων σε θερμοκρασιακό εύρος 500-950°C, με ταχύτερη κατακρήμνιση μεταξύ 650-700°C. Η παρουσία αυτών των καρβιδίων στα όρια των κόκκων ευαισθητοποιεί τον χάλυβα και μπορεί να οδηγήσει σε περικρυσταλλική διάβρωση με έκθεση σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Τα καρβίδια που κατακρημνίζονται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι τα πιο επικίνδυνα όσο αφορά την αντοχή σε διάβρωση [3]. Σημαντικό είναι να υπάρχουν πληροφορίες για την κινητική της αντίδρασης σχηματισμού των καρβιδίων, από τα διαγράμματα TTT. Αυτή η αντίδραση κατακρήμνισης επιταχύνεται στα κράματα που έχουν υποστεί σκλήρωση με ψυχρή κατεργασία [8]. Σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς, τα καρβίδια αυτά κατακρημνίζονται από πολύ λίγο έως και καθόλου στους υπερωστενιτικούς χάλυβες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της πολύ χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε C (0.01%κ.β.) και της επιμήκυνσης του χρόνου ευαισθητοποίησης με την επιπλέον προσθήκη Mo, τα οποία αποτελούν και τρόπους αντιμετώπισης του φαινομένου της ευαισθητοποίησης.

3.5.2. Νιτρίδια

Η υψηλή περιεκτικότητα αζώτου στους υπερωστενιτικούς και διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες ευνοεί την εμφάνιση των διάφορων νιτρίδιων χρωμίου, εκ των οποίων το Cr₂N είναι το πιο κοινό. Η διαλυτότητα του αζώτου, σε αυτές τις κατηγορίες χαλύβων υψηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο, είναι αρκετά μεγάλη στις θερμοκρασίες ανόπτησης και θερμής κατεργασίας, επομένως αυτά τα νιτρίδια σχηματίζονται κατά την ψύξη και κάτω από αυτά τα θερμοκρασιακά εύρη. Στην κατηγορία των ωστενιτικών χαλύβων, κατακρημνίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος της ευαισθητοποίησης και συνήθως εμφανίζονται ως λεπτομερή κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων, τα οποία είναι δύσκολο να διακριθούν από τη φάση σ και τα καρβίδια [16].

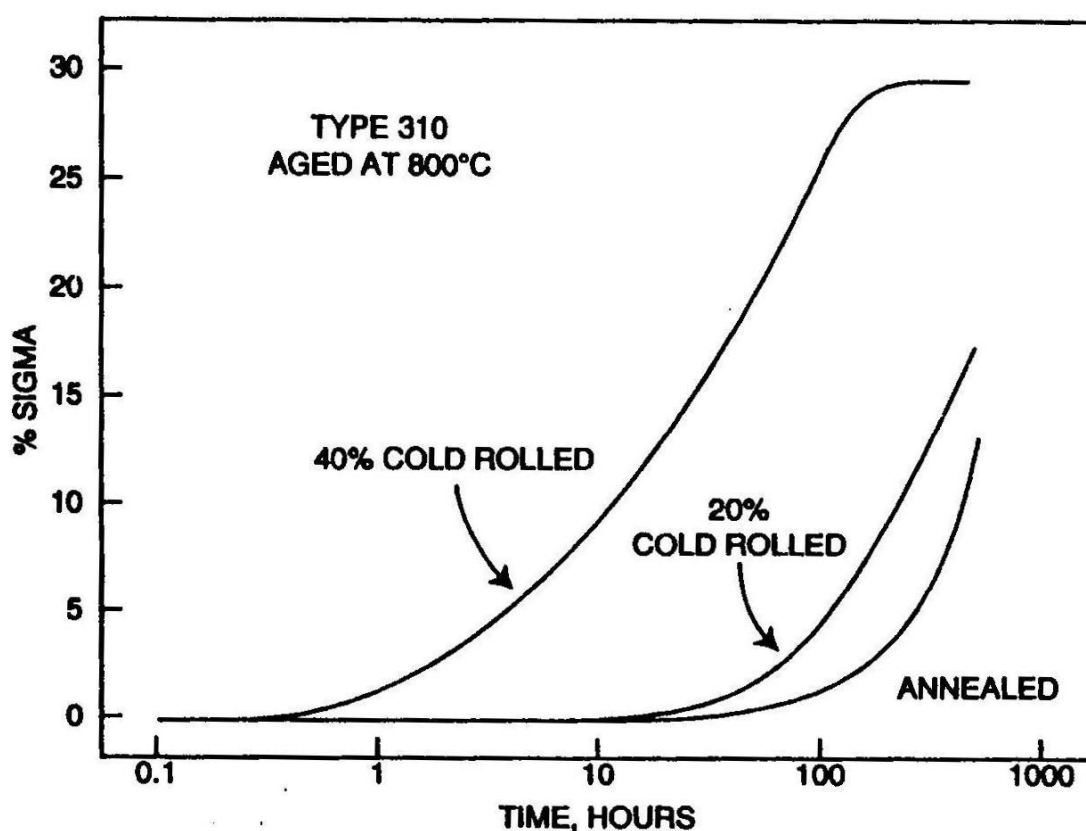
3.5.3. Φάσεις σ, χ και Laves

Οι σ, χ και Laves φάσεις μπορούν να σχηματιστούν στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, ιδιαιτέρως σε αυτούς που περιέχουν τα κραματικά στοιχεία Mo, Nb και Ti. Τυπικά, αυτές οι φάσεις σχηματίζονται μετά από μακρόχρονη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες και έχουν σαν αποτέλεσμα την ψαθυροποίηση του χάλυβα[8].

3.5.3.1. Φάση σ

Η σ είναι μια σκληρή και εύθραυστη φάση, η οποία μειώνει την ολκιμότητα, τη δυσθραυστότητα και την αντίσταση στη διάβρωση οπών και χαραγών. Ο σχηματισμός της σ είναι πιο πιθανός σε ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες που περιέχουν πάνω από 16%κ.β.Cr και λιγότερο από 32%κ.β.Ni. Η σ φάση έχει μια πολύπλοκη τετραγωνική δομή με 30 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα και έχει πλατύ εύρος σύστασης και θερμοκρασιακό εύρος σταθερότητας που ποικίλει ανάλογα με τη σύσταση. Στα κράματα Fe-Cr δίνεται από τον τύπο FeCr_x, ο οποίος εκτείνεται στον (FeNi)_x(CrMo)_y στα κράματα Fe-Cr-Ni-Mo, π.χ. τέτοιο κράμα είναι ο 316 στον οποίο έχει σύσταση 55%Fe-29%Cr-5%Ni-11%Mo [5]. Η ονοματική σύστασή της είναι 35-55%Fe, 25-40%Cr, 11-25%Mo, για τους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες [20]. Η επιβλαβής επίδραση της σ στην αντίσταση στη διάβρωση οπών και χαραγών προκαλείται από την ελάττωση του μολυβδαινίου και του χρωμίου στη

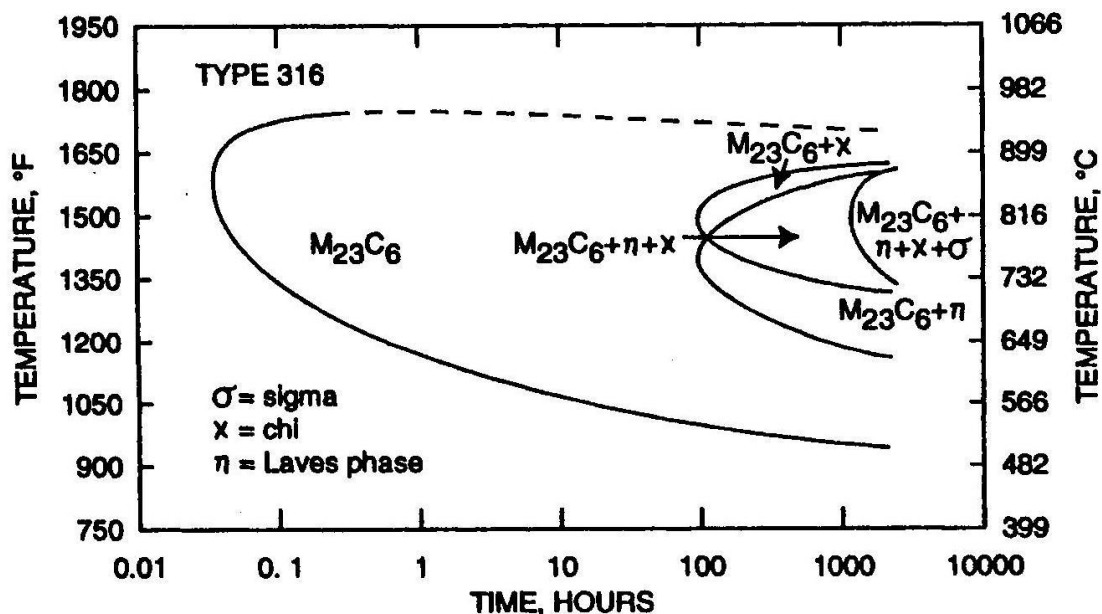
γειτονική μήτρα. Η σ σχηματίζεται πολύ αργά στους ωστενιτικούς της σειράς 300 (18/8) και αναπτύσσεται πρώτα στα όρια των κόκκων. Ο σχηματισμός της ευνοείται από τις υψηλές περιεκτικότητες σε Cr, Mo, Si, Ti, από το μικρό μέγεθος κόκκων και από την κατεργασία εν ψυχρώ [5]. Ένα παράδειγμα, της επίδρασης της ψυχρής παραμόρφωσης στη ποσότητα της σ φάσης που σχηματίζεται στον 310 ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα κατά την γήρανση στους 800°C παριστάνεται στην εικόνα 3.8. Η παρουσία της σ φάσης αυξάνει τη σκληρότητα, αλλά μειώνει την ολκιμότητα, τη δυσθραυστότητα (notch toughness) και όπως προαναφέρθηκε την τοπική αντίσταση στη διάβρωση. Ωστόσο, εξαιτίας του αργού ρυθμού (ταχύτητας) σχηματισμού της, η σ αποτελεί λειτουργικό πρόβλημα όπου εμπλέκονται μακρόχρονες εκθέσεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Η σ μπορεί να επαναδιαλυθεί με θέρμανση στους 1050°C και πάνω [5]. Ένα παράδειγμα της επίδρασης της σ φάσης στη δυσθραυστότητα εγκοπής ή ενέργεια κρούσης (impact toughness) του κράματος Fe-Cr-Ni γίνεται φανερή, από την παρατήρηση ότι η σ φάση σε ποσοστό λιγότερο από 5% επιδρά στη μείωση της ενέργειας κρούσης σε ποσοστό πάνω από 50% [8]. Το θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού της σ είναι 550-1050°C [16].



Εικόνα 3.8: Επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στο σχηματισμό της σ φάσης στον 310 ανοξείδωτο χάλυβα κατά την γήρανση στους 800°C [5].

3.5.3.2. Φάση χ και Laves

Οι χ και Laves φάσεις έχουν μελετηθεί λιγότερο από την σ . Εν τούτοις, λαμβάνοντας ως παράδειγμα, τη σύσταση της χ (52%Fe-21%Cr-22%Mo-5%Ni) και της Laves (38%Fe-11%Cr-45%Mo-6%Ni) που σχηματίζονται στον 316 ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα, διαπιστώνεται ότι έχουν πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Mo και Cr από την μήτρα του, η οποία έχει σύσταση 16-18%Cr, 10-14%Ni, 0.08%C, 2%Mn, 1%Si, 2-3%Mo [5]. Για το λόγο αυτό, οι φτωχότερες περιοχές σε Mo και Cr, που σχηματίζονται γύρω από τα κατακρημνίσματα των σ , χ και Laves φάσεων, θα έχουν χαμηλότερη αντιδιαβρωτική ικανότητα. Η χ κατακρημνίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 600-900°C. Η χημική σύστασή της, για τους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, είναι 35-50%Fe, 20-35%Cr, 20-22%Mo [20]. Η φάση χ έχει την ίδια περίπου κινητική σχηματισμού με τη σ , συνήθως εμφανίζεται παράλληλα με αυτή, αλλά σε πολύ μικρότερο κλάσμα όγκου. Εάν αναπτυχθεί επαρκώς, μπορεί να διακριθεί οπτικά από τη σ , από τη πιο τετραγωνισμένη μορφολογία της και την υψηλότερη ανακλαστικότητα της [16]. Οι επιπτώσεις των σ και χ στην αντίσταση στη διάβρωση δεν είναι σημαντικές, εξαιτίας του μικρού κλάσματος όγκου που σχηματίζονται. Όπως και στη περίπτωση της σ , αυτές οι φάσεις μπορούν να επαναδιαλυτοποιηθούν με θέρμανση στους 1050°C και πάνω, ακολουθούμενη από γρήγορη απόψυξη ώστε να εμποδιστεί μια νέα κατακρήμνισή τους στο εύρος των 540-970°C. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από το διάγραμμα TTP (Time-Temperature-Precipitation) για τον 316 με 2.5%κ.β. Mo (εικόνα 3.9), η κατακρήμνιση της χ φάσης απαιτεί έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες για περισσότερο από 100 ώρες. Ωστόσο, για παρόμοιο ανοξείδωτο χάλυβα με 4.5%κ.β. Mo, η κατακρήμνιση της χ αρχίζει σε 1 ή 2 λεπτά στους 950°C [5].



Εικόνα 3.9: Διάγραμμα TTP (Time-Temperature-Precipitation) για τον 316 ανοξείδωτο χάλυβα με περιεκτικότητα 0.066%C [5].

3.6. Ωστενιτικοί Ανοξείδωτοι Χάλυβες

Αναλόγως της περιεκτικότητας του χάλυβα σε Cr, Ni, C και άλλα γ -φερογόνα στοιχεία, ορισμένοι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι δυνατό να παρουσιάζουν την κυβική εδροκεντρωμένη δομή του ωστενίτη, ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες αυτής του περιβάλλοντος. Οι χάλυβες αυτοί καλούνται **ανοξείδωτοι ωστενιτικοί** [17].

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες αποτελούν τα 2/3 της συνολικής παραγωγής ανοξείδωτων χαλύβων και αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη κατηγορία από τις άλλες των ανοξείδωτων χαλύβων. Συνδυάζουν καλή ικανότητα διαμόρφωσης και αντίσταση σε διάβρωση στα περισσότερα περιβάλλοντα [10]. Έχουν αντοχή ισοδύναμη με τους μέσους χάλυβες, περίπου 210 MPa ελάχιστο όριο διαρροής στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν μετασχηματίζονται σκληρυνόμενοι. Η χαμηλής θερμοκρασίας ενέργεια θραύσης είναι καλή για τα κράματα αυτά, κάνοντας τα χρήσιμα σε κρουγενικές εφαρμογές. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους μπορούν να φτάσουν μέχρι τους 760°C ή ακόμα υψηλότερα, αλλά η αντοχή και η αντίσταση στην οξείδωση για τους περισσότερους από αυτούς τους χάλυβες είναι περιορισμένες, γι' αυτές τις θερμοκρασίες. Οι χάλυβες αυτοί μπορούν να σκληρωθούν σημαντικά με ψυξηλασία. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν καλή αντίσταση στη διάβρωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή υψηλότερη.

Γενικότερα, θεωρούνται συγκολλησιμοι, εάν οι κατάλληλες προφυλάξεις ακολουθούνται. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες έχουν γενικότερα καλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα και παρουσιάζουν σημαντική επιμήκυνση κατά την επιβολή του φορτίου θραύσης. Είναι ακριβότεροι από τους μαρτενσιτικούς και τους φερριτικούς με χαμηλή προς μέση περιεκτικότητα σε Cr, εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε κραματικά στοιχεία. Παρά το κόστος τους, αυτοί οι χάλυβες προσφέρουν ξεχωριστά πλεονεκτήματα εφαρμοσμένης μηχανικής, ιδιαίτερος όσον αφορά την διαμορφωσιμότητα (formability) και τη συγκολλησιμότητα, τα οποία συχνά ελαττώνουν το συνολικό κόστος εν συγκρίσει με τις άλλες κατηγορίες ανοξειδωτων χάλυβων [8].

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών, περιλαμβανομένου στη δομική υποστήριξη και συγκράτηση, σε αρχιτεκτονικές χρήσεις, στον εξοπλισμό κουζινών και σε ιατρικά προϊόντα. Βρίσκουν εκτεταμένη χρήση όχι μόνο εξαιτίας της αντίστασης στη διάβρωση αλλά και επειδή είναι εύκολα διαμορφώσιμα. Ορισμένες υψηλά κραματωμένες κατηγορίες χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (πάνω από 1000°C), όπως σε θερμικά κατεργασμένα εξαρτήματα (heat treating baskets). Εκτός από τα πιο υψηλά επίπεδα χρωμίου, αυτά τα κράματα περιέχουν κανονικά τα πιο υψηλά επίπεδα πυριτίου (και μερικές φορές αλουμινίου) και άνθρακα, για να διατηρήσουν την αντίσταση στην οξείδωση ή/και στην ενανθράκωση και την αντοχή, αντίστοιχα [8].

Περιέχουν 17 – 25% χρώμιο και 7 – 35% νικέλιο (κ.β.). Η μικροδομή τους συνίσταται σε κόκκους ωστενίτη. Σε μερικές περιπτώσεις, στη μικροδομή συμμετέχουν καρβίδια, τα οποία όμως εξασθενούν την αντίσταση σε περικρυσταλλική διάβρωση [10].

Ο ρόλος του νικελίου κατά κύριο λόγο, καθώς και του μαγγανίου και του αζώτου, δευτερευόντως, στους ανοξειδωτους ωστενιτικούς χάλυβες, είναι η σταθεροποίηση της φάσης γ (γ-φερρογόνο) στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (διάγραμμα Fe-Cr-Ni). Για τις περιεκτικότητες νικελίου 8 – 11% κ.β. στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι σταθερές φάσεις είναι οι γ και α. Στην πράξη, όμως, οι περισσότεροι ανοξειδωτοί ωστενιτικοί χάλυβες έχουν μόνο ωστενιτική δομή. Η διαφορά μεταξύ του διαγράμματος ισορροπίας Fe-Cr-Ni και της πράξης οφείλεται στο ότι όλα τα εμπορικά κράματα χρησιμοποιούνται στην ανοπτημένη κατάσταση. Κατά την ανοπτηση, με τη διαλυτοποίηση λαμβάνεται ωστενίτης. Ακολουθεί βαφή σε νερό, η οποία «παγώνει» τον ωστενίτη στη θερμοκρασία δωματίου.

Η προσθήκη Ni μειώνει τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού $\gamma \rightarrow \alpha$, από τους 914°C, για τον καθάρο σίδηρο, στους 720 °C, για κράμα με 8% Ni. Επίσης, η προσθήκη των στοιχείων Mn, Cr και Ni επιβραδύνει το μετασχηματισμό $\gamma \rightarrow \alpha$, λόγω διάχυσης, ενώ η παρουσία Ti ή Nb μειώνει το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης και σταθεροποιεί τον ωστενίτη. Για τους ανωτέρω λόγους, ο χάλυβας 18/8 μπορεί να ψυχθεί στον αέρα, από θερμοκρασία 800 °C ως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς να αποκτήσει κυβική χωροκεντρωμένη δομή. Ο ωστενίτης αυτός, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται σε ασταθή κατάσταση, ωστόσο δε μετατρέπεται με διάχυση σε φερρίτη, λόγω των χαμηλών ταχυτήτων διάχυσης σε αυτή τη θερμοκρασία. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός του μετασταθούς ωστενίτη παρεμποδίζεται από την παρουσία των υψηλών ποσοστών χρωμίου και νικελίου, τα οποία ελαττώνουν το σημείο M_s , σε θερμοκρασία $\sim 0^\circ\text{C}$. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτός ο μετασχηματισμός απαιτείται απόψυξη του χάλυβα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του μηδενός (π.χ. με εμβάπτιση σε υγρό άζωτο) [17].

Ελλιπής παρουσία νικελίου οδηγεί στους μετασταθείς ωστενιτικούς χάλυβες, οι οποίοι με πλαστική παραμόρφωση στη θερμοκρασία του δωματίου μπορεί να μετασχηματιστούν μερικώς σε μαρτενσίτη (π.χ. 301, 304). Έτσι, αποκτούν σιδηρομαγνητικότητα και υψηλή αντοχή λόγω του μαρτενσίτη και δυσθραυστότητα λόγω του ωστενίτη.

Ακολουθώς συνοψίζονται οι πιο χαρακτηριστικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των ωστενιτικών ανοξείδωτων χάλυβων [10]:

- Παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντίσταση σε γενική διάβρωση από όλους τους τύπους ανοξείδωτων χάλυβων (μέχρι και θερμοκρασίες 900 °C).
- Παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες και κατεργασιμότητα. Οι μηχανικές ιδιότητές τους βελτιώνονται με την προσθήκη άλλων στοιχείων, όπως το N σε περιεκτικότητα μικρότερη του 0.2% προκαλεί σημαντική αύξηση του ορίου διαρροής, χωρίς μείωση της ολκιμότητας, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, το Mo με περιεκτικότητα 2-4% προκαλεί σημαντική αύξηση της αντοχής σε θαλάσσια διάβρωση και το S και $\sim 0.15\%$ Se βελτιώνει την κατεργασιμότητα του χάλυβα [17].
- Είναι επιδεκτικοί σε εργοδιάβρωση παρουσία χλωριόντων.

- Η αντίσταση τους σε διάβρωση οπών εκφράζεται από τον **ισοδύναμο αριθμό αντίστασης στη διάβρωση οπών (PREN: Pitting Resistance Equivalent Number) [10]:**

$$\text{PREN} = (\%) \text{Cr} + 3.3 \times (\%) \text{Mo} \quad (\text{Mo} < 3\%)$$

$$\text{PREN} = (\%) \text{Cr} + 3.3 \times (\%) \text{Mo} + 30 \times (\%) \text{N} \quad (\text{Mo} \geq 3\%)$$

(Οι περιεκτικότητες των στοιχείων αναφέρονται σε κ.β.)

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω τύπους, η επίδραση του αζώτου στην αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση οπών και χαραγών γίνεται σημαντικά μεγαλύτερη παρουσία μολυβδαινίου.

- Είναι επιδεκτικοί σε ευαισθητοποίηση. Η ευαισθητοποίηση συμβαίνει κατά τη βραδεία απόψυξη στο θερμοκρασιακό διάστημα 850 - 400 °C, όπου συμβαίνει η κατακρήμνιση των χρωμιούχων καρβιδίων. Βέβαια, οι ωστενιτικοί χάλυβες είναι λιγότερο επιδεκτικοί σε ευαισθητοποίηση από ότι οι φερριτικοί, λόγω της μικρότερης ταχύτητας διάχυσης του άνθρακα στον ωστενίτη από ότι στο φερρίτη [10].
- Οι τύποι με χαμηλό ποσοστό άνθρακα (L για low, C ≤0.03%) παρουσιάζουν καλή συγκολλησιμότητα, λόγω του περιορισμού του σχηματισμού χρωμιούχων καρβιδίων που ευνοούν την περικρυσταλλική διάβρωση.
- Οι τύποι H (H για high), που αντιστοιχούν σε υψηλά ποσοστά άνθρακα (C: 0.04-0.11%), παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση σε ερπυσμό σε θερμοκρασίες ανώτερες των 500° C.
- Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές υπομηδενικών θερμοκρασιών, διότι περιέχουν αρκετό νικέλιο και μαγγάνιο, που μειώνουν τη θερμοκρασία του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες του μηδενός. Η αντοχή των ωστενιτικών χαλύβων αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας, ενώ η ολκιμότητα και η δυσθραυστότητα τους διατηρούνται σε καλά επίπεδα έως και στους -270° C. (Ως FCC δεν παρουσιάζουν μετάπτωση από την όλκιμη στην ψαθυρή κατάσταση). Έτσι, απαντώνται σε κρυσταλλικές εφαρμογές.

- Σε αντίθεση με τους μαρτενσιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες δεν μπορούν να σκληρυνθούν με θερμική κατεργασία αλλά μπορούν να υποστούν εντατική ψυξηλασία, λόγω της μεγάλης ολκιμότητάς τους. Το ποσοστό σκλήρυνσης με ενδοτράχυνση είναι αρκετά μεγαλύτερο από το ποσοστό για τους φερριτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.
- Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες είναι μη μαγνητικοί στην ανοπτημένη κατάσταση. Για το λόγο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή τμημάτων ηλεκτρονικών μικροσκοπίων και φασματομέτρων μάζας [17]. Μερικοί τύποι γίνονται μαγνητικοί εάν υποστούν ψυξηλασία, όπου συμβαίνει μετασχηματισμός σε μαρτενσίτη, αλλά είναι πιο αδύνατοι από ένα μαγνητικό υλικό. Γενικά, τα κράματα με υψηλό ρυθμό σκλήρυνσης με ενδοτράχυνση παρουσιάζουν και τις υψηλότερες μαγνητικές διαπερατότητες σε συγκεκριμένο ποσοστό ενδοτράχυνσης.
- Από πλευράς φυσικών ιδιοτήτων, έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή θερμική επέκταση(thermal expansion), με συνέπεια την υψηλότερη διαστρέβλωση λόγω της συγκόλλησης από άλλες κατηγορίες που είναι πρώτιστα φερριτικοί ή μαρτενσιτικοί [8].

Οι τυπικές μηχανικές ιδιότητες για κάποιους αντιπροσωπευτικούς ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες της σειράς 300 παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3. Γενικά, το όριο διαρροής (0.2% proof stress) είναι περίπου 250 MPa και το όριο θραύσης είναι μεταξύ 500-600 MPa. Ωστόσο, έχουν πολύ καλή ολκιμότητα με επιμήκυνση που φτάνει περίπου το 50%.

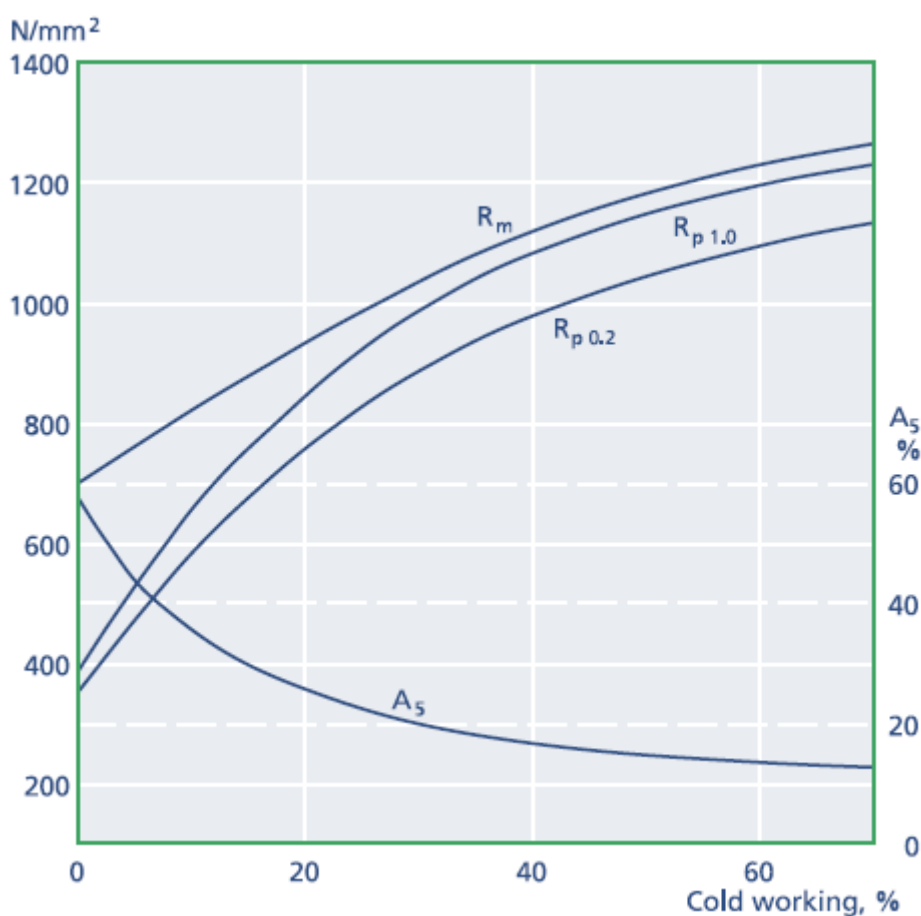
Πίνακας 3.3: Τυπικές μηχανικές ιδιότητες κάποιων ωστενιτικών σειράς 300 και υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, υπό μορφή ανοπτημένων ελασμάτων και ταινιών[5,7,21,22].

Χάλυβας	Όριο Θραύσης R_m (MPa)	Όριο Διαρροής $R_{p0.2}$ (0.2%) (MPa)	Επιμήκυνση A_5 (%)	Δυσθραυστότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος Charpy V (J)	Σκληρότητα Rockwell B
304	579	290	55	300	80
304LN	594	300	60		85
310	580	300	50		80
316	579	290	50		79
316LN	573	279	52	300	80
317	620	276	45		85
317LMN	662	373	49		88
254SMo	650	320	35	250	97
654SMo	750	430	35	250	-

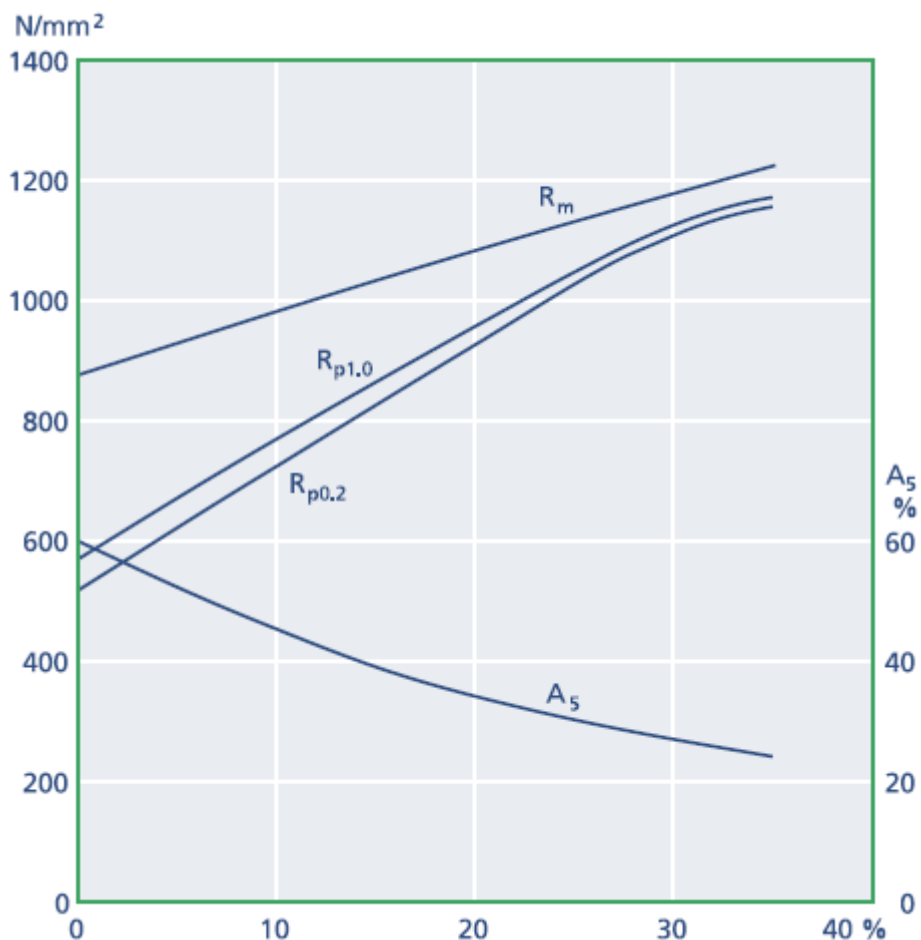
Οι μηχανικές ιδιότητες των υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων παρέχουν ένα άριστο συνδυασμό αντοχής, ολκιμότητας και δυσθραυστότητας σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος [16]. Οι χαλύβες αυτής της κατηγορίας είναι ανθεκτικότεροι από τους τυπικούς ωστενιτικούς. Η σταδιακά αυξανόμενη αντοχή σχετίζεται με την αυξανόμενη περιεκτικότητα των κραματικών στοιχείων, εξάλλου πολλά από αυτά αποτελούν μέσο σκλήρωσης στερεού διαλύματος.

Η επίδραση της ενδοτράχυνσης, κατά την διάρκεια και μετά την ψυχρή κατεργασία για διάφορους βαθμούς πλαστικής παραμόρφωσης, στο όριο διαρροής και θραύσης και στην επιμήκυνση αναπαρίσταται στις εικόνες 3.10 και 3.11, για τους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες 254SMo και 654SMo, αντίστοιχα.

Ο υπερωστενιτικός 254SMo, και ειδικά ο 654SMo, εν ψυχρώ σκληραίνουν αρκετά γρηγορότερα σε σχέση με τους τυπικούς ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες [21]. Το γεγονός αυτό, μαζί με την αρχική υψηλή αντοχή, καθιστούν απαραίτητη την εφαρμογή μεγάλων δυνάμεων διαμόρφωσης.



Εικόνα 3.10: Επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στις μηχανικές ιδιότητες στον υπερωστενιτικό 254SMo [21].



Εικόνα 3.11: Επίδραση της ψυχρής παραμόρφωσης στις μηχανικές ιδιότητες στον υπερωστενικό 654SMo [21].

3.6.1. Ειδικά κράματα

Ένας αριθμός από μια ειδική κατηγορία ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων έχει αναπτυχθεί για να ικανοποιήσουν ιδιαίτερα περιβάλλοντα λειτουργίας. Αυτά τα κράματα μπορούν γενικά να χωριστούν σε δυο κατηγορίες, στα πυρίμαχα κράματα (heat-resistant steels), τα οποία χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες λειτουργίας πολύ υψηλές και στους κραματωμένους με άζωτο χάλυβες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε απαιτητικά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Στη τελευταία κατηγορία ανήκουν οι υπερωστενικοί ανοξείδωτοι χάλυβες [8].

3.6.1.1. Κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε N

Το άζωτο προστίθεται στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες για να αυξηθεί η αντοχή και να βελτιωθεί η αντίσταση στη διάβρωση οπών. Τα κράματα αυτά μπορεί να θεωρηθεί ότι χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [8]:

1. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τη σειρά 300, όπως τον 304L και τον 316L, οι οποίοι έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται η κατακρήμνιση καρβιδίων και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές συγκολλήσεων. Ο 316 περιέχει μολυβδαίνιο και έχει καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση οπών σε θαλάσσια περιβάλλοντα και στη χημική βιομηχανία από τον 304. Στους 304LN και 316LN η μείωση της περιεκτικότητας σε άνθρακα (χαμηλότερη από 0.02%κ.β.) που έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια στην αντοχή, αντισταθμίζεται από την προσθήκη του αζώτου το οποίο προκαλεί σκλήρωση. Επιπλέον, περιέχουν άζωτο σε ποσοστό από 0.10% μέχρι 0.16%κ.β., το οποίο δεν επιτρέπει την ευαισθητοποίηση. Ο 317 περιέχει υψηλότερα ποσοστά σε Mo από τον 316 και είναι επομένως αυξητικά ανθεκτικότερος στη διάβρωση οπών και χαραγών. Ο 317LMN έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε C, ενώ περιέχει υψηλότερα ποσοστά σε Mo και N [5].
2. Μια άλλη κατηγορία περιλαμβάνει τη σειρά 200, τα οποία συχνά χαρακτηρίζονται από τις εμπορικές τους ονομασίες, όπως Nitronic και Gall-Tough. Αυτά τα κράματα περιέχουν υψηλά ποσοστά μαγγανίου, μέχρι 15%κ.β., αφού το Mn αυξάνει την διαλυτότητα του αζώτου στην ωστενιτική μήτρα. Αυτό εμποδίζει τη κατακρήμνιση των νιτριδίων του χρωμίου τα οποία μπορούν να συμβιβάσουν τις μηχανικές και διαβρωτικές ιδιότητες. Επιπλέον, περιέχουν άζωτο μέχρι 0.40%κ.β.
3. Η τρίτη κατηγορία αποτελείται από τους υπερωστενιτικούς, οι οποίοι είναι σχεδιασμένοι να παρέχουν ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση οπών και στην εργοδιάβρωση σε σύγκριση με τις τυπικές 18-8 ωστενιτικές κατηγορίες και συχνά χρησιμοποιούνται σε απαιτητικές εφαρμογές, όπου η αντίσταση στη διάβρωση είναι κυρίαρχη. Η σύσταση των κραμάτων αυτών εξισορροπείται, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε Mo, ώστε να αποφευχθούν προβλήματα διάβρωσης, είτε λόγω της ευαισθητοποίησης (δηλ., διαβρωτική προσβολή των φτωχών περιοχών σε Cr γύρω από τα κατακρημνίσματα καρβιδίων), είτε λόγω της κατακρήμνισης ενδομεταλλικών φάσεων (δηλ., διαβρωτική προσβολή των φτωχών

περιοχών σε Cr και Mo γύρω από τις σ , χ και Laves φάσεις) [5]. Τα πιο συνηθισμένα κράματα που περιλαμβάνονται είναι ο AL-6XN και ο 254SMo.

3.6.1.2. Υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες

Οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες είναι μια σχετικά νέα κατηγορία ανοξείδωτων χαλύβων με υψηλότερες περιεκτικότητες σε νικέλιο, μολυβδαίνιο και άζωτο από ότι οι ωστενιτικοί. Οι υψηλές περιεκτικότητες των κραματικών αυτών στοιχείων περιορίζουν την κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών φάσεων (σ , χ και Laves) και κατά συνέπεια οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση των χλωριόντων και υψηλή αντίσταση στην εργοδιάβρωση. Γενικά, έχουν καλή συγκολλησιμότητα και αποδίδουν καλά σε μετρίως επιθετικά περιβάλλοντα [8,10].

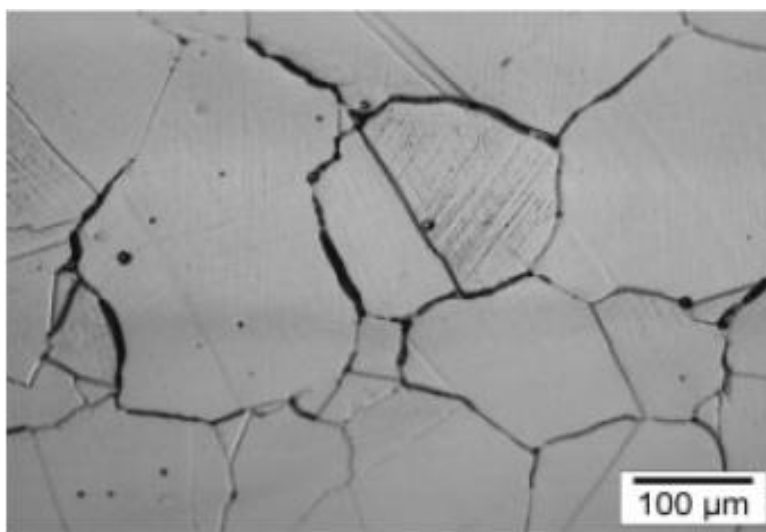
Πίνακας 3.4: Η χημική σύσταση (%κ.β.) και ο ισοδύναμος αριθμός αντίστασης στη διάβρωση όπών για τους δύο τύπους υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.

Χάλυβας	UNS	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	Si	C	PRE Number
254SMo	S31254	20	18	6.25	0.2	0.5	0.75	0.4	0.011	46
654SMo	S32654	24	22	7.5	0.5	3	0.45	0.25	0.010	54

Ιστορικά, οι υπερωστενιτικοί προέρχονται από ένα κράμα που ταυτοποιήθηκε ως IN-748, με σύσταση 27%Ni, 20%Cr και 8.5%Mo. Το κράμα αυτό, που καλύπτεται από το Αμερικανικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας 3,547,625, αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960 από την International Nickel Company, με τον αρχικό στόχο να εξασφαλίσει έναν ανοξείδωτο χάλυβα για το ναυτικό συρμάτινο κάβο που δεν θα ήταν ευαίσθητο στη διάβρωση χαραγών στο νερό της θάλασσας. Οι διαδοχικές τροποποιήσεις περιλαμβανομένων της μείωσης της περιεκτικότητας σε Mo και της προσθήκης αζώτου οδήγησαν στους σημερινούς υπερωστενιτικούς [5].

Ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους υπερωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων είναι ο S31254. Η τυπική σύσταση στα κύρια κραματικά στοιχεία είναι 20Cr, 18-25Ni, 6-7Mo, 1.5Cu, 0.15-0.25N (% κ.β.) και περιέχει λιγότερο από 50%κ.β. Fe. Η προσθήκη N κάνει δυνατή την παραγωγή χαλύβων με ποσοστά Mo έως 6%, παρεμποδίζοντας τον

σηματισμό της φάσης σ. Το N σε συνδυασμό με το Mo βελτιώνουν σημαντικά την αντίσταση στη διάβρωση οπών. Ο S31254 βρίσκει εφαρμογές σε θαλάσσια περιβάλλοντα λόγω εξαιρετικής αντίστασης στη διάβρωση οπών, στη βιομηχανία παραγωγής χαρτιού, σε διάφορα περιβάλλοντα χημικών διεργασιών [10]. Η μικροδομή του, όπως παρατηρήθηκε από μελέτες [6], αποτελείται από κόκκους ωστενίτη, με διδυμίες, με μέγεθος 100μm και 200μm. Επιπλέον, διακρίνονται μαύρες οπές στη μικροδομή, οι οποίες οφείλονται στο διαφορισμό που λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες περιοχές, με αποτέλεσμα να προσβάλλονται ιδιαίτερα αυτές οι περιοχές κατά τη διάρκεια της προσβολής (εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.12: Μικροδομή του υπερωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα S31254, ύστερα από ανόπτηση [6].

Η επόμενη σημαντική βελτίωση συνέβη το 1992, όταν εισήχθη ο μέχρι σήμερα υψηλότερα κραματωμένος υπερωστενιτικός χάλυβας S32654, με περιεκτικότητα 24% Cr, 22% Ni, 7.3% Mo, 0.5% N και μόνο 3% Mn [6]. Η αντίσταση στη διάβρωση οπών και χαραγών, αυτού του κράματος, είναι ανώτερη από όλους τους άλλους ανοξειδωτούς χάλυβες και παρόμοια με τα νικελιούχα κράματα (nickelbase) [23]. Η υψηλή περιεκτικότητά του σε N διατηρείται στο στερεό διάλυμα από έναν συνδυασμό υψηλών περιεκτικότητων σε Mo και Cr, καθώς επίσης και από μια αυξανόμενη περιεκτικότητα σε Mn. Η υψηλή αντίσταση στη διάβρωση οπών και χαραγών οφείλεται στα υψηλά ποσοστά Mo και N [5].

Οι πιο κοινές μορφές διάβρωσης των υπερωστενιτικών, όπως προαναφέρθηκε, είναι η διάβρωση οπών και χαραγών και η αντίσταση σε αυτούς τους τύπους διάβρωσης καθορίζεται ιδιαίτερα από την περιεκτικότητα σε χρώμιο, μολυβδαίνιο και άζωτο. Οι Lorenz και Medawar [24] ήταν οι πρώτοι οι οποίοι βρήκαν μια σχέση μεταξύ της χημικής

σύστασης και της αντίστασης στη διάβρωση. Ο ισοδύναμος αριθμός αντίστασης στη διάβρωση οπών (PREN) επιτρέπει τη σύγκριση διαφορετικών ανοξείδωτων χαλύβων, όσων αφορά την αντίστασή τους σε διάβρωση. Ο τρόπος υπολογισμού αυτού του αριθμού δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{PREN}_{30\text{N}} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 30\% \text{N} \quad [6]$$

Οι πιο συνηθισμένοι τύποι για τη μέτρηση της αντίστασης στη διάβρωση οπών είναι $\text{PREN}_{20\text{N}}$ και $\text{PREN}_{30\text{N}}$ (20 είναι ο παράγοντας για το άζωτο). Ένα μειονέκτημα αυτών των τύπων θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι δεν λαμβάνουν υπόψη τους την επίδραση των κραματικών στοιχείων, π.χ. την αρνητική επίδραση του μαγγανίου. Διάφοροι παράγοντες έχουν προταθεί για τον υπολογισμό του PREN, ιδιαίτερα ο παράγοντας για το άζωτο ποικίλει, καθώς έχει εισαχθεί και ένας παράγοντας συνέργειας ($\% \text{Mo} \times \% \text{N}$) από ορισμένους συγγραφείς [23]. Ένας ακόμη τύπος που λαμβάνει υπόψη του και το W είναι: $\text{PREN} = \text{Cr} + 3 (\text{Mo} + 0.5 \text{W}) + 16 \text{N}$ [6]. Η επίδραση του αζώτου αυξάνει για τα υψηλά κραματωμένα υλικά. Ένας νέος τύπος υπολογισμού είναι ο MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion), ο οποίος έχει πρόσφατα εισαχθεί από τον Speidel [6]. Ο PREN στους υπερωστενιτικούς χάλυβες είναι συνήθως μεγαλύτερος από 45, σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς οι οποίοι έχουν πολύ χαμηλότερο αριθμό, ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο 316L έχει 29 [6]. Ο υψηλότερος PREN αντιστοιχεί στον 654, ενώ και ο 254 έχει αρκετά υψηλή τιμή (πίνακας 3.4).

3.7. Μηχανικές κατεργασίες διαμόρφωσης των μετάλλων-Έλαση

Η κατεργασία αυτή συνίσταται στην παραμόρφωση ενός μετάλλου που υποχρεώνεται να περάσει μεταξύ δύο κυλίνδρων που απέχουν ο ένας από τον άλλο απόσταση μικρότερη από το αρχικό πάχος του μετάλλου. Οι κύλινδροι αυτοί λέγονται ράουλα. Η κατεργασία πραγματοποιείται είτε εν θερμώ είτε εν ψυχρώ και οδηγεί στη μορφοποίηση μεταλλικών δοκών, πλακών ή/και ελασμάτων. Γενικότερα, όταν η κατεργασία πραγματοποιείται κάτω από την θερμοκρασία ανακρυσταλλώσεως, τότε πρόκειται για ψυχρή κατεργασία ή ψυχρηλασία (ψυχρή έλαση). Ενώ, όταν πραγματοποιείται πάνω από την θερμοκρασία ανακρυσταλλώσεως, τότε πρόκειται για θερμή κατεργασία ή θερμηλασία (θερμή έλαση).

Η ψυχρή έλαση έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ορίου διαρροής και της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό του παραγόμενου προϊόντος. Κατά τη διάρκεια της έλασης πραγματοποιείται επίσης μια διαπλάτυνση του μετάλλου, που εξαρτάται από πολλούς

παράγοντες, όπως από το αρχικό πάχος του υλικού, τη μείωση του πάχους που προκαλείται σε κάθε πάσσο, τη διάμετρο του ραούλου, τη θερμοκρασία και τη φύση του μετάλλου.

Η μείωση του πάχους του αρχικού υλικού γίνεται, είτε προοδευτικά μέσω διαδοχικών περασμάτων (πάσσα) από το ίδιο έλαστρο του οποίου το διάκενο μεταξύ των ραούλων μειώνεται συνεχώς, είτε με συνεχή τρόπο χρησιμοποιώντας πολλά έλαστρα στη σειρά.

3.8. Πλαστική παραμόρφωση και κίνηση των διαταραχών

Η πλαστική παραμόρφωση στα μέταλλα προκαλείται κυρίως από την ολίσθηση των διαταραχών. Πιο συγκεκριμένα, η πυκνότητα των διαταραχών για τα ανοπτημένα μέταλλα είναι $\rho=10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$, ενώ για τα ενδοτραχυμένα μέταλλα φτάνει τις τιμές $\rho=10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [25].

Η πλαστική παραμόρφωση παίζει τον κυρίαρχο ρόλο στις μηχανικές κατεργασίες και ειδικότερα στις κατεργασίες διαμορφώσεων, όπως είναι η έλαση. Το μέταλλο σ' αυτές τις περιπτώσεις μορφοποιείται, παίρνει δηλ. το σχήμα ενός χρήσιμου κατασκευαστικού στοιχείου, με την πλαστική παραμόρφωση. Κρίσιμες ιδιότητες, όπως π.χ. η διαμορφωσιμότητα, εξαρτώνται από την δυνατότητα του μετάλλου να υποστεί σημαντική πλαστική παραμόρφωση. Η ολίσθηση των διαταραχών, υπό την επενέργεια εξωτερικών φορτίων, προκαλεί πλαστική παραμόρφωση. Κατά την πλαστική παραμόρφωση αυξάνεται η πυκνότητα των ατελειών δομής. Οι σημαντικότερες ατέλειες, που παράγονται κατά την πλαστική παραμόρφωση ενός μετάλλου σε θερμοκρασία δωματίου, είναι οι διαταραχές (γραμμικές ατέλειες) και οι οπές (σημειακές ατέλειες). Η ενέργεια των διαταραχών αποτελεί το 80-90% της συνολικής αποθηκευμένης ενέργειας.

Κατά την πλαστική παραμόρφωση ενός μονοκρυστάλλου λαμβάνει χώρα ολίσθηση πλεγματικών επιπέδων το ένα πάνω στο άλλο. Στην επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζονται τότε ζώνες ολίσθησης (slip bands). Για το εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC), στο οποίο ανήκει ο ωστενίτης, η ολίσθηση γίνεται πάνω στα οκταεδρικά επίπεδα (111) με μέγιστη πυκνότητα σε άτομα και η διεύθυνση ολίσθησης είναι οι πυκνές κομβοστοιχίες $\langle 110 \rangle$. Επομένως, το σύστημα ολίσθησης είναι (111) – $\langle 110 \rangle$ [25]. Συνήθως, ενεργοποιούνται μόνο ένα ή το πολύ δύο συστήματα, για τα οποία η κρίσιμη αναλυόμενη διατμητική τάση έχει τη μεγαλύτερη τιμή. Οι ζώνες ολίσθησης είναι ουσιαστικά μια

συσσώρευση γραμμών ολίσθησης, οι οποίες προκλήθηκαν από την έξοδο διαταραχών από την επιφάνεια του κρυστάλλου.

3.9. Μηχανισμοί σκλήρωσης

Στα περισσότερα κράματα δεν λειτουργεί μόνο ένας μηχανισμός σκλήρωσης, αλλά μπορεί να λειτουργούν ταυτόχρονα περισσότεροι μηχανισμοί (πίνακας 3.5).

Πίνακας 3.5: Οι μηχανισμοί σκλήρωσης των μετάλλων [26].

Μηχανισμός	Εμπόδια	Σκλήρωση	Σχέση	Θερμοκρασιακή Εξάρτηση
Σκλήρωση ενδοτράχυνση	Άλλες διαταραχές	$\alpha\mu b \sqrt{\rho}$	$\tau = \alpha\mu b \sqrt{\rho}$	Μικρή
Σκλήρωση κατακρήμνιση	Κατακρημνίσματα, σωματίδια δεύτερης φάσεως, ενδομεταλλικές ενώσεις	Διαπερατά σωματίδια Μη-διαπερατα σωματίδια	$\Delta\tau = k\delta^m f \Gamma^{1/2}$ $\Delta\tau = kf^{1/2} \Gamma^{-1}$	Μεγάλη

Όταν η ολίσθηση των διαταραχών κατά την πλαστική παραμόρφωση εμποδίζεται, τότε επέρχεται σκλήρωση του μετάλλου. Επομένως, αξιοποιούνται περισσότερα είδη εμποδίων στην ολίσθηση των διαταραχών.

3.9.1. Σκλήρωση με κατακρήμνιση

Η **σκλήρωση με κατακρήμνιση** μιας δεύτερης φάσεως ή ενδομεταλλικής ένωσης (precipitation strengthening) σε λεπτό διαμερισμό αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους σκληρώσεως. Αν και η κατακρήμνιση απομακρύνει από τη μήτρα του κράματος ένα κραματικό στοιχείο, και απαλείφει επομένως την «σκλήρωση στερεού διαλύματος», η κατακρήμνιση υπερκαλύπτει αυτή τη μείωση της σκληρότητας [25]. Η σκλήρωση με κατακρήμνιση οδηγεί στην εξάρτηση του ορίου διαρροής από το κλάσμα όγκου και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων [26]. Η κατακρήμνιση είναι ένας μετασχηματισμός φάσεων, που πραγματοποιείται με φύτρωση και ανάπτυξη [26].

Τα κατακρημνίσματα είναι πολύ αποτελεσματικά εμπόδια στην κίνηση διαταραχών, γιατί είναι σωματίδια με δομή συνήθως πολύ διαφορετική από αυτή της μήτρας, ώστε οι διαταραχές δυσκολεύονται να τα διασχίσουν. Δεν ακολουθούν δηλαδή την πλαστική παραμόρφωση της μήτρας [25]. Είναι γνωστό, ότι η κίνηση των διαταραχών αποτελεί την μικροσκοπική έκφραση της πλαστικής παραμόρφωσης στα στερεά κρυσταλλικής δομής.

Σ' αυτήν την περίπτωση η κίνηση των διαταραχών επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους, που απαιτούν όμως μεγάλες διατμητικές τάσεις. Ο μηχανισμός σκληρώσεως εξαρτάται από το είδος των σωματιδίων.

Εάν τα κατακρημνίσματα είναι ευμεγέθη και μη-συνεκτικά, δηλ. δεν παρουσιάζουν πλήρη συνοχή με τη μήτρα, τότε οι διαταραχές καμπυλώνονται γύρω τους και τα παρακάμπτον με έναν μηχανισμό που θυμίζει τις πηγές Frank – Read. Επομένως, κάθε ζεύγος κατακρημνισμάτων λειτουργεί σαν μια πηγή Frank – Read. Η μέγιστη τάση για να περάσει η διαταραχή ανάμεσα από τα κατακρημνίσματα είναι:

$$\tau_{\max} = \mu b / L \quad [26] \quad \text{όπου } L : \text{ η μέση απόσταση μεταξύ των κατακρημνισμάτων.}$$

Καθώς η διαταραχή περνά από μια σειρά κατακρημνισμάτων καμπυλώνεται αρκετά με αποτέλεσμα στα σημεία A και B τα τμήματα της διαταραχής να αλληλοεξουδετερώνονται, γιατί έχουν αντίθετο πρόσημο. Έτσι, σχηματίζονται δακτύλιοι διαταραχών γύρω από τα κατακρημνίσματα. Αυτός ο μηχανισμός για την υπέρβαση των σωματιδίων έχει ονομαστεί μηχανισμός Orowan [25,26]. Επομένως, η ελεύθερη απόσταση μεταξύ των κατακρημνισμάτων ουσιαστικά μειώνεται με τον σχηματισμό των βρόγχων και επέρχεται πολύ γρήγορα σκλήρωση (από ένα είδος ενδοτραχύνσεως). Επιπλέον, σκλήρωση του κράματος προκύπτει και από την παρεμπόδιση της κίνησης των διαταραχών από τα

δισπαρμένα κατακρημνίσματα, κατά την διάρκεια της παραμόρφωσης. Η σκλήρωση που προκύπτει ονομάζεται **σκλήρωση Orowan** και υπολογίζεται:

$$\Delta\tau = k f^{1/2} r^{-1} \quad [26]$$

όπου $\Delta\tau$: η μεταβολή στην κρίσιμη αναλυόμενη διατμητική τάση (MPa), k : σταθερά που περιλαμβάνει το διατμητικό μέτρο και το διάνυσμα Burgers (MPa·m), f : το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων, r : η μέση ακτίνα των σφαιρικών κατακρημνισμάτων (nm).

Επομένως, όσο τα σωματίδια είναι λεπτότερα και πυκνότερα μέσα στη μήτρα, τόσο η σκλήρωση είναι αποτελεσματικότερη.

Εάν τα σωματίδια είναι πολύ λεπτά και πλήρως συνεκτικά προς το κρυσταλλικό πλέγμα της μήτρας, δηλ. είναι διαπερατά (όπως οι ζώνες Guinier-Preston στα κράματα του αλουμινίου) [27], τότε οι διαταραχές δεν μπορούν να καμφθούν σε τόσο μικρές ακτίνες καμπυλότητας, της τάξεως της ακτίνας ενός σωματιδίου. Τότε είναι υποχρεωμένες να τα διασχίσουν, θραύοντας τα. Απαιτείται σ' αυτή τη περίπτωση πρόσθετη διατμητική τάση, δηλ. επέρχεται και πάλι σκλήρωση. Η σκλήρωση που προκύπτει έχει ονομαστεί **σκλήρωση συνοχής (coherency hardening)** [26,28]. Λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες συμμετοχές στην σκλήρωση από παραμορφώσιμα σωματίδια, αποδεικνύεται ότι η αύξηση στη κρίσιμη αναλυόμενη διατμητική τάση για ένα κράμα ($\Delta\tau$) δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta\tau = k \delta^m f^n r^{-1/2} \quad [28]$$

όπου $\Delta\tau$: η μεταβολή στην κρίσιμη αναλυόμενη διατμητική τάση (MPa), k : σταθερά που περιλαμβάνει το διατμητικό μέτρο και το διάνυσμα Burgers (MPa·m), m και n : σταθερές, δ : παράμετρος που χαρακτηρίζει την διαφορά κρυσταλλικής παραμέτρου μεταξύ κατακρημνίσματος και μητρικού υλικού, f : το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων, r : η μέση ακτίνα των σφαιρικών κατακρημνισμάτων (nm).

Στη συνέχεια, η μεγέθυνση των σωματιδίων συνεισφέρει στην σκλήρωση του υλικού, επειδή η αύξηση του μεγέθους των κατακρημνισμάτων συνοδεύεται από μείωση της συνεκτικότητάς τους με τη μήτρα, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία επιπλέον διαταραχών. Ακολούθως όμως, η περαιτέρω αύξηση οδηγεί σε σύμφυση των σωματιδίων και σε μείωση του αριθμού και της πυκνότητάς τους, ενώ αυξάνεται η μέση απόσταση μεταξύ τους, κάτι που στη συνέχεια οδηγεί σε μείωση της αντίστασης στην κίνηση των

διαταραχών και στην μακροσκοπικά παρατηρούμενη μείωση της σκληρότητας και της αντοχής [27]. Η ταχύτητα μεγεθύνσεως αυξάνεται με τη θερμοκρασία και το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό υλικών για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, αφού αποτελεί ανεπιθύμητο φαινόμενο.

3.9.2. Σκλήρωση με ενδοτράχυνση

Όταν ένα μέταλλο παραμορφώνεται πλαστικά, η αντίστασή του σε περαιτέρω πλαστική παραμόρφωση αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **σκλήρωση με ενδοτράχυνση (strain hardening, work hardening)** [26].

Κατά τη διάρκεια της πλαστικής παραμορφώσεως μεταβάλλονται τόσο η πυκνότητα όσο και η κατανομή των διαταραχών. Ενώ η πυκνότητα των διαταραχών σε ένα ανοπτημένο μεταλλικό κρύσταλλο είναι της τάξεως των $\rho = 10^4 \text{mm}^{-2}$, με την πλαστική παραμόρφωση η τιμή αυτή αυξάνεται και προσεγγίζει τιμές της τάξεως των $\rho = 10^9 \text{mm}^{-2}$. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της πλαστικής παραμορφώσεως ενεργοποιούνται μηχανισμοί πολλαπλασιασμού των διαταραχών. Ο πιο γνωστός μηχανισμός είναι η πηγή Frank-Reed. Εκτός της πηγής αυτής, άλλες πηγές διαταραχών αποτελούν τα όρια των κόκκων, τα οποία αποτελούνται από συστοιχίες διαταραχών.

Η πυκνότητα των διαταραχών αυξάνεται ραγδαία με την ενεργοποίηση των πηγών διαταραχών, ενώ η αλληλεπίδραση και οι αντιδράσεις μεταξύ των διαταραχών, που προκύπτουν από την πολλαπλή ολίσθηση, οδηγούν σε εμποδισμό της πλαστικής παραμορφώσεως και μείωση της πυκνότητας των κινητών διαταραχών, δηλ. αυτών που μπορούν να συνεισφέρουν στην πλαστική παραμόρφωση. Για τη συνέχιση της παραμορφώσεως απαιτείται η εφαρμογή μεγαλύτερης μηχανικής τάσεως και έτσι προκύπτει η σκλήρωση με ενδοτράχυνση [26]. Η πυκνότητα και η κατανομή των διαταραχών εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η κρυσταλλική δομή, η θερμοκρασία και η ταχύτητα παραμορφώσεως. Η σκλήρωση με ενδοτράχυνση οδηγεί στην εξάρτηση του ορίου διαρροής από την παραμόρφωση. Ο τρόπος αυτός σκληρώσεως πραγματοποιείται κατά τις ψυχρές κατεργασίες διαμορφώσεως (cold working), όπως η έλαση, η βαθεία κοίλανση κ.λ.π. Τις περισσότερες φορές η αύξηση της αντοχής από την σκλήρωση με ενδοτράχυνση συνοδεύεται από απώλεια ολκιμότητας. Για το λόγο αυτό, τις κατεργασίες ψυχρής διαμορφώσεως ακολουθούν θερμικές κατεργασίες ανοπτήσεως για τη μείωση της σκληρότητας και την αύξηση της ολκιμότητας [26].

Όταν ένα μέταλλο υφίσταται πλαστική παραμόρφωση κάτω από την επενέργεια μηχανικών τάσεων, το μεγαλύτερο μέρος του έργου που εκτελείται από τα εξωτερικά φορτία απάγεται με τη μορφή θερμότητας. Το υπόλοιπο έργο παραμένει στο υλικό με την μορφή αποθηκευμένης ενέργειας. Η ενέργεια αυτή αποτελείται κυρίως από την ελαστική ενέργεια των διαταραχών, καθώς και των σημειακών σφαλμάτων, που παράγονται κατά την παραμόρφωση. Για θερμοκρασίες $T < 0.3T_m$ η ενέργεια αυτή παραμένει αποθηκευμένη και αποκαλείται ψυχρό έργο (cold work). Το ψυχρηλατημένο μέταλλο είναι θερμοδυναμικά ασταθές σε σχέση με το μέταλλο, που δεν έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση και επομένως έχει την τάση να υποστεί αυθόρμητη μεταβολή για να μειώσει την επιπλέον ελεύθερη ενέργεια, που έχει συσσωρευθεί λόγω της ψυχρής παραμόρφωσης [26]. Οι διεργασίες με τις οποίες ένα ψυχρά παραμορφωμένο μέταλλο οδηγείται σε μείωση της ελεύθερης ενέργειας, αναφέρονται ως ανόπτηση (annealing). Η κινούσα δύναμη για την ανόπτηση είναι το αποθηκευμένο ψυχρό έργο. Με την ανόπτηση αναιρείται η σκλήρωση με ενδοτράχυνση. Αυτό σημαίνει ότι κατά την ανόπτηση λαμβάνουν χώρα σημαντικές μεταβολές τόσο στην πυκνότητα όσο και στην κατανομή διαταραχών, που οδηγούν σε γενική μείωση της σκληρότητας του μετάλλου. Η ανόπτηση είναι μια διεργασία που ενεργοποιείται θερμικά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρούνται τρία στάδια στην ανόπτηση: (α) την αποκατάσταση, (β) την ανακρυστάλλωση και (γ) την ανάπτυξη των κόκκων.

Κατά την αποκατάσταση (*recovery*) λαμβάνει χώρα μια γενικευμένη αναδιάταξη των διαταραχών σε σχηματισμούς χαμηλότερης ενέργειας, όπως ο σχηματισμός κόκκων μικρής γωνίας. Ένας άλλος σημαντικός μηχανισμός, που ενεργοποιείται κατά την αποκατάσταση, είναι η αναρρίχηση των διαταραχών (*climb*), που οδηγεί σε αποδέσμευση των διαταραχών από διάφορα εμπόδια. Κατά την αποκατάσταση λαμβάνει χώρα και μια μικρή μείωση της πυκνότητας των διαταραχών, που οφείλεται σε αλληλεξουδετέρωση διαταραχών με αντίθετο πρόσημο, με συνέπεια τη μείωση της σκληρότητας [26].

Η αποκατάσταση απελευθερώνει ένα σχετικά μικρό ποσοστό αποθηκευμένης ενέργειας, η πιο δραστική απελευθέρωση αποθηκευμένης ενέργειας πραγματοποιείται με την ανακρυστάλλωση (*recrystallization*), δηλ. με το σχηματισμό νέων, ισοαξονικών και χωρίς παραμόρφωση κόκκων [26]. Η ανακρυστάλλωση είναι ένας μετασχηματισμός της δομής, που πραγματοποιείται με φύτρωση και ανάπτυξη. Κατά την ανακρυστάλλωση σχηματίζονται νέοι μικροί κόκκοι, οι οποίοι στη συνέχεια αναπτύσσονται σε βάρος των παλαιών και πυκνών σε αταξίες κόκκων. Η κινητήρια δύναμη που απαιτείται για να παράγει αυτήν την νέα δομή κόκκου είναι η διαφορά της εσωτερικής ενέργειας μεταξύ του

παραμορφωμένου και του μη παραμορφωμένου υλικού. Κατά την διάρκεια της ανακρυστάλλωσης, οι μηχανικές ιδιότητες που άλλαξαν σαν αποτέλεσμα της ψυχρής παραμόρφωσης επιστρέφουν στις τιμές πριν την ψυχρή παραμόρφωση.

Ανακρυστάλλωση είναι μια διαδικασία της οποίας η έκταση εξαρτάται τόσο από τον χρόνο, όσο και από την θερμοκρασία. Ο βαθμός της ανακρυστάλλωσης αυξάνει με τον χρόνο. Η συμπεριφορά της ανακρυστάλλωσης για ένα ιδιαίτερο κράμα μετάλλου μερικές φορές καθορίζεται από την θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης, την θερμοκρασία στην οποία η ανακρυστάλλωση ολοκληρώνεται σε μία ώρα. Τυπικά, είναι μεταξύ του 1/3 και του 1/2 της απόλυτης θερμοκρασίας τήξης ενός μετάλλου ή κράματος και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, περιλαμβανομένου του ποσού της προγενέστερης ψυχρής παραμόρφωσης και της καθαρότητας του κράματος [26]. Αυξάνοντας το ποσοστό της ψυχρής παραμόρφωσης, αυξάνεται ο ρυθμός της ανακρυστάλλωσης, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης και να προσεγγίζει μια σταθερή ή οριακή τιμή σε υψηλές παραμορφώσεις. Επιπλέον, υπάρχει κάποιος κρίσιμος βαθμός παραμόρφωσης κάτω από τον οποίο η ανακρυστάλλωση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Συνήθως, αυτός είναι μεταξύ του 2 και 20% της ψυχρής παραμόρφωσης [29]. Η ανακρυστάλλωση προχωρά πιο γρήγορα σε καθαρά μέταλλα από ότι σε κράματα. Επομένως, η κραματοποίηση αυξάνει την θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης, μερικές φορές σημαντικά. Για καθαρά μέταλλα, η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης είναι κανονικά $0.4T_m$, όπου T_m είναι η απόλυτη θερμοκρασία τήξης, για μερικά εμπορικά κράματα μπορεί να φθάσει $0.7T_m$ [29].

Μετά το πέρας της ανακρυσταλλώσεως το μέταλλο έχει απελευθερώσει σχεδόν το σύνολο της αποθηκευμένης ενέργειας και είναι σχετικά λεπτόκοκκο. Η ελεύθερη ενέργεια του μετάλλου μπορεί να μειωθεί και άλλο, με μείωση της διεπιφανειακής ενέργειας, δηλαδή με μείωση της συνολικής επιφάνειας των ορίων των κόκκων. Αυτό επιτυγχάνεται με την *ανάπτυξη ή μεγέθυνση των κόκκων*.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1: Περιγραφή Υλικού

Στην παρούσα εργασία μελετάται χάλυβας AISI 310. Η ονοματολογία είναι σύμφωνα με το American Iron and Steel Institute (AISI). Το υλικό παραλήφθηκε σε μορφή δύο λαμαρινών διαστάσεων 500 x 1000 x 10 mm (πλάτος x μήκος x πάχος) η κάθε μία.

Οι διαστάσεις των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία είναι 50x500mm (πλάτος x ολικό μήκος) για τα δοκίμια εφελκυσμού και μικρότερα δοκίμια διαστάσεων περίπου 10 x 20 x 10 mm που χρησιμοποιήθηκαν για μεταλλογραφική παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μετρήσεις σκληρότητας και μελέτη στο XRD. Η τυπική χημική σύσταση του υλικού δίνεται στον πίνακα 1.1 .

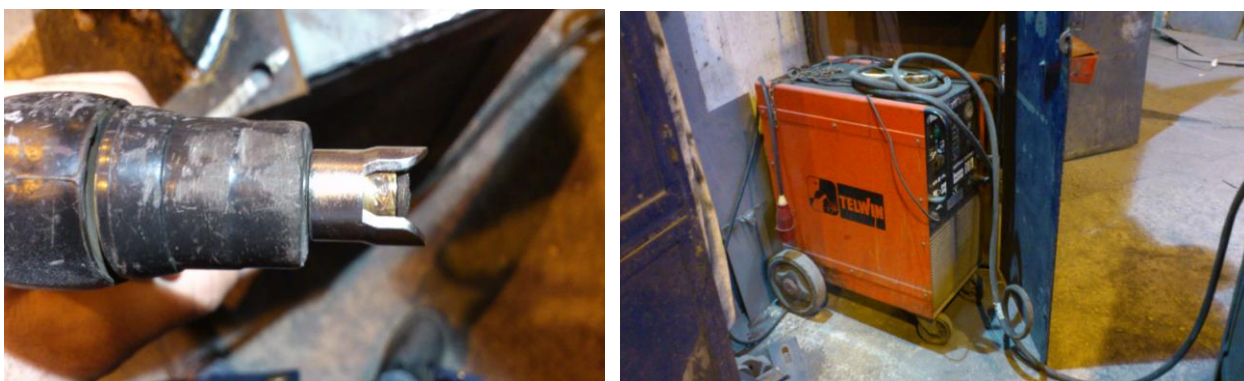
4.2: Προετοιμασία Δοκιμίων

4.2.1: Κοπή και Διαμόρφωση Δοκιμίων

Όπως προαναφέρθηκε το υλικό παραλήφθηκε σε μορφή λαμαρίνας. Η διαμόρφωση κατάλληλων δοκιμίων που θα μπορούσαν να υποβληθούν σε εφελκυσμό ήταν ένα δύσκολο ζήτημα, καθώς η λαμαρίνα AISI 310 πάχους 10mm είναι δύσκολη στην διαχείριση και διαμόρφωσή της με συμβατικά μέσα κοπής, όπως ο τροχός. Αποφασίστηκε ότι η πιο κατάλληλη μέθοδος ήταν η κοπή με plasma στο χώρο του ελασματοουργείου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε..

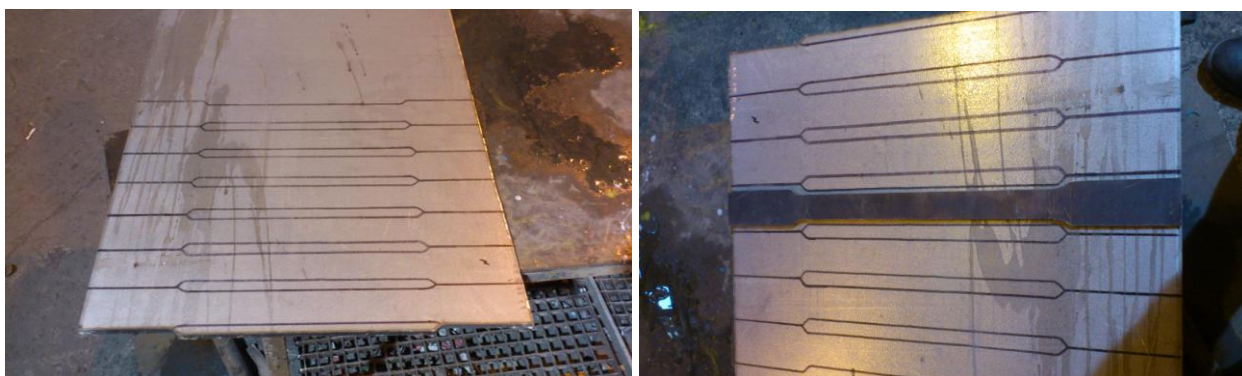
Κατά την κοπή με plasma πεπιεσμένος αέρας φυσάτε με ταχύτητα μέσα από ένα στόμιο, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο δια μέσου του αερίου, από το στόμιο στην επιφάνεια κοπής, μετατρέποντας μέρος του αέρα σε plasma. Για την εκκίνηση της διαδικασίας η πηγή δημιουργεί ένα σπινθήρα υψηλής συχνότητας και τάσης ρεύματος για να ιονίσει τον αέρα που διέρχεται από την κεφαλή και να δημιουργήσει ένα τόξο (εναρκτήριο τόξο) μετατρέποντας μια μικρή ποσότητα αέρα σε plasma. Με αυτό τον τρόπο η κεφαλή δεν χρειάζεται να έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια κοπής κατά την εκκίνηση. Το τόξο αυτό διατηρείται μέχρις ότου η κεφαλή πλησιάσει αρκετά το υλικό

προς κοπή, οπότε πυροδοτείται το κύριο τόξο κοπής plasma, που φτάνει θερμοκρασίες κοντά στους 25000°C. Η μέθοδος κοπής plasma με το χέρι δύναται να κόψει χάλυβα πάχους μέχρι 50mm. Με την τελευταία τεχνολογία χρησιμοποιούνται λεπτότερα στόμια και το τόξο κοπής γίνεται λεπτότερο, επιτρέποντας μεγαλύτερη ακρίβεια και ποιότητα κοπής.



Εικόνα 4.1: Αριστερά: Κεφαλή κοπής plasma. Δεξιά: πηγή ρεύματος.

Για την διευκόλυνση κοπής των δοκιμίων εφελκυσμού, σχεδιάστηκαν πάνω στην επιφάνεια της λαμαρίνας τα περιγράμματα των δοκιμίων, όπως αυτά έπρεπε να κοπούν. Για περεταίρω διευκόλυνση και βελτίωση της διαδικασίας κοπής, σχεδιάστηκε δοκίμιο «οδηγός» ο οποίος λάμβανε υπόψη το πάχος κοπής και τις διαστάσεις του στομίου της κεφαλής. Τα δοκίμια από τμήμα του Horper κόπηκαν με ίδιο τρόπο.



Εικόνα 4.2: Αριστερά: Λαμαρίνα AISI 310 με σχεδιασμένα δοκίμια προς κοπή
Δεξιά: δοκίμιο «οδηγός»

Οι διαστάσεις των δοκιμών εφελκυσμού είναι σύμφωνες με ASTM standards [30] και δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.1: Διαστάσεις των δοκιμών εφελκυσμού.

Overall Length	500mm
Gage Length	200mm
Distance Between Shoulders	300mm
Width of Reduced Section	40mm
Reduced Section	270mm
Shoulder Radius	25mm
Width of Grip Section	50mm
Grip Section	150mm

Μετά το τέλος της διαδικασίας κοπής, τα δοκίμια τροχίστηκαν καθώς υπήρχε αυξημένη τραχύτητα στην επιφάνεια κοπής. Η διαδικασία αυτή ήταν απαραίτητη καθώς η ύπαρξη ανομοιόμορφης επιφάνειας και εγκοπών θα μπορούσαν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα του εφελκυσμού.

Σε αυτό το στάδιο κόπηκαν και τα μικρά κομμάτια που χρησιμοποιήθηκαν για μεταλλογραφική παρατήρηση, σκληρομετρήσεις και ανάλυση με XRD, με την βοήθεια τροχού.



Εικόνα 4.3: Φωτογραφία της επιφάνειας κοπής πριν και μετά το τρόχισμα.

4.2.2: Θερμικές Κατεργασίες

Μετά την κοπή και διαμόρφωση των δοκιμίων ακολούθησαν οι θερμικές κατεργασίες τους. Σε πρώτο στάδιο, όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε διαδικασία ανόπτησης. Συγκεκριμένα παρέμειναν σε θερμοκρασία 1090°C για διάστημα 40 λεπτών [31]. Παρόλο που η λαμαρίνα έχει υποστεί διαδικασία ανόπτησης αμέσως μετά την παραγωγή και διαμόρφωσή της από την εταιρία παραγωγής, ως τμήμα διασφάλισης της ποιότητας, κρίθηκε σκόπιμο η διαδικασία να επαναληφθεί. Κατά την διαδικασία κοπής και διαμόρφωσης που αναφέρθηκε παραπάνω, τμήματα των δοκιμίων εκτέθηκαν σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλο που ο χρόνος παραμονής στις θερμοκρασίες αυτές δεν ήταν μεγάλος, ώστε να κατακρημνιστεί φάση σ , ήταν αρκετός για την κατακρήμνιση μικρού ποσοστού καρβιδίων χρωμίου, που πιθανώς να επηρέαζαν σε ανιχνεύσιμο βαθμό τις ιδιότητες του χάλυβα. Με την επανάληψη της διαδικασίας ανόπτησης είμαστε πιο βέβαιοι ότι αναιρούμε τυχόν αλλαγές που γίνανε στην αντοχή στην διάβρωση, στην ολκιμότητα και στη σκληρότητα του χάλυβα κατά την διαδικασία κοπής και στην επίτευξη μεγαλύτερου βαθμού ομογενοποίησης μεταξύ των δοκιμίων.

Κατά την ανόπτηση τα καρβίδια του χρωμίου επαναδιαλύονται στην μητρική φάση του οστενίτη. Καθώς όλα τα καρβίδια πρέπει να είναι σε διάλυση πριν την ψύξη από την θερμοκρασία ανόπτησης και επειδή διαλύονται με σχετικά αργούς ρυθμούς, επιλέγεται θερμοκρασία υψηλή μεν, αλλά και αρκετά χαμηλή ώστε να μην υπάρξει υπέρμετρη ανάπτυξη των κόκκων. Το εύρος των κατάλληλων θερμοκρασιών είναι 1040-1095°C. Σε αυτό το εύρος και για τους χρόνους που χρειάζονται για ανόπτηση η φάση σ δεν προλαβαίνει να σχηματιστεί σε πλήρως οστενιτικούς χάλυβες όπως ο AISI 310 [31].

Η ψύξη από την θερμοκρασία ανόπτησης πρέπει να είναι γρήγορη, καθώς στον AISI 310, λόγω της υψηλής κραμάτωσης σε χρώμιο, τα καρβίδια του χρωμίου κατακρημνίζονται με ταχείς ρυθμούς. Γι αυτό είναι απαραίτητη η βαφή σε νερό[31].



Εικόνα 4.4: Αριστερά: Φωτογραφία των δοκιμών εφελκυσμού κατά την ανόπτηση.

Δεξιά: Φωτογραφία του φούρνου Thermawatt που χρησιμοποιήθηκε

Μετά την ανόπτηση των δειγμάτων, ακολούθησαν οι κύριες θερμικές κατεργασίες. Επιλέχτηκαν οι θερμοκρασίες 650°C, 800°C και 950°C καθώς βρίσκονται στο εύρος θερμοκρασιών που συμβαίνουν οι δυσμενείς κατακρημνίσεις. Από αυτές τις τρεις θερμοκρασίες, οι 950°C βρίσκονται κοντά στο σημείο λειτουργίας του AISI 310 (περίπου 1040°C μέχρι 1150°C). Καθώς κατά την χρήση του χάλυβα σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να υπάρξει κατάσταση λειτουργίας εκτός σχεδιασμού, ο χάλυβας μπορεί να εκτεθεί σε θερμοκρασίες κοντά στους 950°C. Έτσι η συγκεκριμένη θερμοκρασία έχει αυξημένο ενδιαφέρον. Ο χρόνος έκθεσης για κάθε θερμοκρασία είναι 24, 100, 300 και 500 ώρες, προκειμένου να παρατηρηθεί η εξέλιξη κατακρήμνισης των

καρβιδίων και σ φάσης καθώς και η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων σε σχέση με τον χρόνο σε κάθε θερμοκρασία έκθεσης.

Σε πρώτη φάση αποφασίστηκε η θερμική επεξεργασία των μικρών δοκιμίων που προορίζονταν για μεταλλογραφική παρατήρηση, σκληρομέτρηση και XRD. Με αυτό τον τρόπο θέλαμε να επιβεβαιώσουμε, με αρχική παρατήρηση των αλλαγών μικροδομής, ότι οι θερμοκρασίες που επιλέξαμε έχουν πραγματικά επιφέρει ανιχνεύσιμες αλλαγές στην μικροδομή και σε βαθμό που θα επηρεάζονταν οι αντοχές των δοκιμίων εφελκυσμού.

Μετά από κάθε θερμική κατεργασία, τα δοκίμια βάφτηκαν σε νερό σε θερμοκρασία δωματίου για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

4.2.3: Ονομασίες δοκιμίων

Η ονομασία των δοκιμίων περιέλαβε μόνο τις δύο παραμέτρους της θερμικής κατεργασίας, δηλαδή την θερμοκρασία και τον χρόνο έκθεσης. Το υλικό ήταν ένα και μοναδικό και γι' αυτό δεν χρειάστηκε να συμπεριληφθεί κάποια σχετική με αυτό διευκρίνηση στο όνομα των δοκιμίων.

4.2.4: Εγκιβωτισμός

Τα δοκίμια που προορίζονταν για μεταλλογραφική παρατήρηση, σκληρομέτρηση και εξέταση στο XRD εγκιβωτίστηκαν για διευκόλυνση της προετοιμασίας τους.

Κατά τον εγκιβωτισμό τοποθετούμε το κάθε δοκίμιο σε ένα καλούπι έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη η συγκράτηση 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. Επιπλέον δεν καλύπτεται όλο το δοκίμιο με ρητίνη, αλλά μένει ένα τμήμα του στο πάνω μέρος ελεύθερο, ώστε να μπορεί να γίνει ηλεκτρολυτική προσβολή στην συνέχεια. Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν διαφανής πολυεστερική ταχείας πήξεως. Η αναλογία ανάμειξης σκληρυντή/ρητίνης ήταν 7 σταγόνες σκληρυντή στα 10ml ρητίνης. Ο χρόνος στερεοποίησης της ρητίνης ήταν περίπου 30 λεπτά, κατά τον οποίο λάμβανε χώρα εξώθερμη αντίδραση. Μαζί με το δοκίμιο εγκιβωτίζονταν και ένα κομμάτι χαρτί πάνω στο οποίο αναγράφονταν οι απαραίτητες πληροφορίες για το αντίστοιχο δοκίμιο (χρόνος και θερμοκρασία έκθεσης).

4.2.5: Λείανση

Τα στάδια της λείανσης και της στίλβωσης αποσκοπούσαν στη μείωση της επιφανειακής τραχύτητας του δοκιμίου, ώστε να είναι δυνατή η αποκάλυψη της δομής του μετά από την προσβολή του με το κατάλληλο αντιδραστήριο, για παρατήρηση στο οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Με τον ίδιο τρόπο προετοιμάστηκε η επιφάνεια του δοκιμίου για τη λήψη μετρήσεων σκληρότητας και για τη μελέτη στο XRD. Η λείανση πραγματοποιήθηκε σε οριζόντιο, υδρόψυκτο, περιστρεφόμενο τροχό και κατά την διάρκειά της η επιφάνεια του δοκιμίου εφάπτονταν σε αυτόν χειρωνακτικά. Σαν μέσο λείανσης χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου, τοποθετημένα πάνω στην επιφάνεια του τροχού. Τα χαρτιά SiC χαρακτηρίζονται από έναν αριθμό ο οποίος αντιστοιχεί σε ένα μέγεθος κόκκου του λειαντικού μέσου (grid). Για παράδειγμα, ο αριθμός 220grid εκφράζει ότι το χαρτί έχει 220 κόκκους καρβιδίων του πυριτίου ανά τετραγωνική ίντσα. Τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά είναι 220grid→ 400grid→ 800grid→ 1200grid→ 2000grid για τα δοκίμια που προετοιμάζονταν για μεταλλογραφική παρατήρηση. Για τις δοκιμές σκληρομέτρησης και την εξέταση XRD η λείανση σταματούσε στο χαρτί 1200. Οι γραμμές λείανσης πρέπει να είναι κάθετες με τις γραμμές που είχαν δημιουργηθεί στο προηγούμενο στάδιο, ώστε να απαλείφονται τελείως και αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλη περιστροφή του δοκιμίου.



Εικόνα 4.5: Όργανο λείανσης και Στίλβωσης της εταιρίας Struers

4.2.6: Στίλβωση

Το επόμενο στάδιο προετοιμασίας των επιφανειών των δοκιμίων για μεταλλογραφία ήταν η στίλβωση. Η στίλβωση πραγματοποιείται για να αποκτήσουν τα δείγματα επίπεδη επιφάνεια, χωρίς ατέλειες η οποία «καθρεφτίζει» έτσι ώστε να γίνει εύκολη και ευδιάκριτη η παρατήρησή τους στο μικροσκόπιο. Η στίλβωση έγινε σε δύο στάδια. Στο πρώτο, τα δοκίμια στιλβώθηκαν με διαμαντόπαστα με μέγεθος κόκκου διαμαντιού 6 μm και στο δεύτερο με διαμαντόπαστα με μέγεθος κόκκου διαμαντιού 1 μm. Η διαμαντόπαστα απλώθηκε πάνω σε κατάλληλα για το κάθε στάδιο υφάσματα, τα οποία τοποθετούνταν σε περιστρεφόμενο τροχό. Το απαιτούμενο υγρό λιπαντικό μέσο ήταν τύπου METADI diamond suspension. Κατά τη διάρκεια της στίλβωσης, ελέγχονταν οπτικά η επιφάνεια του δοκιμίου με ξέπλυμα με αιθανόλη, σε τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά την ολοκλήρωση της εκάστοτε διαδικασίας, η επιφάνεια του δοκιμίου ξεπλένονταν με νερό, έπειτα καθαρίζονταν με οινόπνευμα και ακολούθως στεγνώνονταν γρήγορα με αέρα, έτσι ώστε να μην προλάβουν να δημιουργηθούν πάνω στην επιφάνεια κηλίδες.

Για την τεχνική EBSD, ακολουθεί και ένα ακόμα στάδιο, με την χρήση διαλύματος MasterMet Colloidal Silica Suspension σε ειδικό πανί για περίπου 45λεπτά. Σε αυτό το στάδιο επιδιώκεται περαιτέρω βελτίωση της επιφάνειας των δειγμάτων καθώς η τεχνική EBSD απαιτεί απόλυτα στιλβωμένη και λεία επιφάνεια. Κατά την διαδικασία στίλβωσης με Silica, το πανί στίλβωσης διαβρέχεται κατά διαστήματα με απιονισμένο νερό προς αποφυγή δημιουργίας κρυστάλλων που θα χαράκωναν την επιφάνεια του δοκιμίου. Μετά από την προετοιμασία, το δείγμα καθαρίζεται με βαμβάκι και νερό, περιχύνεται με οινόπνευμα και στεγνώνεται σε ρεύμα αέρα.

4.2.7: Ηλεκτρολυτική Προσβολή

Το τελικό στάδιο της ηλεκτρολυτικής προσβολής είναι απαραίτητο για να αποκαλυφθεί η μικροδομή του εξεταζόμενου υλικού για παρατήρηση με μεθόδους μικροσκοπίου, ενώ δεν είναι αναγκαίο για την εξέταση με άλλες μεθόδους, όπως για παράδειγμα με περίθλαση ακτίνων Χ. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε στην άνοδο (+) του ηλεκτρολυτικού κελιού και στην κάθοδο (-) τοποθετήθηκε ένα ανοξείδωτο δοχείο, το οποίο περιείχε και το διάλυμα προσβολής. Στη συνέχεια, του επιβλήθηκε δυναμικό μέσω μιας γεννήτριας σταθερής τάσης (DC) και το κύκλωμα διαρρέονταν από ρεύμα όταν το δοκίμιο ερχόταν σε επαφή με το διάλυμα. Επιλέχθηκε να γίνει ηλεκτρολυτική προσβολή με 10% v/v διάλυμα οξαλικού οξέος καθώς το οξύ αυτό προσβάλλει/εμφανίζει τα καρβίδια του χρωμίου και την φάση σ με ιδιαίτερη ευκολία. Για την παρασκευή του διαλύματος διαλύονται 10 ml κορεσμένου διαλύματος οξαλικού οξέως σε 90 ml απιονισμένο νερό.

Η προσβολή έγινε με τάση ρεύματος 2-2,5 V για χρονικό διάστημα που κυμαινόταν από 10 έως 60 δευτερόλεπτα, καθώς κάθε δοκίμιο είχε διαφορετική συμπεριφορά λόγω των διαφορετικών θερμικών διεργασιών ή μικρών διαφορών στην επιφάνεια προσβολής.

Η ηλεκτρολυτική προσβολή είναι πολύ αποτελεσματική στην αποκάλυψη των ορίων των κόκκων, ιδιαίτερα εάν υπάρχουν κατακρημνίσματα καρβιδίων. Επιπλέον, είναι δυνατός ο καλός έλεγχος του βαθμού προσβολής μέσω των παραμέτρων πυκνότητας οξέως-πυκνότητας ρεύματος, ώστε να μην να εξαφανιστεί κάποια φάση αν προσβληθεί πολύ έντονα. Γι' αυτό, το δοκίμιο προσβάλλεται σταδιακά και ελέγχεται στο μικροσκόπιο σε τακτά χρονικά διαστήματα. Γενικότερα, οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες προσβάλλονται πολύ δύσκολα, λόγω της μεγάλης αντοχής τους στη διάβρωση. Ωστόσο, μέσω των θερμικών κατεργασιών που υποβλήθηκαν τα δοκίμια, η αντοχή στην διάβρωση είχε ελαττωθεί με αποτέλεσμα την σχετικά γρήγορη διαδικασία προσβολής τους. Μετά την ολοκλήρωση της προσβολής, τα δοκίμια ξεπλένονταν με νερό, έπειτα καθαρίζονταν με οινόπνευμα και ακολούθως στεγνώνονταν γρήγορα με αέρα.

4.3: Μέθοδοι Εξέτασης της Μικροδομής

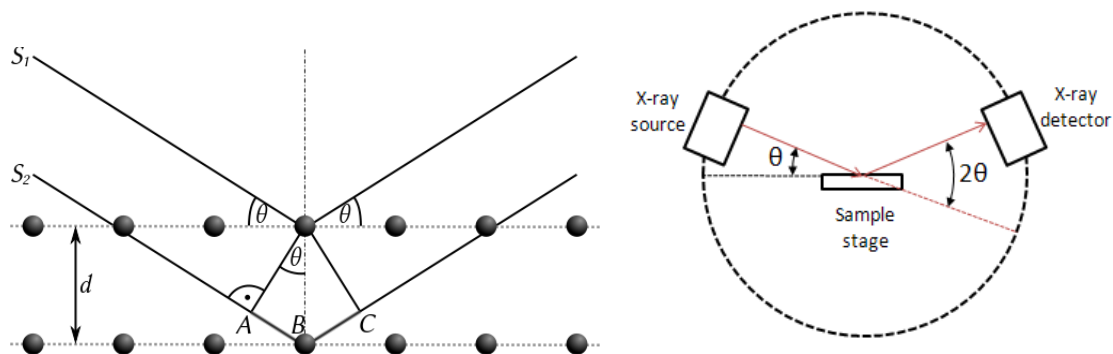
4.3.1: Οπτικό Μικροσκόπιο (Light Optical Microscope, LOM)

Το οπτικό μικροσκόπιο αποτελεί, το πρώτο στάδιο παρατήρησης της μικροδομής μετά την ηλεκτρολυτική προσβολή. Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Olympus BX41M. Σκοπός της οπτικής μικροσκοπίας είναι μια ευρύτερη παρατήρηση των γενικότερων μεταβολών της μικροδομής των δοκιμίων σε συσχέτιση με την επίδραση των διάφορων θερμικών κατεργασιών π.χ. κατακρήμνιση ενδομεταλλικών φάσεων και αύξηση του μεγέθους του κόκκου.

4.3.2: 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 λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg : $n\lambda = 2d \sin \theta$, όπου n η τάξη περίθλασης.

Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από 30-110 μοίρες με βήμα 0.02 μοίρες ανά δευτερόλεπτο. Το μήκος κύματος ήταν $\lambda = 1.5406$, η εφαρμοζόμενη τάση 40 kV και η ένταση 40mA. Το XRD που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Bruker D8 Focus και έφερε λάμπα χαλκού (CuK α).

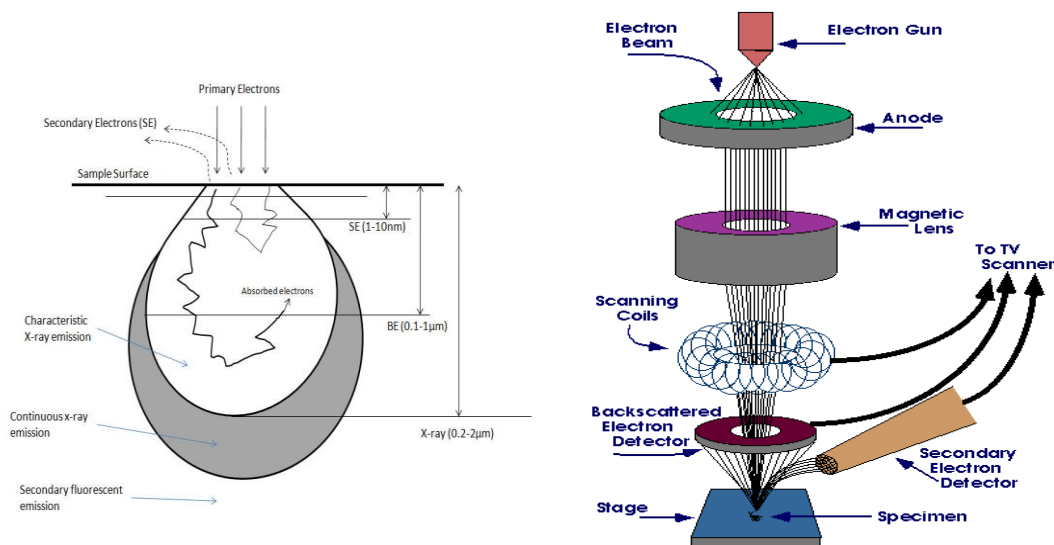


Εικόνα 4.6: Αριστερά: Απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα
Δεξιά: Σχέση κίνησης πηγής και μετρητή ακτίνων X.

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

4.3.3: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Η μελέτη με τη τεχνική αυτή στηρίζεται στη διαφορά του ατομικού αριθμού (Z) μεταξύ των στοιχείων της επιφάνειας, που περιέχονται στα κατακρημνίσματα και στη μητρική φάση. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν Jeol 6380 LV. Επιπλέον, ήταν εφικτός ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που περιέχονταν στις ενδομεταλλικές φάσεις που κατακρημνίστηκαν, με χρήση της μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS, Energy Dispersive System). Λήφθηκαν φωτογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), οι οποίες παρείχαν πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της μελετώμενης επιφάνειας των δοκιμίων, και φωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), οι οποίες έδωσαν πληροφορίες που αφορούν τη χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της επιφάνειας.



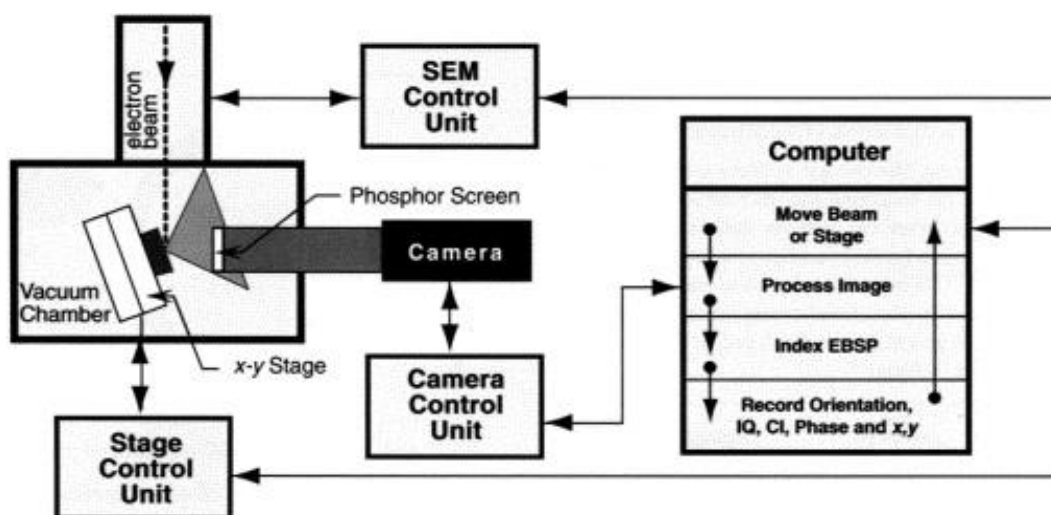
Εικόνα 4.7: Αριστερά: Διάχυση δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια υλικού.

Δεξιά: Διάφορα μέρη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

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.

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° 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° ως προς την κάμερα και πληρούνται οι προϋποθέσεις του Bragg, τα ηλεκτρόνια που περιθλώνται θα κατευθυνθούν προς τη φωσφορούχο οθόνη της κάμερας και θα εντοπιστούν λόγω φθορισμού από την CCD κάμερα.



Εικόνα 4.8 : Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής του EBSD

Όταν η επιφάνεια του υλικού είναι κατάλληλα κρυσταλλική λαμβάνονται από την περίθλαση ηλεκτρονίων τα Electron Backscatter Patterns (EBSP), 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 ακτινών X (WDS), φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτινών X (EDS) και την τεχνική cathodoluminescence (CL) μπορεί να προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών.

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).

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.

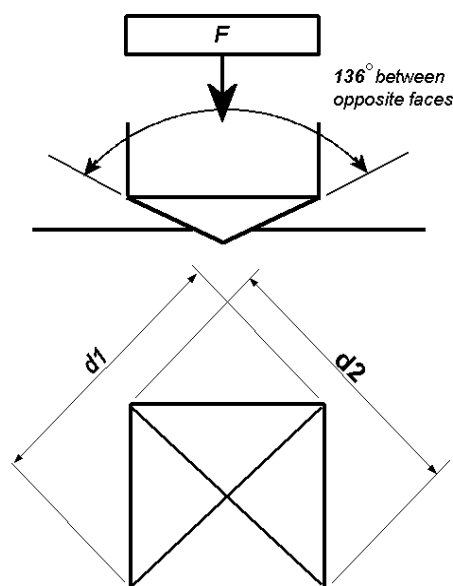
Με τη τεχνική του EBSD μπορούμε να προσδιορίσουμε διάφορες κρυσταλλογραφικές φάσεις με τον υπολογισμό των γωνιών μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι περιοχές φύτρωσης και ανάπτυξης των φάσεων, η ποσοστιαία συμμετοχή τους και ο προτιμητέος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός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

4.4. Μέθοδοι Μέτρησης των Μηχανικών Ιδιοτήτων

4.4.1: Δοκιμές Σκληρότητας

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της σκληρότητας των δοκιμίων ήταν η μέθοδος Vickers. Στη μέθοδο αυτή ο διεισδυτής είναι μια αδαμάντινη πυραμίδα, τετραγωνικής βάσης, της οποίας η γωνία κορυφής είναι 136°. Η πυραμίδα αυτή διεισδύει στην επιφάνεια του μελετώμενου δοκιμίου, αφήνοντας ένα αποτύπωμα ρομβοειδούς διατομής. Κατόπιν, γίνονται οι μετρήσεις των διαγωνίων d_1 και d_2 του αποτυπώματος με την βοήθεια μικροσκοπίου με ενσωματωμένο εργαλείο μέτρησης. Από αυτές εξάγεται ο μέσος όρος d των διαγωνίων και έπειτα με τη βοήθεια κατάλληλου πίνακα μετατροπής του μέσου όρου σε σκληρότητα, προέκυπτε η σκληρότητα του δείγματος. Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μετρήσεις ήταν 98N (ή 10kg). Η διαδικασία προετοιμασίας των δοκιμίων για τη λήψη σκληρομετρήσεων περιλαμβάνει λείανση μέχρι το χαρτί 1200grid, έτσι ώστε να είναι ευδιάκριτες οι γραμμές λείανσης για σωστή εστίαση του μικροσκοπίου του σκληρόμετρου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Επιπλέον, για τη λήψη σωστών μετρήσεων είναι σημαντικό η πάνω επιφάνεια του δοκιμίου να είναι παράλληλη με την κάτω, ώστε το δοκίμιο να «πατάει» καλά στην τράπεζα του οργάνου αλλά και ο διεισδυτής να πιέζεται εντελώς κάθετα στην επιφάνεια του υλικού.

Για την βελτίωση της αξιοπιστίας του αποτελέσματος πραγματοποιήθηκαν 12 μετρήσεις σε κάθε δοκίμιο. Για κάθε δωδεκάδα μετρήσεων υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση, που δίνει τα περιθώρια σφάλματος γύρω από τον μέσο όρο. Οι μετρήσεις σκληρότητας πραγματοποιήθηκαν σε αποστάσεις που απείχαν μεταξύ τους τουλάχιστον τρεις φορές το μέγεθος του αποτυπώματος ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης του αποτελέσματος.

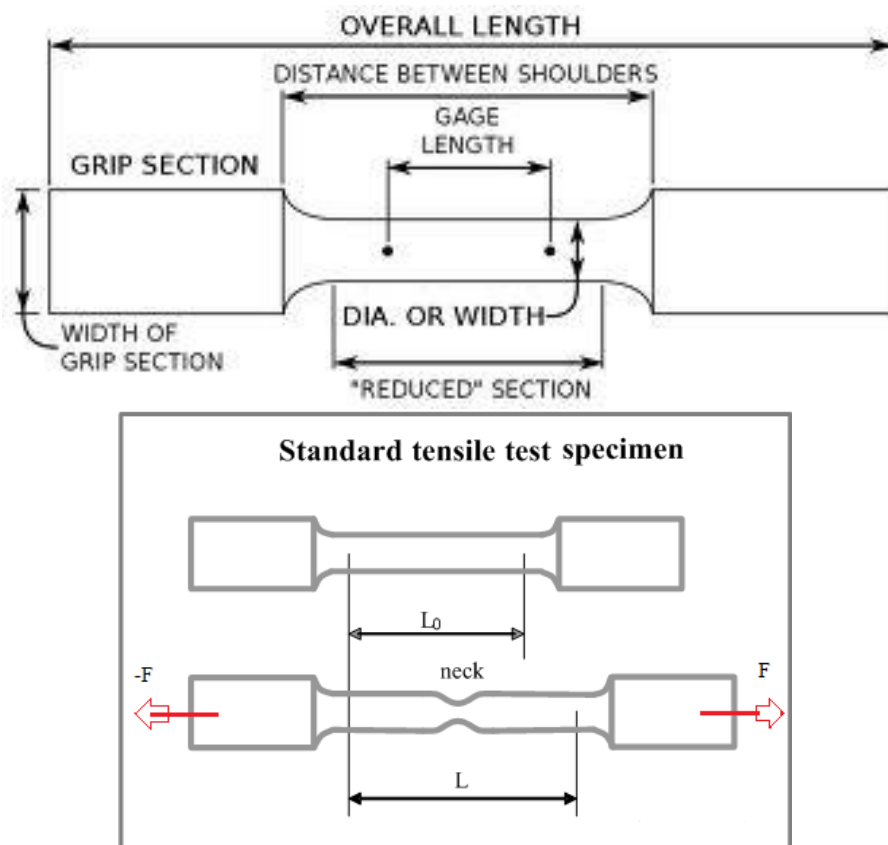


Εικόνα 4.9: Απεικόνιση της διαδικασίας σκληρομέτρησης με την μέθοδο Vickers

4.4.2: 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 Δl . Η επιμήκυνση μετράται στο κεντρικό τμήμα του δοκιμίου που έχει σταθερή διατομή. Πριν τον εφελκυσμό των δοκιμίων τα δοκίμια χαράσσονται σε κατάλληλη μηχανή, με γνωστή απόσταση μεταξύ κάθε χαραγής ίση με 5 mm. Με αυτό τον τρόπο μετά την θραύση του δοκιμίου μπορούμε να υπολογίσουμε την επιμήκυνση που υπέστη, μετρώντας την νέα απόσταση μεταξύ των χαραγών. Τα άκρα του δοκιμίου, με τα οποία θα συγκρατηθεί στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού, έχουν μεγαλύτερη διατομή.

Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν σε μηχανή εφελκυσμού της εταιρείας Zwick (Roell Amsler UPN1000). Οι διαστάσεις των δοκιμίων φαίνονται στον πίνακα 4.1.



Εικόνα 4.10: Πάνω: μορφή δοκιμίου εφελκυσμού
Κάτω: Δοκίμιο εν μέσω επιμήκυνσης.

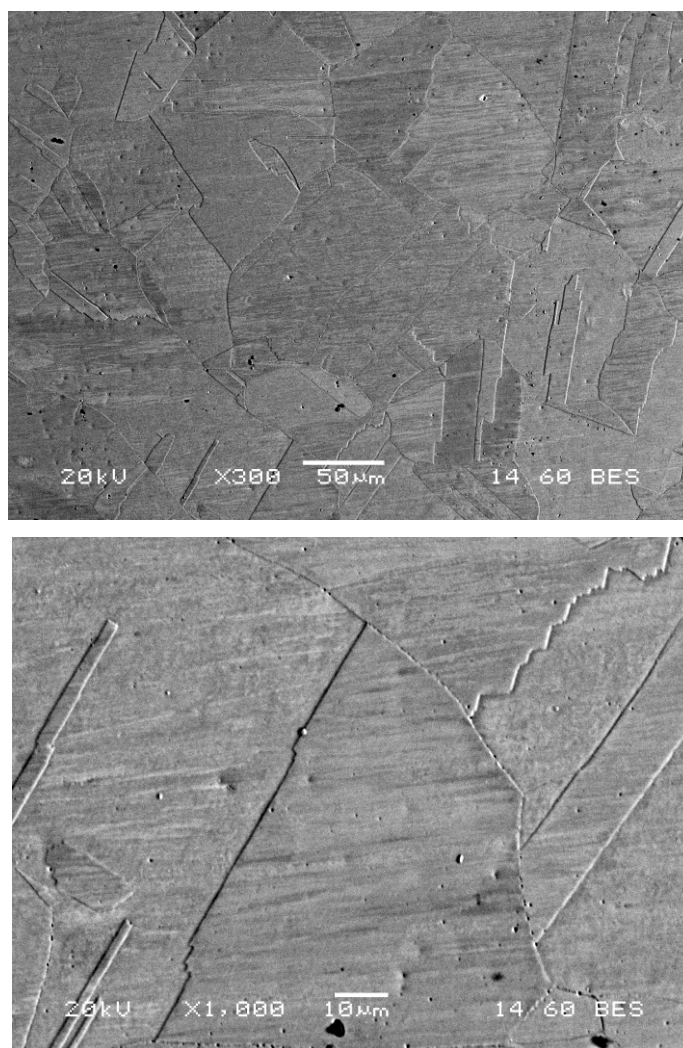


Εικόνα 4.11: Η μηχανή χάραξης των δοκιμίων

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1: Παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

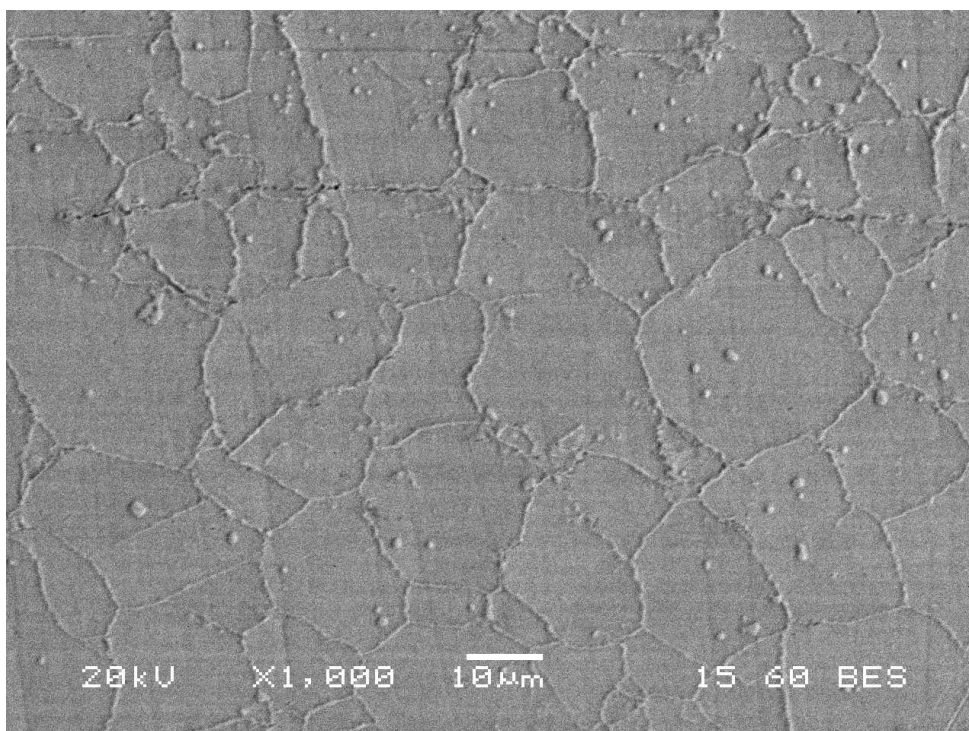
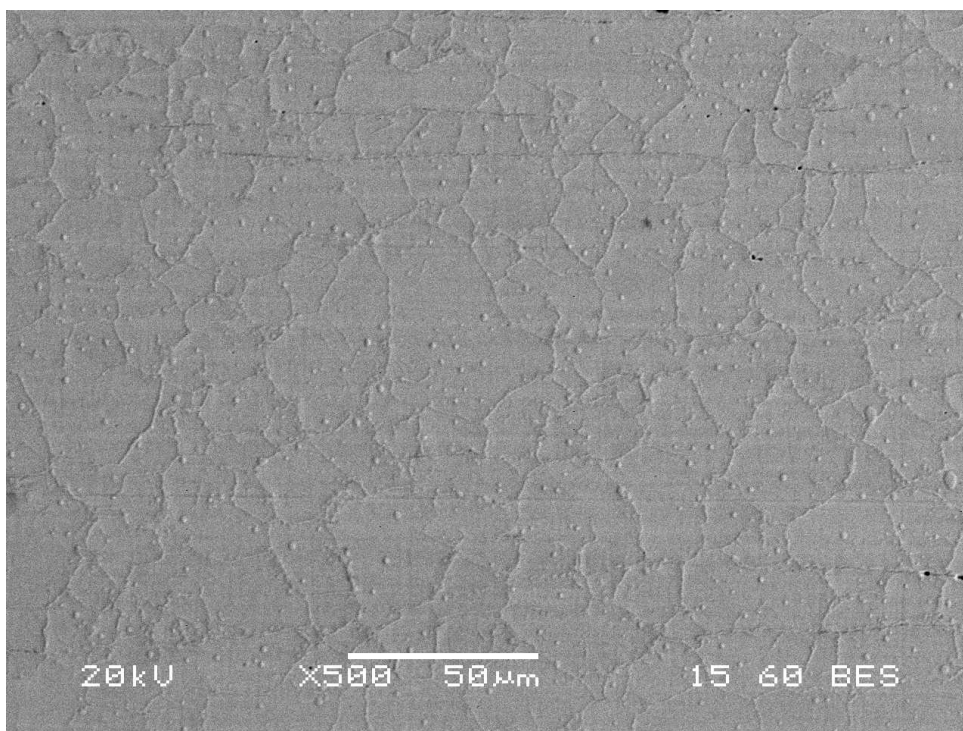
Στο κεφάλαιο αυτό παραθέτονται τα αποτελέσματα των μικρογραφιών όπως παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η ηλεκτρολυτική προσβολή με οξαλικό οξύ 10% v/v προσβάλλει ταχέως τα καρβίδια χρωμίου και την σ φάση. Τα όρια των κόκκων εμφανίζονται με μεγαλύτερη διάρκεια προσβολής, σε χρόνους που η φάση σ και τα καρβίδια έχουν προσβληθεί σε βαθμό που έχουν «πέσει». Καθώς σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της έκτασης κατακρήμνισης των παραπάνω ενώσεων, επιλέχτηκαν μικροί χρόνοι προσβολής ώστε η παρατήρησή τους στο SEM και η εξέτασή-ανάλυσή τους με μικροανάλυση ακτίνων X (EDS) να είναι δυνατή.



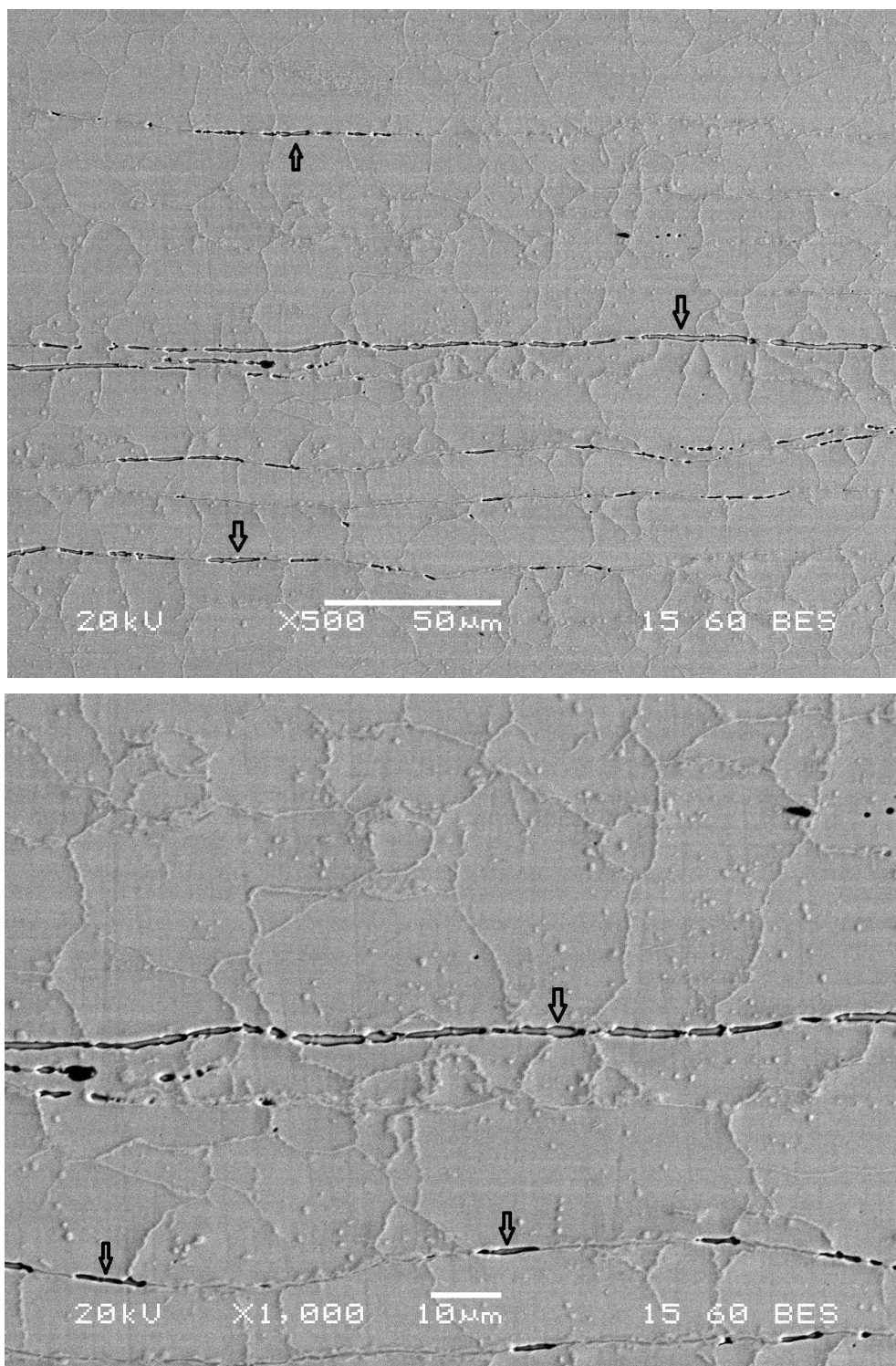
Εικόνα 5.1: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου αναφοράς

5.1.1: Θερμοκρασία 650°C

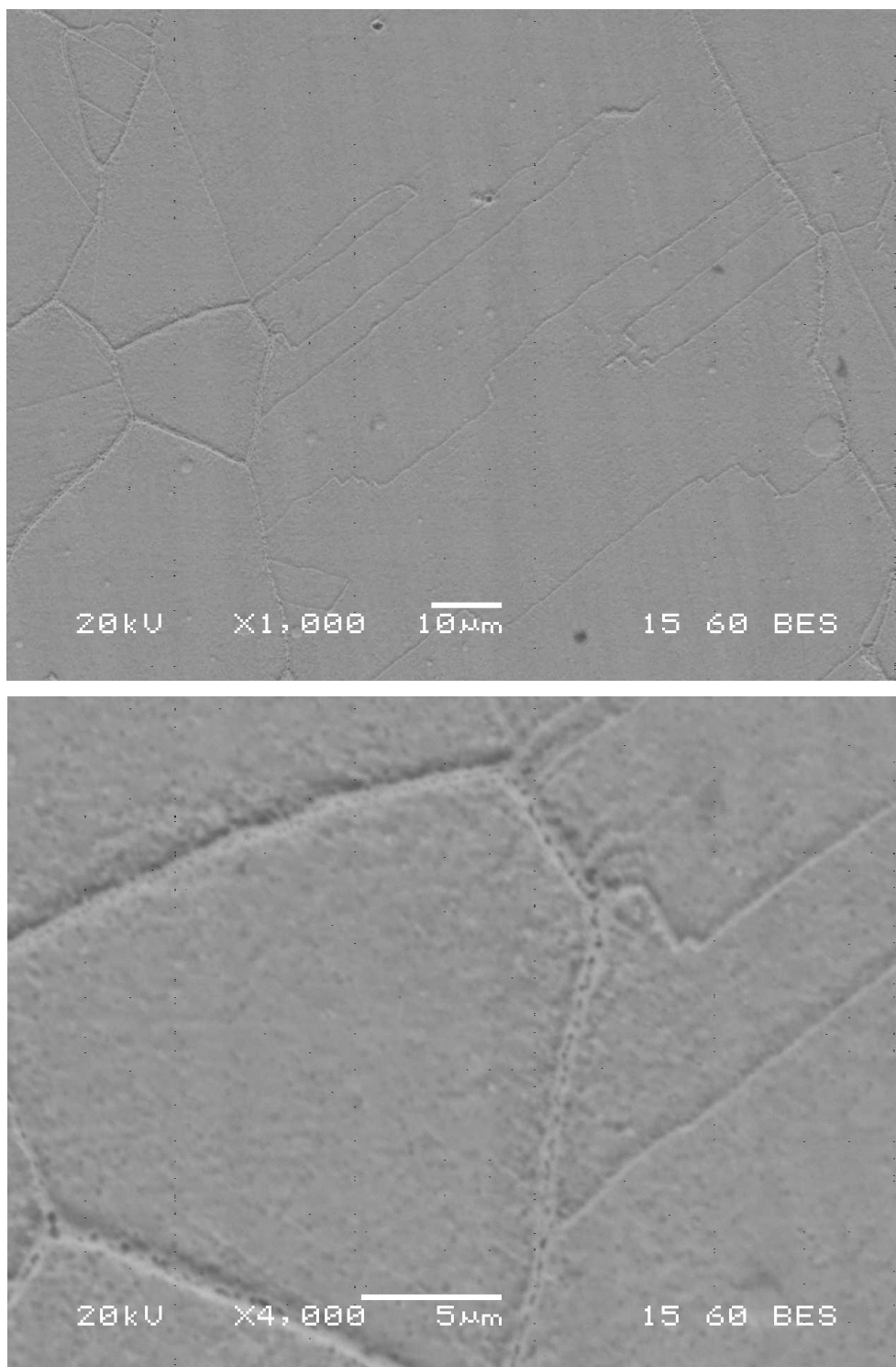
Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες μικροδομής από το SEM για τα δοκίμια που εκτέθηκαν στους 650°C για 24, 100, 300 και 500 ώρες.



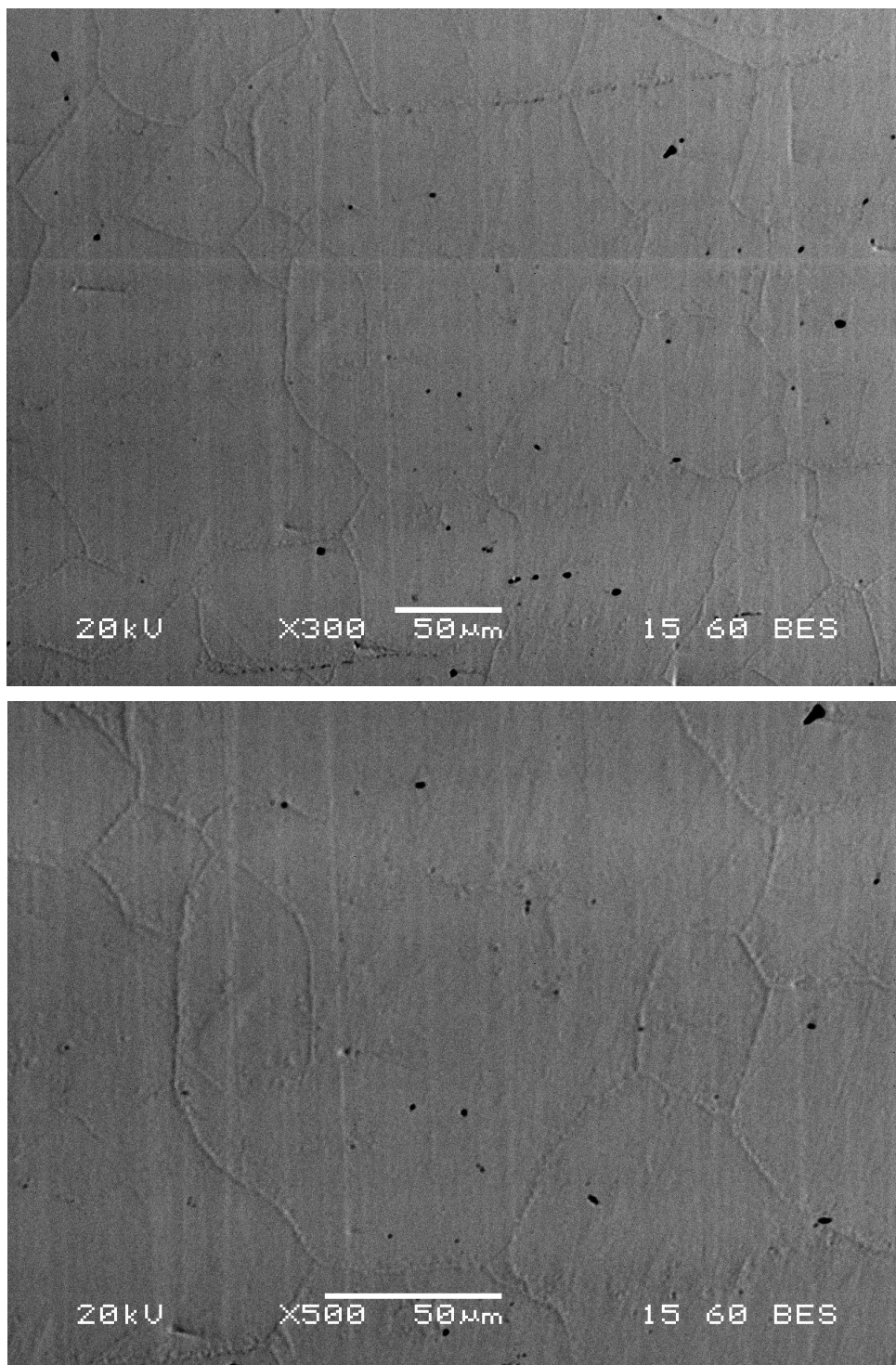
Εικόνα 5.2: Ηλεκτρονική μικρογραφία πεισοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 24 ώρες. Μικρογραφίες χωρίς μικροδιαφορισμό.



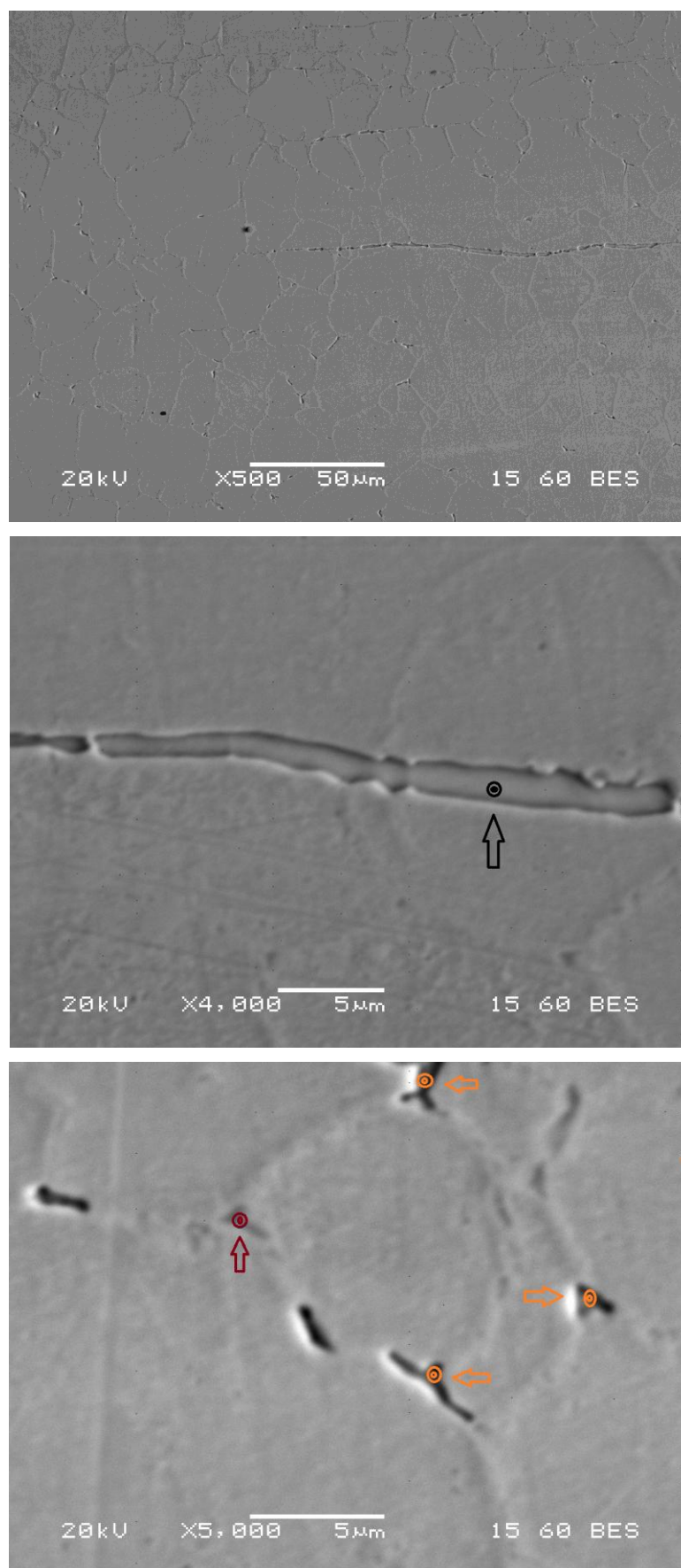
Εικόνα 5.3: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισσοκεραζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 24 ώρες. Μικρογραφίες με μικροδιαφορισμό.



Εικόνα 5.4: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 100 ώρες.



Εικόνα 5.5: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 300 ώρες



Εικόνα 5.6: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 650°C για 500 ώρες.

Για θερμοκρασία έκθεσης 650°C παρατηρούμε λεπτομερή κατακρήμνιση καρβιδίων και σ φάσης, εκτός από τα σημεία όπου υπάρχει χημικός μικροδιαφορισμός. Σε αυτά τα σημεία η κατακρήμνιση της φάση σ ευνοείται και επιταχύνεται σχηματίζοντας επιμήκη διακρυσταλλικά κατακρημνίσματα, λόγω της τοπικά αυξημένης περιεκτικότητας σε χρώμιο. Γενικότερα όμως, καθώς η κατακρήμνιση και των δυο αυτών ενδομεταλλικών ενώσεων είναι φαινόμενο διαχυσιακό, εξαρτάται πολύ από την θερμοκρασία. Η θερμοκρασία 650°C είναι αρκετά υψηλά ώστε να είναι μέσα στο εύρος κατακρήμνισης καρβιδίων και σ φάσης, αλλά δεν είναι αρκετά ψηλά ώστε η κατακρήμνιση αυτή να είναι ταχεία και εκτεταμένη.

Η μικροανάλυση ακτίνων X βοήθησε στην ταυτοποίηση των κατακρημνισμάτων. Τα αποτελέσματα για την εξέταση των δοκιμίων που εκτέθηκαν στους 650°C δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα EDS δοκιμίων έκθεσης στους 650°C

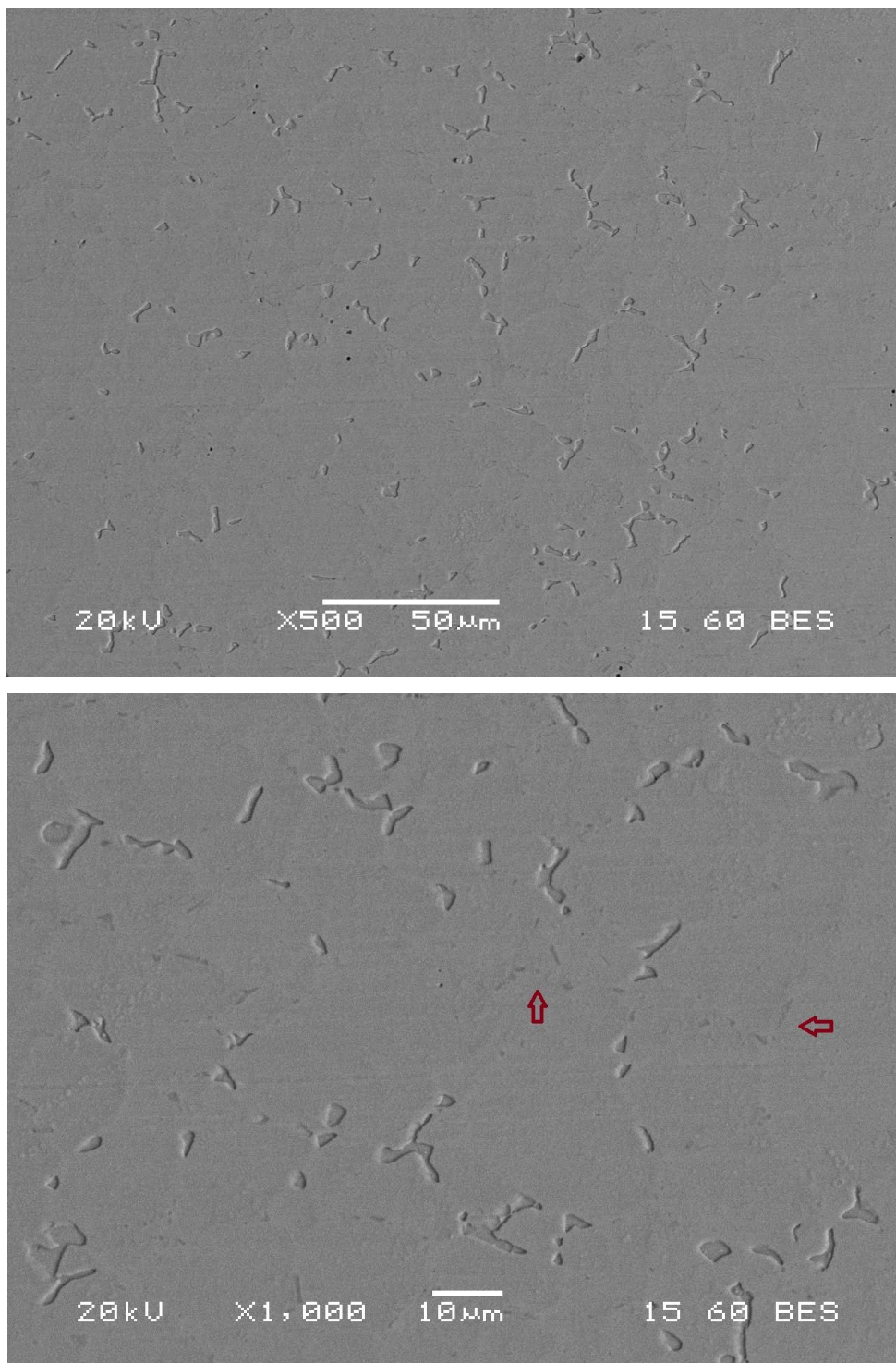
Περιεκτικότητα W%		Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C
Μήτρα	min	52.98	24.90	18.36	1.39	0.43	-
	max	53.97	25.68	19.19	2.01	0.55	
Μαύρη ένδειξη	min	45.15	42.81	8.99	1.19	0.68	-
	max	46.10	43.27	9.37	1.55	0.8	
Πορτοκαλί ένδειξη	min	49.71	29.37	12.28	1.40	0.49	-
	max	51.61	35.85	16.92	1.67	0.73	
Κόκκινη ένδειξη		29.48	51.43	8.56	1.03	-	9.49

Βάση της παραπάνω ανάλυσης φαίνεται ότι οι μαύρες και πορτοκαλί ενδείξεις έχουν σύσταση φάσης σ . Οι μαύρες ενδείξεις αφορούν την φάση σ που έχει φυτρώσει διακρυσταλλικά υποβοηθούμενη από χημικό μικροδιαφορισμό. Αυτή είναι πιο πλούσια σε χρώμιο και πλησιάζει αναλογία σιδήρου-χρωμίου 1:1. Η πορτοκαλί ένδειξη αφορά την φύτρωση λεπτομερούς φάσης σ στα όρια των κόκκων υπό συνθήκες φυσιολογικής χημικής σύστασης. Σε αυτή τη περίπτωση η φάση σ έχει σύσταση χαμηλότερη σε χρώμιο.

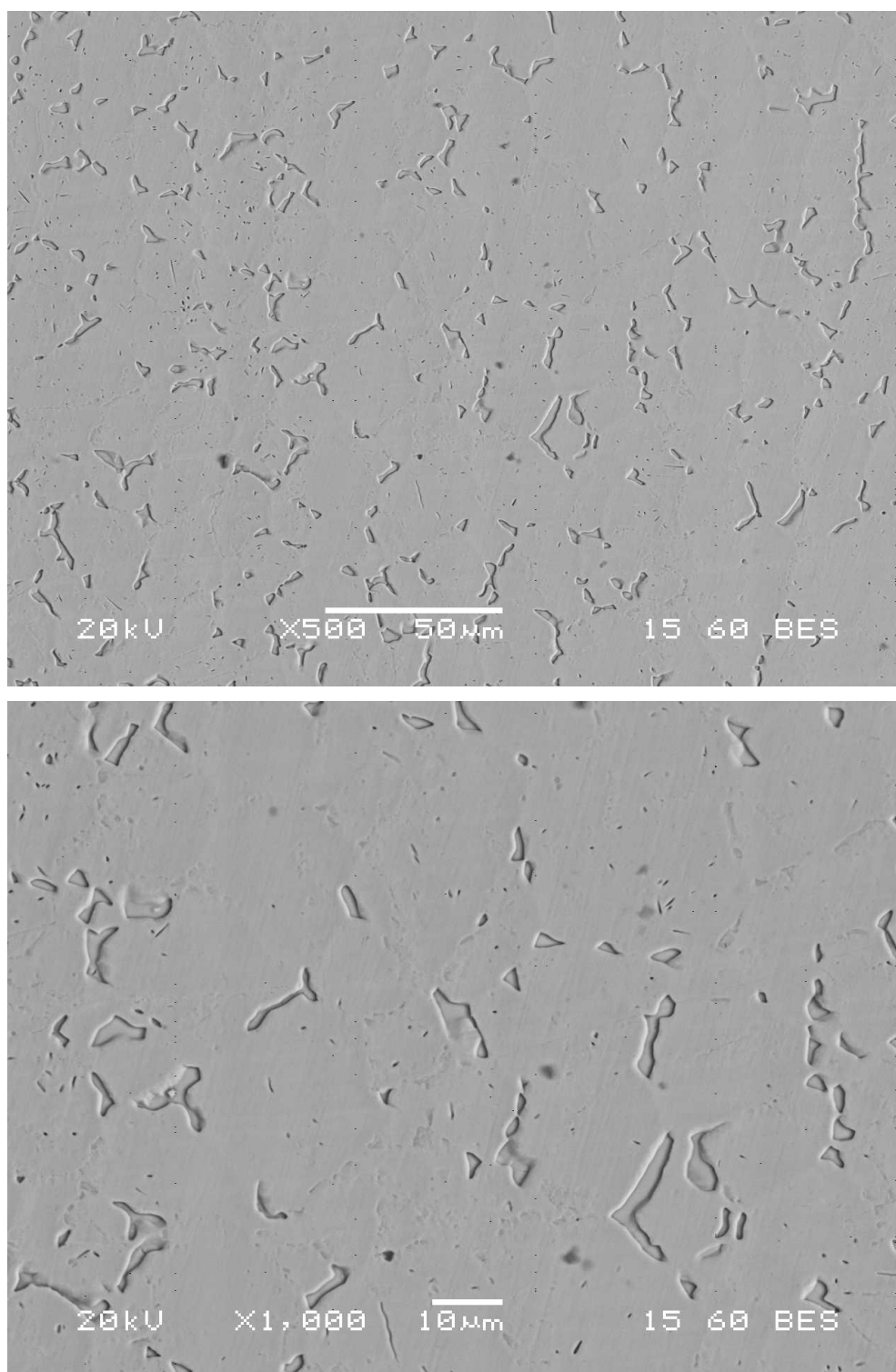
Η κόκκινη ένδειξη έχει σύσταση καρβιδίου του χρωμίου (Cr_{23}C_6), καθώς παρατηρούμε την αυξημένη συγκέντρωση χρωμίου και άνθρακα.

5.1.2 Θερμοκρασία 800°C

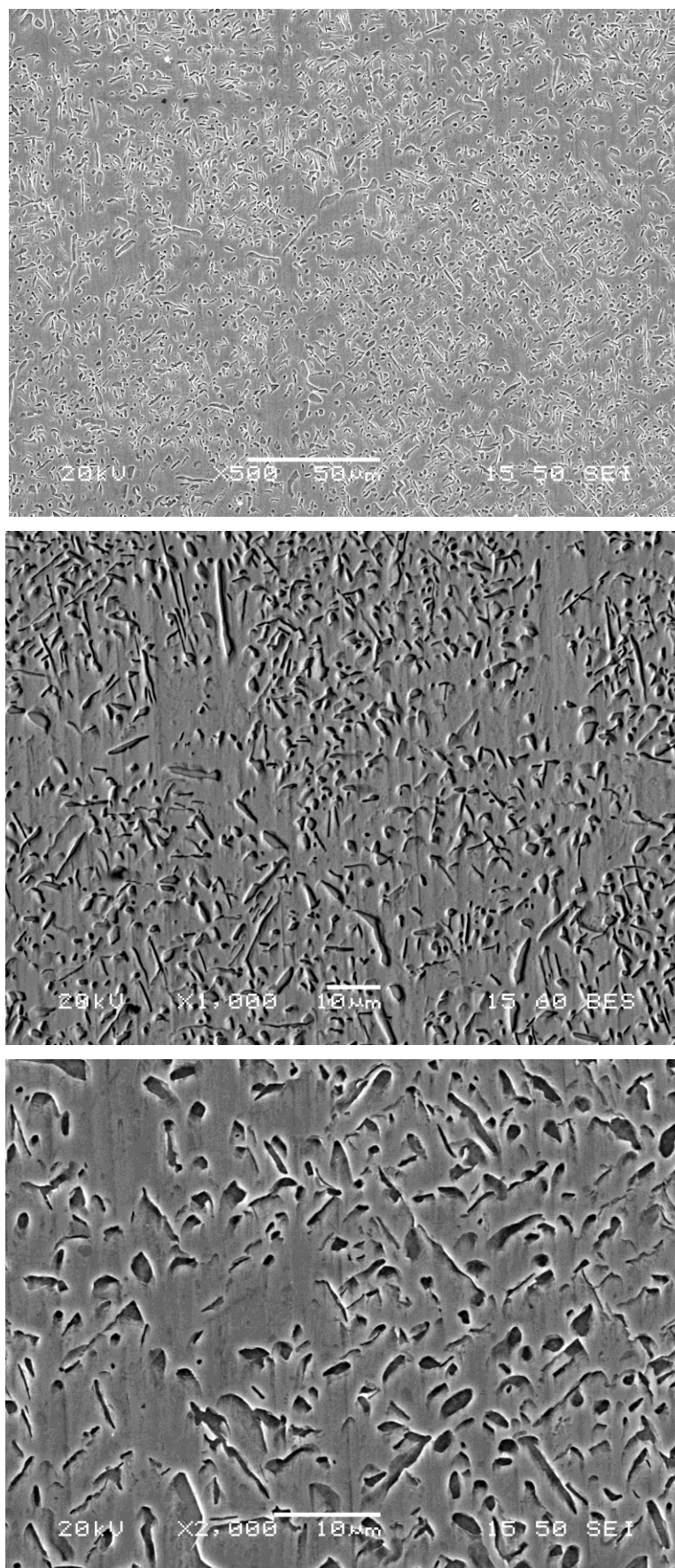
Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες μικροδομής από το SEM για τα δοκίμια που εκτέθηκαν στους 800°C για 24, 100, 300 και 500 ώρες.



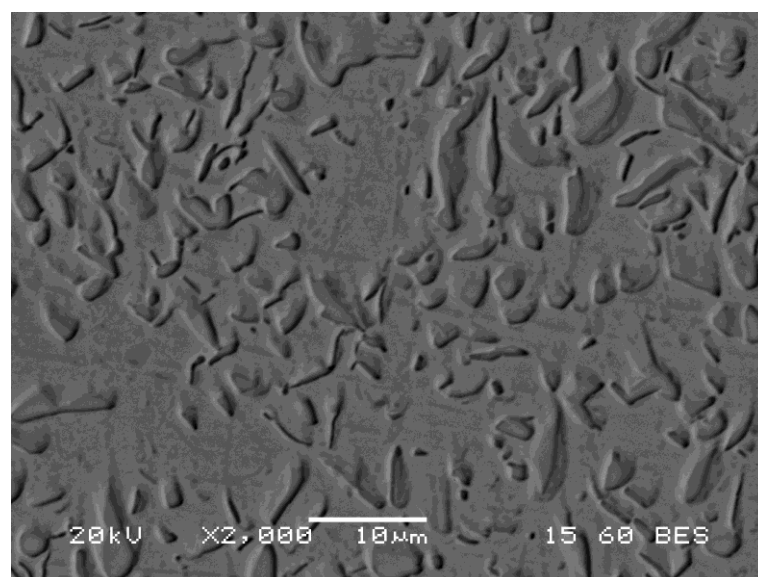
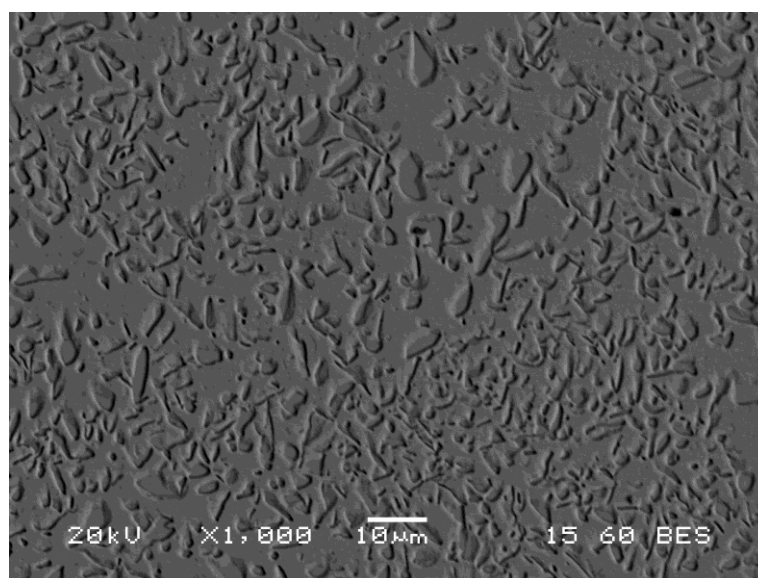
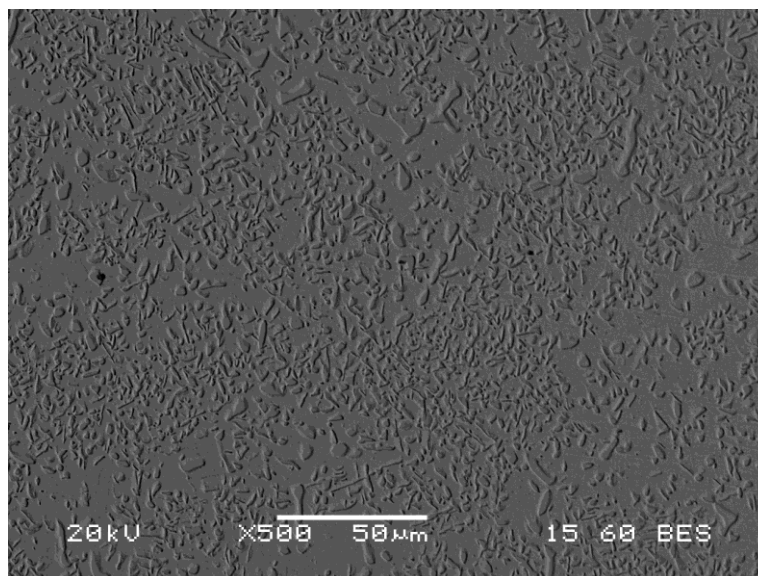
Εικόνα 5.7: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκίμιου έκθεσης σε 800°C για 24 ώρες. Η κόκκινη ένδειξη επισημαίνει καρβίδια χρωμίου.



Εικόνα 5.8: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 800°C για 100 ώρες



Εικόνα 5.9: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων και δευτερευόντων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 800°C για 300 ώρες.



Εικόνα 5.10: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 800°C για 500 ώρες.

Για θερμοκρασία έκθεσης 800°C παρατηρούμε σημαντική κατακρήμνιση φάσης σ, το κλάσμα όγκου της οποίας αυξάνει με το χρόνο έκθεσης. Αυτό εξηγείται από το ότι η ταχύτητα κατακρήμνισης της φάσης σ έχει την μεγαλύτερη τιμή σε θερμοκρασιακό εύρος 800-850°C [32]. Αρχικά (24 και 100 ώρες έκθεσης) παρατηρούμε ευμεγέθη κατακρημνίσματα φάσης σ κυρίως στα όρια των κόκκων, αλλά περιορισμένου κλάσματος όγκου.

Με την αύξηση του χρόνου έκθεσης, τα κατακρημνίσματα αυξάνουν σε μέγεθος και αριθμό. Σε χρόνους έκθεσης 300 και 500 ωρών, το κλάσμα όγκου της φάσης σ έχει φτάσει σε κρίσιμο βαθμό. Φάση σ παρατηρείται τόσο περικρυσταλλικά όσο και διακρυσταλλικά.

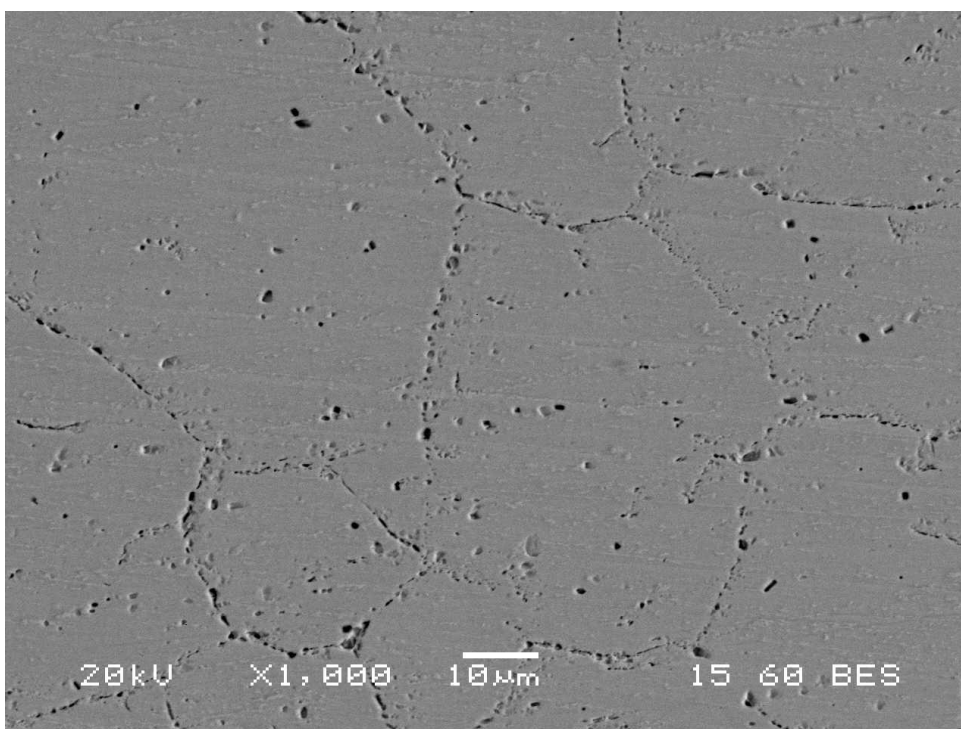
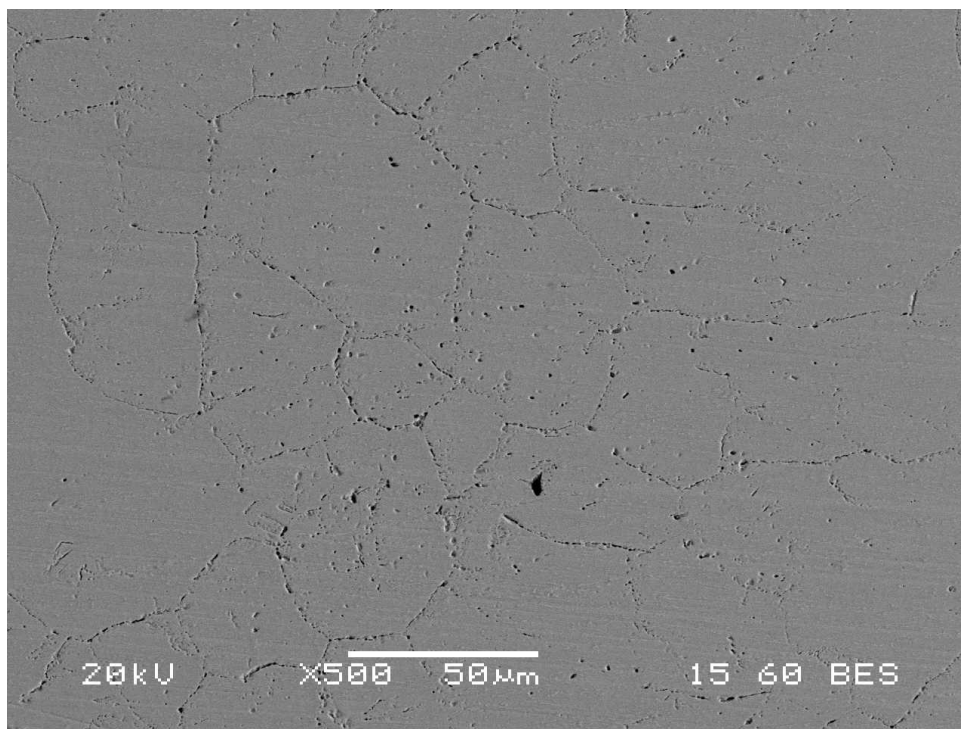
Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης ακτίνων Χ των δοκιμίων που εκτέθηκαν στους 800°C δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα EDS δοκιμίων έκθεσης στους 800°C

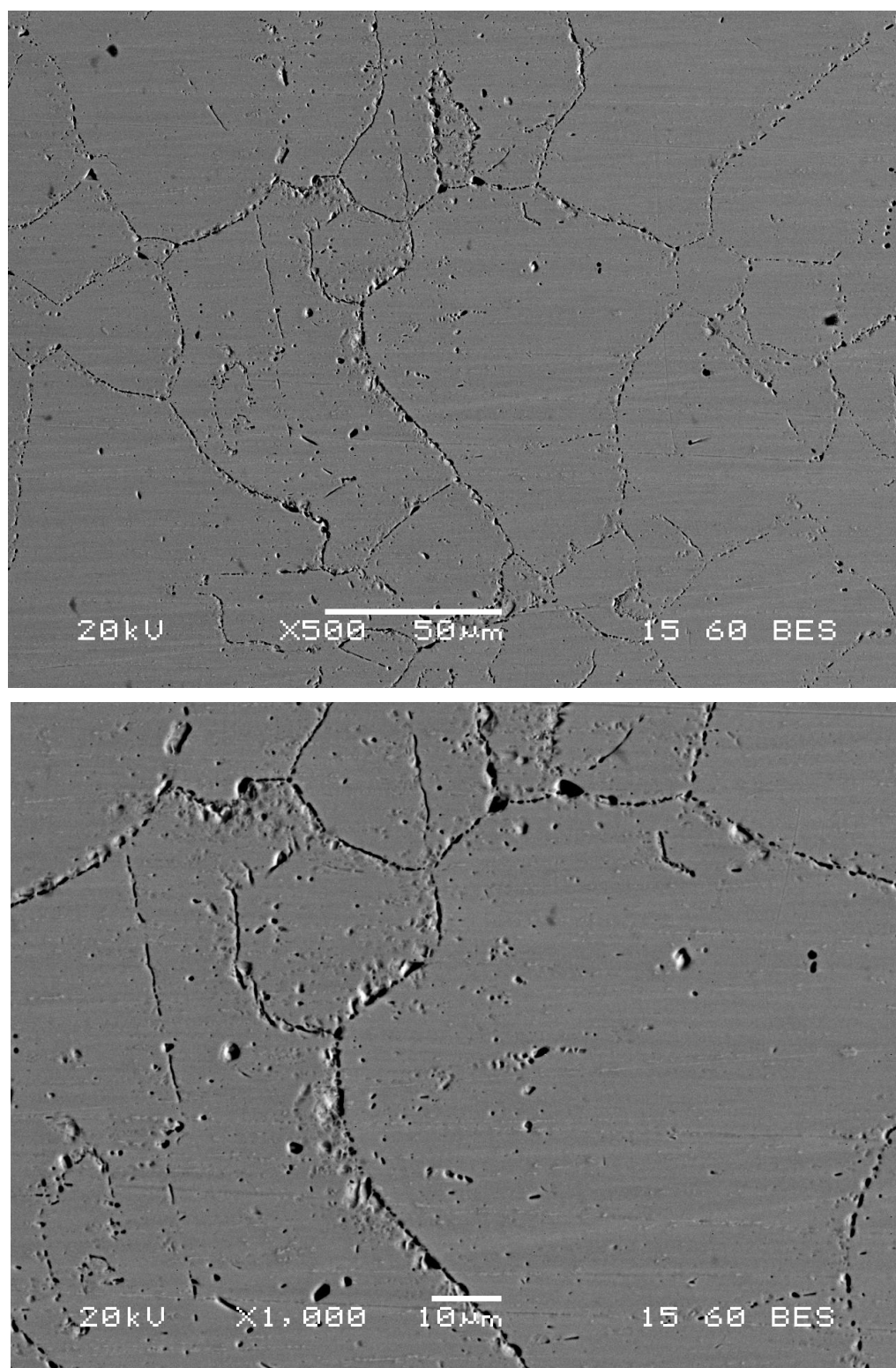
Περιεκτικότητα W%		Fe	Cr	Ni	Mn	Si
Μήτρα	min	53.69	23.25	19.28	1.47	0.43
	max	53.70	25.02	20.96	1.66	0.52
Φάση σ	min	44.49	39.82	8.84	1.24	0.85
	max	46.79	46.79	11.46	1.39	1.11

5.1.3: Θερμοκρασία 950°C

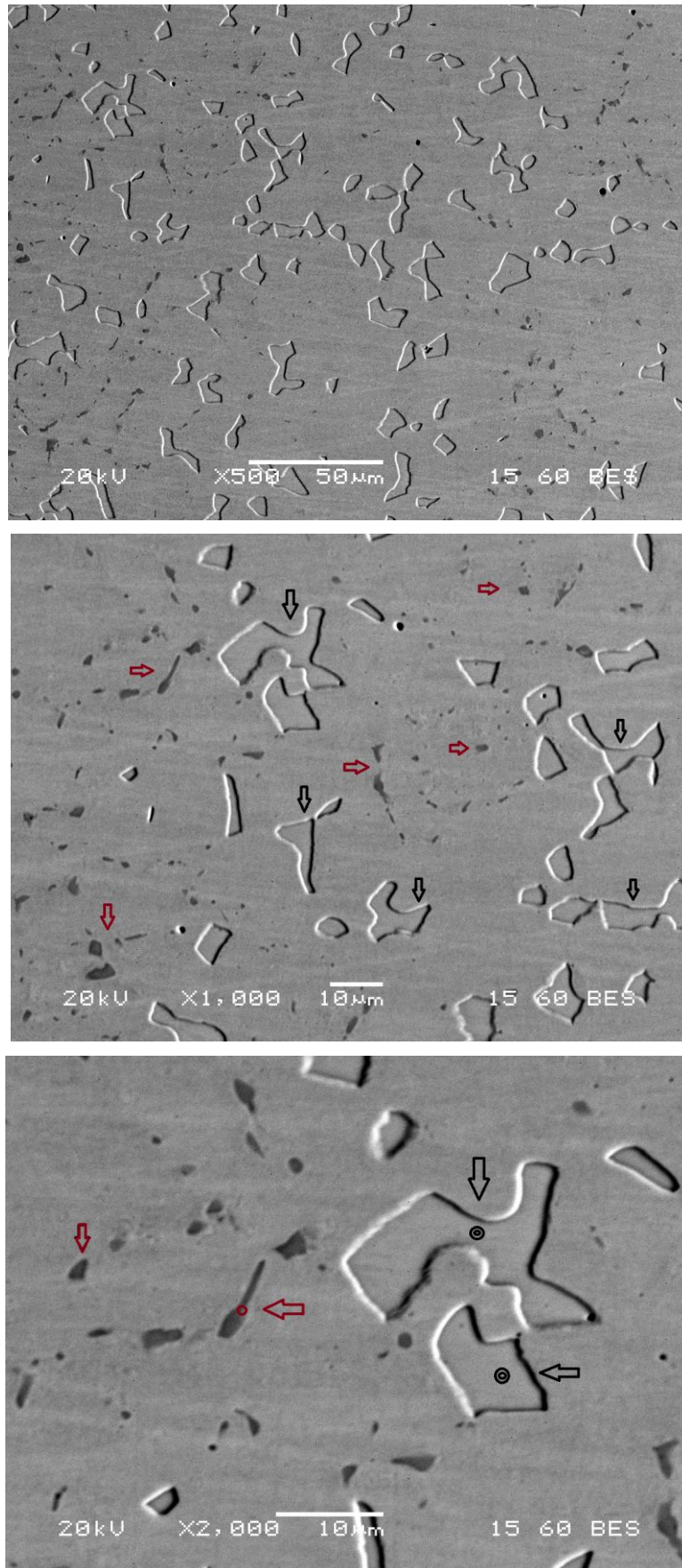
Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες μικροδομής από το SEM για τα δοκίμια που εκτέθηκαν στους 950°C για 24, 100, 300 και 500 ώρες.



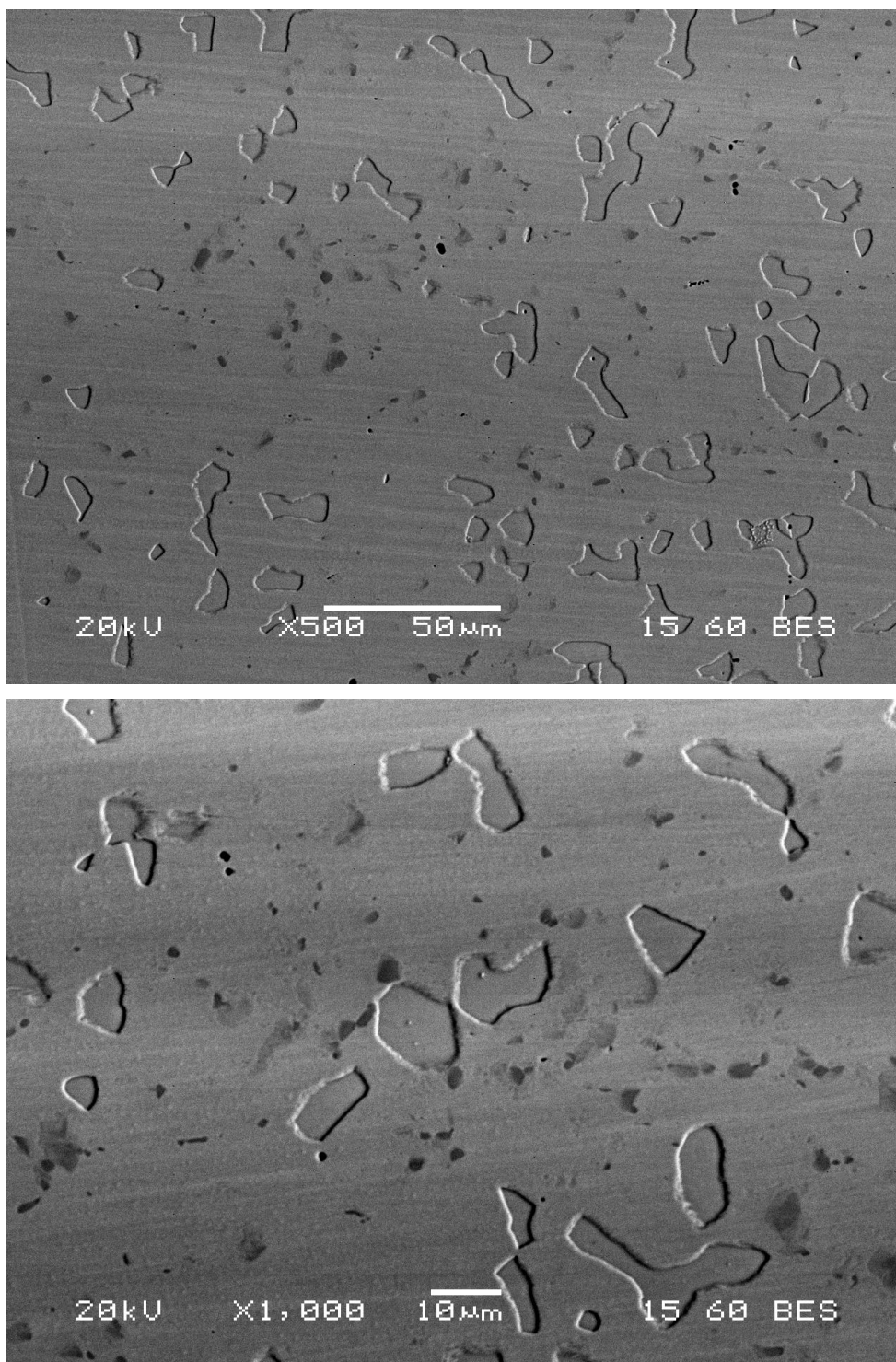
Εικόνα 5.11: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισσοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 24 ώρες.



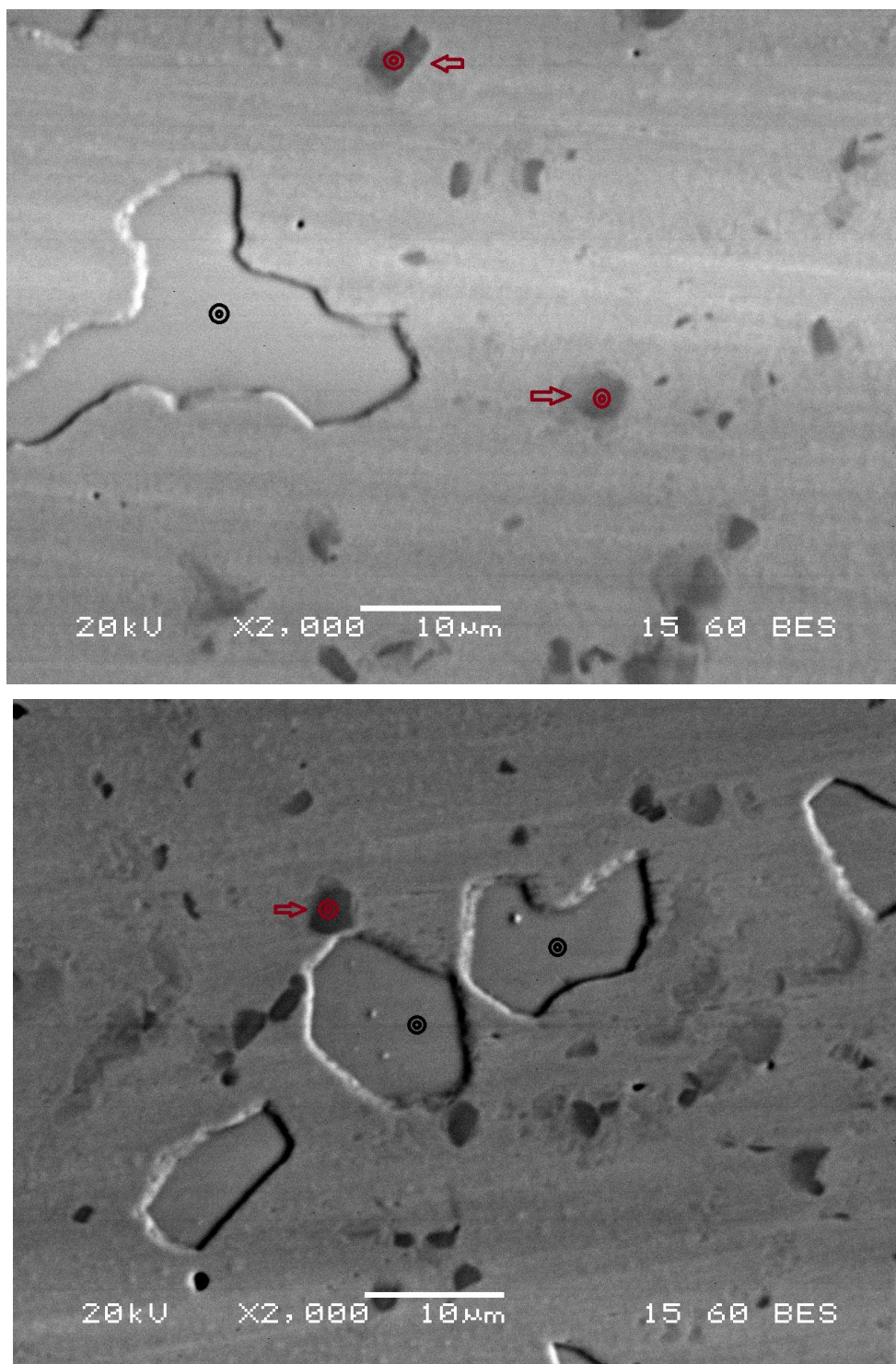
Εικόνα 5.12: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 100 ώρες.



Εικόνα 5.13: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 300 ώρες



Εικόνα 5.14: Ηλεκτρονική μικρογραφία πιεσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 500 ώρες.



Εικόνα 5.15: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισσοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 500 ώρες.

Για χρόνους έκθεσης 24 και 100 ωρών στη θερμοκρασία 950°C παρατηρούμε την ύπαρξη λεπτομερών κατακρημνισμάτων φάσης σ και καρβιδίων, κυρίως στα όρια των κόκκων. Με την αύξηση του χρόνου έκθεσης η κατακρήμνιση γίνεται εντονότερη. Η μεγάλη θερμοκρασία ευνοεί την διάχυση και έτσι τα λεπτομερή κατακρημνίσματα αρχίζουν και συνενώνονται, σχηματίζοντας ευμεγέθη συσσωματώματα φάσης σ και καρβιδίων.

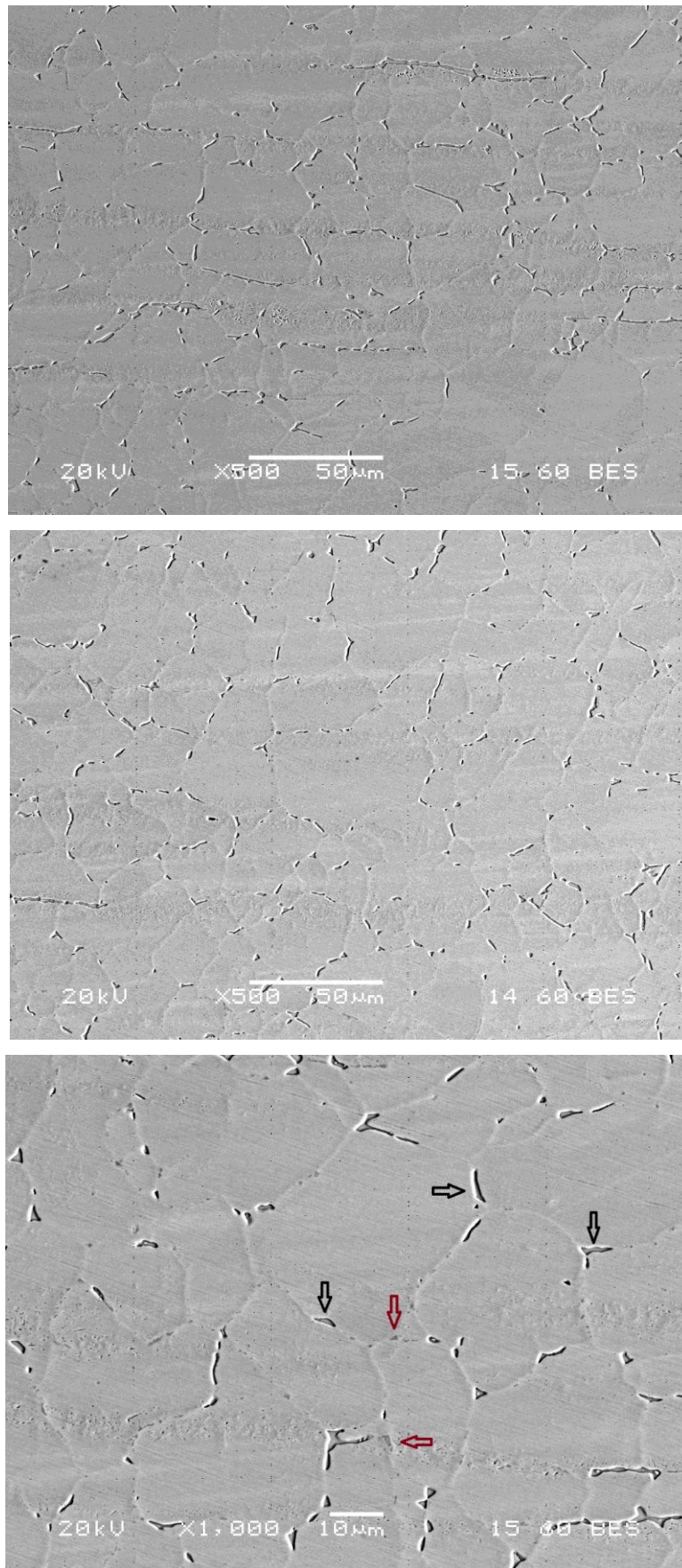
Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης ακτίνων Χ των δοκιμίων που εκτέθηκαν στους 950°C δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα EDS δοκιμίων έκθεσης στους 950°C

Περιεκτικότη τα W%		Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C
Μήτρα	min	53.42	24.33	18.02	1.37	0.31	-
	max	55.65	25.35	20.29	2.10	0.72	
Μαύρη Ένδειξη- Φάση σ	min	44.88	41.88	7.76	0.67	0.57	-
	max	46.75	44.63	8.94	2.28	0.96	
Κόκκινη Ένδειξη- Καρβίδια χρωμίου	min	13.87	44.61	3.11	0.76	0.00	4.64
	max	37.55	74.62	11.11	1.44	0.34	8.36

5.1.4: Δοκίμια από Hopper

Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες μικροδομής από το SEM για τα δοκίμια που λήφθηκαν από τμήμα Hopper ηλεκτρικής κάμινου τόξου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε.. Το Hopper βρισκόταν σε περιβάλλον λειτουργίας για τρεις μήνες (περίπου 1000 ώρες λειτουργίας) (Σχήμα 1.1 , 1.2).



Εικόνα 5.16: Ηλεκτρονική μικρογραφία πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM δοκιμίου από τμήμα Hopper.

Παρατηρούμε την ύπαρξη κατακρημνισμάτων φάσης σ και καρβιδίων διαφόρων μεγεθών, κυρίως περικρυσταλλικά. Ωστόσο το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων δεν έχει μεγάλο βαθμό. Ο περιορισμός των κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων δείχνει ότι το υλικό δεν φαίνεται να εκτέθηκε -για εκτεταμένο χρονικό διάστημα- σε θερμοκρασίες μέγιστης ταχύτητας κατακρήμνισης της φάσης σ .

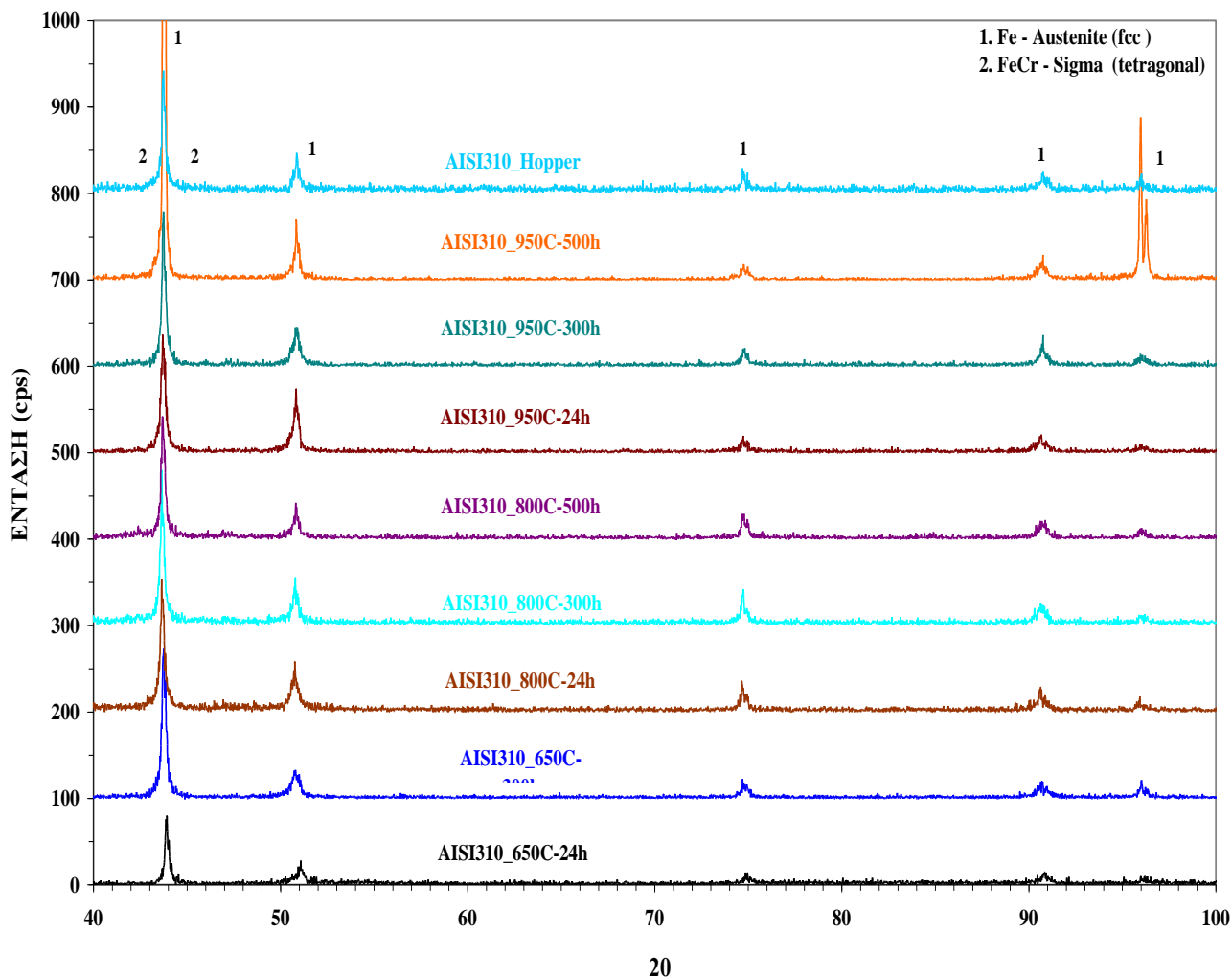
Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης ακτίνων X του δοκιμίου Hopper δίνονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα EDS δοκιμίου από τμήμα Hopper

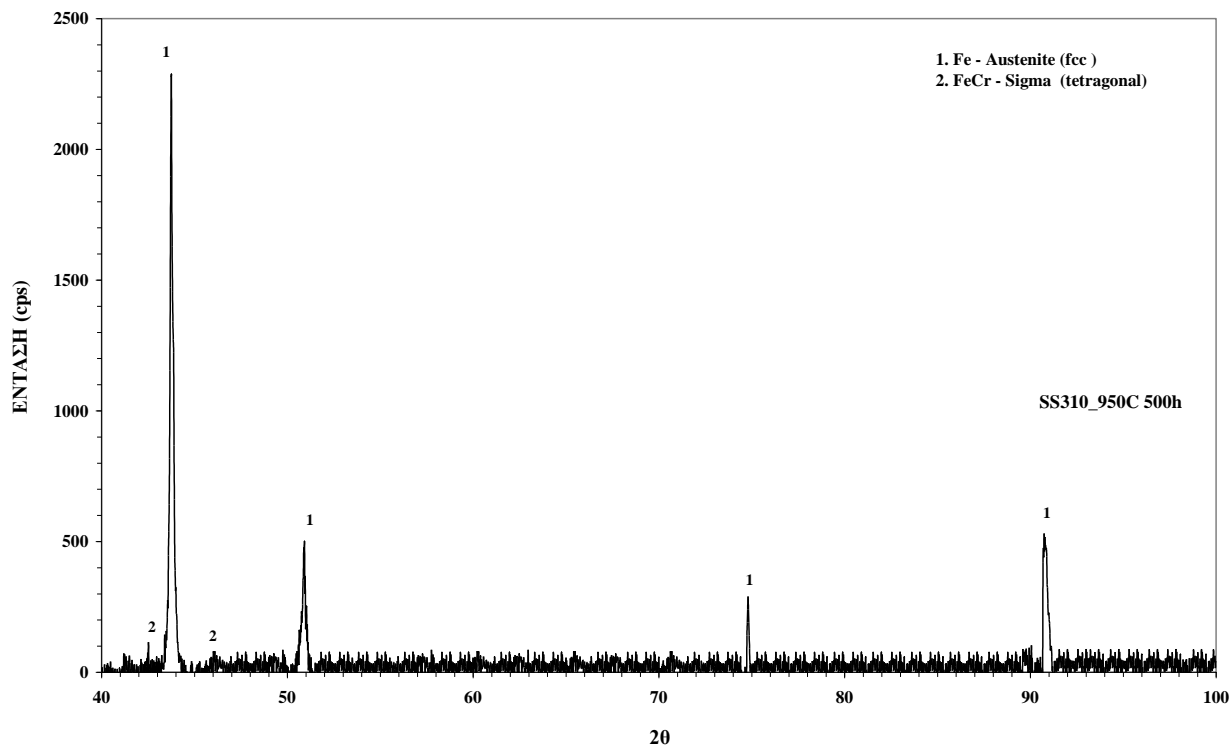
Περιεκτικότητα W%		Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C
Μήτρα	min	53.15	24.09	18.41	1.00	0.49	-
	max	55.53	25.95	18.90	1.81	0.68	
Μαύρη Ένδειξη-Φάση σ	min	45.72	33.15	11.16	1.61	0.53	-
	max	49.53	40.67	15.01	1.77	0.84	
Κόκκινη Ένδειξη-Καρβίδια χρωμίου	min	29.46	44.63	8.60	1.09	0.00	8.60
	max	34.28	51.45	10.62	1.59	0.28	9.39

5.2: Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Για την επιβεβαίωση της ταυτοποίησης των παρατηρούμενων φάσεων χρησιμοποιήθηκε όργανο περίθλασης ακτίνων X (XRD). Παρακάτω παραθέτονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που εξετάστηκαν.



Εικόνα 5.17: Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων εξέτασης XRD με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από 30-110 μοίρες με βήμα 0.02 μοίρες ανά δευτερόλεπτο



Εικόνα 5.18: Αποτελέσματα αργής σάρωσης XRD δοκιμίου έκθεσης σε 950°C για 500 ώρες.

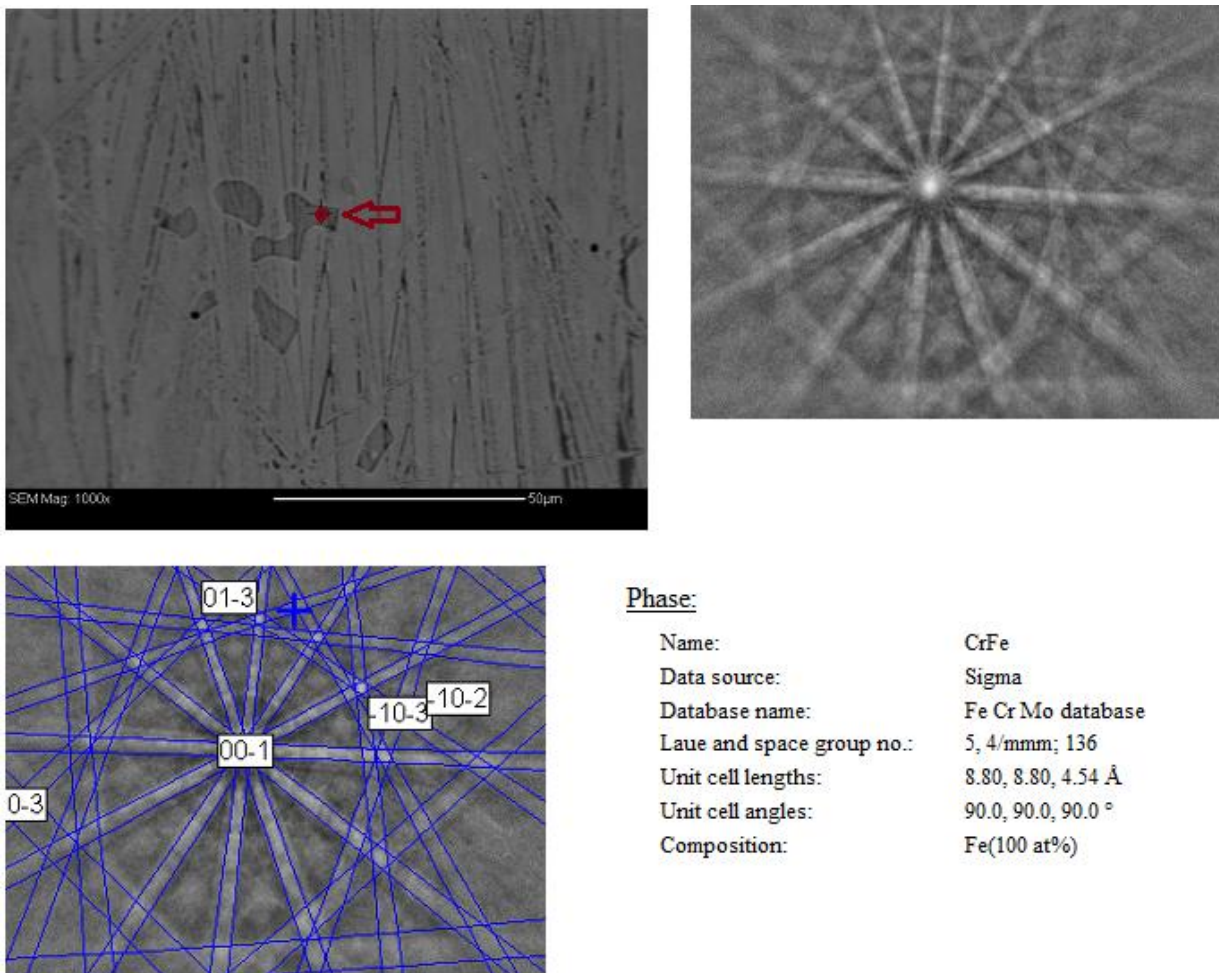
Η αναγνώριση των φάσεων με την βοήθεια του XRD βασίζεται στην διαφορά του κρυσταλλικού πλέγματος μεταξύ των φάσεων. Έτσι για τον χάλυβα AISI 310, όπως παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εντοπίστηκαν δυο κύριες φάσεις που σύμφωνα με την σύσταση του χάλυβα (πίνακας 1.1) και τις αναλύσεις με EDS αναμένονται να είναι η ωστενιτική μήτρα, κρυσταλλωμένη σε εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και η φάση σ, κρυσταλλωμένη σε τετραγωνικό σύστημα.

Ωστόσο οι κορυφές έντασης του XRD που αφορούν την φάση σ είναι εξαιρετικά χαμηλές, ακόμα και στα δοκίμια έκθεσης 300 και 500 ωρών σε θερμοκρασία 800°C και 950°C όπου το κλάσμα όγκου της σ όπως παρατηρήθηκε στο SEM είναι πολύ μεγάλο.

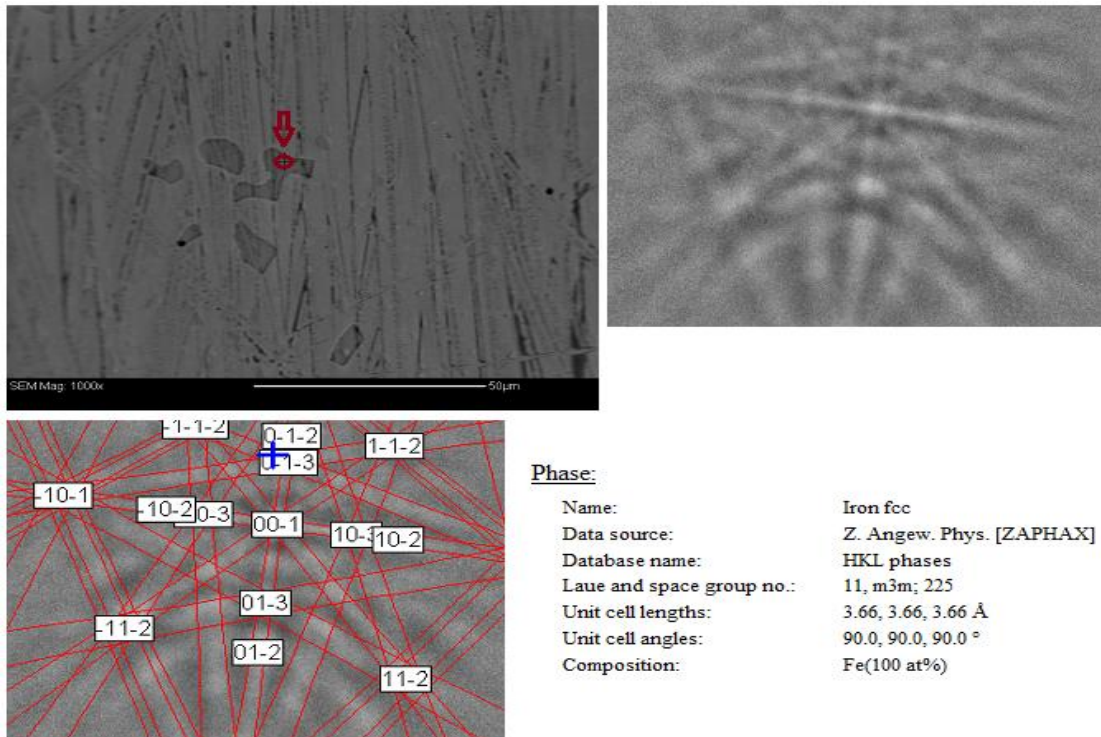
Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε σημειακή ανάλυση των φάσεων με την τεχνική EBSD (Electron Backscatter Diffraction), σε μια προσπάθεια να παρατηρηθεί η κρυσταλλική δομή τους.

5.3 Σημειακή ανάλυση με τεχνική EBSD

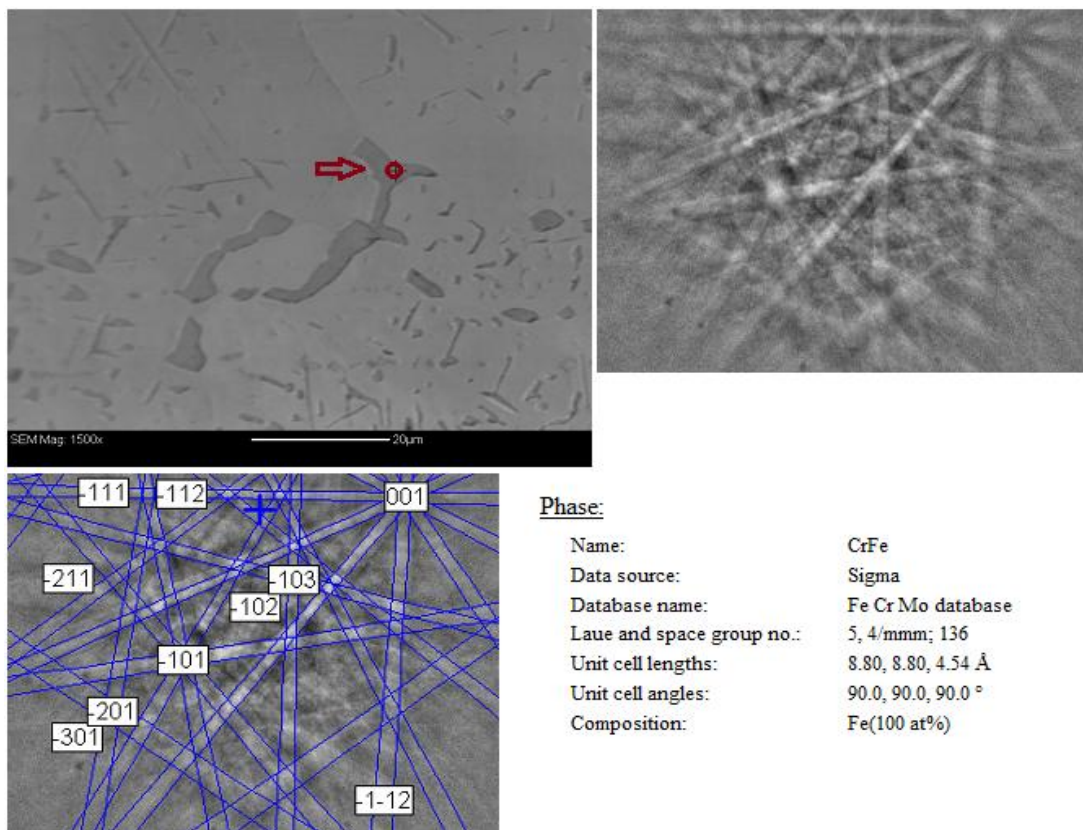
Παρακάτω παραθέτονται τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης με EBSD



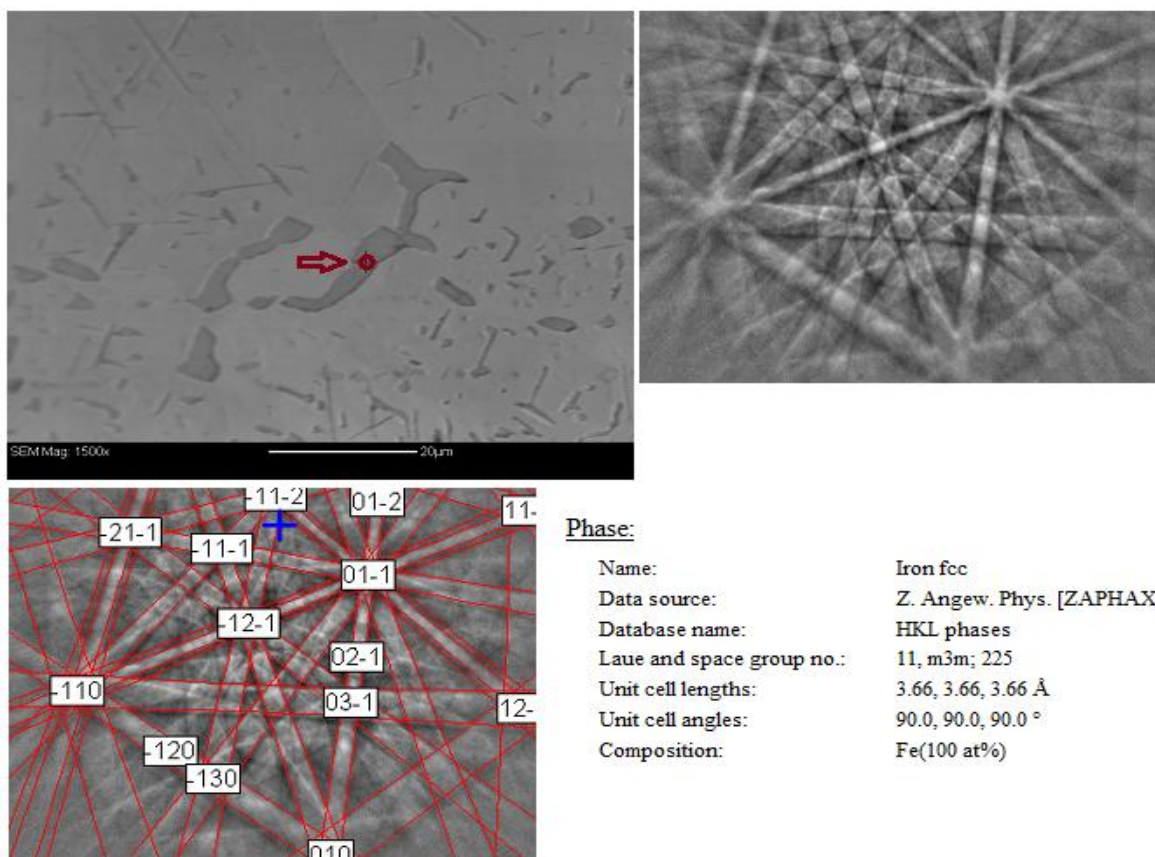
Εικόνα 5.19: Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 950°C για 500 ώρες.



Εικόνα 5.20: Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ εδροκεντρωμένης κυβικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 950°C για 500 ώρες.



Εικόνα 5.21: Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 800°C για 500 ώρες.



Εικόνα 5.22: Σημειακή ανάλυση με EBSD που εντοπίζει φάση σ εδροκεντρωμένης κυβικής κρυσταλλικής δομής σε δοκίμιο εκτεθειμένο στους 800°C για 500 ώρες.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με EBSD σε δοκίμια εκτεθειμένα για 500 ώρες σε 800°C και 950°C έδειξαν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της φάσης σ είναι κρυσταλλωμένο σε εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, ίδιο με αυτό της μητρικής φάσης του ωστενίτη. Αυτό εξηγεί την δυσκολία ταυτοποίησης των φάσεων αυτών με την τεχνική XRD. Εκτιμάται ότι ο μετασχηματισμός της φάσης σ δεν είχε προλάβει να ολοκληρωθεί στις συνθήκες έκθεσης των δοκιμίων, οπότε το σύστημα κρυστάλλωσης παρέμεινε ίδιο με το εδροκεντρωμένο κυβικό της ωστενιτικής μήτρας. Ο σχεδιασμός-υψηλή κραμάτωση του ανοξειδωτού χάλυβα AISI 310 για να αντέχει για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε υψηλές θερμοκρασίες έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην εμφάνιση του φαινομένου αυτού.

5.4: Μηχανικές ιδιότητες

Δοκιμές σκληρομέτρησης τύπου Vickers και δοκιμές εφελκυσμού εκτελέστηκαν για τα δοκίμια από όλες τις θερμικές κατεργασίες. Τα δοκίμια αναφοράς υπέστησαν μόνο ανόπτηση στους 1090°C και βαφή σε νερό. Χαρακτηριστικές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.5: Τυπικές μηχανικές ιδιότητες του AISI 310 σε θερμοκρασία δωματίου

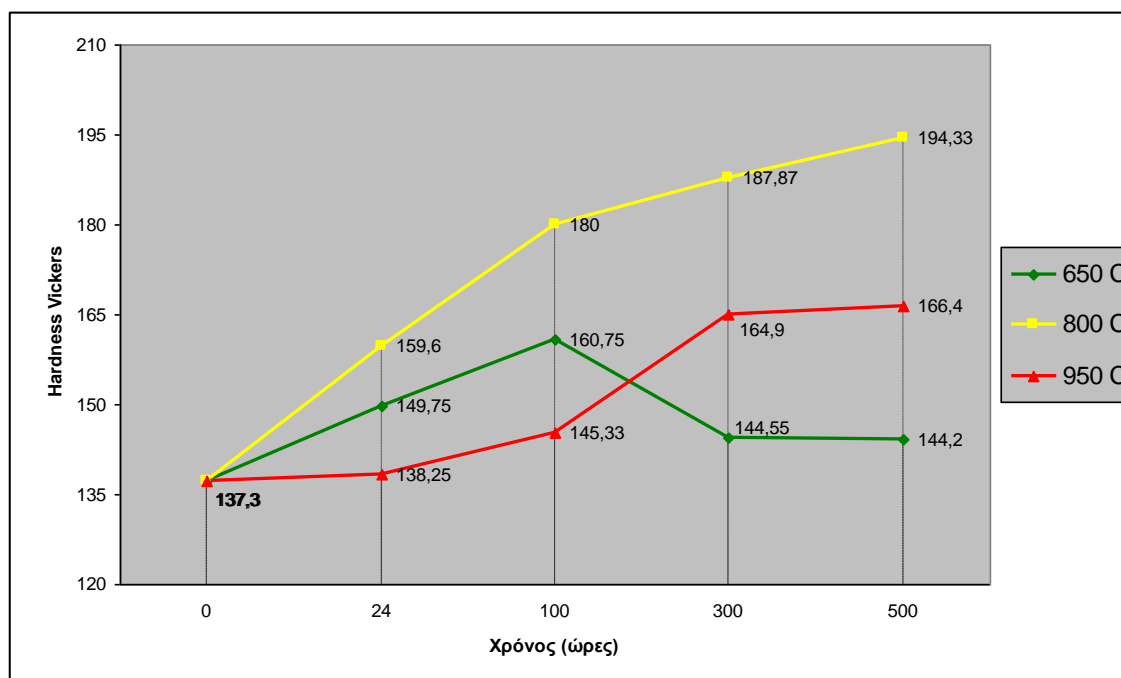
	Tensile strength (MPa)	Yield Stress 0.2% (MPa)	Elongation Percent	Hardness Brinell	Hardness Vickers	Endurance (fatigue) limit, MPa
Typical	625	350	50	217 (max)	230 (max)	260
Minimum	515	205	40	-	-	

5.4.1: Δοκιμές Σκληρότητας Vickers

Οι τιμές σκληρότητας HV που μετρήθηκαν δίνονται παρακάτω:

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα δοκιμών σκληρότητας Vickers, μαζί με τυπικές αποκλίσεις

	Μέση Σκληρότητα (HV ₁₀)			
Δοκίμιο αναφοράς	137.3 ± 2.8			
Hopper	177.0 ± 3.7			
	24h	100h	300h	500h
650°C	149.75 ± 2.8	160.75 ± 4.5	144.55 ± 2.4	144.2 ± 4.1
800°C	159.6 ± 0.9	180 ± 1.3	187.87 ± 4.4	194.33 ± 3.4
950°C	138.25 ± 4.1	145.33 ± 3.9	164.9 ± 2.3	166.4 ± 4.6



Εικόνα 5.23: Τιμές σκληρότητας Vickers των δοκιμών σε σχέση με τον χρόνο έκθεσης σε κάθε θερμοκρασία.

Όπως βλέπουμε από τον πίνακα 5.6 και την εικόνα 5.20, η σκληρότητα των δοκιμών μεταβάλλεται ανάλογα με την θερμοκρασία και τον χρόνο έκθεσης.

Τα δοκίμια που εκτίθενται σε θερμοκρασίες 650°C αρχικά σκληραίνουν λόγω μικρομερών κατακρημνίσεων σ φάσης και καρβιδίων. Στη συνέχεια, σε χρόνους έκθεσης 300 και 500 ωρών, λόγω του αργού ρυθμού κατακρήμνισης φάσης σ και καρβιδίων, της εκτεταμένης παραμονής του χάλυβα σε αυξημένη θερμοκρασία που οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους κόκκων και της μερικής συνένωσης-πάχυνσης των κατακρημνισμάτων, παρατηρείται μείωση της σκληρότητας.

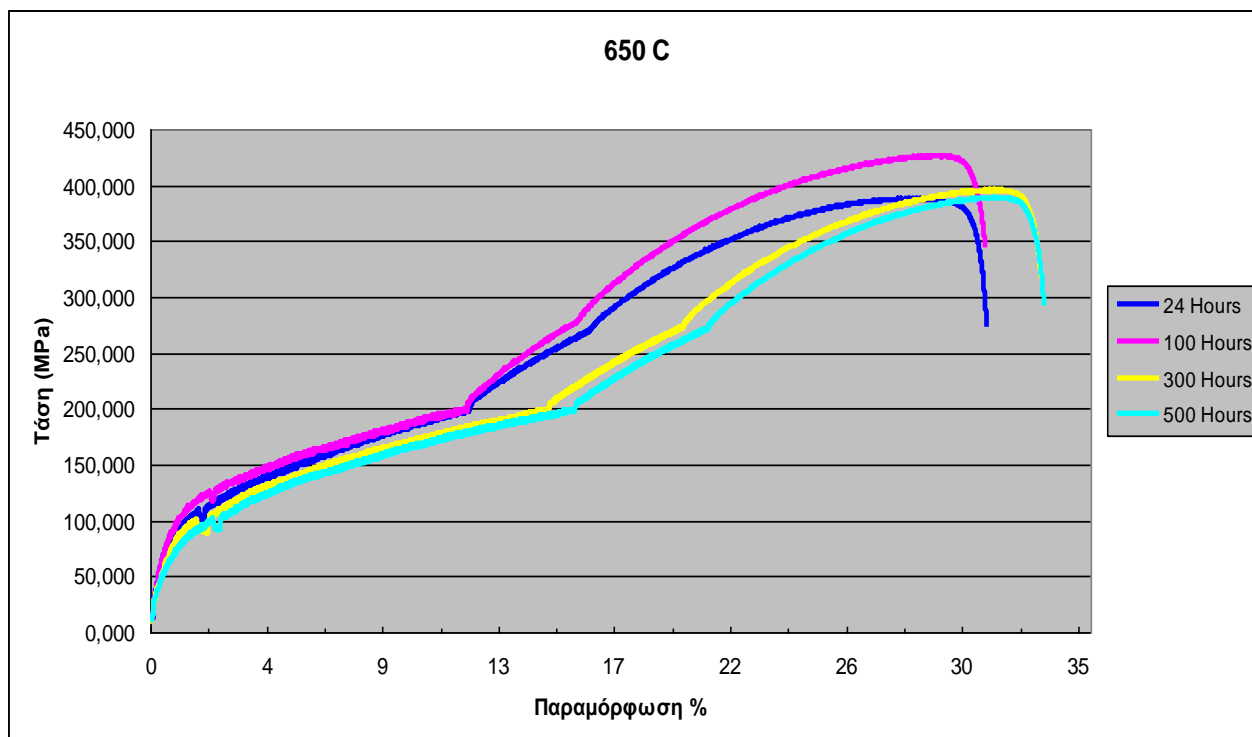
Στους 800°C τα δοκίμια παρουσιάζουν ολοένα και μεγαλύτερη τιμή σκληρότητας με την αύξηση του χρόνου έκθεσης. Αυτό οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό κατακρήμνισης της σ φάσης, που αυξάνει με τον χρόνο έκθεσης.

Στα δοκίμια που εκτέθηκαν στους 950°C αύξηση της σκληρότητας έρχεται με παρατεταμένη έκθεση, καθώς η σ φάση κατακρημνίζεται με αργούς ρυθμούς σε αυτή τη θερμοκρασία. Η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την συνένωση της σ φάσης, γεγονός που μετριάξει την αύξηση της σκληρότητας σε χρόνους έκθεσης 300 και 500 ωρών.

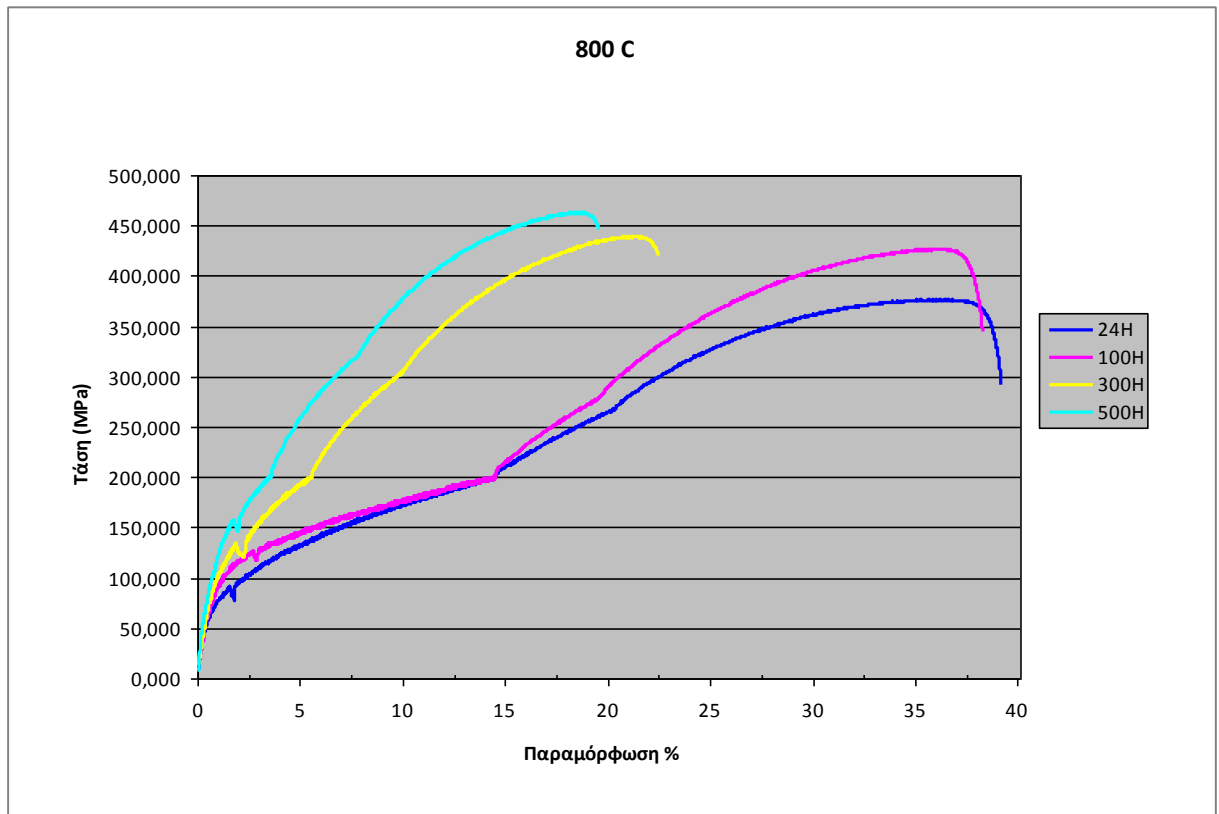
Η σκληρότητα του Hopper διαμορφώθηκε μέσα από σύνθετες διαδικασίες θέρμανσης-ψύξης και παρατηρείται αυξημένη σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς.

5.4.2: Δοκιμές Εφελκυσμού

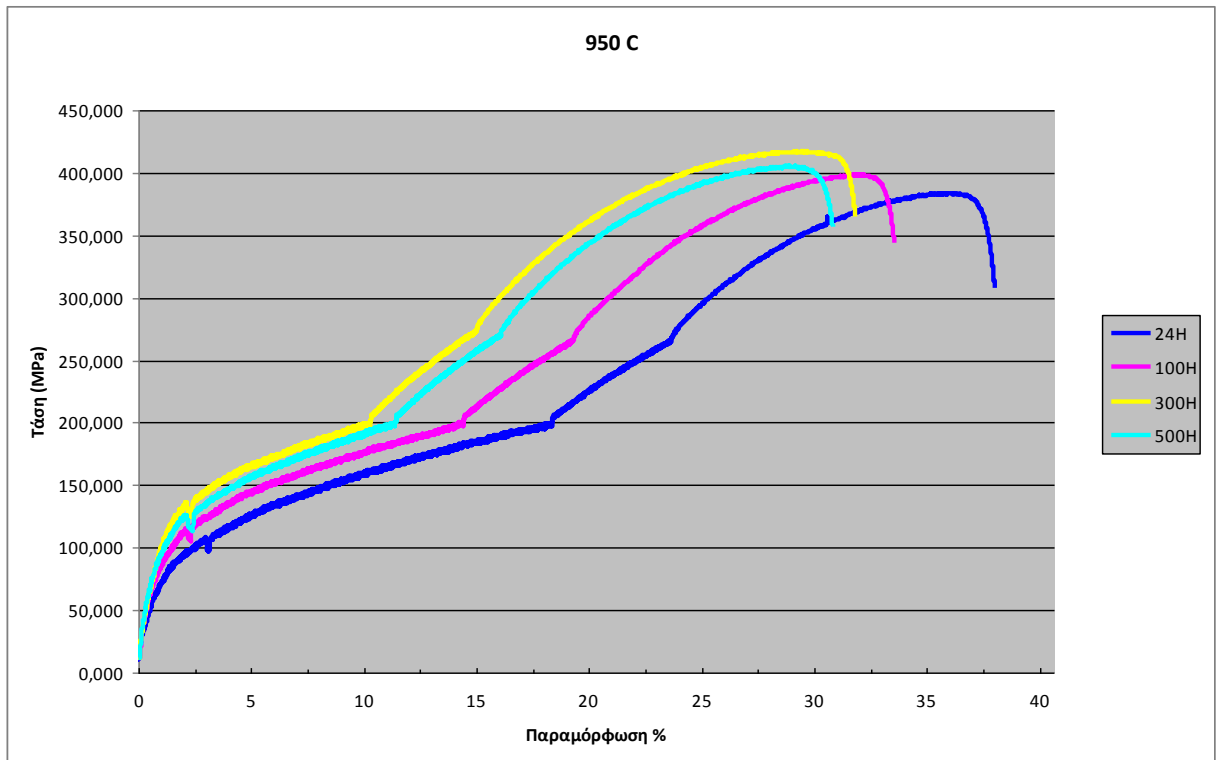
Δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν στα ειδικά διαμορφωμένα δοκίμια. Για κάθε περίπτωση θερμοκρασίας-έκθεσης εφελκύστηκαν τρία δοκίμια. Ίδιος αριθμός δοκιμίων εφελκυσμού χρησιμοποιήθηκε για τα δοκίμια αναφοράς και τα δοκίμια από το Hopper. Οι διαστάσεις των δοκιμίων είναι φαίνονται στον πίνακα 4.1.



Εικόνα 5.24: Συγκριτικά διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμια εκτεθειμένα σε 650°C



Εικόνα 5.25: Συγκριτικά διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμια εκτεθειμένα σε 800°C.



Εικόνα 5.26: Συγκριτικά διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για δοκίμια εκτεθειμένα σε 950°C.

Οι παρακάτω πίνακες περιέχουν χαρακτηριστικές τιμές των δοκιμών που εφελκύστηκαν. Ο υπολογισμός της επιμήκυνσης μετά την θράυση (A5 %) και της ομοιόμορφης παραμόρφωσης στο μέγιστο φορτίο (Agt %) έγιναν βάση ISO 6892-1:2009

Πίνακας 5.7: Μηχανικά χαρακτηριστικά δοκιμών εφελκυσμού

		Agt %	A5 %
650°C	24H	21.7	29.7
	100H	21.3	28.8
	300H	24.16	31.8
	500H	24.3	32.5
800°C	24H	24.7	32.53
	100H	20.17	28
	300H	15.93	21.2
	500H	14.5	19.8
950°C	24H	23.8	32.3
	100H	23.4	29.3
	300H	22.1	28.21
	500H	19.7	27.33

Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού δοκιμών αναφοράς-Hopper

	Όριο διαρροής (MPa)	Όριο Θραύσης (MPa)	Agt %	A5 %
Δοκίμιο Αναφοράς	255	520	22,9	33,5
Hopper	260	514	21,4	29,4

Παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά των δοκιμίων στον εφελκυσμό εξαρτάται από τις θερμικές κατεργασίες που υπέστησαν. Η συμπεριφορά αυτή διαμορφώνεται από την θερμοκρασία και τον χρόνο έκθεσης, που επηρεάζει παράγοντες όπως το μέγεθος των κόκκων του υλικού και το ποσοστό κατακρήμνισης και διασποράς της σκληρής και ψαθυρής φάσης σ και καρβιδίων. Γενικά η δράση των παραπάνω παραγόντων είναι αντίθετη, καθώς αύξηση του μέσου μεγέθους κόκκων κάνει το υλικό πιο μαλακό και όλκιμο, ενώ η κατακρήμνιση καρβιδίων και σ φάσης τείνουν να σκληρύνουν το υλικό. Σε περίπτωση κατακρήμνισης μεγάλου κλάσματος όγκου της φάσης σ (300 και 500 ώρες παραμονής σε 800°C) ο χάλυβας εμφανίζει ψαθυρά χαρακτηριστικά κατά τον εφελκυσμό.

Το Hopper είχε εκτεθεί σε σύνθετους μηχανισμούς θέρμανσης-ψύξης κατά την διάρκεια χρήσης του σε περιβάλλον λειτουργίας ηλεκτρικής κάμινου τόξου για τρεις μήνες. Ωστόσο παρατηρούμε ότι οι δοκιμές εφελκυσμού έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το περιβάλλον λειτουργίας του Hopper για τους τρεις μήνες λειτουργίας δεν έχει ιδιαίτερα αρνητικές συνέπειες στην αντοχή του σε εφελκυσμό.

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ως δοκίμια αναφοράς για την σύγκριση της εξέλιξης της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων λήφθηκαν δοκίμια που είχαν μόνο υποστεί ανοπτηση στους 1090°C για 40 λεπτά με ακόλουθη βαφή σε νερό.

Ο ανοξείδωτος χάλυβας AISI 310 είναι υψηλά κραματωμένος σε χρώμιο και νικέλιο (πίνακας 1.1), ωστόσο δεν περιέχει κραματικά στοιχεία που προστίθενται σε άλλους γνωστούς τύπους ανοξείδωτων χαλύβων, όπως μολυβδαίνιο που απαιτείται για σχηματισμό των φάσεων Laves και χ (πίνακας 3.2). Για τον λόγο αυτό, η αναμενόμενη μικροδομή που μπορεί να σχηματιστεί στο εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε είναι πολύ συγκεκριμένη: φάση σ και καρβίδια χρωμίου, σε μήτρα ωστενίτη. Σημειώνεται ότι η κατακρήμνιση της φάσης σ είναι φαινόμενο που βασίζεται στην διάχυση και για τον λόγο αυτό η θερμοκρασία έκθεσης επηρεάζει την ταχύτητα κατακρήμνισης και πάχυνσής της [33].

Παρατήρηση στο SEM και ανάλυση με EDS

Στην ηλεκτρονική μικρογραφία του δοκιμίου αναφοράς φαίνονται οι κόκκοι της ωστενιτικής μήτρα. Τα όρια των κόκκων εμφανίζονται χωρίς την ύπαρξη ανιχνεύσιμων καρβιδίων χρωμίου και φάσης σ , όπως αναμενόταν από δοκίμιο που έχει ανοπτηθεί. Λόγω της απουσίας κατακρημνισμάτων και καθώς η ηλεκτρολυτική προσβολή με 10% v/v οξαλικό οξύ προσβάλλει κυρίως τα κατακρημνίσματα, απαιτήθηκε πολλαπλάσιος χρόνος προσβολής (65 sec) του δοκιμίου αναφοράς για την εμφάνιση της μικροδομής του. Ο παραπάνω χρόνος προσβολής οφείλεται επιπλέον στο ότι το δοκίμιο αναφοράς έχει μεγάλη αντοχή σε διάβρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια, καθώς δεν έχει ευαισθητοποιηθεί από την κατακρήμνιση φάσεων που δεσμεύουν το χρώμιο.

Η θερμοκρασία 650°C βρίσκεται μέσα στο εύρος κατακρήμνισης καρβιδίων (425-950°C) και φάσης σ (550-1050°C) [3]. Ξεκινάει λοιπόν φύτρωση κατακρημνισμάτων, τα οποία έχουν μικρό μέγεθος αλλά είναι παρατηρήσιμα από τις πρώτες 24 ώρες έκθεσης. Η φύτρωση γίνεται στα όρια των κόκκων κατά κύριο λόγο, καθώς εκεί η ειδική ενέργεια είναι αυξημένη και η εκκίνηση της φύτρωσης διευκολύνεται κατά πολύ. Λόγω της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας η ταχύτητα διάχυσης δεν είναι αρκετή για την συνένωση-πάχυνση των κατακρημνισμάτων στους χρόνους έκθεσης που μελετήθηκαν και έτσι αυτά διατηρούν λεπτομερή διασπορά στις διεπιφάνειες των κόκκων.

Ο χημικός μικροδιαφορισμός που δημιουργείται κατά την χύτευση-διαμόρφωση του χάλυβα επηρεάζει κατά πολύ τους μηχανισμούς κατακρήμνισης (εικόνα 5.2, 5.5). Λόγω της τοπικά διαφορετικής σύστασης της μήτρας (αυξημένο ποσοστό χρωμίου κατά κύριο λόγο) η διαδικασία κατακρήμνισης της φάσης σ επιταχύνεται πολύ, με αποτέλεσμα την εμφάνιση της με επιμήκη μορφή στα σημεία του μικροδιαφορισμού ακόμα και μετά από 24 ώρες έκθεσης. Η σύσταση της φάσης σ που δημιουργήθηκε με αυτό τον τρόπο είναι διαφορετική από τη σύσταση κατά την κατακρήμνιση από την μήτρα ωστενίτη με φυσιολογικά για το υλικό ποσοστά χρωμίου (πίνακας 5.1) και πλησιάζει αναλογία χρωμίου-σιδήρου 1:1.

Γενικά η σύσταση της φάσης σ κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος αναλογιών. Για την σύσταση του AISI 310 η σύσταση της φάσης σ εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον χρόνο έκθεσης σε αυτή. Η αναλογία χρωμίου-σιδήρου γίνεται 1:1 μετά από δεδομένο χρόνο έκθεσης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία που επιτρέπει κατακρήμνιση. Ο χρόνος αυτός μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας [34].

Η θερμοκρασία 800°C βρίσκεται στο εύρος μέγιστης ταχύτητας κατακρήμνισης της φάσης σ (800-850°C) [32] και κάτω από την θερμοκρασία στερεάς ισορροπίας της (820°C) [3]. Συνεπώς, όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες μικροδομής, η κατακρήμνιση της φάσης σ είναι μεγάλη. Προκειμένου να είναι δυνατή η ανάλυση των κατακρημνισμάτων ο χρόνος προσβολής περιορίστηκε προκειμένου να μην «πέσουν» οι φάσεις. Για τον λόγο αυτό τα όρια των κόκκων δεν είναι ιδιαίτερος εμφανή.

Από τις πρώτες 24 ώρες παρατηρούμε την ύπαρξη κατακρημνισμάτων φάσης σ , τα οποία είναι πιο χονδρομερή από αυτά που παρατηρήθηκαν στην θερμοκρασία των 650°C. Λόγω της ταχύτητας κατακρήμνισης της φάσης σ και της μεγαλύτερης θερμοκρασίας, ευνοείται η συσσωμάτωση και πάχυνση των κατακρημνισμάτων. Στις πρώτες 24 ώρες φαίνεται πως τα κατακρημνίσματα βρίσκονται κυρίως περικρυσταλλικά. Με την αύξηση του χρόνου έκθεσης όμως κατακρημνίσματα εμφανίζονται και μέσα στους κόκκους. Η έκταση της κατακρήμνισης κορυφώνεται στις 300 και 500 ώρες έκθεσης (εικόνα 5.8, 5.9) με το κλάσμα όγκου της φάσης σ να είναι πολύ υψηλό. Η σύσταση της φάσης σ σε δοκίμια εκτεθειμένα για 300 και 500 ώρες πλησιάζει πάλι αναλογία σιδήρου χρωμίου 1:1 (πίνακας 5.2)

Στην θερμοκρασία 950°C για χρόνους έκθεσης 24 και 100 ωρών παρατηρούνται λεπτομερή κατακρημνίσματα καρβιδίων και φάσης σ κυρίως περικρυσταλλικά. Καθώς αυτά είναι διεσπαρμένα στις διεπιφάνειες των κόκκων, η προσβολή τους εμφανίζει τα περιγράμματα των κόκκων.

Με την αύξηση του χρόνου τα κατακρημνίσματα αυτά συνενώνονται σχηματίζοντας ευμεγέθη συσσωματώματα. Το κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων αυξάνει, αλλά δεν φτάνει στα επίπεδα των δοκιμίων έκθεσης στους 800°C. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η ένταση της προσβολής ρυθμίστηκε έτσι ώστε να μην «πέσουν» τα κατακρημνίσματα, κάνοντας τα όρια των κόκκων μη εμφανή. Η συνενωμένη μορφή των καρβιδίων και της φάσης σ έχει μικρότερη αρνητική επίδραση τόσο στις μηχανικές ιδιότητες όσο και στην αντοχή σε διάβρωση, σε σχέση με την λεπτομερέστερη και πιο διεσπαρμένη μορφή των χαμηλότερων θερμοκρασιών [31]. Ανάλυση με EDS έδειξε ξανά αναλογία χρωμίου-σιδήρου περίπου 1:1 στη φάση σ .

Στο δοκίμιο από το Hopper (εικόνα 5.14) παρατηρούμε την ύπαρξη κατακρήμνισμάτων φάσης σ και καρβιδίων κυρίως περικρυσταλλικά, χωρίς ωστόσο να είναι πολύ εκτεταμένη. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το υλικό δεν φαίνεται να εκτέθηκε -για εκτεταμένο χρονικό διάστημα- σε θερμοκρασίες μέγιστης ταχύτητας κατακρήμνισης της φάσης σ .

Κατά τον κύκλο θέρμανσης-ψύξης του Hopper (Εικόνα 1.1), η θερμοκρασία του υλικού μεταβαλλόταν σε μεγάλο εύρος. Κατά την ψύξη του, το Hopper βρισκόταν σε εύρος θερμοκρασιών κάτω των 1000°C που επιτρέπουν την κατακρήμνιση καρβιδίων και φάσης σ , αλλά για περιορισμένο χρονικό διάστημα. Κατά την θέρμανσή του, το Hopper βρισκόταν σε θερμοκρασία περίπου 1000°C, στο όριο δυνατότητας κατακρήμνισης των φάσεων και τυπικής θερμοκρασίας ανόπτησης (κατώτατη θερμοκρασία ανόπτησης 1040°C) [31], κατά την οποία η φάση σ και τα καρβίδια επαναδιαλυτοποιούνται στην μήτρα «θεραπεύοντας» το υλικό. Η αθροιστική δράση των παραπάνω φαινομένων έδωσε την εικόνα που βλέπουμε.

Η ανάλυση με EDS έδειξε χημική σύσταση των κατακρήμνισμάτων στο Hopper όμοια με αυτή των δοκιμίων που εκτέθηκαν σε θερμικές κατεργασίες.

Παρόλο που η μεταβολή της αντοχής σε διάβρωση δεν εξετάστηκε στην παρούσα εργασία, μετά την παρατήρηση των δοκιμίων στο SEM εκτιμάται ότι με την δέσμευση του χρωμίου της μήτρας από την φάση σ και τα καρβίδια ο χάλυβας έχει ευαισθητοποιηθεί. Ο βαθμός ευαισθητοποίησης κάθε δοκιμίου εξαρτάται από το ποσοστό κατακρήμνισης των καρβιδίων και της φάσης σ , την θερμοκρασία στην οποία κατακρήμνίστηκαν και την διασπορά τους στην μήτρα του υλικού. Γενικά τα καρβίδια που δημιουργούνται μετά από έκθεση στις χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι αυτά που κάνουν τον χάλυβα ιδιαίτερα ευπαθή σε περικρυσταλλική διάβρωση [3]. Σε θερμοκρασίες έκθεσης περί τους 900°C η συνένωση των καρβιδίων και της φάσης σ οδηγεί σε μορφή κατακρήμνισμάτων που είναι λιγότερο ζημιογόνα στην αντοχή σε διάβρωση [31].

Αποτελέσματα XRD και EBSD

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.2 η ταυτοποίηση της φάσης σ με την τεχνική XRD δεν έδωσε ξεκάθαρα αποτελέσματα. Η ταυτοποίηση της φάσης σ βασίζεται στο ότι κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα, όπως είναι κοινώς γνωστό. Ωστόσο στα δοκίμια που μελετήθηκαν φάνηκε (παράγραφος 5.3) ότι τα κατακρημνίσματα της φάσης σ είναι κατά κύριο λόγο κρυσταλλωμένα σε εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, όμοιο με αυτό της μητρικής φάσης του ωστενίτη, κάνοντας την ανίχνευσή της με την τεχνική XRD μη αποτελεσματική. Εκτιμάται ότι ο μετασχηματισμός της κρυσταλλικής δομής της φάσης σ που εμφανίστηκε στα εξεταζόμενα δοκίμια δεν πρόλαβε να ολοκληρωθεί από εδροκεντρωμένο κυβικό σε τετραγωνικό σύστημα, για λόγους σύστασης των δοκιμίων και συνθηκών έκθεσης.

Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μηχανικές αντοχές των δοκιμίων σχετίζονται άμεσα με τις θερμικές κατεργασίες που υπέστησαν και με την παρατηρούμενη μικρογραφική δομή. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες στα εξεταζόμενα δοκίμια είναι το συνολικό κλάσμα όγκου των κατακρημνισμάτων, το μέγεθός τους, η διασπορά τους στην μητρική φάση (παράγραφος 3.9.1) και το μέγεθος των κόκκων του υλικού.

Γενικότερα, όσο τα κατακρημνίσματα είναι λεπτότερα και πυκνότερα μέσα στη μήτρα, τόσο το υλικό σκληραίνει, αφού αυτά λειτουργούν ως εμπόδια στην κίνηση των διαταραχών.

Σε θερμοκρασία 650°C τα δοκίμια σκληραίνουν με την αύξηση του χρόνου, καθώς αυξάνει το κλάσμα όγκου και το μέγεθος των κατακρημνισμάτων μέχρι μια ιδανική κατάσταση (100 ώρες έκθεσης) στην οποία η σκληρότητα και η αντοχή σε εφελκυσμό παίρνει την μέγιστη τιμή της. Έπειτα συνεχίζει το φαινόμενο της πάχυνσης το οποίο καταλήγει σε συσσωματώσεις, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διασπορά των κατακρημνισμάτων ενώ αυξάνεται η μέση απόσταση μεταξύ τους, κάτι που ακολούθως οδηγεί σε μείωση της αντίστασης στην κίνηση των διαταραχών και στην μακροσκοπικά παρατηρούμενη μείωση της σκληρότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό, με μικρή αύξηση της ολκιμότητας (Εικόνες 5.20 και 5.21).

Στους 800°C το κλάσμα όγκου της σκληρής και ψαθυρής φάσης σ αυξάνει ολοένα και περισσότερο με την αύξηση του χρόνου έκθεσης. Συνεπώς η σκληρότητα των δοκιμίων αυξάνει ολοένα και περισσότερο. Αντίστοιχα αυξάνει το όριο θραύσης κατά τον εφελκυσμό των δοκιμίων που συνοδεύεται ωστόσο με μείωση της ολκιμότητας. Σε χρόνο έκθεση 300 και 500 ωρών το κλάσμα όγκου της φάσης σ είναι τόσο μεγάλο που η δυνατότητα επιμήκυνσης έχει μειωθεί κατά πολύ και τα δοκίμια παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ψαθυρής θραύσης (εικόνες 5.20 και 5.22).

Σε θερμοκρασία 950°C η κατακρήμνιση της φάσης σ γίνεται με αργό ρυθμό. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ευνοείται η συσσωμάτωση-πάχυνση των κατακρημνισμάτων και η μεγέθυνση των κόκκων, μηχανισμοί που μειώνουν την αντοχή σε εφελκυσμό και την σκληρότητα σε αντίθεση με την επίδραση της κατακρήμνισης της φάσης σ . Σε μικρούς χρόνους έκθεσης οι δυο αυτοί αντίθετοι μηχανισμοί φαίνεται να έχουν ισοδύναμη επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες που μένουν σχεδόν αμετάβλητες. Φτάνοντας σε χρόνο έκθεσης 300 ωρών βλέπουμε ότι η σκλήρυνση του υλικού με κατακρήμνιση της φάσης σ υπερिशύει, επιφέροντας αύξηση της τιμής σκληρότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό. Σε παραπάνω χρόνο έκθεσης φαίνεται ότι οι δύο αντίθετοι μηχανισμοί είναι και πάλι ισοδύναμοι, αφήνοντας τις ιδιότητες του υλικού σχεδόν αμετάβλητες.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για το δοκίμιο του Hopper που εκτέθηκε σε περιβάλλον λειτουργίας ηλεκτρικής καμίνου για τρεις μήνες (εικόνα 1.1), οι μηχανικές του ιδιότητες (πίνακας 5.6 και 5.8) είναι αποτέλεσμα σύνθετου κύκλου θέρμανση-ψύξης. Στον σύνθετο κύκλο αυτό, το Hopper βρισκόταν σε θερμοκρασιακό εύρος κατακρημνίσεων φάσης σ και καρβιδίων κατά την ψύξη του, ενώ κατά την λειτουργία της καμίνου βρισκόταν στο όριο δυνατότητας κατακρήμνισης των φάσεων και τυπικής θερμοκρασίας ανόπτησης, κατά την οποία η φάση σ και τα καρβίδια επαναδιαλυτοποιούνται στην μήτρα. Στις συνθήκες λειτουργίας που ήταν εκτεθειμένο το Hopper για 3 μήνες, η εξέταση του υλικού δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσο αφορά τις μηχανικές αντοχές.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την μελέτη του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα AISI 310 προκύπτει:

- Η κατακρήμνιση της ενδομεταλλικής φάσης σ είναι υπεύθυνη για την αύξηση των τιμών της σκληρότητας, μέσω του μηχανισμού σκλήρωσης με κατακρήμνιση. Η αύξηση της σκληρότητας είναι ανάλογη με το κλάσμα όγκου της φάσης σ .
- Η συσσωμάτωση-πάχυνση των κατακρημνισμάτων της φάσης σ επιφέρει μείωση των τιμών σκληρότητας.
- Η ταχύτητα κατακρήμνισης και το κλάσμα όγκου των καρβιδίων και της φάσης σ εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον χρόνο έκθεσης.
- Μέγιστη ταχύτητα κατακρήμνισης και κλάσμα όγκου της φάσης σ για τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν παρουσιάζεται σε θερμοκρασία έκθεσης 800°C.
- Ο χημικός μικροδιαφορισμός επηρεάζει την ταχύτητα κατακρήμνισης και την μορφολογία της φάσης σ , καθώς και την σύσταση που αναμενόταν με συγκεκριμένη θερμική κατεργασία.
- Η κατακρήμνιση της φάσης σ επιφέρει αύξηση του ορίου θραύσης κατά τον εφελκυσμό των δοκιμίων με μείωση της ολκιμότητας, σε βαθμό που εξαρτάται από το κλάσμα όγκου.
- Η φάση σ που κατακρημνίζεται από ωστενιτική μήτρα μπορεί να κρυσταλλώνεται αρχικά σε εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα αντί για τετραγωνικό, σε περιπτώσεις που η σύσταση και οι θερμικές κατεργασίες δεν έχουν επιτρέψει στον μετασχηματισμό να ολοκληρωθεί.
- Σε περίπτωση που η φάση σ κρυσταλλώνεται σε εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, η ταυτοποίησή της με τεχνική XRD δεν είναι αποτελεσματική
- Η χρήση ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα AISI 310 σε Hopper ηλεκτρικής κάμινου τόξου, με τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν, είναι στα πλαίσια κατάλληλου περιβάλλοντος λειτουργίας του υλικού. Ακόμα και με παροδική έκθεση σε δυσμενείς για το υλικό θερμοκρασίες, εφόσον η θερμοκρασία λειτουργίας είναι κοντά ή πάνω από 1040°C, το υλικό «αυτοθεραπεύεται».

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Stainless steels for Design Engineers, ASM international, Chapter 6, p.69, 2008.
2. Stainless steels for Design Engineers, ASM international, Chapter 6, p.76, 2008.
3. ASM Handbook Volume 9, Metallography and Microstructures, Wrought Stainless Steels, p.283-4, November 1997.
4. The Atlas Specialty Metals Technical Handbook of Stainless Steels, Atlas Specialty Metals, p.13, 2003.
5. Sedriks, A. J.: *Corrosion of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, New York, 1996.
6. Mori, G. and Bauernfeind, D.: *Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels*, Materials and Corrosion, Vol. 55, No. 3, p.164–173, 2004.
7. Liljas, M.: *Development of Superaustenitic Stainless Steels*, Avesta Sheffield, Sweden, 1995, από την ηλεκτρονική διεύθυνση: www.avestapolarit.fi.
8. Lippold, J. C. and Kotecki, D. J.: *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
9. Παπαδημητρίου, Γ.Δ.: *Φυσική μεταλλουργία σιδήρου και χάλυβα*, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2000.
10. Λεκάτου, Α.: *Βιομηχανικά Κράματα*, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2005.
11. Peckner, D., and Bernstein, I. M.: *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill, New York, 1977.
12. Wentrup, H., and Reif, O.: *Archiv fuer das Eisenhuettenwesen*, Vol. 20, p.359-362, 1949.
13. ASM Metals Handbook, Desk Edition, ASM International, 2001, από την ηλεκτρονική διεύθυνση: www.asminternational.org.
14. Honeycombe, R. W. K. and Bhadeshia, H. K. D. H.: *STEELS, Microstructure and Properties*, 2nd Edition, Metallurgy and Materials Science, London, 1995.
15. MTDATA: Thermodynamic modeling software, NPL, UK.
16. Kovach, C. W.: *High Performance Stainless Steels*, από την ηλεκτρονική διεύθυνση: www.stainless-steel-world.net.
17. Χρυσουλάκης, Γ.Δ., Παντελής, Δ.Ι.: *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2003.
18. Leffler, Béla: *STAINLESS - stainless steels and their properties*, από την ηλεκτρονική διεύθυνση: www.outokumpu.com.

19. Παπαδημητρίου, Γ. Δ. : *Γενική Μεταλλογνωσία II*, ΕΜΠ, Αθήνα, 1993.
20. Smuk, Olena: *Microstructure and properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels*, Doctoral Thesis, Stockholm, Sweden, 2004.
21. *High Performance Austenitic Stainless Steels 904L, 254SMO, 4565, 654SMO*, Avesta Research Centre, Avesta, Sweden, από την ηλεκτρονική διεύθυνση: www.avestapolarit.fi.
22. Olsson, J.: *UNS S32654, a New Superaustenitic Stainless Steel for Harsh Environments*, Avesta Sheffield, R&D, Avesta, Sweden, 1995, από την ηλεκτρονική διεύθυνση www.avestapolarit.fi.
23. Wallen, B., Liljas, M., Stenvall, P.: *Materials and Design*, Vol. 13, 329, 1992.
24. Lorenz, K., Medawar, G.: *Thyssenforschung*, Vol. 1, p.97, 1969.
25. Παπαδημητρίου, Γ. Δ. : *Γενική Μεταλλογνωσία I*, ΕΜΠ, Αθήνα, 1989.
26. Χαϊδεμενόπουλος, Γ. Ν.: *Φυσική Μεταλλουργία*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2007.
27. Φούρλαρης, Γ.: *Σκλήρωση με κατακρήμνιση – Εφαρμογή στο κράμα Al-4%Cu*, Αθήνα, 2003.
28. Φούρλαρης, Γ.: *Μηχανισμοί Σκλήρωσης Χαλύβων*, Αθήνα, 2003.
29. Callister, W. D.: *Materials Science and Engineering, An introduction*, 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2004.
30. Astm A370-05. Standard test Methods and Definitions for mechanical Testing of steel Products, West Conshohocken PA US, E 8M-04, 2007.
31. ASM Handbook Volume 4, Heat treating of stainless steels, p.769, November 1997.
32. Chih-Chun Hsieh and Weite Wu, Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels, ISRN Metallurgy, Volume 2012, Article ID 732471, p.2, 2012
33. K. Shinohara, T.Seo, and K. Kumada, “Recrystallization and sigma phase formation as concurrent and interacting phenomena in 25%Cr-20%Ni steel”, *Materials Transactions*, vol.20, no.12, p.713-723, 1979.
34. ASM Handbook Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, p.706, 1997