



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Παρασκευή με τεχνική τόξου κενού σύνθετων ανοξείδωτου χάλυβα 316L
με ενίσχυση καρβιδίου του βαναδίου και μελέτη συμπεριφοράς σε
διάβρωση και φθορά.**

Μανουσάκης Αριστοτέλης, Α.Μ. : 418

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ : Καθηγήτρια Αγγελική Γ. Λεκάτου

Ιωάννινα 2024

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A) ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	10
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	10
1.2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....	11
1.3. ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΜΗΤΡΑ ΧΑΛΥΒΑ	12
1.4. ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΜΗΤΡΑ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ	14
1.4.1. Μεταλλική μήτρα ανοξείδωτου ωστενιτικού χάλυβα	14
1.4.2. Μεταλλική μήτρα ανοξείδωτου χάλυβα 316L.....	16
1.5. ΚΑΡΒΙΔΙΟ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ (VC)	18
1.6. ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΕΝ ΚΕΝΩ (VAM: VACUUM ARC MELTING)	20
1.7. ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ	22
1.7.1. Στερεοποίηση κραμάτων.....	24
1.8. ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	26
1.9. ΤΡΙΒΗ – ΦΘΟΡΑ – ΤΡΙΒΟΣΥΣΤΗΜΑ	28
1.9.1. Τριβή	28
1.9.2. Φθορά.....	28
1.9.3. Τριβοσύστημα	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	30
2.1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ – ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΧΑΛΥΒΑ.....	30
2.2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΧΑΛΥΒΑ.....	33
2.3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΧΑΛΥΒΑ.....	38
B) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	43
3.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	43
3.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΞΗΣ ΤΟΞΟΥ ΕΝ ΚΕΝΩ (VAM)...	44

3.3.	ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	47
3.3.1.	Εγκιβωτισμός	47
3.3.2.	Λείανση - Στίλβωση.....	47
3.3.3.	Κοπή.....	49
3.3.4.	Χημική προσβολή.....	50
3.3.5.	Οπτική μικροσκοπία.....	50
3.4.	ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ	51
3.5.	ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ	52
3.6.	ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ	53
3.7.	ΔΟΚΙΜΕΣ ΤΡΙΒΗΣ – ΦΘΟΡΑΣ.....	54
3.7.1.	Τριβή ολίσθησης	54
3.7.2.	Φθορά ολίσθησης.....	55
3.8.	ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	56
3.8.1.	Προετοιμασία δειγμάτων	56
3.8.2.	Παρασκευή υδατικού διαλύματος H ₂ SO ₄	56
3.8.3.	Διαδικασία διάβρωσης	56
3.9.	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	58
3.10.	ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – X (XRD).....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....		60
4.1.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΔΟΜΗΣ.....	60
4.1.1.	Οπτική μικροσκοπία.....	60
4.1.2.	Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων – X.....	62
4.1.3.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX).....	65
4.1.3.1.	Ανάλυση αποτελεσμάτων SEM.....	65
4.1.3.2.	Ανάλυση αποτελεσμάτων EDX	68
4.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	76
4.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	78
4.4.	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ – ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	79
4.5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΤΡΙΒΗΣ – ΦΘΟΡΑΣ.....	80
4.5.1.	Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών τριβής.....	80
4.5.2.	Συγκριτικά αποτελέσματα φθοράς.....	83

4.5.3.	Μικροσκοπική ανάλυση SEM και EDX φθαρμένων επιφανειών.....	91
4.5.3.1.	Μικροσκοπική ανάλυση SEM φθαρμένων επιφανειών	91
4.5.3.2.	Ανάλυση αποτελεσμάτων EDX φθαρμένων επιφανειών	95
4.6.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	103
4.6.1.	Συγκριτικά αποτελέσματα διάβρωσης σε 0.5M H ₂ SO ₄	103
4.6.2.	Μικροσκοπική ανάλυση SEM και EDX διαβρωμένων επιφανειών.....	106
4.6.2.1.	Μικροσκοπική ανάλυση SEM διαβρωμένων επιφανειών	106
4.6.2.2.	Ανάλυση αποτελεσμάτων EDX διαβρωμένων επιφανειών.....	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		115
5.1.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	115
5.1.1.	Μικροδομή.....	115
5.1.2.	Τριβή – Φθορά	116
5.1.3.	Διάβρωση.....	118
5.2.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	119
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		120

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή, παρασκευάστηκαν σύνθετα μήτρας ανοξειδωτού χάλυβα με ενίσχυση σωματιδίων υπό του μικρού καρβιδίου του βαναδίου με περιεκτικότητες 316L – 0 vol.% VC, 316L – 5 vol.% VC, 316L – 10 vol.% VC και 316L – 15 vol.% VC. Η παραγωγή των δοκιμίων έγινε με την τεχνική της τήξης τόξου εν κενώ (vacuum arc melting).

Αρχικά, στα πλαίσια της μεταπτυχιακής διατριβής γίνεται εκτενής αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτήθηκε για αυτή την μελέτη όπως, οι ιδιότητες, οι εφαρμογές των υλικών και τεχνικές σύνθεσης. Στο θεωρητικό μέρος γίνεται εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση σε αντίστοιχες δημοσιευμένες έρευνες από διάφορους ερευνητές, οι οποίες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη σύνθετων μήτρας ανοξειδωτού χάλυβα με προσθήκη καρβιδίων και μελέτη της συμπεριφοράς τους σε φθορά ολίσθησης και σε διάβρωση.

Στην συνέχεια, ακολουθεί το πειραματικό μέρος, το οποίο είναι βασισμένο στις προηγούμενες θεωρητικές ενότητες, όπου παρουσιάζεται ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την περάτωση της παρούσας διατριβής. Ακόμα παρατήθονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης της μικροδομής (οπτική μικροσκοπία, περίθλαση ακτίνων – X, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ανάλυση EDX), της σκληρότητας – μικροσκληρότητας, φθοράς ολίσθησης και διάβρωσης.

Τέλος, καταγράφονται τα σημαντικότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, καθώς και μια σύντομη αναφορά σε μελλοντικές προτάσεις έρευνας.

ABSTRACT

Due to their attractive properties such as, comparatively high modulus of elasticity, high hardness, low density, high temperature stability etc., metal matrix composites have attracted scientific attention as candidates for high – tech, structural and functional application. Although these properties are very important and attractive for certain applications, the use of these composites can be expanded and improved with the addition of refractory metal carbides such as vanadium carbide VC. VC, is a very good option as it provides high strength and wear resistance at elevated temperatures while lowering the density of the composites in question.

The purpose of this investigation is the development of new stainless steel based composites, with less specific weight but higher hardness and resistance to wear, whilst maintaining the resistance of the steel to corrosion. An austenitic stainless steel was chosen for the matrix of the composite of this investigation and more specifically 316L.

For the synthesis of the composites the vacuum arc melting process was used with the stainless steel 316L as the matrix and the reinforcing particles of vanadium carbide in concentrations of 0, 5, 10 and 15 vol.%.

In all cases, the distribution of the vanadium carbide was uniform across the material, mainly characterized by precipitation of the carbides on the grain boundaries. The composites were evaluated in terms of microstructure (SEM/EDX and XRD), hardness, corrosion resistance (cyclic potentiodynamic polarization), and sliding wear resistance (ball – on – disk). In regards to the corrosion performance, all of the composites showed uniform corrosion and only in the case of 316L – 15vol.%VC there was evidence of inter-granular corrosion. Sliding wear showed the benefits of the addition of vanadium carbide as the wear resistance increased as the concentration of the vanadium carbide increased.

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων των σύνθετων ανοξειδώτου χάλυβα και πως αυτές ενισχύονται και αλλάζουν με την προσθήκη κεραμικών σωματιδίων υπό του μικρού. Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος της μελέτης ήταν η δημιουργία σύνθετων, τα οποία θα είχαν βελτιωμένη συμπεριφορά όσον αφορά την ιδιότητα τους να αντιστέκονται στην φθορά, με την βοήθεια ενισχυτικών σωματιδίων (VC), χωρίς όμως να χάνεται η αντίσταση στην διάβρωση που χαρακτηρίζει τον ανοξειδωτο χάλυβα (316L) που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα του σύνθετου υλικού και με μικρότερο ειδικό βάρος. Επίσης, η παρούσα μελέτη είχε σκοπό την ανάλυση των μικροδομών των σύνθετων υλικών που παράχθηκαν μέσω της τεχνικής τόξου σε περιβάλλον κενού, έτσι ώστε να προκύψουν συγκεκριμένα αποτελέσματα για το πως τα σωματίδια βελτιώνουν και επηρεάζουν τις ιδιότητες προς μελέτη.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τόσο την καθηγήτρια Αγγελική Γ. Λεκατου, την καθηγήτρια Πανδώρα Π. Ψυλλάκη, τους μεταλλουργούς μηχανικούς κ. Σπυρίδωνα Κλεφτάκη και κ. Μανώλη Γεωργάτη, τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Αθανάσιο Μουρλά και την υποψήφια διδάκτορα Σεβίνα Εμμανουηλίδου για την εργαστηριακή βοήθεια που μου παρείχαν. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Μιχαήλ Καρακασίδη που δέχτηκε να συμμετέχει στην αξιολόγηση της διατριβής μου.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους φίλους μου και την οικογένεια μου, οι οποίοι συνέβαλαν σημαντικά στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

A) ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Εισαγωγή στα σύνθετα υλικά

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και της πολυπλοκότητας των εφαρμογών έχουν οδηγήσει επιστήμονες και μηχανικούς στην αναζήτηση και δημιουργία νέων υλικών με καλύτερες ιδιότητες, ελαφρύτερες και οικονομικότερα δομές από τις ήδη υπάρχουσες κατηγορίες υλικών: μεταλλικά, κεραμικά και πολυμερή. Με γνώμονα αυτή την ιδέα αναπτύχθηκε η κατηγορία των σύνθετων υλικών, μια κατηγορία υλικών που έχει γνωρίσει μια σταθερή άνοδο στις τελευταίες δεκαετίες. Τα σύνθετα υλικά όμως, δεν αποτελούν μια καινούργια κατηγορία υλικών καθώς ανατρέχοντας σε ιστορικές πηγές παρατηρούμε χρήση ενισχυμένων πολυμερικών υλικών από τους Βαβυλώνιους την περίοδο 4000 – 2000 π.Χ. [1].

Η βασική ιδέα των σύνθετων υλικών είναι η ανάμιξη δύο ή περισσότερων υλικών σε μακροσκοπική κλίμακα με σκοπό δημιουργίας νέου υλικού με διαφορετικές ή καλύτερες ιδιότητες από τις αντίστοιχες ιδιότητες των υλικών που το αποτελούν (π.χ. γαλβανισμένος χάλυβας). Βασικά πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές των υλικών που το αποτελούν και ειδικές ιδιότητες (λόγος ιδιότητας προς την πυκνότητα) [1].

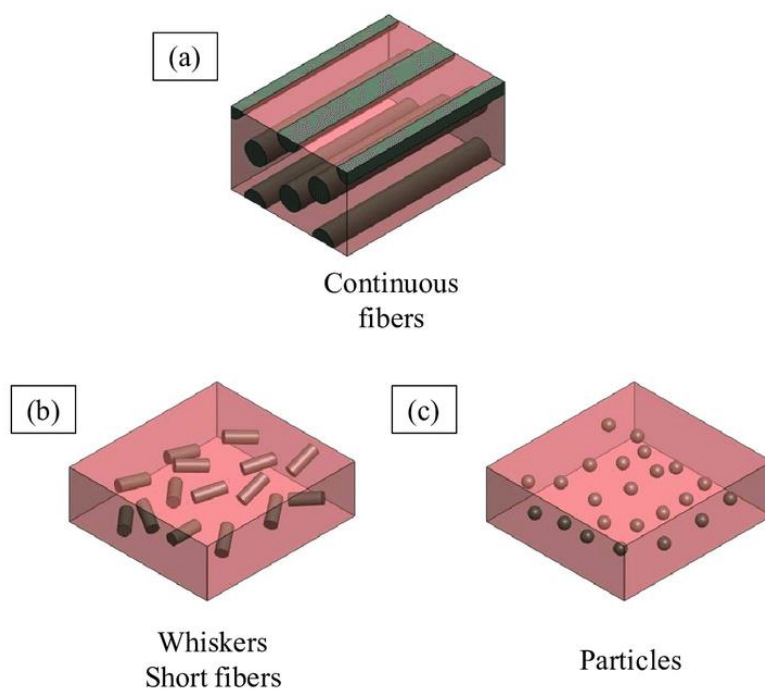
Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να δοθεί ένας ορισμός για τα σύνθετα υλικά. Σύνθετα είναι συνεκτικά πολυφασικά υλικά με εγγενή γνωρίσματα φάσεων, αλλά και επιλεγόμενα/ελεγχόμενα δομικά χαρακτηριστικά τέτοια που να οδηγούν σε νέες επιθυμητές ιδιότητες (μηχανικές, ιδιότητες μεταφοράς, ελαττωμένο κόστος κ.α.) [2]. Στην γενική περίπτωση αναγνωρίζεται μια συνεχής φάση – μήτρα, ενώ η παρουσία των επιπλέον φάσεων τροποποιεί ουσιαστικώς και προς επιθυμητή κατεύθυνση μια τουλάχιστον σημαντική ιδιότητα μήτρας [2].

1.2. Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής θα επικεντρωθούμε στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας. Γνωστό είναι πως πολύ λίγα στοιχεία (κραματικά στοιχεία ή στοιχεία προσθήκης) χρησιμοποιούνται στην καθαρή τους μορφή. Συνήθως, προστίθενται σε αυτά άλλα μέταλλα για τον σχηματισμό κραμάτων, τα οποία παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες [3].

Έτσι, σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (MMC: metal matrix composites) ονομάζονται τα υλικά, τα οποία προέρχονται από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών όπου ένα εκ των οποίων αποτελεί την μήτρα η οποία είναι ένα μονολιθικό συνεχές μεταλλικό υλικό μέσα στο οποίο ενσωματώνονται τα κραματικά στοιχεία και κατά συνέπεια η ενίσχυση που αυτά προσδίδουν [3,4]. Παραδείγματα σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας φαίνονται στην Εικόνα 1.

Η επιλογή του υλικού της μήτρας διαφέρει ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή, αλλά ένας γενικός κανόνας είναι: σε δομικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται μέταλλα χαμηλής πυκνότητας (Al, Mg, Ti κ.α.), ενώ σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται ως μεταλλικές μήτρες σίδηρος (Fe), κοβάλτιο (Co), νικέλιο (Ni) και τα κράματα τους [3]. Σε αυτή την μεταπτυχιακή διατριβή χρησιμοποιείται αποκλειστικά ως μεταλλική μήτρα ανοξείδωτος ωστενιτικός χάλυβας 316L.



Εικόνα 1: Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με (a) συνεχής ίνες, (b) ασυνεχής μικρές ίνες, (c) σωματίδια [40].

1.3. Μεταλλική μήτρα χάλυβα

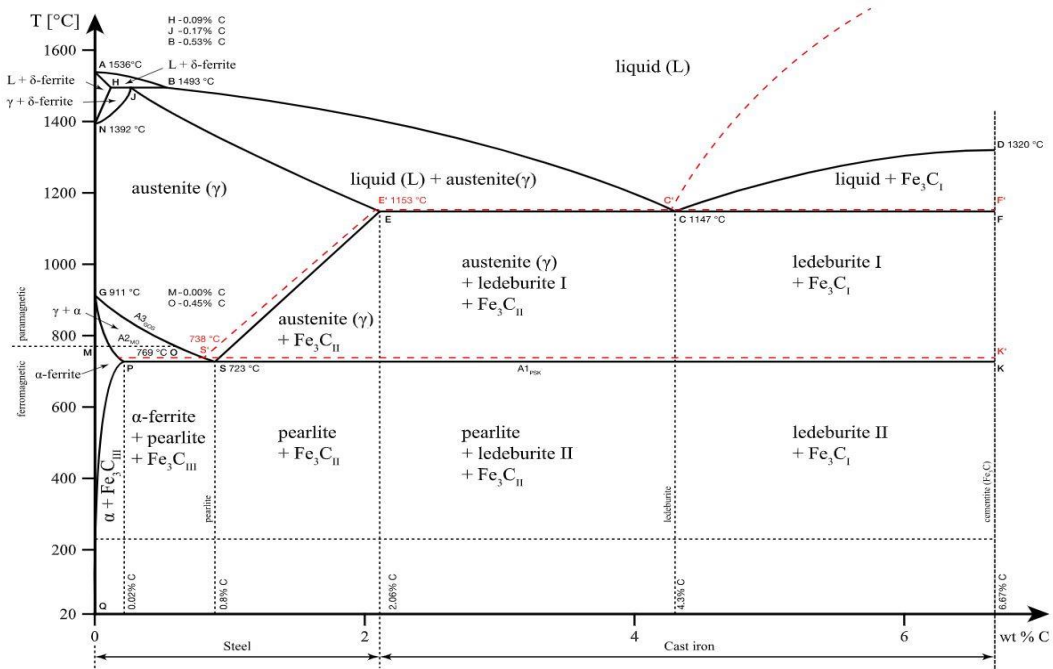
Οι χάλυβες (steel) αποτελούν κράματα σιδήρου – άνθρακα (Fe – C) με τον άνθρακα να βρίσκεται σε ποσοστά μέχρι 1.5% κ.β, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2. Οι χάλυβες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα την χημική τους σύσταση, τον προορισμό τους και τις χρήσεις τους [3]:

- Ως προς την χημική του σύσταση διακρίνονται δύο κατηγορίες, οι κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες και οι κραματωμένοι ή ειδικοί χάλυβες, όπου έχουμε τους ελαφρά, μέτρια και ισχυρά κραματωμένους χάλυβες.
- Ως προς τον προορισμό τους διαχωρίζονται σε χάλυβες διαμόρφωσης και χυτοχάλυβες.
- Ως προς τις χρήσεις τους διαμορφώνονται οι χάλυβες κατασκευών, οι εργαλειοχάλυβες, ανοξείδωτοι ή πυρίμαχοι χάλυβες και οι χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθούν μερικά από τα κραματικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των αντίστοιχων χαλύβων [5]:

- C (άνθρακας): αποτελεί το πιο σημαντικό κραματικό στοιχείο του χάλυβα, καθώς η αυξημένη διαλυτότητα του άνθρακα στον ωστενίτη, σε σχέση με τον φερρίτη, αποτελεί την βάση όλων των θερμικών κατεργασιών. Με την αύξηση της περιεκτικότητας του C έχουμε την αύξηση σκληρότητας (αύξηση καρβιδίων), αύξηση της δυνατότητας σκλήρυνσης με θερμική κατεργασία, μείωση ολκιμότητας, μείωση δυσθραυστότητας, μείωση της μηχανουργικής κατεργασιμότητας (machinability) και μείωση της συγκολλησιμότητας (weldability).
- Mn (μαγγάνιο): είναι παρόν σε όλους τους εμπορικούς χάλυβες, διότι με το S (θείο) αποτρέπει τον σχηματισμό του βλαβερού FeS, λειτουργεί ως σταθεροποιητής του ωστενίτη, δεν είναι καρβιδιογόνο, συμβάλλει στην αντοχή του χάλυβα, αυξάνει το hardenability, ενεργεί ως αποξειδωτικό.
- Si (πυρίτιο): παρόν σε όλους τους χάλυβες σε μικρο ποσά, με κύριο ρόλο του να αποτελεί η αποξειδωτική ικανότητα.
- Al (αλουμίνιο): χρησιμοποιείται για αποξείδωση, για έλεγχο του κοκκομετρικού μεγέθους και για εναζώτωση.
- Cr (χρώμιο): αύξηση της σκληρότητας και της αντίστασης στην διάβρωση (Rcorr) και αποτελεί το κύριο κραματικό στοιχείο των ανοξείδωτων χαλύβων. Παράλληλα, σταθεροποιεί τον φερρίτη και είναι καρβιδιογόνο.
- Ni (νικέλιο): σταθεροποιητής του ωστενίτη, μη καρβιδιογόνο και στους ωστενιτικούς χάλυβες αυξάνει την αντίσταση στην διάβρωση σε μη ισχυρά όξινα περιβάλλοντα).

- Μο (μολυβδαίνιο): χρησιμοποιείται με άλλα κραματικά στοιχεία, κυρίως με Ni και Cr, διότι έχει την ικανότητα να σχηματίζει πολύ εύκολα καρβίδια και παράλληλα μπορεί να σχηματίζει διάλυμα με το φερρίτη.



Εικόνα 2: Διάγραμμα φάσεων συστήματος Fe – C [5].

1.4. Μεταλλική μήτρα ανοξειδωτου χάλυβα

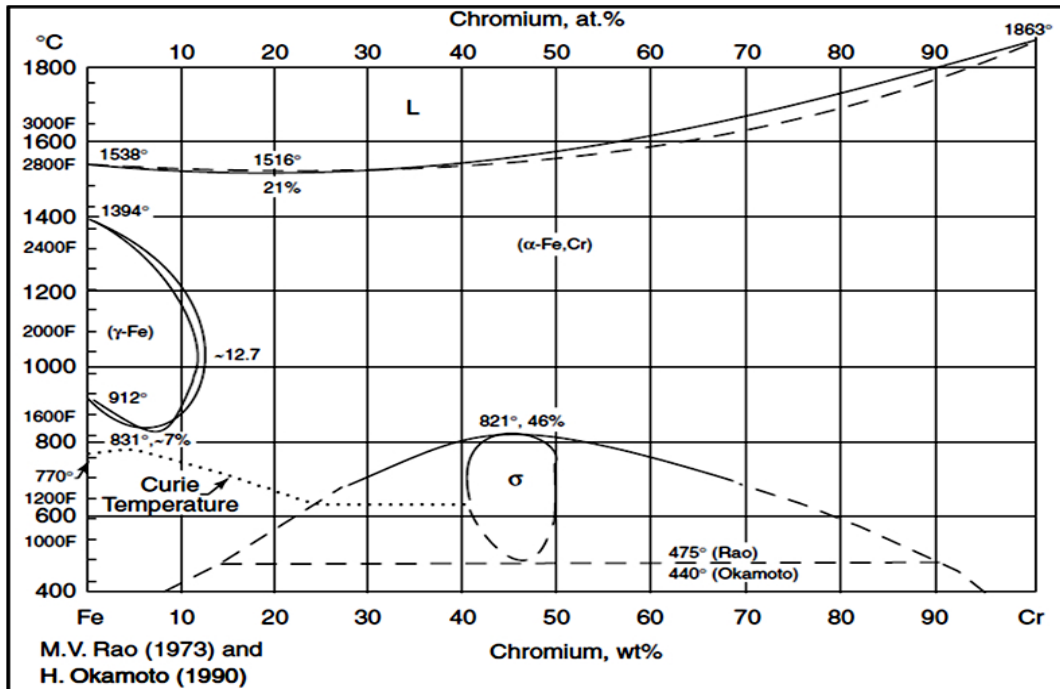
Οι ανοξειδωτοι χάλυβες (stainless steel) αποτελούν κατηγορία των χαλύβων με την χαρακτηριστική τους ιδιότητα και ο κύριος λόγος εφαρμογής τους να είναι η αντιδιαβρωτική τους ικανότητα σε διάφορα περιβάλλοντα ανάλογα την χημική τους σύσταση και τα κραματικά στοιχεία που τους απαρτίζουν. Τα κυριότερα κραματικά στοιχεία στην περίπτωση των ανοξειδωτων χαλύβων είναι το χρώμιο και το νικέλιο και στις Εικόνες 3 και 4 βλέπουμε πως επηρεάζουν την δομή τους. Η ταξινόμηση των ανοξειδωτων χαλύβων γίνεται ανάλογα της δομής τους [5]:

- Φερριτικοί με χημική σύσταση Cr: 10.5 – 35% κ.β. και C: \leq 0.2% κ.β.
- Μαρτενσιτικοί με χημική σύσταση Cr: 10.5 – 17% κ.β., C: \leq 1.2% κ.β. και υπόκειται στις κατεργασίες της βαφής και επαναφοράς.
- Ωστενιτικοί με χημική σύσταση Cr: 17 – 25% κ.β., Ni: 7 – 35% κ.β. και C: 0.03 – 1.1% κ.β.
- Διπλής φάσης (Duplex) με χημική σύσταση Cr: 23 – 30% κ.β., Ni: 2 – 7% κ.β. και μικροποσότητες Ti και Mo. Η διπλή φάση αποτελείται από την φάση του φερρίτη και ωστενίτη.
- Χάλυβες σκληρυνόμενοι με κατακρήμνιση (PH steels), όπου αποτελούν χάλυβες που κραματώνονται με μικρά ποσά άλλων στοιχείων (Cu, Ti, Al) έτσι ώστε να έχουν την δυνατότητα σκλήρυνσης με κατακρήμνιση.

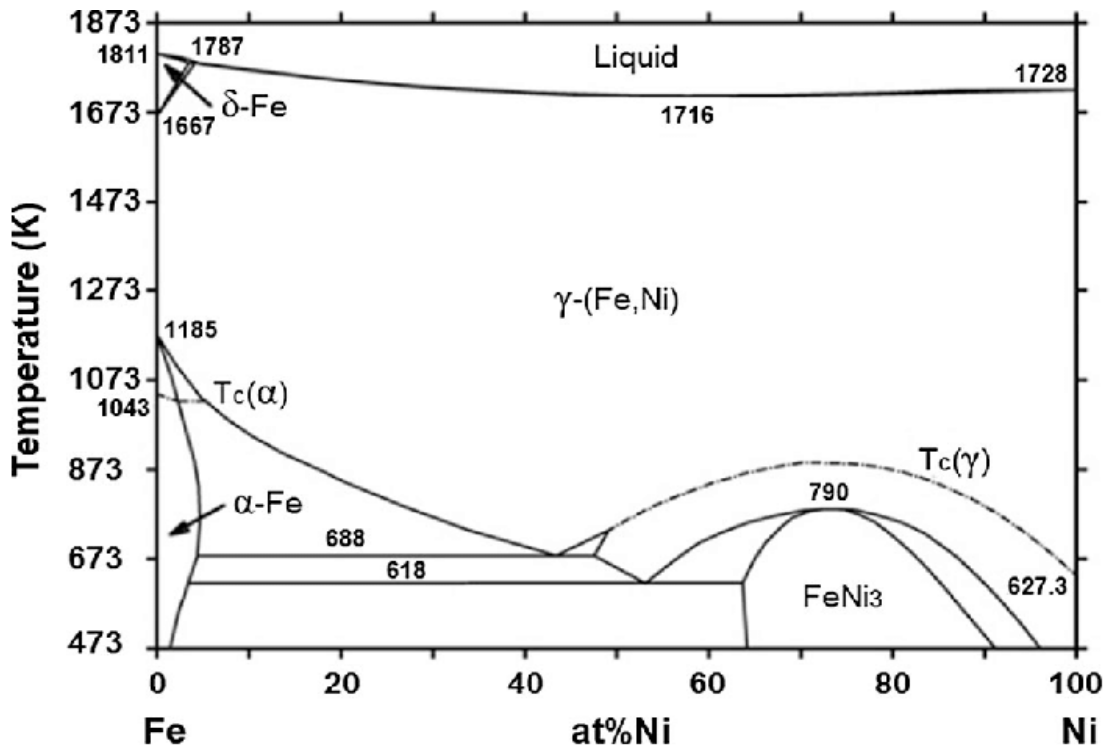
1.4.1. Μεταλλική μήτρα ανοξειδωτου ωστενιτικού χάλυβα

Οι ανοξειδωτοι ωστενιτικοί χάλυβες αποτελούν τα 2/3 της συνολικής παραγωγής ανοξειδωτων χαλύβων, λόγω της καλής ικανότητας διαμόρφωσης και της αντίστασης στην διάβρωση που παρουσιάζουν. Τα δύο κυριότερα κραματικά στοιχεία αυτών των χαλύβων είναι το χρώμιο και το νικέλιο στις ποσότητες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Ο ρόλος του νικελίου, αλλά και του μαγγανίου, είναι η σταθεροποίηση της φάσης γ – Fe (ωστενίτης: αλλοτροπική μορφή του σιδήρου Fe) στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και η δομή του είναι η εδροκεντρομένη κυβική δομή (FCC). Η μικροδομή του ανοξειδωτου ωστενιτικού χάλυβα αποτελείται από κόκκους ωστενίτη και μερικές περιπτώσεις καρβιδίων (MC), τα οποία λειτουργούν αρνητικά στην αντίσταση στην περικρυσταλλική διάβρωση [5].

Οι κυριότερες ιδιότητες των ανοξειδωτων ωστενιτικών χαλύβων είναι η μεγαλύτερη γενική αντίσταση στην διάβρωση, η επιδεκτικότητα που παρουσιάζουν στην εργοδιάβρωση παρουσία χλωριόντων, η μη μαγνητικότητα τους (αφού είναι ωστενιτικοί) και η επιδεκτικότητα στο φαινόμενο της ευαισθητοποίησης. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει λόγω της διάχυσης του άνθρακα στα όρια των κόκκων του ωστενίτη, άλλα και γενικότερα λόγω της περιεκτικότητας του άνθρακα [5].



Εικόνα 3: Διάγραμμα φάσεων συστήματος Fe – Cr [5].



Εικόνα 4: Διάγραμμα φάσεων συστήματος Fe – Ni [5].

1.4.2. Μεταλλική μήτρα ανοξειδωτου χάλυβα 316L

Ο ανοξειδωτος χάλυβας 316L ανήκει στους ωστενιτικούς χάλυβες που σημαίνει πως η κύρια φάση του είναι αυτή του $\gamma - \text{Fe}$, η οποία κρυσταλλώνεται σε δομή FCC. Η χαμηλή περιεκτικότητα των ωστενιτικών χαλύβων, αλλά και συγκεκριμένα του 316L σε άνθρακα βοηθάει στην αποφυγή του φαινομένου της ευαισθητοποίησης καθώς έχουμε μικρότερη ταχύτητα διάχυσης του άνθρακα στον ωστενίτη από ότι στον φερρίτη και η μικρή περιεκτικότητα άνθρακα δυσκολεύει περαιτέρω την δημιουργία καρβιδίων στα όρια των κόκκων και κατά συνέπεια δημιουργία γαλβανικών κελιών ευνοώντας έτσι την περικρυσταλλική διάβρωση.

Συγκεκριμένα όσον αφορά την ονομασία του 316L, το L δίνει την πληροφορία για τα χαμηλά επίπεδα άνθρακα σε σχέση με τον 316. Αυτού του τύπου οι χάλυβες έχουν καλή συγκολλησιμότητα λόγω περιορισμού του σχηματισμού CrC που ευνοούν την περικρυσταλλική διάβρωση [5]. Λόγω αυτού αλλά και της καλής αντίστασης στην διάβρωση, ο συγκεκριμένος χάλυβας χρησιμοποιείται σε εφαρμογές αποθήκευσης και μεταφοράς, στην βιομηχανία τροφίμων, διυλιστήρια πετρελαίου, βιομηχανία φαρμάκων, θαλάσσιες εφαρμογές κ.α. [6]. Στους Πίνακες 1, 2 και 3 φαίνονται η χημική σύσταση, οι μηχανικές ιδιότητες και οι φυσικές ιδιότητες αντίστοιχα του 316L που συμβάλλουν στην χρήση του για τις παραπάνω εφαρμογές.

Πίνακας 1: Περιεκτικότητες κραματικών στοιχείων ανοξειδωτου χάλυβα 316L [6,7].

Κραματικά Στοιχεία 316L (%)	Min wt%	Max wt%
C (άνθρακας)	-	0.03
Mn (μαγγάνιο)	-	2.00
Si (πυρίτιο)	-	1.00
Cr (χρώμιο)	16.00	18.00
Ni (νικέλιο)	10.00	14.00
Mo (μολυβδαίνιο)	2.00	3.00
P (φωσφόρος)	-	0.04
S (θείο)	-	0.03
N (άζωτο)	-	0.10

Πίνακας 2: Μηχανικές ιδιότητες ανοξειδωτων χαλύβων 316L [6,7].

Μεγ. αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	485
Όριο διαρροής (MPa)	170
Επιμήκυνση (% στα 50mm)	40
Σκληρότητα Rockwell B (HRB)	95
Σκληρότητα Brinell (HB)	217

Πίνακας 3: Φυσικές ιδιότητες ανοξειδωτων χαλύβων [6,7].

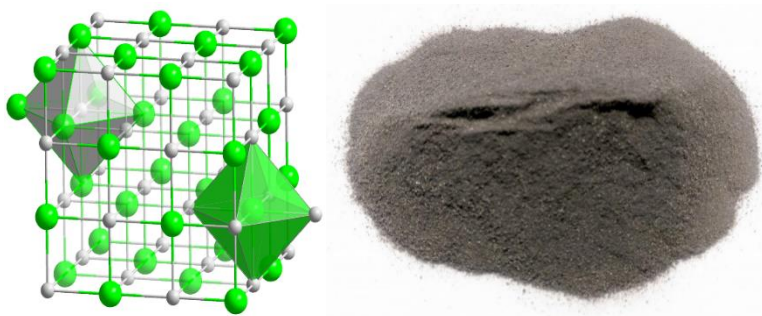
Πυκνότητα (kg/m³)	7.99
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	193
Μέση θερμική διαστολή (μm/m*°C) 0 – 100 °C	16.0
Μέση θερμική διαστολή (μm/m*°C) 0 – 315 °C	16.2
Μέση θερμική διαστολή (μm/m*°C) 0 – 538 °C	17.5
Θερμική αγωγιμότητα (W/m*K) στους 100 °C	16.2
Θερμική αγωγιμότητα (W/m*K) στους 500 °C	21.4
Ηλεκτρική αντίσταση (μΩ*cm)	74.0

1.5. Καρβίδιο του Βαναδίου (VC)

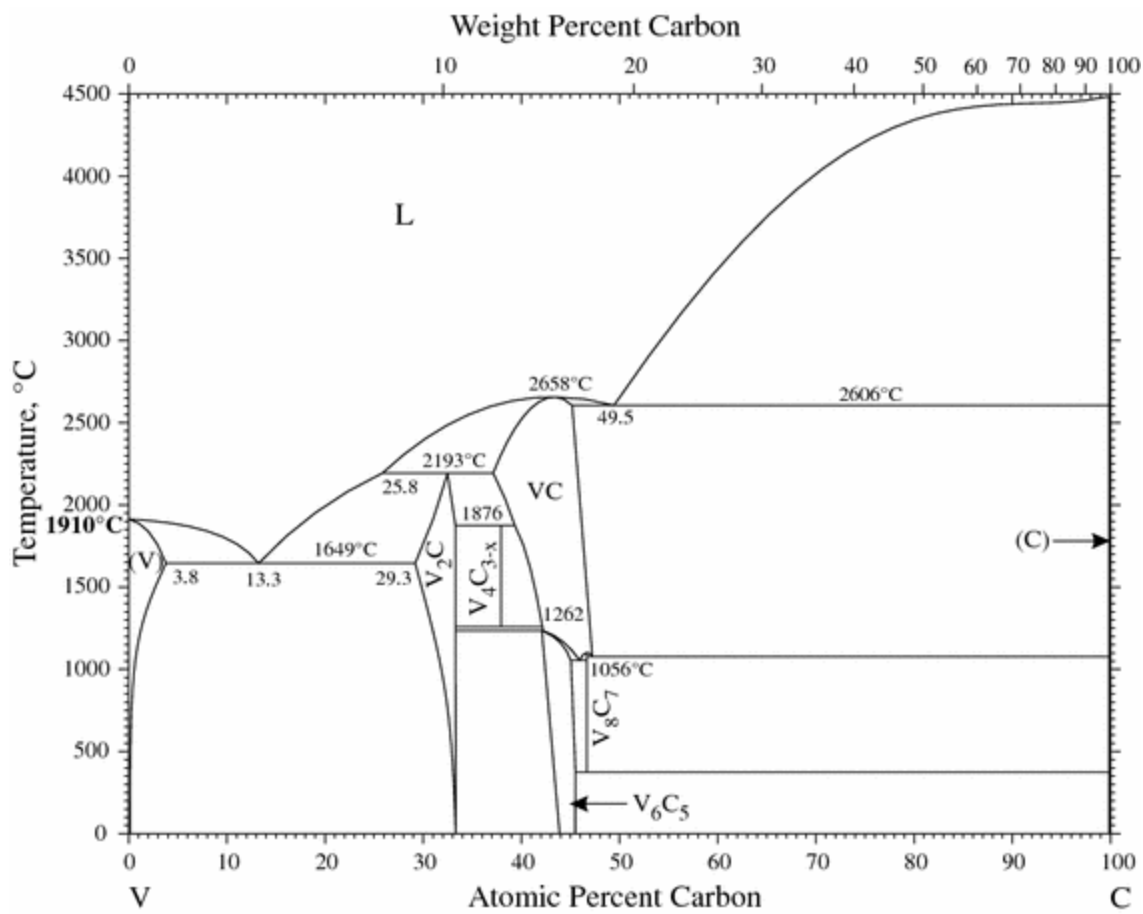
Το καρβίδιο του βαναδίου (VC) αποτελεί ένα εξαιρετικά σκληρό και πυρίμαχο κεραμικό υλικό. Το καρβίδιο αυτό κρυσταλλώνεται σε κυβική μορφή. Εμφανίζει υψηλή αντίσταση στην φθορά, χαμηλό συντελεστή τριβής και υψηλή αντίσταση στην διάβρωση, καθώς και άλλες ιδιότητες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Λόγω των ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται σε εφαρμογές για καλύτερη αντίσταση στην φθορά, δηλαδή σε αντικείμενα, όπως κοπτικά εργαλεία και εργαλεία λείανσης, που πιθανόν να υποστούν διάβρωση λόγω φθοράς (fretting), απόξεση (abrasion), σπηλαιώση (cavitation) και διάβρωση (erosion). Παράλληλα, βρίσκουν χρήση και ως πρόσθετα στοιχεία σε υλικά για την αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Η συνηθέστερη μορφή στην οποία εμφανίζεται το καρβίδιο του βαναδίου είναι ως μια λεπτόκοκκη γκρί σκόνη, πολλές φορές και ως νανοσκόνη (<2 μm), η οποία έχει την τάση να συσσωματώνεται [8-10].

Πίνακας 4: Φυσικές ιδιότητες καρβιδίου του βαναδίου (VC) [8, 9].

Μοριακό βάρος	62.95 g/mol
Ποκνότητα	5.77 g/cm ³
Σημείο τήξης	2810 °C
Σημείο βρασμού	3900 °C
Σκληρότητα στην κλίμακα Mohs	9 – 9.5
Σκληρότητα στην κλίμακα Rockwell A	91
Μέτρο ελαστικότητας	268 – 420 GPa
Ηλεκτρική αντίσταση	0.000150 ohm-cm
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο
Συντελεστής θερμικής διαστολής στους 20 °C	7.20 μm/m-°C



Εικόνα 5: Απεικόνιση κρυσταλλικής δομής του καρβιδίου του βαναδίου (VC) [41] και απεικόνιση σκόνης του καρβιδίου του βαναδίου [8].

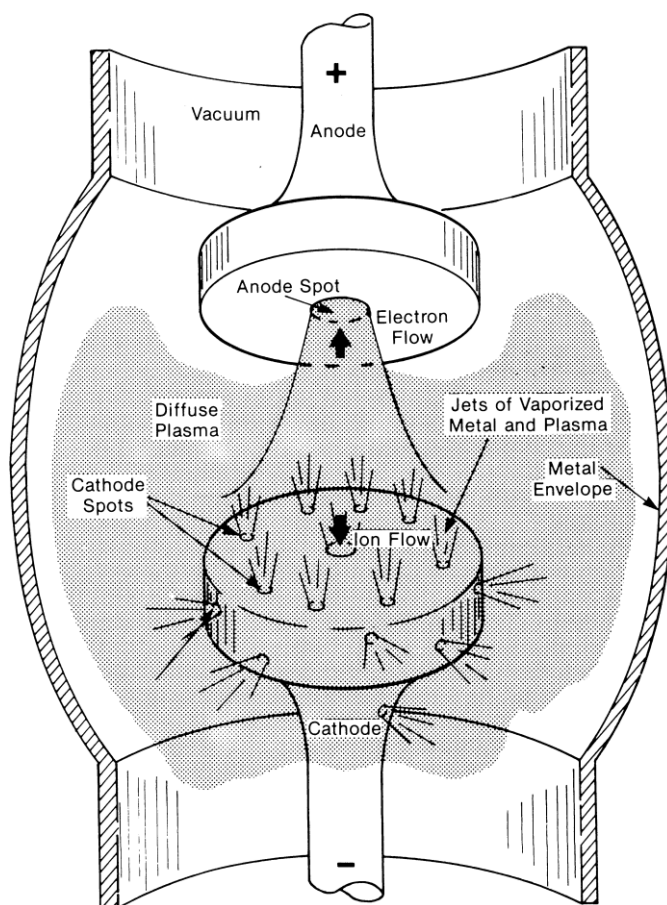


Εικόνα 6: Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα V – C [11].

1.6. Τήξη τόξου εν κενώ (VAM: Vacuum Arc Melting)

Η τήξη τόξου εν κενώ αποτελεί μια μέθοδο παραγωγής, κατά κύριο λόγο για μέταλλα, κράματα και πυρίμαχα μέταλλα. Ως τόξο (arc) μπορεί να οριστεί εκφόρτιση ηλεκτρικής ενέργειας, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων μέσα σε ένα αέριο μέσο, στο οποίο παρουσιάζεται πτώση τάσης στην κάθοδο της τάξης του ελάχιστου ιονισμού ή ελάχιστης διέγερσης του αέριου μέσου. Το τόξο αποτελείται από τρία βασικά μέρη, την άνοδο, την κάθοδο και το αέριο μέσο – πλάσμα μεταξύ τους. Η κάθοδος θερμαίνεται με τον βομβαρδισμό της επιφάνειας με θετικά ιόντα (κατιόντα), ενώ η άνοδος από ηλεκτρόνια. Παράλληλα, η σταθερότητα της καθόδου, και κατά συνέπεια ολόκληρου του τόξου, επηρεάζεται εξαιρετικά από την χημική και φυσική κατάσταση του ηλεκτροδίου [12,13].

Επομένως, όταν αναφερόμαστε στο τόξο εν κενώ θεωρούμε πως φλέγεται σε έναν κλειστό όγκο όπου, κατά την ανάφλεξη, το τόξο βρίσκεται σε υψηλό κενό. Ένα χαρακτηριστικό ενός τέτοιου τόξου είναι ότι μετά την ανάφλεξη παράγει τους δικούς του ατμούς από τα ηλεκτρόδια, το οποίο χρειάζεται για να πετύχει το μέσο που χρησιμοποιείται από το ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων, το οποίο μέσο είναι plasma. Στην Εικόνα 7 παρατηρούμε μια ιδανική μορφή ενός τόξου εν κενώ [12].



Εικόνα 7: Ιδανική απεικόνιση τόξου εν κενώ [12].

Όπως, προαναφέρθηκε η κάθοδος είναι αυτή που επηρεάζει τη σταθερότητα και την λειτουργία του τόξο έτσι συμβαίνει και στην του κενού. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6, στα πολλά σημεία καθόδου (cathode spots) που εμφανίζονται πάνω στην κάθοδο. Αυτά τα σημεία πολλές φορές διαιρούνται σε δύο ή περισσότερα μικρότερα σημεία ή εξαφανίζονται και εμφανίζονται σε άλλες περιοχές της επιφάνειας της καθόδου. Πάνω σε αυτά τα σημεία φαίνονται φωτεινοί πίδακες εξαχνωμένου μετάλλου και πλάσματος. Τα κινούμενα σημεία καθόδου αφήνουν αυλακώσεις στην επιφάνεια της καθόδου που υποδηλώνουν τήξη του υλικού της καθόδου, αν και αυτές οι αυλακώσεις συχνά υποδηλώνουν απώλεια μετάλλου με εξαχνωση. Μεταξύ των ηλεκτροδίων φαίνεται μια λάμψη, όπου το χρώμα της είναι χαρακτηριστικό του ηλεκτρονικά διεγερμένου εξαχνωμένου μετάλλου των ηλεκτροδίων [12-14].

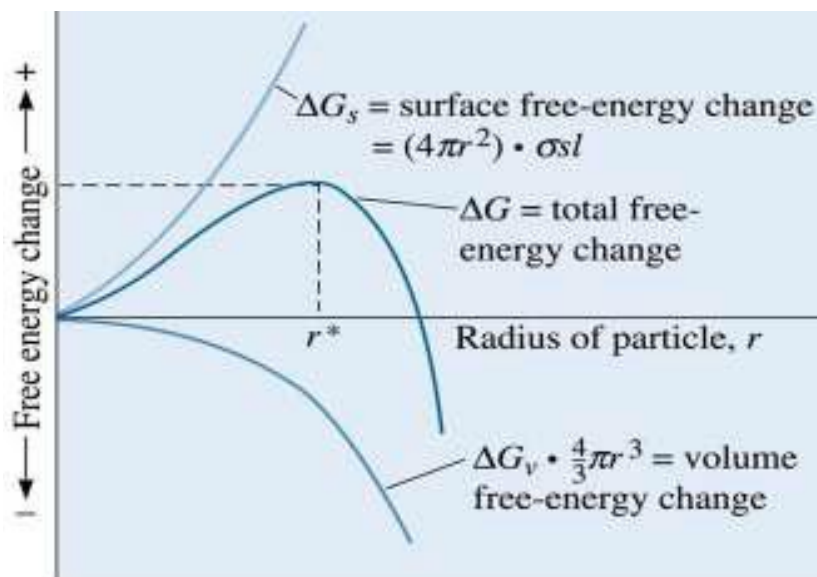
Αν το τόξο καίγεται για αρκετό χρονικό διάστημα, είναι επίσης πιθανό να εμφανιστεί στην άνοδο ένα φωτεινό ακίνητο σημείο λιωμένου μετάλλου. Αυτό το σημείο ανόδου θα περιβάλλεται πλήρως από μια λάμψη [12].

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι κλιβάνων τήξης τόξου, αυτοί που χρησιμοποιούν μη αναλώσιμα ηλεκτρόδια και εκείνοι που χρησιμοποιούν αναλώσιμα. Στο πρώτο τύπου κλιβάνου ένα υδρόψυκτο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται με αιχμή γραφίτη ή βολφραμίου. Η πρώτη ύλη τροφοδοτείται σε υδρόψυκτο χάλκινο καλούπι με βοηθητική συσκευή τροφοδοσίας και τήκεται από το τόξο. Αυτό το υλικό φόρτισης, ειδικά όταν αποτελείται από μείγματα, θα πρέπει να έχει ομοιόμορφο μέγεθος για να αποφευχθεί ο διαχωρισμός του κράματος. Σε μεμονωμένα λιωμένα πλινθώματα ο ρυθμός τροφοδοσίας πρέπει να είναι ομοιόμορφος και αρκετά αργός ώστε να εξασφαλίζεται η πλήρης σύντηξη της πρώτης ύλης, καθώς μπορεί να επηρεαστούν οι ιδιότητες σε περίπτωση που υπάρξουν κομμάτια που δεν έχουν υποστεί πλήρη σύντηξη στον πλίνθο. Στον κλίβανο τήξης τόξου αναλώσιμου ηλεκτροδίου ένα προσχηματισμένο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται για την σύνθεση πλινθωμάτων [13].

1.7. Στερεοποίηση

Η διαδικασία της στερεοποίησης αποτελεί μια μεταλλουργική κατεργασία πολύ σημαντική στην οποία βασίζονται οι τεχνικές της χύτευσης και των συγκολλήσεων. Η στερεοποίηση ξεκινά από το στάδιο της πυρηνοποίησης, όπου κατά την διάρκεια της στερεοποίησης συμβαίνει μια διευθέτηση ατόμων στην αρχή σε μικρό χώρο και μετά σε ακόμη μεγαλύτερο καταλήγοντας σε κρυσταλλική δομή. Στην ουσία πυρηνοποίηση συμβαίνει όταν δημιουργείται ένα μικρό στερεό μέσα στο υγρό μέταλλο, το οποίο στερεό για να είναι σταθερό και να μην γυρίσει στην υγρή του κατάσταση πρέπει να είναι από ένα κρίσιμο μέγεθος. Όταν ξεπεραστεί αυτή η κρίσιμο τιμή έχουμε περαιτέρω ανάπτυξη του στερεού με άτομα από το υγρό να προσκολλώνται πάνω στο στερεό. Η επιτυχία της πυρηνοποίησης συμβαίνει όταν το στερεό (embryo) είναι αρκετά μεγάλο η ελεύθερη ενέργεια (ΔG) μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθος του στερεού. Η αποτυχία της πυρηνοποίησης έρχεται εάν το στερεό είναι πολύ μικρό η περαιτέρω ανάπτυξη του οδηγεί στην αύξηση της ελεύθερης ενέργειας και έτσι το embryo δεν αναπτύσσεται και επαναδιαλύεται στο υγρό μειώνοντας την ελεύθερη ενέργεια (Εικόνα 8) [3,15,16].

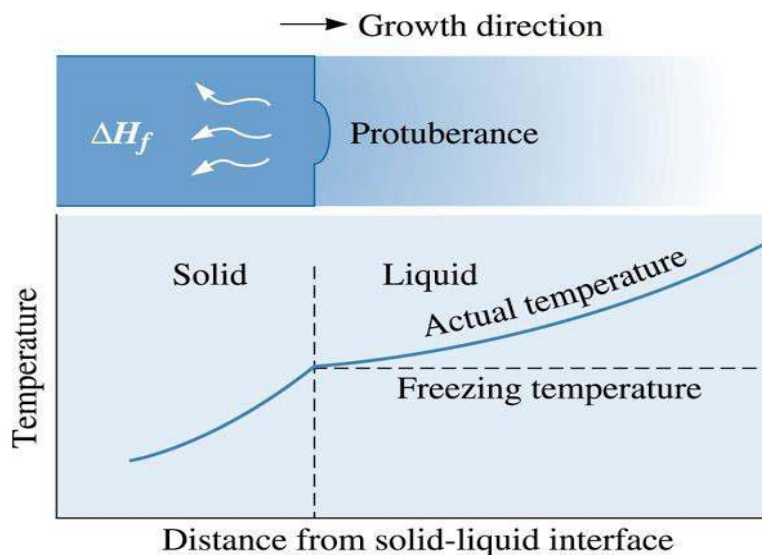
Η πυρηνοποίηση διακρίνεται σε δύο κατηγορίες στην ομογενή, η οποία συμβαίνει όταν η υπέρτηξη γίνει αρκετά μεγάλη ώστε να επιτρέπει στο στερεό που σχηματίζεται να έχει ακτίνα μεγαλύτερη από αυτή του κρίσιμου μεγέθους, και στην ετερογενή, κατά την οποία ξένα σωματίδια σε επαφή με το υγρό μέταλλο προσφέρουν μια επιφάνεια πάνω στην οποία μπορεί να σχηματιστεί στερεό και έτσι έχουμε συνένωση ατόμων πάνω στο ξένο σωματίδιο με πολύ λιγότερη υπέρτηξη. Η ομογενής πυρηνοποίηση συμβαίνει σπάνια σε υγρά μέταλλα [3,15,16].



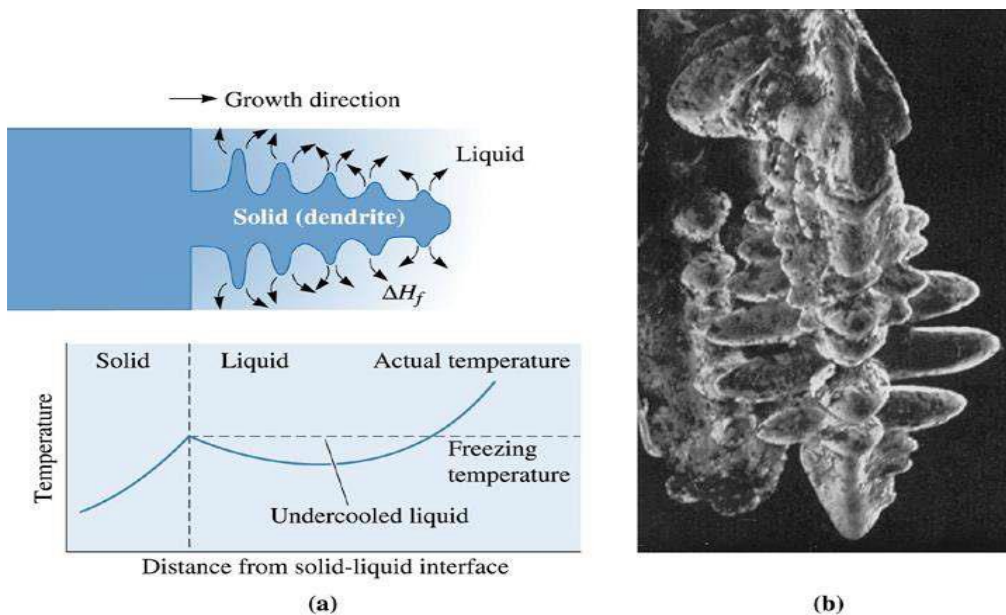
Εικόνα 8: Απεικόνιση ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της διαμέτρου του στερεού [15].

Στην συνέχεια, μόλις σχηματιστεί ο πυρήνας η ανάπτυξη εξελίσσεται καθώς άτομα του μετάλλου προσκολλώνται στην στερεά επιφάνεια. Στην περίπτωση των καθαρών μετάλλων ο τρόπος ανάπτυξης εξαρτάται από το πως απάγεται η θερμότητα από το σύστημα. Οι τύποι θερμότητας που πρέπει να απαχθούν είναι η ειδική θερμότητα του υγρού και η λανθάνουσα θερμότητα τήξης. Η ειδική θερμότητα πρέπει να απαχθεί πρώτα, είτε με ακτινοβολία στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα είτε μέσω του καλουπιού μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει στο σημείο τήξης. Από την άλλη, η λανθάνουσα θερμότητα τήξης πρέπει να απαχθεί μέσω της διεπιφάνειας υγρού – στερεού μέχρι να ολοκληρωθεί η στερεοποίηση, όπου ο τρόπος απαγωγής καθορίζει τον τρόπο ανάπτυξης και την τελική δομή του στερεού. Οι τρόποι ανάπτυξης είναι οι εξής [3,15,16]:

- Επίπεδη ανάπτυξη (Εικόνα 9): το υγρό ψύχεται σε συνθήκες ισορροπίας και ισχύει $T_{\text{liquid}} > T_m > T_{\text{solid}}$. Η λανθάνουσα θερμότητα ΔH_f απάγεται μέσω της διεπιφάνειας προς το στερεό και μετά προς το καλούπι. Κυρίως εμφανίζεται στα καθαρά μέταλλα, όταν το μέταλλο ψύχεται αργά [15].
- Δενδριτική ανάπτυξη (Εικόνα 10): παρατηρείται όταν οι δημιουργούμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης είναι ολιγάριθμοι. Τότε το υγρό μέταλλο υποψύχεται πριν την στερεοποίηση. Κατά την ανάπτυξη του δενδρίτη η λανθάνουσα θερμότητα τήξης απάγεται προς το υποψυχόμενο υγρό, αυξάνοντας έτσι την θερμοκρασία του, η οποία τείνει προς την τιμή της θερμοκρασίας στερεοποίησης. Η αύξηση της ταχύτητας απαγωγής της λανθάνουσας θερμότητας τήξης γίνεται με την δημιουργία και ανάπτυξη δευτερογενών και τριτογενών κλάδων πάνω στον αρχικό δενδριτικό κορμό. Η δενδριτική ανάπτυξη αποτελεί ένα μικρό ποσοστό της συνολικής ανάπτυξης στα καθαρά μέταλλα και οφείλεται σε θερμικούς παράγοντες. Στην περίπτωση των κραμάτων η δενδριτική ανάπτυξη οφείλεται και σε διαφοροποιήσεις στη σύσταση της μάζας του τήγματος [3,16].



Εικόνα 9: Γραφική αναπαράσταση επίπεδης ανάπτυξης του στερεού [15].



Εικόνα 10: (α) Γραφική αναπαράσταση και (β) απεικόνιση δενδριτικής ανάπτυξης του στερεού [15].

1.7.1. Στερεοποίηση κραμάτων

Στην περίπτωση των κραμάτων, η στερεοποίηση συνοδεύεται από ανακατανομή του διαλυόμενου στοιχείου μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης. Η στερεοποίηση μονοφασικού κράματος πραγματοποιείται, θεωρητικά, σε κατάσταση ισορροπίας και σε θερμοκρασία $T_L > T_i > T_S$. Πρακτικά αυτό που συμβαίνει όμως είναι ο χρόνος που απαιτείται για την ομογενοποίηση του κράματος μέσω της διάχυσης είναι εξαιρετικά μεγάλος, το οποίο σημαίνει ότι η διάχυση στην στερεή φάση κατά την διάρκεια της στερεοποίησης είναι πρακτικά αμελητέα [3].

Έτσι, στα κράματα παρατηρούνται δύο ξεκάθαρες περιπτώσεις στερεοποίησης. Η πρώτη είναι η περίπτωση κατά την οποία η σύσταση της υγρής φάσης είναι πάντα ομογενής και η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται με διάχυση και φυσική ανάδευση. Στην δεύτερη περίπτωση η σύσταση του υγρού μεταβάλλεται από την διεπιφάνεια στερεού – υγρού και η κατανομή του διαλυόμενου στοιχείου πραγματοποιείται μόνο με διάχυση [3].

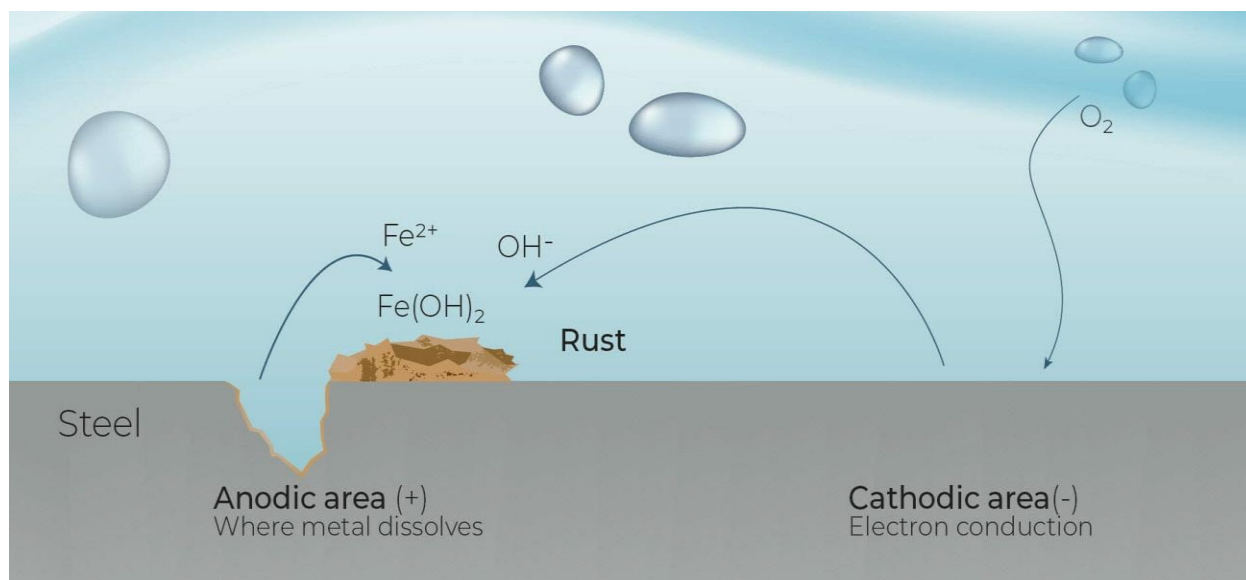
Με μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση σε έρευνες που αφορούν την στερεοποίηση σύνθετων μεταλλικής μήτρας παρατηρούμε τις δυσκολίες που προκύπτουν κατά την διάρκεια αυτής της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, οι Moussa B. et al [17] παρατήρησαν, πως στην περίπτωση στερεοποίησης σύνθετων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση ινών αλουμίνας (Al_2O_3) ή χαλκού (Cu), οι συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας στη στερεοποιημένη περιοχή εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το σχήμα και την ταχύτητα διάδοσης του μετώπου στερεοποίησης. Παράλληλα, φάνηκε ότι συσσωρεύονται υψηλότερες

συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας γύρω από τις ίνες χαλκού παρά για τις ίνες αλουμίνιας. Ταυτοποιήθηκαν ζώνες πλούσιες σε διαλυμένες ουσίες μεταξύ των διαδοχικών σειρών των ινών τόσο για την αλουμίνια όσο και για τις ίνες χαλκού σε ενσωματωμένη διαμόρφωση. Η εξήγηση που δόθηκε για το παραπάνω γεγονός είναι ένας μηχανισμός που βασίζεται στο περιοριστικό αποτέλεσμα (confining effect) του τήγματος που παγιδεύεται μεταξύ του προωθούμενου μετώπου και της ίνας. Από την άλλη, οι Braszczyński J. et al [18] παρατήρησαν, πως στην περίπτωση στερεοποίησης σύνθετου μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση στερεού κόκκων, την πολυπλοκότητα των προβλημάτων και των δυσκολιών στην δόμηση ενός κανόνα στερεοποίησης διαφόρων συστημάτων μετάλλου – σωματιδίων.

1.8. Διάβρωση

Η διάβρωση αποτελεί μια φυσική διεργασία, η οποία επηρεάζει κατά κύριο λόγο τα μέταλλα διότι αυτά είναι θερμοδυναμικά ασταθή, δηλαδή τείνουν να γυρίσουν στην αρχική κατάσταση που βρίσκονται στην φύση. Είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό φαινόμενο αν αναλογιστούμε την πληθώρα αστοχιών που παρουσιάζονται και προκαλούν υλικές, και όχι μόνο, ζημιές.

Η διάβρωση είναι κυρίως μια ηλεκτροχημική αντίδραση, δηλαδή μια αντίδραση που περιλαμβάνει ταυτόχρονα οξείδωση και αναγωγή. Αυτό συνεπάγεται μια αντίδραση κατά την οποία έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα αντιδρών στο άλλο. Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων γίνεται με τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, όπου ένα άτομο ή ιόν χάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια (οξείδωση), και ένα άτομο ή ιόν λαμβάνει αυτά τα ηλεκτρόνια (αναγωγή) (Εικόνα 11). Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται μια οξειδοαναγωγική αντίδραση τέτοιου τύπου είναι μέσα από ένα ηλεκτροχημικό κελί ή στοιχείο. Το ηλεκτροχημικό κελί είναι μια συσκευή όπου το ηλεκτρικό ρεύμα είτε παράγεται από μια αυθόρμητη χημική αντίδραση είτε χρησιμοποιείται για να προκαλέσει μια μη αυθόρμητη χημική αντίδραση και υπάρχουν δύο τύποι κελιών το γαλβανικό κελί (αυθόρμητη αντίδραση) και το ηλεκτρολυτικό κελί (μη αυθόρμητη αντίδραση). Τα γαλβανικά κελιά είναι υπεύθυνα για τις περισσότερες διαβρώσεις ειδικά αν αναφερόμαστε σε υδατικά διαλύματα [19,20].



Εικόνα 11: Γραφική απεικόνιση διάβρωσης χάλυβα σε υδατικό διάλυμα [42].

Τα είδη της διάβρωσης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον μηχανισμό που οδηγεί στην διάβρωση και κατά συνέπεια υποβάθμιση του υλικού [19]:

- Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση: έχουμε προσβολή ολόκληρης της επιφάνειας του μετάλλου ή μεγάλου τμήματος της που χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη μείωση του πάχους του αρχικού μετάλλου. Η διάβρωση αυτή οφείλεται σε γαλβανικά κελιά χωρίς αυστηρά καθορισμένες ανόδους και καθόδους.
- Μεταλλουργική διάβρωση: οφείλεται σε μεταλλουργικούς παράγοντες, οι οποίοι προξενούν ανάπτυξη ηλεκτρεγερτικής δύναμης μεταξύ των περιοχών διάβρωσης και των υπολοίπων περιοχών του μετάλλου.
- Τοπική διάβρωση: τοπική προσβολή υλικού σε μια μικρή επιφάνεια, συνήθως λόγω διαφοράς συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε αυτή την επιφάνεια και στο υπόλοιπο μέταλλο. Οι άνοδοι και οι κάθοδοι είναι αυστηρά καθορισμένες.
- Διάβρωση με συνέργεια τάσεων: μηχανική αστοχία υλικού λόγω δράσης διαβρωτικού περιβάλλοντος και τάσεων. Η διάβρωση οφείλεται στην ανάπτυξη ηλεκτρεγερτικής δύναμης μεταξύ των περιοχών του μετάλλου που βρίσκονται υπό τάση και των περιοχών του μετάλλου όπου δεν ασκούνται ή ασκούνται λιγότερες τάσεις.
- Μηχανική διάβρωση: διάβρωση υλικού λόγω συνέργειας διαβρωτικού περιβάλλοντος και μηχανικού (κινητικού) παράγοντα, όπως ταχύτητα ρευστού, τριβή, αποξεστική δράση, κρούση κλπ.

1.9. Τριβή – Φθορά – Τριβοσύστημα

1.9.1. Τριβή

Η τριβή (friction) ορίζεται ως η αντίσταση που προβάλλεται κατά τη σχετική κίνηση σωμάτων που βρίσκονται σε επαφή [21]. Ο τρόπος έκφρασης του όρου της τριβής είναι ο συντελεστής τριβής (μ), ο οποίος ορίζεται από τον λόγο της εφαπτομενικής δύναμης (F_T), η οποία προκαλεί την κίνηση, προς τη δύναμη (F_N), η οποία ασκείται κάθετα στην επιφάνεια επαφής των δύο σωμάτων.

$$\mu = \frac{F_T}{F_N}$$

Τα αποτελέσματα της τριβής κατά κύριο λόγο είναι οι απώλειες ενέργειας, όπου έχουμε παραγωγή θερμότητας, και η παρεμπόδιση της ελεύθερης κίνησης των εφαπτομενικών επιφανειών. Η δύναμη τριβής μπορεί να διακριθεί σε δύο μέρη την στατική τριβή και η τριβή ολίσθησης ή κινητική τριβή. Η στατική τριβή αποτελεί τη δύναμη που παρεμποδίζει ένα σώμα να κινηθεί όσο ακόμα βρίσκεται στην κατάσταση της ισορροπίας. Από την άλλη, η τριβή ολίσθησης είναι η δύναμη που αντιστέκεται στην σχετική κίνηση των σωμάτων που εφάπτονται και βρίσκονται σε κίνηση.

1.9.2. Φθορά

Η φθορά (wear) περιγράφει την διαδικασία απομάκρυνσης υλικού, από το ένα ή και από τα δύο σώματα, τα οποία βρίσκονται σε επαφή και σε κίνηση. Παράλληλα, η φθορά εξαρτάται από στοιχεία του τριβοσυστήματος, δηλαδή το εξεταζόμενο υλικό, το υλικό αναφοράς, τα παραμένοντα στο σύστημα προϊόντα της φθοράς και το ίδιο το περιβάλλον [21].

Οι κύριες ομάδες τύπων φθοράς είναι δύο και διαχωρίζονται ανάλογα με τον τρόπο σχετικής κίνησης των δύο υλικών σε επαφή και ανάλογα με το μηχανισμό που υπεισέρχεται στο φαινόμενο της φθοράς [23].

Αυτές οι παραπάνω ομάδες διαχωρίζονται και σε μικρότερες υποομάδες, ειδικότερα για τους τύπους φθοράς που διαφοροποιούνται με τον τρόπο σχετικής κίνησης των δύο υλικών σε επαφή, έχουμε:

- Φθορά λόγω ολίσθησης παρατηρείται όταν δύο επιφάνειες που βρίσκονται σε επαφή ολισθαίνουν η μια πάνω στην άλλη.
- Φθορά λόγω κύλισης την βλέπουμε κατά την κύλιση μιας σφαίρας ή ενός κυλίνδρου σε μια στερεή επιφάνεια.
- Φθορά λόγω παλινδρόμησης οφείλεται σε παλινδρομικές κινήσεις υψηλής ταχύτητας και μικρής έντασης.
- Φθορά λόγω πρόσκρουσης συναντάται σε πρόσκρουση στερεών σωματιδίων, σταγόνων ή υγρών εκτοξευμάτων.

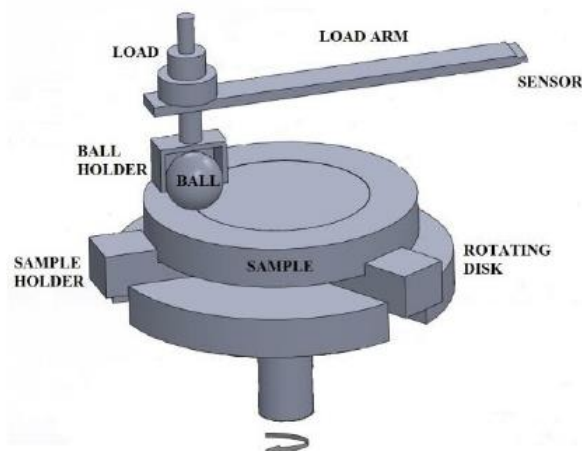
- Φθορά λόγω μηχανικής διάβρωσης προκαλείται στην επιφάνεια του υλικού, από στερεά σωματίδια μεταφερόμενα από κάποιο ρευστό.
- Φθορά λόγω δόνησης προκύπτει στις διεπιφάνειες των εν επαφή υλικών όταν αυτά υποβάλλονται σε ταυτόχρονη φόρτιση παλινδρόμησης και ολίσθησης.

Για τους τύπους φθοράς που διαφοροποιούνται με τον μηχανισμό που υπεισέρχεται στο φαινόμενο της φθοράς, έχουμε:

- Φθορά λόγω πρόσφυσης παρατηρείται όταν δύο ομαλές επιφάνειες ολισθαίνουν η μία πάνω στην άλλη, ενώ τμήματα της μιας αποκόπτονται και προσφύονται στην άλλη.
- Φθορά λόγω εκτριβής προκαλείται όταν μια επιφάνεια βρίσκεται σε επαφή με σκληρά σωματίδια, τα οποία αποτελούν είτε το ανταγωνιστικό υλικό, είτε τα προϊόντα φθοράς των δύο επιφανειών.
- Λόγω τριβοχημικών αντιδράσεων είναι δυνατόν να παραχθούν στη διεπιφάνεια επαφής προϊόντα διαφορετικής χημικής σύστασης από τα υλικά που βρίσκονται σε επαφή.
- Μηχανισμός της επιφανειακής κόπωσης οδηγεί σε επιφανειακή ρωγμάτωση του υλικού, εξαιτίας κυκλικών φορτίσεων.

1.9.3. Τριβυσύστημα

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ένα τριβυσύστημα ορίζεται ως μια διάταξη με δύο εφραπτόμενες επιφάνειες, καθώς και οι συνθήκες στις οποίες εξελίσσεται το φαινόμενο. Πιο συγκεκριμένα, το τριβυσύστημα σχετίζεται με την σχετική κίνηση των εφραπτομενικών επιφανειών, η οποία οδηγεί στην φθορά τους, μέσω τριβολογικών μηχανισμών που μπορεί να είναι χημικής ή μηχανικής φύσεως, ή συνδυασμός των δύο παραπάνω [21]. Παράδειγμα τριβουσυστήματος φαίνεται αναλυτικά στην Εικόνα 12.



Εικόνα 12: Μηχανισμός φθοράς με δοκιμή ball – on – disk [43].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Βιβλιογραφικές αναφορές παρασκευής – μελέτης της μικροδομής σύνθετων μεταλλικής μήτρας χάλυβα

Οι Filipovic M. et al [22] μελέτησαν την επίδραση του βαναδίου (V) στην μικροδομή των υποευτηκτικών κραμάτων Fe – Cr – C, τα οποία ήταν παρασκευασμένα με την μέθοδο της χύτευσης. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 200 mm σε μήκος και είχαν 30 mm διάμετρο. Η μικροδομή μελετήθηκε χρησιμοποιώντας οπτική μικροσκοπία, μικροσκοπία με εκπομπή ηλεκτρονίων (TEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ακτίνες – X (XRD). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η μικροδομή των κραμάτων αποτελείται κατά κύριο λόγο από δενδρίτες ωστενίτη και ευτηκτικούς δενδρίτες, αποτελούμενα από μεταλλικά καρβίδια (M_7C_3) και ωστενίτη. Στην περίπτωση όπου υπήρχε 2.02% V εμφανίστηκε καρβίδιο του βαναδίου (V_6C_5). Το βανάδιο επηρεάζει την διαδικασία στερεοποίησης και αλλάζει τα χαρακτηριστικά του μετασχηματισμού του ωστενίτη. Με την αύξηση του βαναδίου το κράμα πλησιάζει στην ευτηκτική σύσταση στο σύστημα Fe – Cr – C – V, προκαλώντας έτσι την μείωση της θερμοκρασία στερεοποίησης. Ο συνδυασμός με την αλλαγή της θερμοκρασίας στερεοποίησης, καθώς και τον σχηματισμό των καρβιδίων του βαναδίου έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία λεπτόκοκκης δομής, το οποίο παρατηρείται μέσα από την μείωση των αποστάσεων μεταξύ των δενδριτών και την μείωση του μεγέθους των ευτηκτικών καρβιδίων M_7C_3 . Τέλος, με την αύξηση του βαναδίου παρατηρήθηκε η αύξηση του ποσοστού κατακρήμνισεων των δευτερογενών καρβιδίων και πιο συγκεκριμένα των $M_{23}C_6$, τα οποία ελαχιστοποιούν τον άνθρακα και το χρώμιο στην μήτρα και αυξάνουν την θερμοκρασίας εκκίνησης (M_s) της διαδικασίας του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, δηλαδή ο βαθμός του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού εξαρτάται από την σύσταση του ωστενίτη και την κατακρήμνιση των καρβιδίων.

Οι Jiang M. et al [23] μελέτησαν την επίδραση του βαναδίου στην μικροδομή των self – shielded metal cored hard-facing alloys Fe – Cr – C. Χρησιμοποιήθηκαν σύρματα για την πειραματική διαδικασία διαμέτρου 2.8 mm με κέλυφος τύπου SPCC (Steel Plate Cold Commercial). Ο χαρακτηρισμός της δομής έγινε με την βοήθεια ενός PME Olympus Tokyo μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η μήτρα των hard-facing alloys μετασχηματίστηκε από ωστενιτική σε μια μείξη ωστενίτη και μερτενσίτη με την σταδιακή αύξηση του βαναδίου από 0.73% έως 4.1%. Παράλληλα, τα καρβίδια (M_7C_3) άλλαξαν από την μεγάλη πολύπλευρη γεωμετρία σε σφαιρικά ακανόνιστα σχήματα και υπήρξε σημαντική κατακρήμνιση δευτερογενών καρβιδίων με την αύξηση του ποσοστού του βαναδίου.

Οι Li B. et al [24] εξέτασαν την ενίσχυση μήτρας ανοξειδωτου ωστενιτικού χάλυβα με καρβίδια του βαναδίου με την μέθοδο SLM (Selective Laser Melting). Για την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε ανοξειδωτος χάλυβας 316L σε σφαιρική σκόνη της τάξης των μικρομέτρων, καθώς και σκόνη καρβιδίου του βαναδίου (V_8C_7) μεγέθους περίπου 800 nm. Η αναλογία 316L με V_8C_7 είναι 97 wt% και 3 wt% αντίστοιχα. Για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής και των φάσεων ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και XRD. Αυτό που παρατήρησαν οι ερευνητές είναι πως σε σχέση με την σκόνη 316L αυτές που βρίσκονταν μέσα στο σύνθετο μεταλλικής μήτρας εμπεριέχουν καρβίδια του βαναδίου, όπου σύμφωνα με τις κορυφές των φάσεων στο XRD βρέθηκαν V_8C_7 , V_2C και $V_4C_{2.67}$. Επίσης, βρέθηκαν μετασταθείς φάσεις $M_{23}C_6$ και M_7C_3 . Περαιτέρω, είναι σαφές από τα αποτελέσματα πως στην περίπτωση απουσίας των καρβιδίων το βαναδίου, οι κόκκοι ήταν εμφανώς μεγαλύτεροι από αυτούς που είχαν ενισχυθεί με τα καρβίδια του βαναδίου. Παράλληλα, μέσα στους κόκκους του ωστενίτη παρατηρήθηκε ένας μεγάλος αριθμός πολύ μικρότερων κόκκων. Από την άλλη, στο MMC (Metal Matrix Composite) δημιουργήθηκαν πολλοί κόκκοι ωστενίτη με ενίσχυση νανοσωματιδίων, μετά την προσθήκη καρβιδίου του βαναδίου, οι οποίοι ήταν μικρότεροι από τους κόκκους που βρέθηκαν μέσα στον ωστενίτη στην περίπτωση του 316L. Το μικρό αυτό μέγεθος οφείλεται στην μεγάλη ταχύτητα της διαδικασίας SLM, τα σημεία πυρηνοποίησης σε μέγεθος νάνο των καρβιδίων του βαναδίου και την αναστολή των κόκκων του ωστενίτη μέσω pitting των νανοσωματιδίων ενίσχυσης.

Οι AlMangour et al [25] εξέτασαν την ενίσχυση ανοξειδωτου χάλυβα 316L με μικρο – καρβίδια του τιτανίου (micro – TiC) και νάνο – καρβίδια του τιτανίου (nano – TiC) με την μέθοδο SLM (Selective Laser Melting). Η παρασκευή των δειγμάτων έγινε με την χρήση σκόνης 316L, η οποία παράχθηκε με gas atomization, με μέγεθος σωματιδίων 45 μ m. Η σκόνη ανοξειδωτου χάλυβα αναμειχθηκε με 15 vol% TiC με μέγεθος σωματιδίων 2 – 12 μ m ή 50 nm. Η αναμειγμένη σκόνη χρησιμοποιήθηκε με την τεχνική SLM για την δημιουργία νανοςύνθετων κυλινδρικών δειγμάτων. Με την βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση των molten pools ξεκινώντας από τον 316L χωρίς καρβίδια έως τον 316L με νάνο – καρβίδια (316L: 82 μ m, 316L micro – TiC: 48 μ m, 316L nano – TiC: 43 μ m). Αυτό αποδίδεται από τους ερευνητές από την διασπορά άτηκτων TiC και τηγμένων επαναδιαμορφωμένων TiC στα όρια των molten pools, τα οποία αυξάνουν τον ρυθμό ψήξης κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Κάνοντας περαιτέρω ανάλυση με την μέθοδο EDX παρατηρήθηκε πως οι μαύρες περιοχές είναι πλούσιες σε καρβίδιο του τιτανίου με διαλυμένο σίδηρο, χρώμιο και νικέλιο. Η τελευταία διαπίστωση επιβεβαιώθηκε και με την χρήση EPMA (Electron Probe Micro – Analyzer). Παράλληλα, τα δείγματα με καρβίδιο του τιτανίου παρουσίασαν μερική ομαδοποίηση, με τα μικρο – καρβίδια να έχουν σχετικά μεγαλύτερη ομαδοποίηση από τα νάνο – καρβίδια. Στην συνέχεια πρόσβαλαν χημικά την επιφάνεια των δοκιμών και με την βοήθεια του SEM παρατήρησαν λεπτή κυτταρική δενδριτική μικροδομή για όλα τα δείγματα, όμως οι δευτερογενείς δενδρίτες που περιμένουμε να εμφανιστούν στα

κράματα σιδήρου δεν εμφανίστηκαν λόγω της ταχείας στερεοποίησης που έχει η διαδικασία SLM. Παράλληλα, με την εισαγωγή TiC έχουμε μείωση κατά μέσο όρο στο μέγεθος των κυττάρων των δοκιμίων, με το 316L χωρίς ενίσχυση να έχει 8.6 μm , 5.1 μm στην περίπτωση των micro – TiC και 1.3 μm στην περίπτωση των nano – TiC. Τέλος, χρησιμοποιώντας τους χάρτες προσανατολισμού EBSD παρατηρήθηκε πως στον 316L παρουσιάστηκαν επιταξιακοί κιονοειδείς κόκκοι, κάτι το οποίο όμως δεν επαναλαμβάνεται όταν προστεθεί η ενίσχυση καρβιδίων, καθώς οι κιονοειδείς κόκκοι δεν είναι μεγάλοι σε μήκος και δεν προεκτείνονται στα γειτονικά στρώματα. Το σύνθετο με τα nano – TiC παρουσιάζει εκλέπτυνση στην μικροδομή των κόκκων. Πιο συγκεκριμένα, 316L = 28.18 μm , micro – TiC = 8.27 μm , nano – TiC = 6.99 μm .

Οι Zhou Y et al [26] ερεύνησαν την ενίσχυση ανοξείδωτου χάλυβα 316L με καρβίδια του πυριτίου (SiC). Η σύνθεση των δειγμάτων έγινε χρησιμοποιώντας την μέθοδο Coaxial Wire – Powder Directed Energy Deposition (CWP – DED) και σκόνη SiC (μέση διάμετρος σωματιδίου: 45 μm) και σύρμα 316L (διάμετρος: 1 mm). Τα δείγματα που προέκυψαν ήταν σύνθετα μήτρας 316L με 0 wt%, 4 wt%, 6 wt% και 8 wt% SiC. Κατά την ανάλυση της μικροδομής παρατηρήθηκε πως τα σωματίδια SiC με μέση διάμετρο 50 μm έχουν μερικώς τηχθεί στην επάνω περιοχή και στις πλαϊνές περιοχές αυτά μέση διάμετρο 20 – 30 μm . Από την άλλη στο μέσο του δείγματος παρατήρησαν καλύτερη διαλυτοποίηση των σωματιδίων SiC λόγω της επανάτηξης από την εναπόθεση νέων στρωμάτων υλικού. Περαιτέρω μελέτη της μικροδομής σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, οι ερευνητές διαπίστωσαν πως το μέγεθος των κόκκων μειώνεται σταδιακά από 4.3 μm σε 3.3 μm με την αύξηση του ποσοστού του SiC, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της ποσότητας του καρβιδίου του πυριτίου υπάρχει αύξηση του ρυθμού ψύξης και κατά συνέπεια στερεοποίησης οδηγώντας έτσι σε εκλέπτυνση της μικροδομής. Μια ακόμα παρατήρηση που έγινε είναι στις υπάρχουσες φάσεις στην μικροδομή του υλικού, όπου ο ανοξείδωτος χάλυβας χωρίς πρόσθεση καρβιδίου του πυριτίου συντελείται από γ – ωστενίτη και α – φερρίτη στα όρια των κόκκων. Με την πρόσθεση SiC, νανοσωματίδια SiC φαίνονται διεσπαρμένα στην δομή και σε μεγάλα ποσοστά SiC φαίνεται η κατακρήμνιση της α – φάσης στην γ – φάση της μήτρας, διότι το πυρίτιο έχει την τάση να αποσταθεροποιεί την γ – φάση και σύμφωνα με το διάγραμμα φάσης Fe – Si η θερμοκρασία μετασχηματισμού των φάσεων μειώνεται με την αύξηση του SiC. Συνεπώς, μεγαλύτερο μέρος της γ – φάσης μετασχηματίζεται σε α – φάση σε υψηλά ποσοστά καρβιδίου του πυριτίου. Τέλος, οι ερευνητές με την βοήθεια της τεχνικής EBSD επιβεβαίωσαν πως η δομή των υλικών γίνεται πιο εκλεπτυσμένη με την αύξηση του SiC και παρατήρησαν πως δείγματα κατασκευασμένα με CWP – DED παρουσιάζουν ανισοτροπία και με την αύξηση του ποσοστού του SiC υπάρχει αύξηση σε ποσοστό της δομής BCC (α – φερρίτης) και μείωση της δομής FCC (γ – ωστενίτης).

2.2. Βιβλιογραφικές αναφορές απόκρισης σε διάβρωση σύνθετων μεταλλικής μήτρας χάλυβα

Οι Otero E. et al [27] μελέτησαν την συμπεριφορά ανοξειδώτου χάλυβα 304L και 316L σε διάβρωση υπό την παρουσία θεικού οξέως και φωσφορικού οξέως. Στα πλαίσια αυτής της έρευνας χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από τους δύο διαφορετικούς χάλυβες που προαναφέρθηκαν κατασκευασμένα με την μέθοδο της κονιομεταλλουργίας (PM: Powder Metallurgy), αλλά και ως χυτά (CAST) για περαιτέρω σύγκριση. Για την διαδικασία της διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδιο από πλατίνα και ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE (Saturated Calomel Electrode), ενώ το θεικό και φωσφορικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν σε συγκεντρώσεις 1, 25 και 50 % σε θερμοκρασία 298 K. Τα πειραματικά αποτελέσματα στο φωσφορικό οξύ για την περίπτωση του 316L έδειξαν πως το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) για το PM σταθεροποιείται πολύ πιο γρήγορα σε σχέση με το CAST. Από την άλλη, για το 304L παρατηρήθηκε πως το δυναμικό διάβρωσης σταθεροποιείται στις υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικού οξέως. Αυτό είναι πολύ πιθανό σύμφωνα με τους ερευνητές λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οξέως να υπάρχει γρήγορη και εκτεταμένη διάλυση του παθητικού στρώματος, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχει μερική διάλυση του στρώματος παθητικοποίησης με επίκεντρο πιο ενεργές περιοχές του στρώματος. Επίσης, φάνηκε πως η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης οξέως, στην περίπτωση των δειγμάτων κατασκευασμένα με PM η πυκνότητα ρεύματος είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με τα CAST έτσι επιβεβαιώνοντας πως τα πρώτα βρίσκονται σε μια ενεργή κατάσταση σε αυτό το διάλυμα και παρατηρήθηκε πως το 316L PM έχει καλύτερη αντίσταση στην διάβρωση από 304L PM. Παράλληλα, μετρώντας την απώλεια βάρους κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας επιβεβαιώνεται πως τα CAST βρίσκονται σε παθητική κατάσταση σε όλη την διάρκεια του πειράματος, τουλάχιστον για συγκεντρώσεις οξέως 1 και 25 wt%, καθώς η απώλεια βάρους παραμένει σε χαμηλές τιμές, σε αντίθεση με τα PM τα οποία έχουν μια μεγαλύτερη και πιο απότομη αύξησης στην απώλεια μάζας. Τα πειραματικά αποτελέσματα στο θεικό οξύ έδειξαν πως γενικά τα δείγματα παρουσιάζουν μια πιο γρήγορη σταθεροποίηση και πως τα δοκίμια CAST έχουν υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης από τα PM, το οποίο οφείλεται στην μεγαλύτερη σταθερότητα του στρώματος παθητικοποίησης. Επιπρόσθετα, τα δεδομένα της πυκνότητας ρεύματος δείχνουν πως ξανά το 304L έχει χειρότερη συμπεριφορά στην διάβρωση σε σχέση με το 316L και πως με την συγκέντρωση να ξεπερνάει το 25 wt% υπάρχει αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Τέλος, μετρώντας την απώλεια βάρους παρατηρήθηκε από τους ερευνητές αύξηση στον ρυθμό διάβρωσης για τα PM έναντι των CAST και επιβεβαιώνεται και με αυτά τα δεδομένα πως το 316L PM έχει καλύτερη συμπεριφορά στην διάβρωση από το 304L PM σε αυτό το διάλυμα.

Οι Stepien et al [28] διερεύνησαν την συμπεριφορά σύνθετου υλικού μήτρας ανοξείδωτου χάλυβα 316L με προσθήκη διβοριδίου του ζirkονίου ZrB_2 σε ηλεκτροχημική διάβρωση σε περιβάλλον θεικού οξέος H_2SO_4 . Για την παρασκευή του σύνθετου υλικού χρησιμοποιήθηκε σκόνη εμπορικού 316L (αποτελείται (wt%) 17.2% Cr, 12.32% Ni, 0.03% C, 2.02% Mo, 0.89% Si, 0.43% Mn, 0.03% S, 0.028% P και Fe), με μέγεθος κόκκων 25 μ m, και αντίστοιχα σκόνη ZrB_2 , με 99% καθαρότητα και μέγεθος σκόνης 2.5 – 3.5 μ m. Τα δοκίμια παράχθηκαν με την μέθοδο της ξηράς μείξης (dry mixing) και της άλεσης – κονιοποίησης (milling) και περιείχαν 5 wt% και 10 wt% ZrB_2 . Στην συνέχεια τα δοκίμια πυροσυσσωματώθηκαν με την μέθοδο spark plasma sintering. Για την ανάλυση της συμπεριφοράς σε διάβρωση έγινε σύγκριση σε 6 δοκίμια: σε ελατό 316L, σε 316L παρασκευασμένο με την τεχνική spark plasma sintering, δοκίμια με προσθήκη 5 και 10 wt% ZrB_2 παρασκευασμένα με dry mixing και spark plasma sintering, και δοκίμια 5 και 10 wt% ZrB_2 παρασκευασμένα με την τεχνική milling και spark plasma sintering. Η μικροδομή που παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις των σύνθετων παρασκευασμένα με την τεχνική dry mixing είναι μια ετερογενής κατανομή της ενίσχυσης ZrB_2 γύρω από τους κόκκους ενώ, για τα σύνθετα παρασκευασμένα με milling το μέγεθος των ZrB_2 μειώθηκε και ήταν πιο ομοιόμορφα κατανεμημένα στην μεταλλική μήτρα. Οι συνθήκες υπό τις οποίες έγινε ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός είναι: 0.1M H_2SO_4 , ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl 3 M KCl και φίλο πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Πριν τις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης πάρθηκαν μετρήσεις OCP (open circuit potential) και EIS (electrochemical impedance spectroscopy) για 24 h. Τα αποτελέσματα του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος έδειξαν μια παρόμοια συμπεριφορά και σταθεροποίηση στα -0.25 με -0.3 V για τα δοκίμια που περιείχαν το ενισχυτικό υλικό ZrB_2 ενώ, το ελατό 316L και το 316L με spark plasma sintering παρουσίασαν μεγαλύτερο OCP 0.15 και -0.1 V αντίστοιχα. Από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης παρατήρησαν οι ερευνητές πως, σε όλες τις υπήρχε δημιουργία και μετάβαση σε περιοχή παθητικοποίησης με τα δοκίμια χωρίς προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων να μεταβαίνουν στην παθητική περιοχή πολύ πιο γρήγορα και σε αρνητικότερες πυκνότητες ρεύματος με αυτά τα μεγέθη να αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού ενίσχυσης. Οι ερευνητές κατέληξαν ότι η προσθήκη ZrB_2 επηρέασε αρνητικά την αντίσταση σε διάβρωση του σύνθετου. Επίσης, η αντίσταση σε διάβρωση πυροσυσσωματωμένων σύνθετων αυξάνεται με την αύξηση της θεωρητικής πυκνότητας. Έτσι, δοκίμια προετοιμασμένα με την διαδικασία milling έχουν καλύτερη συμπεριφορά στην διάβρωση από εκείνα προετοιμασμένα με dry mixing αλλά, μόνο μετά από 24 h δοκιμής διάβρωσης. Παράλληλα, ηλεκτροχημικές μετρήσεις μακράς διάρκειας υποδεικνύουν ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια δεν είναι ικανά να επιτύχουν ολική παθητικοποίηση. Τέλος, ο κύριος λόγος για την μείωση της αντίστασης στην διάβρωση είναι η συστηματική διείδυση του ηλεκτρολύτη στα πυροσυσσωματωμένα υλικά και την συνέχιση της διάβρωσης μέσα στο σύνθετο μέσο του πορόδους.

Οι Wu C. L. et al [29] εξέτασαν την συμπεριφορά σε διάβρωση σύνθετου μήτρας ανοξειδωτού χάλυβα 316L με ενίσχυση καρβιδίου του πυριτίου SiC με την μέθοδο εναπόθεσης τήξης λέιζερ (laser melting deposition). Για την παρασκευή του σύνθετου χρησιμοποιήθηκε σκόνη ανοξειδωτού χάλυβα 316L (100 – 270 mesh) ως μήτρα με χημική σύσταση (wt%): 0.03% C, 16 – 18.5% Cr, 10 – 14% Ni, 2 – 3% Mo, 2% Mn, 1% Si, 0.03% S, 0.035% P και Fe. Ως υλικό ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκε καρβίδιο του πυριτίου σε σκόνη. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν σε ατμόσφαιρα αργού με την τεχνική ball milling με ποσοστά ενίσχυσης SiC 4, 8, 12 και 16 wt%. Για την μελέτη στην αντίσταση σε διάβρωση που παρουσιάζουν τα παραπάνω σύνθετα χρησιμοποιήθηκαν: ηλεκτρολύτης διαλύματος 3.5 wt% NaCl, ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE (saturated calomel electrode) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε φίλο πλατίνας. Πριν της ηλεκτροχημικές μετρήσεις και την ποτενσιοδυναμική πόλωση, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο διάλυμα για 3600 s για την μέτρηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP). Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων έδειξαν πως την καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση είχαν τα δοκίμια με ποσοστό 4 και 8 wt% SiC, καθώς παρουσιάζουν ξεκάθαρες περιοχές παθητικοποίησης και τα ρεύματα διάβρωσης (i_{corr}) είναι μια τάξη μεγέθους κάτω σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται στην αυξημένη παρουσία SiC και ενώσεων σιδήρου με πυρίτιο, στις περιπτώσεις των 12 και 16 wt% SiC, κατανεμημένα μέσα στην μεταλλική μήτρα. Λόγω αυτής της κατανομής, η τάση προς παθητικοποίηση των δοκιμίων παρεμποδίζεται και έχει αυξηθεί η επιλεκτική διαλυτοποίηση.

Οι Guan D. et al [30] διερεύνησαν την συμπεριφορά σε διάβρωση σύνθετου υλικού με μήτρα ανοξειδωτού χάλυβα 316L με ενισχυτικά σωματίδια πολυκαρβοσιλάνης (PCS = polycarbosilane) παρασκευασμένα με την μέθοδο wet mixing σε συνδυασμό spark plasma sintering. Για την κατασκευή του σύνθετου υλικού χρησιμοποιήθηκε σκόνη 316L (μέση διάμετρο σωματιδίων 4 μm) ως μήτρα του σύνθετου και σκόνη πολυκαρβοσιλάνης, με πυκνότητα 1.0 g/cm^3 , ως ενισχυτικό σωματίδιο. Οι συστάσεις που παράχθηκαν ήταν: 316L – 1.5 wt.% PCS, 316L – 3 wt.% PCS, 316L – 5 wt.% PCS και 316L – 7 wt.% PCS. Οι δοκιμές διάβρωσης έγιναν σε ηλεκτρολύτη 3.5 wt.% NaCl, με ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE (saturated calomel electrode) και βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας. Η σταθεροποίηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) είχε διάρκεια 2 h και στην συνέχεια οι ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις πάρθηκαν για κάθε 0.5 mV/s για εύρος από -0.4 V vs. OCP έως 0.8 V vs. SCE. Τα αποτελέσματα των ποτενσιοδυναμικών μετρήσεων έδειξαν πως με την προσθήκη της πολυκαρβοσιλάνης, σε οποιοδήποτε ποσοστό, υπήρχε πλήρη απουσία περιοχής παθητικοποίησης, που σημαίνει ότι δεν υπήρχε δημιουργία φιλμ οξειδίων στην επιφάνεια των σύνθετων υλικών. Αυτό σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται λόγω της μείωσης του χρωμίου από την μεταλλική μήτρα καθώς, ο άνθρακας που προέρχεται από την πολυκαρβοσιλάνη οδήγησε στην δημιουργία καρβιδίων του χρωμίου (M_7C_3). Έτσι, η μεταλλική μήτρα δεν είχε την ικανότητα δημιουργίας περιοχής παθητικοποίησης κατά την δοκιμή διάβρωσης.

Οι Pardo A. et al [31] μελέτησαν την συμπεριφορά σε διάβρωση pitting σύνθετου με μήτρα από ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα (316 και 304) και πρόσθεση μολυβδαινίου (Mo) και μαγγάνιο (Mn). Το πείραμα της διάβρωσης έγινε σε διάλυμα 3.5 wt.% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιήθηκε διάταξη με τρία ηλεκτρόδια: γραφίτης, Ag/AgCl και Standard Silver Electrode (SSE) με KCl 3 M και δυναμικό 0.197 V. Αρχικά, για να αποκτήσουν μια λεπτομερή εικόνα για την συμπεριφορά των δειγμάτων σε διάβρωση και πως αυτή επηρεάζει την απώλεια μάζας τους τοποθέτησαν τα δοκίμια μέσα σε διάλυμα 6 wt.% FeCl₃ · 6H₂O σε θερμοκρασία δωματίου για 72 ώρες. Επειδή το διάλυμα αυτό είναι πολύ επιθετικό όλα τα δείγματα παρουσίασαν pitting διάβρωση μετά από 72 ώρες, αλλά οι ερευνητές παρατήρησαν σημαντικές διαφορές αναλόγως το ποσοστό Mo και Mn. Στην περίπτωση του μολυβδαινίου μέχρι και 2.7 wt.% διαπιστώθηκε μείωση την απώλεια μάζας του ανοξειδωτου χάλυβα που περιείχε 0.30 wt.% μαγγάνιο σε βαθμό μεγαλύτερο από δύο τάξεις μεγέθους και η γενικότερη εικόνα είναι πως το μολυβδάνιο είχε θετική επιρροή στην απώλεια μάζας των δειγμάτων, ενώ το μαγγάνιο όχι και τόσο. Παράλληλα, τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα έδειξαν πως η πρόσθεση μολυβδαινίου μετατόπισε το δυναμικό διάβρωσης σε πιο ευγενείς τιμές και αύξησε την αντίσταση σε pitting διάβρωση. Η πρόσθεση μαγγανίου οδήγησε στην μείωση του δυναμικού διάβρωσης και δυναμικού pitting και αύξησε την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, μαγγάνιο έχει την τάση να δημιουργεί MnS με χαμηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα που έχει την τάση να διαλύεται εκκινώντας την διάβρωση στην μήτρα του υλικού και οδηγώντας σε pitting. Από την άλλη, το μολυβδάνιο τροποποιεί το φιλμ παθητικοποίησης κάνοντάς το πιο σταθερό ενάντια σε ιόντα Cl⁻ και έχει την ικανότητα να καλύπτει της οπές που έχουν δημιουργηθεί από το pitting δημιουργώντας οξειδωμένες αδιάλυτες ενώσεις δίνοντας την δυνατότητα της επαναπαθητικοποίησης και την αδρανοποίηση των οπών.

Οι Velasco F. et al [32] εξέτασαν την αντιδιαβρωτική ικανότητα ανοξειδωτου χάλυβα 316L (0.021 wt.% C, 0.87 wt.% Si, 16.1 wt.% Cr, 2.24 wt.% Mo, 13.55 wt.% Ni και 0.02 wt.% Cu) με προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων Al₂O₃ (< 2 μm) ή Y₂O₃ (0.27 μm) (3, 4 και 5 wt.%), τα οποία παρασκευάστηκαν με την μέθοδο πυροσυσσώματωσης (sintering). Ως ενισχυτικό της διαδικασίας της πυροσυσσώματωσης χρησιμοποιήθηκε προσθήκη 2 wt.% B₂Cr (45 μm) ή 1 wt.% BN (19.5 m²/gr). Για τις δοκιμές διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί ηλεκτρολύτες: 24 h σε 10% H₂SO₄ σε θερμοκρασία δωματίου, 24 h σε 1% HCl σε θερμοκρασία δωματίου και 8 h σε 10% HNO₃ σε θερμοκρασία βρασμού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών διάβρωσης έδειξαν πως στην περίπτωση των θεικού οξέως ο 316L παθητικοποιήθηκε, ενώ τα δοκίμια με προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων διαβρώθηκαν. Όμως, στην περίπτωση του υδροχλωρίου η συμπεριφορά της μεταλλικής μήτρας στην διάβρωση εξαρτώταν σημαντικά από το είδος των σωματιδίων ενίσχυσης. Για τα δοκίμια που περιείχαν αλουμίνα υπήρχε μείωση στον ρυθμό διάβρωσης, ενώ για τα δοκίμια που περιείχαν οξείδια του υτρίου ο ρυθμός διάβρωσης αυξήθηκε. Επίσης, παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για το νιτρικό οξύ αλλά, τα δοκίμια με τα ενισχυτικά σωματίδια δεν παθητικοποιήθηκαν

όπως ο 316L. Πιο συγκεκριμένα, οι διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα που προέκυψαν οφείλονται, σύμφωνα με τους ερευνητές, στο είδος της διάβρωσης που προκάλεσε το κάθε διαβρωτικό περιβάλλον, δηλαδή στο θειικό οξύ η διάβρωση είναι πιο γενικευμένη, ενώ στο υδροχλώριο και νιτρικό οξύ υπήρξε τοπική διάβρωση. Συνεπώς, το είδος ενισχυτικού που χρησιμοποιήθηκε για την πυροσυσσωμάτωση είναι υπεύθυνο για την αντίδραση των δοκιμίων σε θειικό οξύ, ενώ τα ενισχυτικά σωματίδια ελέγχουν την συμπεριφορά στο υδροχλώριο και νιτρικό οξύ.

Οι Lin S. et al [33] μελέτησαν την συμπεριφορά σε διάβρωση σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας ανοξειδωτού χάλυβα 316L με προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων καρβιδίου του τιτανίου (TiC) και προσθήκη μολυβδαινίου (Mo). Για την παρασκευή του σύνθετου υλικού χρησιμοποιήθηκε σκόνη 316L (εμπορίου), σκόνη TiC (εμπορίου) και σκόνη Mo καθαρότητας 99.5%. Με την τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) δημιουργήθηκαν έξι διαφορετικά δοκίμια με συστάσεις 316L – 5 wt.% TiC – x wt.% Mo (x = 0, 1, 2, 3, 5 και 8). Για την διεξαγωγή των πειραμάτων διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης 3.5 wt.% NaCl, ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE (saturated calomel electrode) και βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt). Τα αποτελέσματα των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών – μετρήσεων δείχνουν την τάση να αυξάνουν την περιοχή παθητικοποίησης με την αύξηση της προσθήκης του μολυβδαινίου. Παράλληλα, οι ερευνητές διαπίστωσαν πως με την αύξηση του ποσοστού του μολυβδαινίου αυξανόταν η αντίσταση των δοκιμίων σε τοπική διάβρωση οπών (pitting). Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη μολυβδαινίου στην μεταλλική μήτρα του ανοξειδωτού χάλυβα μειώνει ευαισθησία του σύνθετου σε διάβρωση οπών στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η ανάπτυξη διάβρωσης οπών στο σύνολο του υλικού.

2.3. Βιβλιογραφικές αναφορές απόκρισης σε φθορά σύνθετων μεταλλικής μήτρας χάλυβα

Οι Guan D. et al [30] διερεύνησαν, εκτός από την συμπεριφορά σε διάβρωση (Κεφ. 2.2), την συμπεριφορά σύνθετου υλικού με μήτρα ανοξείδωτου χάλυβα 316L με ενισχυτικά σωματίδια πολυκαρβοσιλάνης (PCS = polycarbosilane) σε φθορά. Οι δοκιμές τριβής – φθοράς έγιναν σε τριβόμετρο τύπου ball – on – disk σε θερμοκρασία δωματίου, με ανταγωνιστικό υλικό κεραμικές σφαίρες Si_3N_4 διαμέτρου 3 mm, με ταχύτητα περιστροφής 500 rpm, για 20 min και σε φορτίο 6 N. Τα αποτελέσματα των δοκιμών τριβής – φθοράς έδειξαν πως γενικά ο συντελεστής τριβής ήταν μικρότερος με την προσθήκη PCS με εξαίρεση την σύσταση 1.5 wt.%, όπου παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή τριβής. Στην περίπτωση της σύστασης 1.5 wt.% PCS παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά και στον ρυθμό φθοράς, δηλαδή αύξηση σε σχέση με τον 316L, στην συνέχεια υπήρξε μείωση στον ρυθμό φθοράς αλλά, έπειτα για τις συστάσεις 5 και 7 wt.% PCS υπήρξε σταδιακή αύξηση του ρυθμού φθοράς. Ο μηχανισμός φθοράς που επικράτησε για τον 316L και 316L – 1.5 wt.% PCS ήταν έντονη λειαντική φθορά (abrasive wear) και αποκόλληση υλικού (delamination), με το σύνθετο 1.5 wt.% να παρουσιάζει ακόμα μεγαλύτερη αποκόλληση υλικού, το οποίο οφείλεται ότι δεν υπήρχαν αρκετά καρβίδια ώστε να πάρουν μέρος του επιβαλλόμενου φορτίου από την μεταλλική μήτρα για αυτό και αύξηση στον ρυθμό φθοράς. Από την άλλη, για το δοκίμιο 316L – 3 wt.% PCS οι ερευνητές είδαν την απουσία τροχιών μέσα στην φθαρμένη επιφάνεια και την δημιουργία λεπτού στρώματος οξειδίου, το οποίο δείχνει ότι μηχανισμός φθοράς στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι μέτρια λειαντική φθορά και οξειδωτική φθορά (oxidative wear). Ενώ, για τα δοκίμια 5 και 7 wt.% PCS υπήρχε ολοκληρωτική αποκόλληση μερών της φθαρμένης επιφάνειας. Επίσης, η φθαρμένη επιφάνεια ήταν καλυμμένη με τριβο – οξειδωτικά στρώματα με τις αποκολλημένες περιοχές να προέρχονται από στρώματα οξειδίων. Έτσι, σε αυτές τις περιπτώσεις ο μηχανισμός φθοράς ήταν αποκόλληση και οξειδωτική φθορά. Συμπερασματικά, οι ερευνητές κατέληξαν ότι την καλύτερη αντίσταση στην φθορά έδειξε το δοκίμιο 316L – 3 wt.% PCS με τον ρυθμό φθοράς να μειώνεται κατά 86% σε σχέση με τον 316L.

Οι Abenojar J. et al [34] μελέτησαν την ενίσχυση ανοξείδωτου χάλυβα 316L μέσω ενδομεταλλικών σωματιδίων και καρβιδίων και πως επηρεάζουν την μικροδομή της μεταλλικής μήτρας. Τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας κατασκευάστηκαν ακολουθώντας μια τυπική μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στο κονιομεταλλουργία (Powder Metallurgy), χρησιμοποιώντας σκόνη AISI 316L (particle size < 150 μm) και τέσσερις διαφορετικές σκόνες ενίσχυσης: Cr_2Al (< 45 μm), TiCr_2 (< 45 μm), VC (< 45 μm) και SiC (< 75 μm), και σε δύο διαφορετικές συστάσεις: 1.5 vol% και 3 vol% με όλα τα μείγματα να περιέχουν 0.6 wt.% λιπαντικού. Στην μελέτη της μικροδομής για την περίπτωση ενίσχυσης με Cr_2Al παρατηρείται πως οι γκρι περιοχές είναι πλούσιες σε άζωτο και χρώμιο, οι σκούρες περιοχές είναι πλούσιες σε αλουμίνα (Al_2O_3) και

στις πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές υπερισχύει ο σίδηρος, όπου η παρουσία της αλουμίνας δείχνει πως η ενίσχυση ενδομεταλλικών σωματιδίων Cr_2Al δεν συμβάλλει στην ενίσχυση του χάλυβα. Η πρόσθεση TiCr_2 παρουσιάζει καλή αλληλεπίδραση με την μήτρα χάλυβα, όπου φαίνεται πως το νικέλιο και ο σίδηρος έχουν διαχυθεί στα ενδομεταλλικά σωματίδια και προσθέτει αύξηση στην αντοχή. Στην περίπτωση των καρβιδίων, το καρβίδιο του βαναδίου σχηματίζει μια δομή βαναδίου, άνθρακα και αζώτου ($\text{V}_4\text{C}_2\text{N}_3$) που μειώνει ελάχιστα την αντοχή στον εφελκυσμό, από την άλλη το καρβίδιο του πυριτίου δεν έχει καμία αλληλεπίδραση με την μεταλλική μήτρα και κατά συνέπεια δεν την ενισχύει. Στις δοκιμές τριβής και φθοράς αυτό που παρατήρησαν οι ερευνητές πως στην περίπτωση των ενδομεταλλικών σωματιδίων ο συντελεστής τριβής κυμαίνεται από 0.6 έως 0.7, ενώ παράλληλα βελτιώνουν την αντοχή σε φθορά του 316L χωρίς ενίσχυση. Την καλύτερη συμπεριφορά σε φθορά φαίνεται να έχει το 316L με ενίσχυση SiC 3% κατά πάσα πιθανότητα λόγω της σκληρότητας που παρουσιάζει το συγκεκριμένο καρβίδιο ακόμα κι αν δεν αλληλεπιδρά με την μεταλλική μήτρα, ενώ για ποσοστό 1.5 % SiC δεν βρέθηκαν καλά αποτελέσματα στην συμπεριφορά σε φθορά καθώς αφαιρούνται από το υλικό αρκετά εύκολα. Το καρβίδιο του βαναδίου κατά την διάρκεια της δοκιμής φθοράς αντιδρά με την ατμόσφαιρα και τα σκληρά καρβιδονιτρίδια φθείρουν σε μεγάλο βαθμό τον χάλυβα όταν αποκολλούνται.

Οι Qin W. et al [35] εξέτασαν την τριβολογική συμπεριφορά ανοξειδωτού χάλυβα 316L με ετερογενή δομή Lamella (HLS: Heterogeneous Lamella Structure). Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε 316L και στην συνέχεια με έλαση και ανόπτηση δημιουργήθηκε η HL δομή. Η δοκιμές τριβής πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη ball – on – disk με ανταγωνιστικό υλικό GCr15, σε φορτίο 5, 10 και 15 Newton, με ταχύτητα 16.75 cm/s και διάρκεια δοκιμής για 602.9 m. Τα τριβολογικά αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν πως τα δείγματα που δεν είχαν υποστεί την κατεργασία για να δημιουργηθεί η HL δομή είχαν ένα σχετικά ασταθή συντελεστή τριβής 0.4 έως 0.8 και η επιρροή του διαφορετικού φορτίου στον συντελεστή τριβής δεν είναι σημαντική. Όμως, στην περίπτωση του χάλυβα όπου υπήρχε η HL δομή με την αύξηση του φορτίου παρατήρησαν να μειώνεται ο συντελεστής τριβής και να είναι πολύ πιο σταθερός με μέγιστη τιμή περίπου 0.52 για 5 N και 0.27 για 15 N. Παράλληλα, τα αποτελέσματα φθοράς έδειξαν πως στα δοκίμια 316L δημιουργήθηκε το φαινόμενο adhesive φθοράς, ενώ για τα HLS 316L δοκίμια δημιουργήθηκαν πολλά αυλάκια παράλληλα με την φθοράς macroadhesion. Και στα δύο είδη δοκιμών ο μηχανισμός της φθοράς που λαμβάνει χώρα, στην αρχή είναι της μορφής adhesion και στην συνέχεια abrasive με τριβο – οξείδωση (tribo – oxidation). Τα αυλάκια σύμφωνα με τους ερευνητές μπορεί να προκλήθηκαν από οξείδια σε μορφή θραυσμάτων ανάμεσα στις δύο επιφάνειες που βρίσκονταν σε επαφή. Η επίδραση του φορτίου στα μη κατεργασμένα δοκίμια επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της φθοράς ως μη σημαντική, σε αντίθεση με τα HLS δοκίμια.

Οι Yin H. et al [36] διερεύνησαν την συμπεριφορά σε δοκιμές φθοράς σύνθετου υλικού μήτρας ανοξειδωτού χάλυβα 316L με προσθήκη πολυστρωματικών νάνο – σωλήνων άνθρακα (CNT = Carbon Nanotube) παρασκευασμένα με την τεχνική Laser Powder Bed Fusion (LPBF). Πιο συγκεκριμένα, για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε σκόνη 316L, με διάμετρο κόκκων 15 έως 45 μm , και εμπορικούς πολυστρωματικούς νάνο – σωλήνες άνθρακα, με εξωτερική διάμετρο 10 – 20 nm και μήκος 10 – 30 μm . Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν είναι: 316L – 0 wt.% CNT, 316L – 1 wt.% CNT και 316L – 5 wt.% CNT. Οι δοκιμές φθοράς έγιναν σε ξηρές συνθήκες, με ανταγωνιστικό υλικό χάλυβα GCr15 (διαμέτρου 10 mm, 60 HRC), με φορτίο 10, 15 και 25 N, γραμμική ταχύτητα 10 mm/s, σε ακτίνα 6 mm, για 30 min και κάθε δοκιμή επαναλήφθηκε δύο φορές. Αρχικά, οι ερευνητές εξέτασαν τον συντελεστή τριβής για τα δοκίμια 316L – 0 wt.% CNT και 316L – 1 wt.% CNT και παρατήρησαν πως, οι καμπύλες των συντελεστών τριβής και για τις δύο συστάσεις ακολούθησαν παρόμοιες πορείες με τους συντελεστές τριβής να μειώνονται μετά το αρχικό στάδιο (running – in period) και να σταθεροποιούνται μετά τα 200 sec. Επίσης, και στις δύο συστάσεις ο συντελεστής τριβής για 15 και 25 N είναι υψηλότερος απ’ ότι 10 N. Παράλληλα, στις περιπτώσεις φορτίου 15 και 25 N η προσθήκη CNT αυξάνει το συντελεστή τριβής σε σχέση με τον 316L χωρίς προσθήκη CNT. Στην συνέχεια, εξέτασαν την συμπεριφορά στην φθορά και διαπίστωσαν πως σε όλες τις περιπτώσεις οι τροχιά φθοράς στον 316L ήταν μεγαλύτερη στο πλάτος κατά περίπου 50 % και περίπου τρεις φορές βαθύτερη σε σχέση με τον 316L – 1 wt.% CNT. Γενικά, ο ειδικός ρυθμός φθοράς του σύνθετου 1 wt% CNT είναι σε όλες τις περιπτώσεις χαμηλότερος από τον 316L. Ο κύριος μηχανισμός φθοράς που παρατηρήθηκε για τον 316L ήταν λειαντική φθορά και αποκόλληση υλικού, ενώ το σύνθετο 1 wt% CNT είχε υποστεί οξειδωτική φθορά.

Οι Sanchez de Rojas Candela C. et al [37] μελέτησαν την συμπεριφορά σε φθορά σύνθετων υλικών μήτρας ανοξειδωτού χάλυβα 316L με προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (SiC), τα οποία κατασκευάστηκαν με την μέθοδο Laser – Directed Energy Deposition (DED). Για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε εμπορική σκόνη 316L ($22.4 \pm 6.3 \mu\text{m}$) και σκόνη SiC ($22.8 \pm 1.5 \mu\text{m}$). Οι ερευνητές δημιούργησαν 4 δοκίμια με διαφορετικές συστάσεις: 316L, 316L – 20 wt.% SiC, 316L – 40 wt.% SiC και 316L – 60 wt.% SiC. Οι δοκιμές φθοράς έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ξηρή ατμόσφαιρα, σε τριβόμετρο pin – on – disc, με φορτίο 5 N, διάμετρο 10 mm, 200 rpm, για απόσταση 1000 m και ανταγωνιστικό υλικό ανοξειδωτός χάλυβας 316L. Αρχικά, τα αποτελέσματα του συντελεστή τριβής έδειξαν πως, σε όλες τις περιπτώσεις για τα πρώτα 150 m ο συντελεστής τριβής παρέμεινε σταθερός για όλα τα δοκίμια και στην συνέχεια παρατηρήθηκαν κάποιες διαφοροποιήσεις. Συγκεκριμένα, το 316L είχε την τυπική εξέλιξη με σταθερές τιμές του συντελεστή τριβής, το 316L – 20 wt.% SiC παρουσίασε μείωση στον συντελεστή τριβής, το οποίο παραπέμπει σε τριβοχημικές αλλαγές στην επιφάνεια (δημιουργία προστατευτικού στρώματος οξειδίων), το 316L – 40 wt.% SiC και 316L – 60 wt.% SiC παρουσίασαν έντονες αλλαγές στον συντελεστή τριβής του κατά την διάρκεια της δοκιμής, το οποίο αποδίδουν οι

ερευνητές στην δημιουργία και καταστροφή κάποιου πολύ λεπτού τριβο – στρώματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Γενικά, ο συντελεστής τριβής σχεδόν διπλασιάστηκε με την προσθήκη σωματιδίων SiC, το οποίο επιβεβαιώνει την παρουσία των καρβιδίων και τον ρόλο που επιτελούν στην δομή του σύνθετου υλικού, αλλά και τον σχηματισμό γραφιτικού άνθρακα, με την μεγαλύτερη τιμή να έχει το δοκίμιο 316L – 40 wt.%. Όσον αφορά την φθορά, η προσθήκη SiC μείωσε σε μεγάλο ποσοστό την απώλεια μάζας με το 316L – 20 wt.% SiC να έχει μείωση 79 % απώλειας μάζας σε σχέση με το 316L, ενώ το 316L – 40 wt.% SiC και 316L – 60 wt.% SiC είχε 94 % μείωση. Τέλος, οι μηχανισμοί φθοράς που παρατήρησαν οι ερευνητές για το 316L περιορίζονται στην αποκόλληση υλικού (adhesive wear), με το 316L – 20 wt.% SiC και το 316L – 40 wt.% SiC να εμφανίζουν λειαντική και οξειδωτική φθορά, ενώ το 316L – 60 wt.% SiC παρουσιάζει αποκόλληση (delamination) και οξειδωτική φθορά.

Οι AlMangour B. et al [38] ανέλυσαν την πιθανή χρήση σύνθετου υλικού μήτρας ανοξειδωτου χάλυβα 316L με προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων καρβιδίου του τιτανίου (TiC) σε εφαρμογές τριβής – φθοράς. Για την δημιουργία των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε σκόνη 316L (44 μm), σκόνη Ti καθαρότητας 99 % (10 μm) και σκόνη γραφίτη καθαρότητας 99.95 % (2 – 12 μm). Δημιουργήθηκαν δοκίμια περιεκτικότητας 316L – 8 vol.% Ti – 2 vol.% C με την τεχνική SLM (Selective Laser Melting) και για τέσσερις ενέργειες ογκομετρικής πυκνότητας (67, 100, 200 και 300 J/mm³). Για τις δοκιμές φθοράς χρησιμοποιήθηκε τριβόμετρο τύπου ball – on – disk, ανταγωνιστικό υλικό χάλυβα GCr15 διαμέτρου 3 mm, φορτίο 3 N, 560 rpm, για 20 min και διάμετρο τροχιάς 2 mm. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας τον χαμηλότερο ρυθμό φθοράς παρουσιάζει το δείγμα παρασκευασμένο στα 100 J/mm³, το οποίο οφείλεται στην δημιουργία σκληρυμένου τριβο – στρώματος.

Οι Dutta Majumbar J. et al [39] εξέτασαν την τριβολογική συμπεριφορά ανοξειδωτου χάλυβα 316L με προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (SiC) παρασκευασμένα με την τεχνική direct laser cladding. Για την δημιουργία των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν σκόνη ανοξειδωτου χάλυβα 316L και σκόνη καρβιδίου του πυριτίου. Οι συστάσεις των δοκιμών που δημιουργήθηκαν ήταν: 316L – 5 wt.% SiC και 316L – 20 wt.% SiC. Η πραγματοποίηση των πειραμάτων τριβής – φθοράς έγινε σε τριβόμετρο τύπου pin – on – disk σε θερμοκρασία δωματίου, για φορτίο 1 kg, ανταγωνιστικό υλικό από διαμάντι και για διάρκεια 15 περιστροφών. Η αντοχή στη φθορά έναντι της διαμαντένιας επιφάνειας είναι σημαντικά βελτιωμένη με την προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων SiC στην μήτρα ανοξειδωτου χάλυβα 316L. Η μέγιστη βελτίωση παρατηρήθηκε για το δοκίμιο 20 wt.% SiC. Η βελτιωμένη αντίσταση στην φθορά των σύνθετων υλικών οφείλεται στην εκλέπτυνση των κόκκων (λόγω της προσθήκης των καρβιδίων και της τεχνικής παρασκευής των δοκιμών), διασπορά και κατακρήμνιση σωματιδίων SiC στα όρια των κόκκων και η κατακρήμνιση Cr₂C₃/Fe₂Si στη μήτρα. Ο μηχανισμός φθοράς ήταν κυρίως λειαντικός (abrasive wear) για όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν στα πλαίσια της έρευνας.

B) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1. Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, πραγματοποιήθηκε σύνθεση σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (MMC: Metal Matrix Composites). Η μήτρα του σύνθετου ήταν από ανοξείδωτο χάλυβα, ο οποία ενισχύθηκε με νανοσωματίδια καρβιδίου του βαναδίου (VC) σε διάφορες συστάσεις. Η μέθοδος παρασκευής των σύνθετων έγινε με την μέθοδο τήξης τόξου υπό κενό (VAM: Vacuum Arc Melting) μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar).

Αρχικά, για την παραγωγή των σύνθετων χρησιμοποιήθηκε ανοξείδωτος χάλυβας 316L σε μορφή ρινισμάτων (flakes) με το μέγεθος των ρινισμάτων να είναι -12+50 mesh και σκόνη VC με το μέγεθος της να είναι στην κλίμακα νάνο. Μετά την ανάμειξη των υλικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τήξης τόξου εν κενώ για την τήξη των δοκιμίων και κατά συνέπεια την ομογενοποίηση τους.

Μέσω αυτής της διαδικασίας δημιουργήθηκαν δοκίμια τεσσάρων διαφορετικών συστάσεων: 316L με 0 vol.% VC, 316L με 5 vol.% VC, 316L με 10 vol.% VC και 316L με 15 vol.% VC. Στην συνέχεια τα δείγματα προετοιμάστηκαν σύμφωνα με την προβλεπόμενη μεταλλογραφική διαδικασία, η οποία αποτελείται από τα εξής στάδια: εγκιβωτισμός, λείανση, στίλβωση και κοπή. Έπειτα, χαρακτηρίστηκε η δομή και μικροδομή τους με την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy) και περίθλαση ακτίνων – X (XRD: X – ray Diffraction). Επίσης, εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες με την βοήθεια σκληρόμετρου και μικροσκληρόμετρου. Τέλος, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε δοκιμές τριβής – φθοράς, αλλά και διάβρωσης.

Με το πέρας των πειραματικών δοκιμών φθοράς και διάβρωσης, τα δείγματα ελέγχθηκαν ξανά στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με σκοπό την εξαγωγή πολύτιμων συμπερασμάτων όσον αφορά τους μηχανισμούς που συνέβαλαν στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων των υλικών μέσα από τις δοκιμές φθοράς και διάβρωσης.

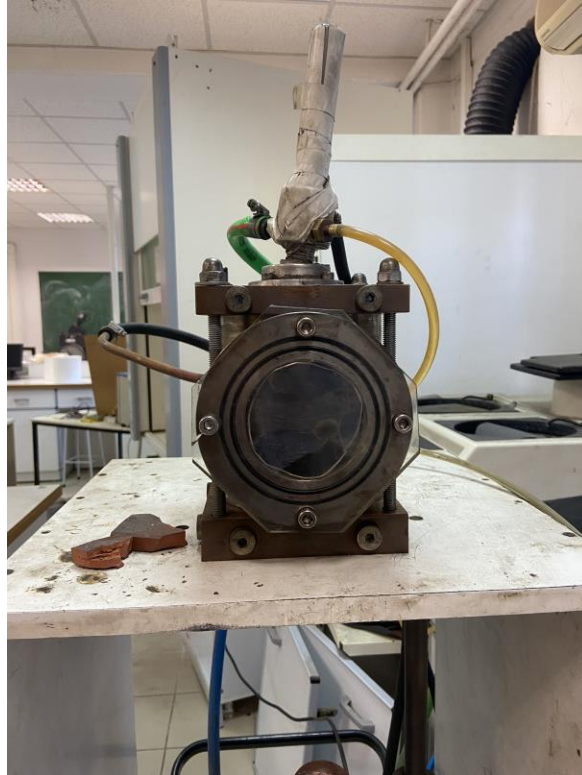
3.2. Παρασκευή σύνθετων υλικών με τη μέθοδο τήξης τόξου εν κενώ (VAM)

Για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν ανοξειδωτος ωστενιτικός χάλυβας 316L, σε μορφή ρινισμάτων, και καρβίδιο του βαναδίου VC, σε μορφή νανοσκόνης. Ο ανοξειδωτος χάλυβας είχε σύσταση: 67.5 wt.% Fe, 17 wt.% Cr, 13 wt.% Ni και 2.5 wt.% Mo. Όπως προαναφέρθηκε δημιουργήθηκαν τέσσερις διαφορετικές συστάσεις με τα δύο παραπάνω υλικά: 316L με 0 vol.% VC, 316L με 5 vol.% VC, 316L με 10 vol.% VC και 316L με 15 vol.% VC.

Αρχικά, τα υλικά ζυγίστηκαν έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι αντίστοιχες συστάσεις σε ζυγαριά ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων. Έπειτα, αφού έγινε η ανάδευση και η μείξη τους τοποθετήσαμε τα δείγματα μέσα σε καλούπι, το οποίο τοποθετήθηκε κάτω από υδραυλική πρέσα σε πίεση 200 bar για να δημιουργηθεί ένα ενιαίο συσσωμάτωμα σε μορφή κυλινδρικού χαπιού. Τα δείγματα που δημιουργήθηκαν πριν την τήξη είχαν βάρος 7 gr.

Εν συνεχεία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον φούρνο τήξης τόξου εν κενώ (VAM) (Εικόνα 13) για να πραγματοποιηθεί η τήξη τους. Πριν από την τήξη τους για την αποφυγή δημιουργίας οξειδίων στα δείγματα κατά την στερεοποίηση δημιουργήσαμε αδρανή ατμόσφαιρα μέσα στον θάλαμο. Αυτό επιτεύχθηκε αρχικά με την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τον θάλαμο με την βοήθεια αντλίας (Εικόνα 14) και στην συνέχεια εισάγοντας αργό (Ar) μέσα στον θάλαμο για την δημιουργία της αδρανής ατμόσφαιρας. Παράλληλα, για μεγαλύτερη διασφάλιση της αποφυγής δημιουργίας οξειδίων ήταν η τοποθέτηση και η τήξη μικρού κομματιού τιτανίου (Ti) πριν την τήξη των δειγμάτων έτσι ώστε να απορροφήσει οποιοδήποτε παραμένον οξυγόνο υπάρχει στον θάλαμο.

Μετά την προετοιμασία του θαλάμου για την διασφάλιση της ποιότητας των δοκιμίων ξεκίνησε η διαδικασία τήξης. Για την λειτουργία του φούρνου και κατά συνέπεια την δημιουργία του τόξου από το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε βιομηχανικός μετασχηματιστής CEMONT SV 333 (Εικόνα 15), ο οποίος κατά την λειτουργία του βρισκόταν στα 120 A και στα 400 V. Η θερμοκρασία που επιτεύχθηκε στον πυρήνα του τόξου ήταν 2200 – 2500 °C. Τα δοκίμια που παράχθηκαν ανατήχθηκαν τέσσερις φορές για την καλύτερη ομογενοποίηση των υλικών και την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων του καρβιδίου του βαναδίου VC. Τέλος, τα δοκίμια μετά της τέσσερις ανατήξεις ζυγίστηκαν και διαπιστώθηκε πως το βάρος τους ήταν μεταξύ 6.6 και 6.8 gr.



Εικόνα 13: Φούρνος τήξης τόξου εν κενώ (VAM: Vacuum Arc Melting).



Εικόνα 14: Αντλία δημιουργίας κενού μέσα στον θάλαμο κατά την διαδικασία της τήξης.



Εικόνα 15: Βιομηχανικός μετασχηματιστής CREMONT SV 333.

3.3. Μεταλλογραφική προετοιμασία δοκιμίων

Κατά την μεταλλογραφική προετοιμασία η επιφάνεια των δοκιμίων προετοιμάζεται έτσι ώστε να μπορούμε να χαρακτηρίσουμε με ακρίβεια και επαναληψιμότητα τα δείγματα, που προετοιμάσαμε στα πλαίσια αυτής της πειραματικής διατριβής, με τις τεχνικές χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν και στην εισαγωγή του κεφαλαίου 3. Η σειρά που ακολουθήθηκε ήταν ο εγκιβωτισμός, η λείανση η στίλβωση, κοπή και χημική προσβολή. Επίσης, έγινε χρήση οπτικής μικροσκοπίας για προβολή της επιφάνειας των δοκιμίων και της δομής τους.

3.3.1. Εγκιβωτισμός

Λόγω του μικρού και ακανόνιστου μεγέθους των δοκιμίων, έτσι ώστε να υπάρχει ο καλύτερος χειρισμός τους κατά την προετοιμασία και την διεξαγωγή των πειραμάτων, έγινε ο θερμός εγκιβωτισμός τους σε ρητίνη. Η διαδικασία του εγκιβωτισμού πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του μηχανήματος Struers – Labopress – 1 (Εικόνα 16), σε θερμό περιβάλλον της τάξης των 180 °C, με πίεση περίπου 30 N για 7 περίπου λεπτά.



Εικόνα 16: Εγκιβωτιστικό μηχάνημα Struers – Labopress – 1.

3.3.2. Λείανση - Στίλβωση

Μετά την διαδικασία του εγκιβωτισμού για να μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την επιφάνεια των δοκιμίων μας, αλλά και να την υποβάλλουμε σε πειραματικές δοκιμές πρέπει να δημιουργήσουμε μια μορφή επιφάνειας ίδια για όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα σύστασης για να μπορεί να γίνει όσο το δυνατόν καλύτερη και αξιόπιστη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Ο τρόπος για να επιτύχουμε μια τέτοια επιφάνεια είναι μέσω της λείανσης και στην συνέχεια της στίλβωσης

Για την διαδικασία της λείανσης χρησιμοποιήθηκε συσκευή λείανσης – στίλβωσης ECOMET 6 (Εικόνα 17) με την βοήθεια πανιών λείανσης 80, 120, 240, 600, 800, 1000, 1200 και 2400 grid – κόκκου/in², τα οποία αποτελούνταν από καρβίδιο του πυριτίου (SiC), σε διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής ανάλογα την σύσταση του δείγματος και το πανί λείανσης που χρησιμοποιούταν κάθε φορά (200 – 300 rpm). Όσο πιο πολλοί κόκκοι ανά επιφάνεια τόσο πιο λείο είναι το αποτέλεσμα της λείανσης με λιγότερες τυχαίες γρατζουνιές που μπορεί να επηρεάσουν τις πειραματικές δοκιμές.

Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας την συσκευή λείανσης - στίλβωσης και αντίστοιχα πανιά στίλβωσης, αλλά και κρέμα στίλβωσης (3M ULTRAFINA SE) (Εικόνα 18) αφαιρέθηκαν όποιες ατέλειες – γρατζουνιές παρέμεναν στην επιφάνεια του δοκιμίου από την διαδικασία της λείανσης με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια επιφάνεια που θυμίζει καθρέφτη.



Εικόνα 17: Μηχάνημα λείανσης – στίλβωσης ECOMET 6 της εταιρίας BUEHLER.



Εικόνα 18: Κρέμα στίλβωσης 3M ULTRAFINA SE.

3.3.3. Κοπή

Παράλληλα, για τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε δοκιμές διάβρωσης χρειάστηκε να κοπούν έτσι ώστε να δούμε την κάθετη επιφάνεια στην διάβρωση και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής κοπής. Για την κοπή χρησιμοποιήθηκε συσκευή Struers – Accutom – 5 (Εικόνα 19) με κοπτικό δίσκο από SiC, με κωδική ονομασία 459CA με ταχύτητα 0.040 mm/s. Έπειτα, ακολουθήσαμε την διαδικασία του εγκιβωτισμού, της λείανσης και στίλβωσης.



Εικόνα 19: Κοπτικό μηχάνημα Struers – Accutom – 5.

3.3.4. Χημική προσβολή

Για την διαδικασία της χημικής προσβολής τα δείγματα εμβαπτίστηκαν για περίπου ένα λεπτό σε υγρό διάλυμα σύστασης: 90 ml απιονισμένο H₂O και 10 ml HNO₃ με σκοπό την εμφάνιση των κόκκων των δειγμάτων. Αυτή η διαδικασία μας δίνει την δυνατότητα σε συνδυασμό με την οπτική μικροσκοπία να παρατηρήσουμε την μορφολογία και το μέγεθος των κόκκων.

3.3.5. Οπτική μικροσκοπία

Η οπτική μικροσκοπία αποτελεί το αμέσως επόμενο στάδιο μετά την μεταλλογραφική προετοιμασία και είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση της μικροδομής στο επίπεδο της επιφάνειας των δειγμάτων. Έτσι, στα πλαίσια της ανάλυσης και του χαρακτηρισμού της μικροδομής των δειγμάτων πάρθηκαν φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο Leica DM4000 (Εικόνα 20) με δυνατότητα πέντε διαφορετικές μεγεθύνσεις x50, x100, x200, x500 και x1000 και λευκή πηγή φωτός. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι μεγεθύνσεις x50, x100, x200 και x500 και οι φωτογραφίες πάρθηκαν από το λογισμικό που ήταν εγκατεστημένο στον υπολογιστή [44].



Εικόνα 20: Οπτικό μικροσκόπιο Leica DM4000.

3.4. Μέτρηση μεγέθους κόκκων

Μετά το πέρας του σταδίου της χημικής προσβολής και της οπτικής μικροσκοπίας, όπου και πάρθηκαν φωτογραφίες της δομής της επιφάνειας, ακολούθησε η μέτρηση του μεγέθους των κόκκων για όλες τις διαφορετικές συστάσεις των δοκιμών που παράχθηκαν.

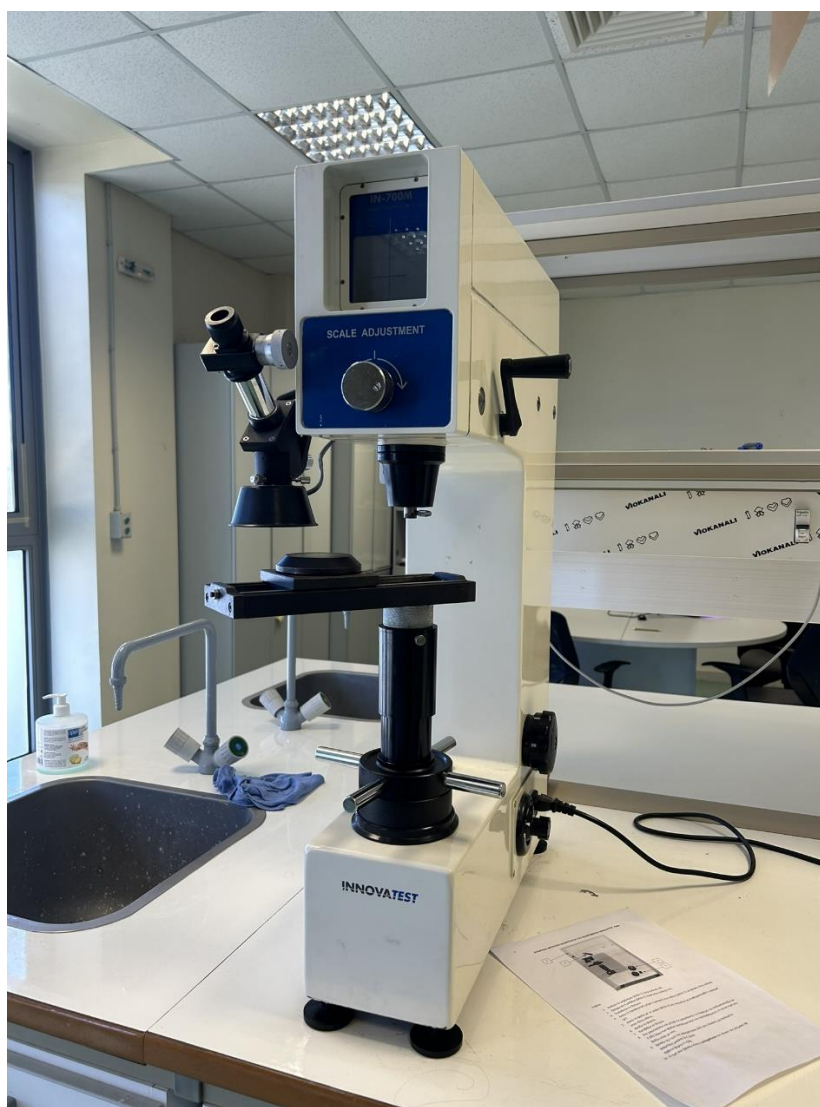
Για την μέτρηση του μεγέθους των κόκκων χρησιμοποιήθηκαν, εικόνες ίδιας μεγέθυνσης της επιφάνειας, οι οποίες τοποθετήθηκαν στο πρόγραμμα ImageJ. Μέσο του προγράμματος ImageJ ήταν δυνατόν να γίνει εμπειρισταωμένος δειγματοληπτικός έλεγχος της διαμέτρου των κόκκων της κάθε επιφάνειας και βάση αυτού του μεγέθους να υπολογίσει και το εμβαδόν του κάθε κόκκου. Στην συνέχεια το πρόγραμμα είχε την δυνατότητα να μας δώσει τους μέσους όρους των μετρήσεων μας μαζί με χρήσιμα στατιστικά μεγέθη (min, max, STD) (Πίνακας 5).

Πίνακας 5: Παράδειγμα εξαγωγής αποτελεσμάτων μέτρησης μεγέθους κόκκων μέσω του προγράμματος ImageJ.

	Label	Area	Mean	Min	Max	Angle	Length
1		2.85	113.319	18.235	202.061	1.614	28.411
2		2.37	118.981	45.665	220.459	-39.495	23.585
3		1.98	110.077	44.88	214.137	-143.246	19.72
4		1.83	98.733	36.223	183.381	2.517	18.218
5		1.88	105.067	47.896	206.244	-37.606	18.682
6		3.11	91.686	22.32	157.663	11.165	30.986
7		1.8	100.588	44.761	173.31	33.158	17.918
8		1.85	76.022	31.317	153.129	-147.002	18.362
9		2.59	97.957	31.079	169.182	21.801	25.849
10		3.43	111.115	40.68	193.527	33.319	34.226
11		1.76	107.559	44.435	192.828	-80.106	17.46
12		2.55	83.888	6.333	173.333	-90	25.4
13		1.41	130.729	51.891	191.687	59.036	13.994
14		2.34	124.614	55.247	196.322	-116.565	23.255
15		3	87.678	26.59	159.594	3.84	29.867
16		2.43	78.748	22.946	138.483	-141.044	24.176
17		3.02	96.701	19.007	164.101	-144.197	30.085
18		1.82	75.39	21.824	149.442	32.811	18.085
19		2.57	90.457	20.104	151.526	29.967	25.626
20		1.69	87.989	8.683	167.726	29.914	16.844
21		2.83	103.309	31.433	193.782	-143.374	28.16
22		2.29	120.558	40.395	227.737	-93.514	22.843
23		2.17	125.732	53.432	190.111	35.599	21.645
24		1.97	84.734	26.526	141.859	24.734	19.598
25	Mean	2.314	100.901	32.996	179.651	-35.695	23.041
26	SD	0.533	16.245	13.988	25.089	73.332	5.326
27	Min	1.41	75.39	6.333	138.483	-147.002	13.994
28	Max	3.43	130.729	55.247	227.737	59.036	34.226

3.5. Σκληρομέτρηση

Για την σκληρομέτρηση του ανοξείδωτου χάλυβα 316L, αλλά και των σύνθετων που παράχθηκαν χρησιμοποιήθηκε σκληρόμετρο Innovatest IN – 700M (Εικόνα 21). Η μέθοδος σκληρότητας που ακολουθήθηκε ήταν αυτή της Rockwell C (1471 N). Η μεθοδολογία πίσω από την τεχνική σκληρομέτρησης Rockwell βασίζεται στην μέτρηση του βάθους διείσδυσης του διεισδυτή, που χρησιμοποιείται για τις διαφορετικές τεχνικές Rockwell, και όχι στην διάμετρο ή στην διαγώνιο του αποτυπώματος. Το σκληρόμετρο είχε την δυνατότητα να μετατρέπει το βάθος διείσδυσης κατευθείαν στην κλίμακα Rockwell C. Για την μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε κώνος από διαμάντι με γωνία κορυφής 120° και ακτίνα 0.2 mm, ο οποίος εισχωρούσε στο υπό εξέταση δοκίμιο με σταθερό ρυθμό και σταθερή δύναμη [45].



Εικόνα 21: Σκληρόμετρο Innovatest IN – 700M.

3.6. Μικροσκληρομέτρηση

Για την Μικροσκληρομέτρηση του ανοξείδωτου χάλυβα 316L, αλλά και των σύνθετων που παράχθηκαν χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο Shimadzu HV – 2. Το συγκεκριμένο μικροσκληρόμετρο χρησιμοποιεί την μέθοδο Vickers. Η λήψη των μετρήσεων έγινε με την αργή και σταθερή επιβολή σταθερού φορτίου, μέσω διεισδυτή διαμαντένιας κατασκευής και σχήματος τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών 136° . Έπειτα, για την μέτρηση της σκληρότητας μετρήθηκαν οι δύο διαγώνιοι που δημιουργήθηκαν και με την καταχώριση αυτών των δύο δεδομένων στο μικροσκληρόμετρο μας έδινε την τιμή μικροσκληρότητας στην κλίμακα Vickers.

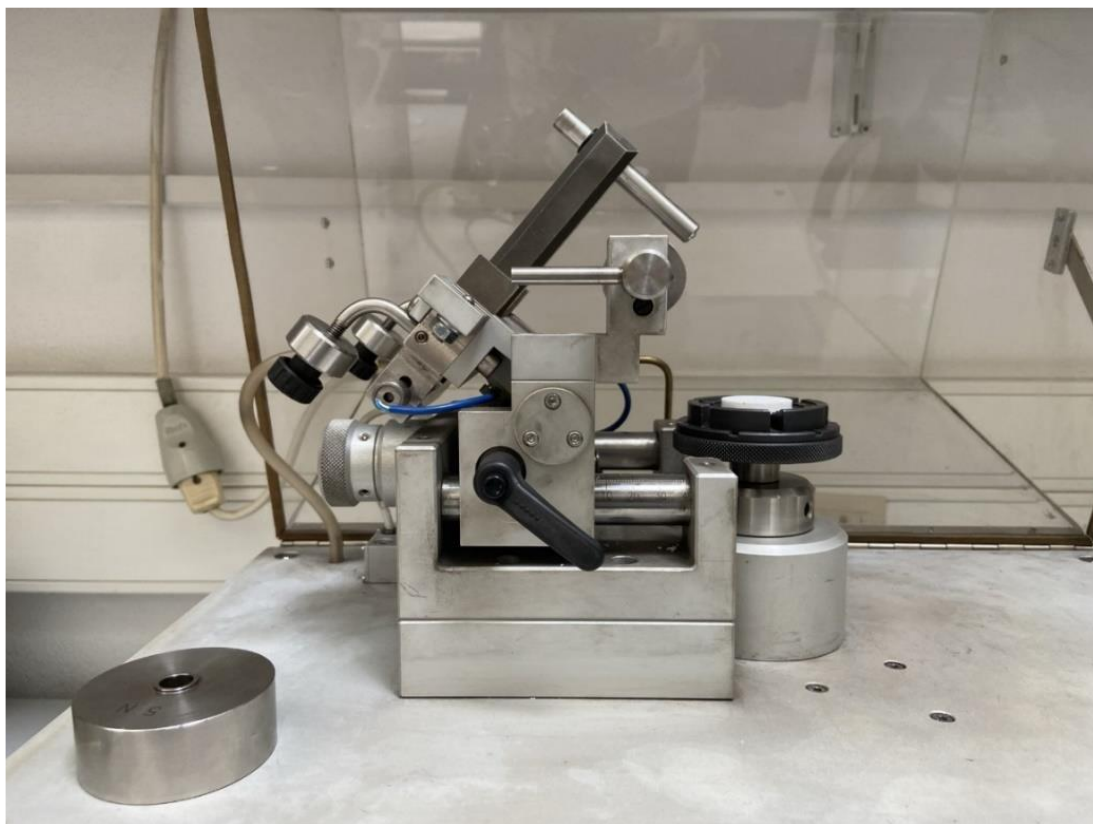


Εικόνα 22: Μικροσκληρόμετρο Shimadzu HV – 2.

3.7. Δοκιμές Τριβής – Φθοράς

3.7.1. Τριβή ολίσθησης

Οι δοκιμές τριβής ολίσθησης τύπου σφαίρας-δίσκου (ball-on-disk) έγιναν με τη χρήση του τριβομέτρου CSEM Instruments (Εικόνα 23). Στη συγκεκριμένη διάταξη, ως δίσκος χρησιμοποιήθηκαν τα προς χαρακτηρισμό δοκίμια έναντι των οποίων ολίσθαινε σφαίρα του ανταγωνιστικού υλικού που έχει το ρόλο του υλικού αναφοράς. Οι μετρήσεις της δύναμης τριβής κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων γίνονται με τη μετακίνηση του στελέχους του δυναμόμετρου που συνδέεται με αισθητήρα LVDT (Low Voltage Distance Transducer). Το τριβόμετρο συνδέεται με υπολογιστή με το λογισμικό TriboX, με δυνατότητα εξαγωγής των αποτελεσμάτων σε αρχεία .txt που επιτρέπει την περαιτέρω επεξεργασία και αναπαραγωγή τους με κοινά λογιστικά (excel) ή σχεδιαστικά (origin) προγράμματα.



Εικόνα 23: Τριβόμετρο τύπου ball – on – disk CSEM Instruments.

Ως ανταγωνιστικό υλικό χρησιμοποιήθηκε σφαίρα διαμέτρου 6 mm από αλουμίνα (Al_2O_3), προκειμένου να μελετηθεί η περίπτωση της επαφής ενός αντιπροσωπευτικού κεραμικού με το υπό εξέταση υλικό. Όλες οι δοκιμές έγιναν εν ξηρό σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 25 \%RH), υπό διαφορετικές συνθήκες ολίσθησης: επιβαλλόμενο φορτίο 2 και 5 Newton, γραμμική ταχύτητα 10 cm/s, ακτίνα περιστροφής 2 mm, απόσταση 1000 και 2000 μέτρα.

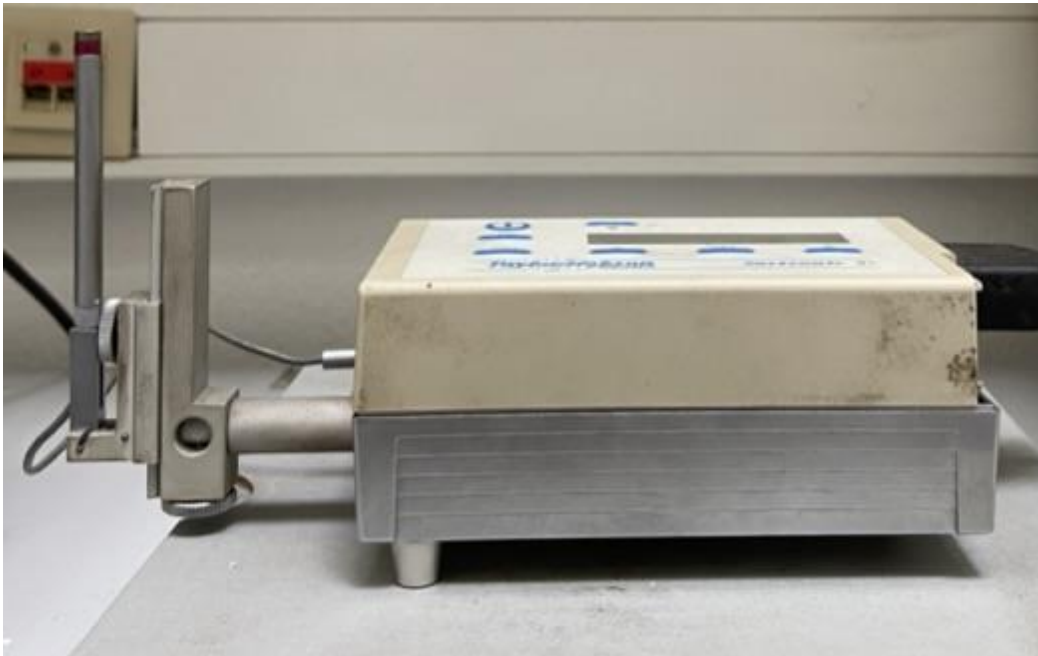
3.7.2. Φθορά ολίσθησης

Για την μέτρηση της τραχύτητας της επιφάνειας, καθώς και του όγκου της φθοράς του εξεταζόμενου υλικού χρησιμοποιήθηκε Taylor/Hobson Pneumo Surtronic 3t (Εικόνα 24). Το συγκεκριμένο ταχύμετρο είναι τύπου στυλίσκου (stylus profiler), δηλαδή χρησιμοποιεί μια ακίδα στην άκρη ενός στελέχους για την καταγραφή του προφίλ της επιφάνειας του δοκιμίου και χρησιμοποιεί το λογισμικό Talysrprofile για την εξαγωγή διαφόρων μέτρων της τραχύτητας. Η μέτρηση της φθοράς στηρίζεται στο γεγονός ότι κατά την πειραματική δοκιμή τριβής-φθοράς δημιουργείται μία αύλακα φθοράς, λόγω του απομακρυνόμενου υλικού. Η μέτρηση των διαστάσεων της αύλακας αυτής σε κάθετη τομή (εμβαδόν κρατήρα αύλακας), επιτρέπει τον υπολογισμό του όγκου του υλικού που απομακρύνεται, αφού η δοκιμή γίνεται σε σταθερή ακτίνα. Τέλος, για τον υπολογισμό του συντελεστή φθοράς χρησιμοποιούμε τον παρακάτω τύπο:

$$K = \frac{V_w}{L * P}$$

Όπου:

- K, συντελεστής φθοράς (mm³/Nm)
- V_w, όγκος φθοράς (mm³)
- L, απόσταση ολίσθησης (m)
- P, επιβαλλόμενο φορτίο (N)



Εικόνα 24: Μηχανικό ταχύμετρο Taylor/Hobson Pneumo Surtronic 3T.

3.8. Διάβρωση

Σε δεύτερο στάδιο στα πλαίσια της ερευνητικής διατριβής τα δείγματα υποβλήθηκαν σε δοκιμές διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικών/ποτενσιοδυναμικών πολώσεων σε περιβάλλον θεικού οξέως 0.5M H₂SO₄. Το ίδιο περιβάλλον χρησιμοποιήθηκε για όλα τα δείγματα των διαφορετικών συστάσεων έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα σύγκρισης των τελικών αποτελεσμάτων.

3.8.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Για να υποβληθούν τα δείγματα σε δοκιμή κυκλικής/ποτενσιοδυναμικής πόλωσης απαιτείται η μεταλλογραφική προετοιμασία τους (βλέπε 3.3), όπως αυτή περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, εκτός από το στάδιο της κοπής, το οποίο πραγματοποιήθηκε μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας. Στην συνέχεια, στα δείγματα έγινε συγκόλληση μερικώς απογυμνωμένου καλωδίου στην επιφάνεια που δεν είχε υποστεί λείανση και στίλβωση με αλουμινοταινία. Έπειτα, έγινε μέτρηση του δυναμικού του δείγματος με το απογυμνωμένο καλώδιο ώστε να ελεγχθεί η αντίσταση μεταξύ τους. Τέλος, τα δείγματα περιτυλίχθηκαν με μονωτική ταινία Teflon, για την εξασφάλιση της αδιαβροχοποίησης τους από το υδατικό περιβάλλον και η αποφυγή δημιουργίας κελιών διάβρωσης. Η προς εξέταση επιφάνεια που παρέμενε εκτεθειμένη στο υδατικό διάλυμα καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν για όλα τα δοκίμια περίπου 1 cm².

3.8.2. Παρασκευή υδατικού διαλύματος H₂SO₄

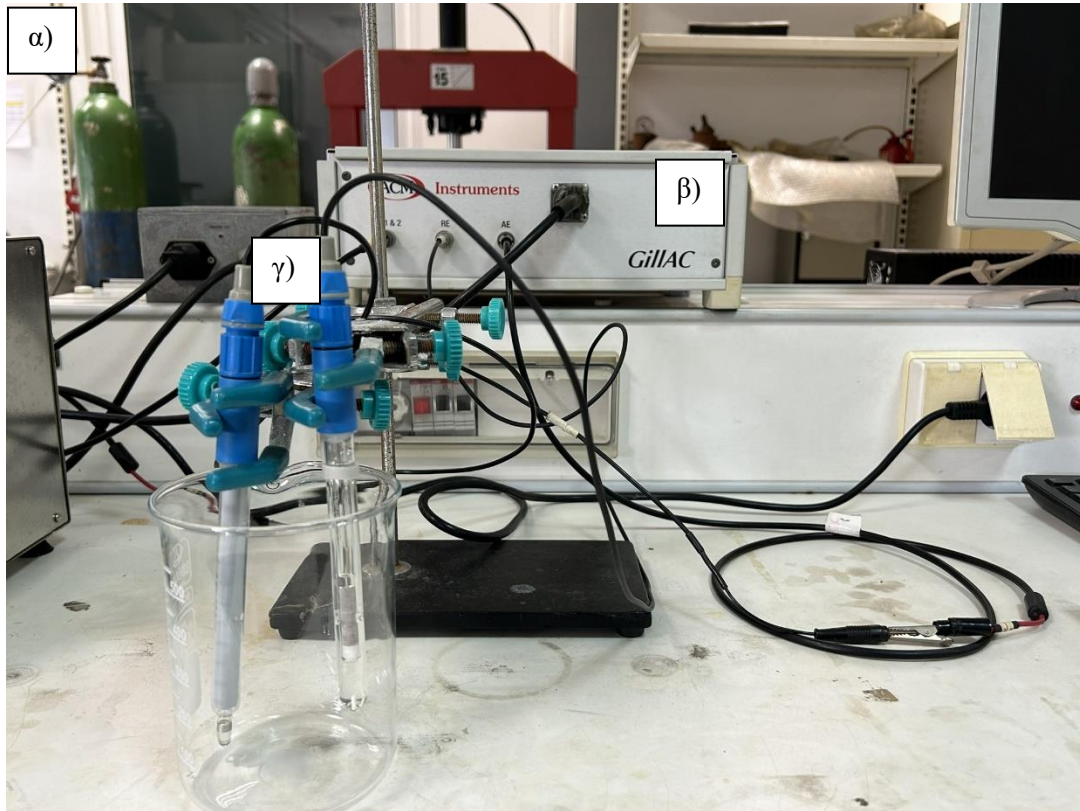
Για την παρασκευή του συγκεκριμένου διαλύματος χρησιμοποιήθηκε θεικό οξύ μέσα σε απιονισμένο νερό σε συγκέντρωση 0.5M. Ειδικότερα, για την δημιουργία του διαλύματος τοποθετούσαμε 500 ml απιονισμένο νερό σε δοχείο και στην συνέχεια με την βοήθεια μετρητικών οργάνων τοποθετούσαμε 13.4 ml θεικού οξέως στο απιονισμένο νερό για την δημιουργία της συγκέντρωσης 0.5M.

3.8.3. Διαδικασία διάβρωσης

Μετά την προσεκτική προετοιμασία των δειγμάτων και του διαβρωτικού περιβάλλοντος, για την διασφάλιση της ποιότητας των πειραμάτων, σειρά είχε η σωστή συνδεσμολογία των εξαρτημάτων για την πραγματοποίηση της κάθε δοκιμής. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από έναν γαλβανοστάτη GillAC – ACM Instruments, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο Pt, το δοκίμιο προς εξέταση και διαβρωτικό περιβάλλον για να έχουμε ένα κλειστό κύκλωμα. Οι ανάλογες πειραματικές συνθήκες ρυθμίστηκαν με την βοήθεια λογισμικού μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος πάνω στον γαλβανοστάτη. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν οι εξής:

- i. 2 ώρες σε ηρεμία μέσα στον ηλεκτρολύτη, δηλαδή κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος, για την σταθεροποίηση του δυναμικού ισορροπίας (E_{rest}). Στο διάστημα αυτό έγινε καταγραφή του

- δυναμικού σε συνάρτηση με τον χρόνο, αλλά και η πυκνότητα του ρεύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο.
- ii. Αρχικό δυναμικό -500 mV και τελικό δυναμικό 1500 mV , ως προς το δυναμικό ισορροπίας, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/min .

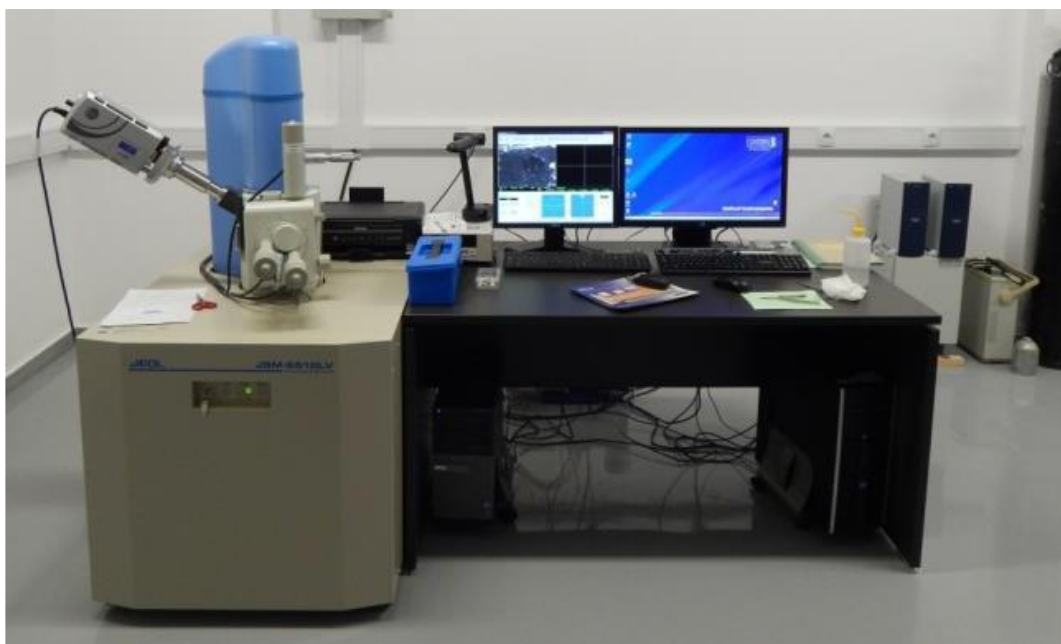


Εικόνα 25: (α) Συνολική διάταξη της διάβρωσης, (β) Γαλβανοστάτης Giljac – ACM Instrument, (γ) ηλεκτρόδια Ag/AgCl και Pt που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία του ηλεκτροχημικού κελιού διάβρωσης.

3.9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy), εξετάστηκαν όλα τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν και υποβλήθηκαν σε τριβολογικές δοκιμές και δοκιμές διάβρωσης – ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας OXFORD, μοντέλο JEOL JSM 6510LV (Εικόνα 26), το οποίο μας δίνει την δυνατότητα υποδοχής δειγμάτων σε χαμηλό κενό και σύστημα μικροανάλυσης. Έχει μέγιστη διακριτική ικανότητα τουλάχιστον 3 nm στα 30 kV, 8 nm στα 3 kV και 15 nm στο 1 kV. Επίσης, διαθέτει ανιχνευτές δευτερογενούς ακτινοβολίας και οπισθοσκεδάζουσας ακτινοβολίας με δυνατότητα προβολής εικόνας τοπογραφίας, σύνθεσης και υψηλής αντίθεσης και ψευδοτρισιδιάστατης απεικόνισης. Υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης της τάσης επιτάχυνσης από 500 V έως 30 kV και του ρεύματος δέσμης από 1 pA έως 1 μ A. Έχει πλήρως αυτόματο, ηλεκτρομαγνητικό σύστημα ευθυγράμμισης του ηλεκτρονικού πυροβόλου. Έχει αυτόματους ελέγχους της θέρμανσης νήματος, BIAS VOLTAGE, αυτόματη και δυναμική εστίαση, αυτόματη διόρθωση αστιγματισμού, φωτεινότητας και Contrast. Ακολουθείται από κάμερα υπερύθρου για την παρατήρηση του δείγματος στον θάλαμο. Εμφανίζει δυνατότητα αυτόματης πλοήγησης στην τράπεζα δείγματος σε συνδυασμό με την εικόνα του δείγματος από το μικροσκόπιο. Έχει πλήρες σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων X (EDXRFS) με ανιχνευτή ακτίνων X διαστάσεων παραθύρου τουλάχιστον 10 mm², κατάλληλο για ανάλυση όλων των στοιχείων από B έως U με διακριτική ικανότητα καλύτερη από 130 eV στην γραμμή MnK α και σε ταχύτητα τουλάχιστον 10.000 cps [46].



Εικόνα 26: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) OXFORD JEOL JSM 6510LV.

3.10. Ανάλυση ακτίνων – X (XRD)

Η τελευταία μέθοδος χαρακτηρισμού των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η περίθλαση ακτίνων – X (XRD: X – Ray Diffraction). Η τεχνική αυτή μας έδωσε την δυνατότητα καταγραφής της κρυσταλλογραφικής δομής, της ποιοτικής ανάλυσης των στοιχείων, αλλά και των ενώσεων που δημιουργήθηκαν κατά την στερεοποίηση. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στο πλαίσιο της έρευνας, διότι μπορούμε να διαπιστώσουμε αν έγινε επανακατακρήμνιση των σωματιδίων VC ή δημιουργήθηκαν και άλλες διαφορετικές ενδομεταλλικές ενώσεις, καθώς η τήξη τους πραγματοποιήθηκε σε πολύ υψηλή θερμοκρασία.

Η πειραματική διάταξη περίθλασης ακτίνων – X, που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων, ήταν μοντέλο D8 Advance Bruker (Εικόνα 27), το οποίο αποτελείται από πηγή ακτίνων – X συγκεκριμένου μήκους κύματος, ανιχνευτή ακτίνων – X και γωνιόμετρο. Με την βοήθεια αυτής της διάταξης μπορέσαμε και καταγράψαμε την περιθλασόμενη ακτινοβολία σε συνάρτηση με την γωνία 2θ και σε συνδυασμό με την εξίσωση Bragg ήταν δυνατός ο υπολογισμός της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων d . Το περιθλασόμετρο που χρησιμοποιήθηκε έχει εύρος 2θ από 0° έως 160° , ενώ χρησιμοποιεί λυχνία CuK α (40 kV, 40 mA, $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) [47].



Εικόνα 27: Διάταξη περίθλασης ακτίνων – X (XRD) D8 Advance Bruker.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

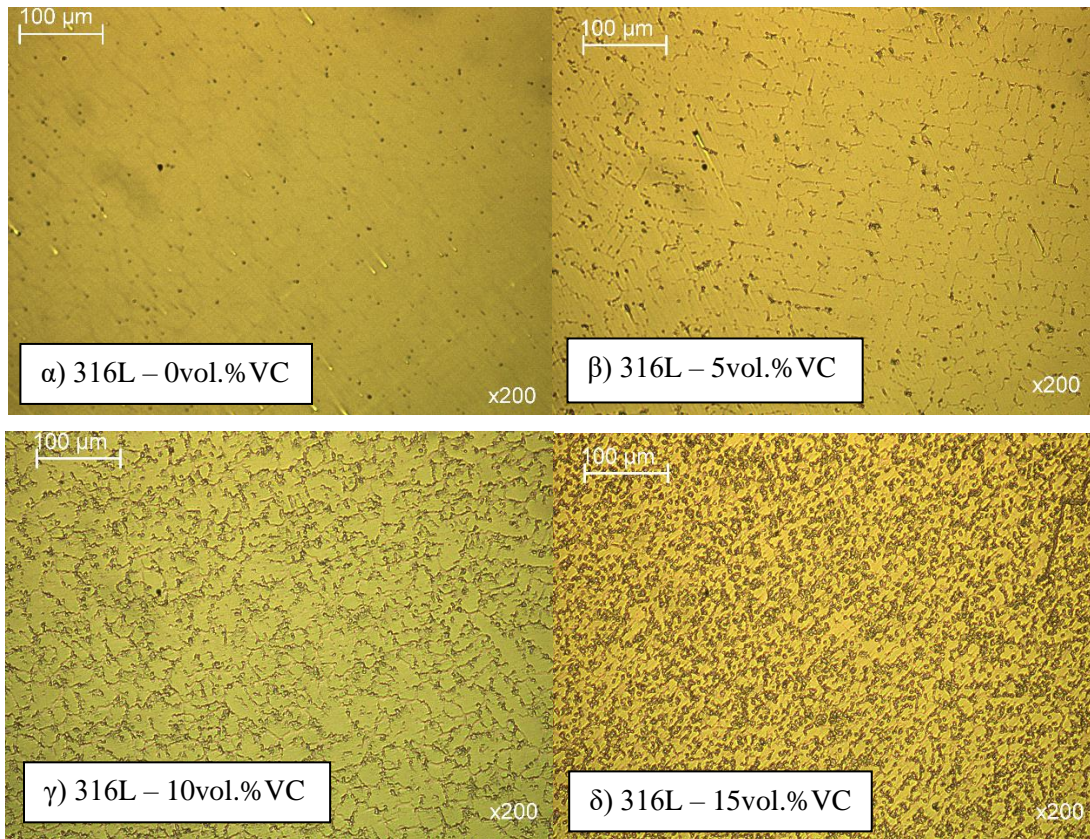
4.1. Αποτελέσματα εξέτασης μικροδομής

4.1.1. Οπτική μικροσκοπία

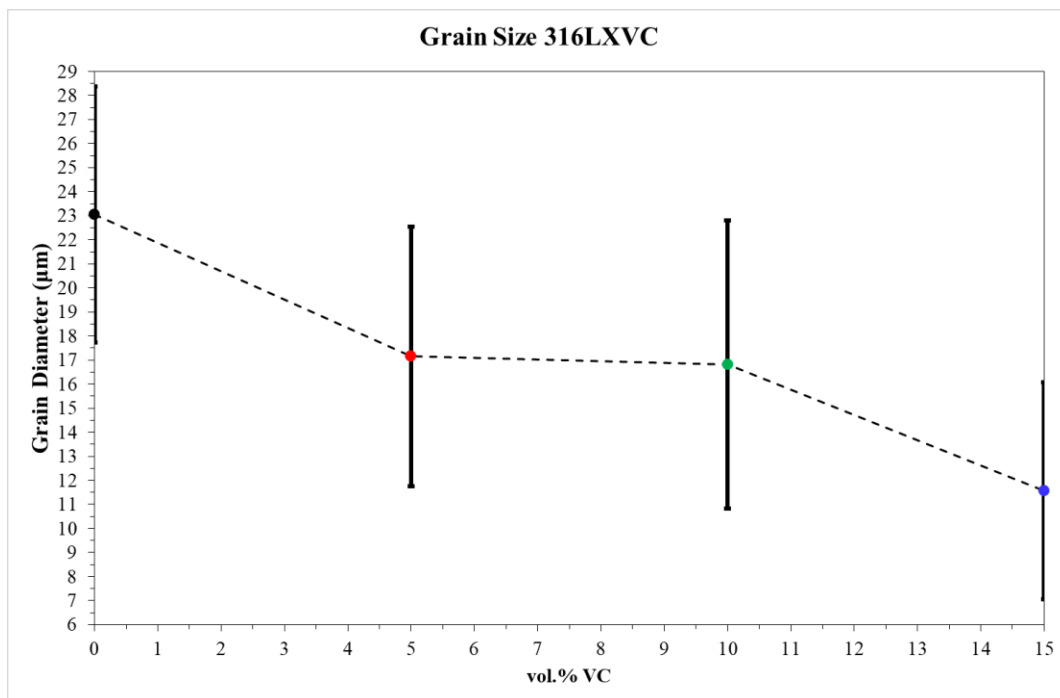
Σε αυτή την ενότητα, στα πλαίσια της εξέτασης της δομής των σύνθετων, παρουσιάζονται οι εικόνες οπτικής μικροσκοπίας των μικροδομών των σύνθετων μεταλλικής μήτρας ανοξείδωτου ωστενιτική χάλυβα 316L που δημιουργήθηκαν. Στις Εικόνες 28 (α – δ) βλέπουμε τις μικροδομές των σύνθετων υλικών, αλλά και του ανοξείδωτου χάλυβα.

Αυτό που παρατηρείται από τις φωτογραφίες που πάρθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο είναι πως παρατηρείται ότι τα σωματίδια ενίσχυσης VC έχουν κατανομηθεί ομοιόμορφα γύρω από τους κόκκους 316L με την ποσότητα των καρβιδίων στα όρια των κόκκων να αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του VC, όπως είναι αναμενόμενο. Παράλληλα, παρατηρούμε μια εκλέπτυνση της δομής με την αύξηση του ποσοστού των καρβιδίων κάτι που επιβεβαιώνεται και από την διαδικασία της κοκκομετρίας (Εικόνα 29). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την στερεοποίηση με την εισαγωγή των καρβιδίων στην μεταλλική μήτρα δημιουργούνται νέα σημεία πυρηνοποίησης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συνέχεια καινούριοι κόκκοι και σε συνδυασμό με την ταχεία στερεοποίηση που υποβάλλονται τα δείγματα δύναται ελάχιστος χρόνος στην περαιτέρω ανάπτυξη των κόκκων [3, 8-10, 15, 25, 48].

Πιο συγκεκριμένα, τα σωματίδια ενίσχυσης, που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονταν στην μικρο – κλίμακα ($< 2\mu\text{m}$), κατά την τήξη του δείγματος διαλυτοποιούνταν μέσα στο τήγμα και κατά την φάση της στερεοποίησης επανακατακρημνίζονταν στα όρια των κόκκων. Επίσης, παρατηρήθηκε πως με την αύξηση του ποσοστού του καρβιδίου του βαναδίου, κυρίως στο 15 vol.%, δημιουργήθηκαν περιοχές με ανομοιόμορφη κατανομή καρβιδίων, δηλαδή συγκέντρωση καρβιδίων σε συγκεκριμένες περιοχές της δομής του υλικού, το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στην διαφορά στο μέγεθος των κόνεων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς ο ανοξείδωτος χάλυβας ήταν σε μορφή ρινισμάτων και όχι νανοσκόνης. Πιο λεπτομερής ανάλυση της μικροδομής γίνεται με την βοήθεια των φωτογραφιών που πάρθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (βλ. 4.1.3).



Εικόνα 28: (α – δ) Οπτική μικροσκοπία σύνθετων μήτρας ανοξείδωτου χάλυβα 316L.



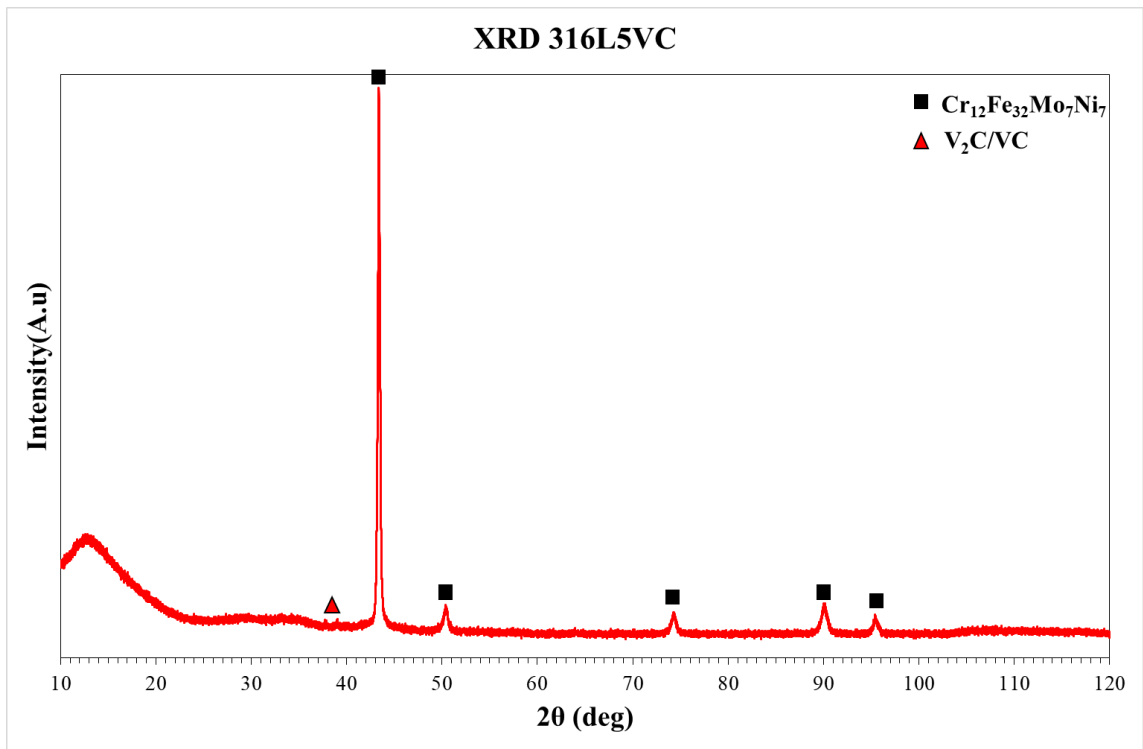
Εικόνα 29: Γραφική απεικόνιση διαμέτρου κόκκων σε συνάρτηση με το πόσοστο των σωματιδίων ενίσχυσης.

4.1.2. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων – X

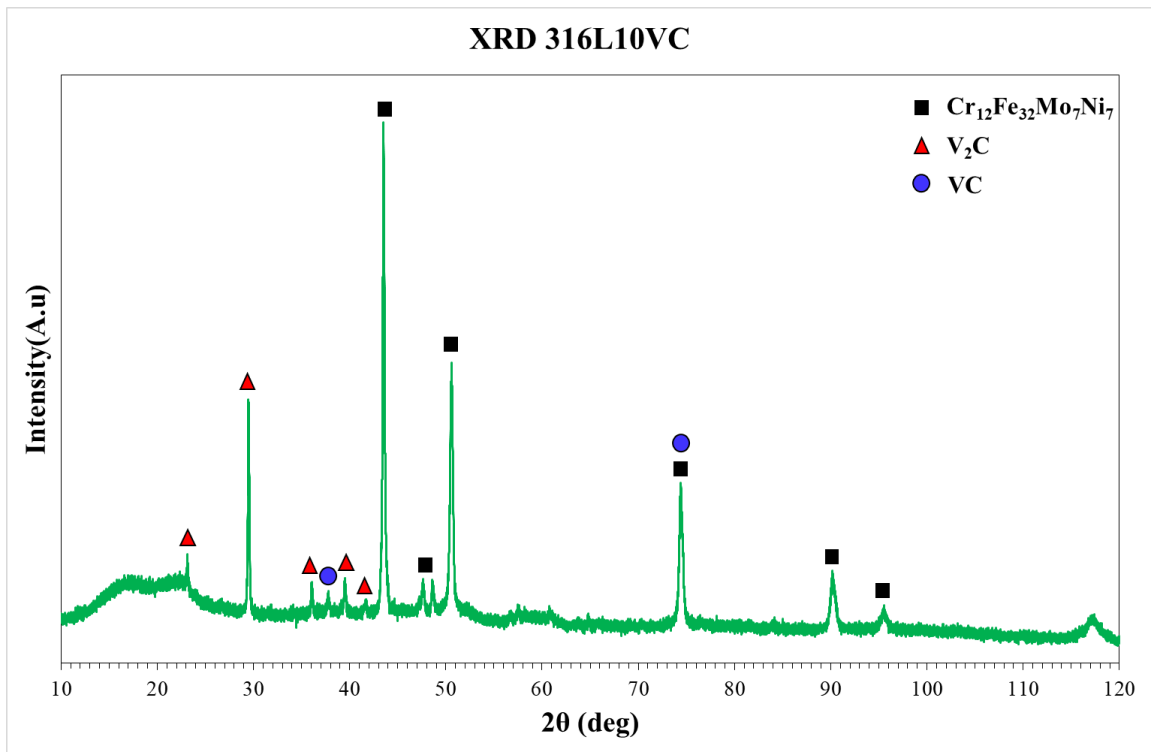
Σε συνέχεια της ανάλυσης της μικροδομής των δειγμάτων που κατασκευάσαμε στο πλαίσιο της διπλωματικής, είναι πολύ σημαντικό να εξετάσουμε την δομή αυτών των δειγμάτων και με την τεχνική περίθλασης ακτίνων – X. Έτσι, στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων – X. Τα φάσματα προέκυψαν μετά από δειγματοληπτική εξέταση των δοκιμίων των διαφορετικών συστάσεων 0, 5, 10 και 15 vol.% VC.

Όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα περίθλασης ακτίνων – X (Εικόνα 30 – 32) δεν υπάρχει σημαντική αντιδραστικότητα του καρβιδίου του βαναδίου με την μήτρα ανοξειδωτού ωστενιτικού χάλυβα 316L. Αυτό παρατηρείται πιο έντονα στην περίπτωση προσθήκης 5 vol.% VC, όπου διακρίνονται ξεκάθαρα οι κορυφές σε γωνίες 2θ 44, 51, 75, 90 και 95 μοίρες, οι οποίες ταυτοποιούνται με την χημική σύσταση $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$. Οι κορυφές που εμφανίζονται σε αυτές τις γωνίες 2θ αποτελούν τις χαρακτηριστικές κορυφές του γ – Fe, δηλαδή της ωστενιτικής δομής του σιδήρου, η οποία έχει κυβική εδροκεντρωμένη δομή (FCC). Το αποτέλεσμα για την δομή της μεταλλική μήτρα των δειγμάτων, δηλαδή κυβική εδροκεντρωμένη δομή (FCC), είναι και η αναμενόμενη σύμφωνα με τι βιβλιογραφικές αναφορές. Ειδικότερα, οι Gualtieri T. et al [49] παρατήρησαν παρόμοια αποτελέσματα από τις αντίστοιχες δοκιμές XRD που περάτωσαν σε δοκίμια ανοξειδωτού χάλυβα με προσθήκη καρβιδίου του βαναδίου, τα οποία ήταν κατασκευασμένα με προσθετική μέθοδο (Additive Manufacturing).

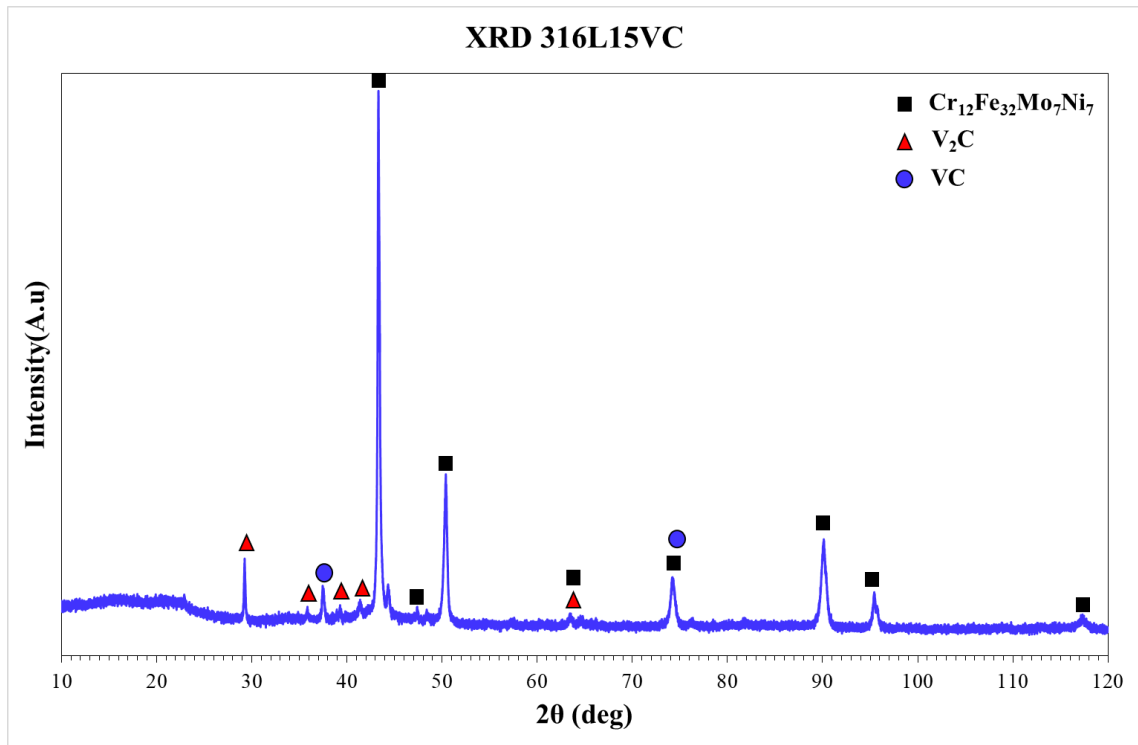
Από την άλλη βέβαια, για την περίπτωση των 10 και 15 vol.% VC συστάσεων μπορεί να παρατηρούμε πάλι ξεκάθαρα τις κορυφές του 316L όμως, βλέπουμε να εμφανίζεται πολύ πιο έντονα το καρβίδιο του βαναδίου, όπως ήταν αναμενόμενο, αλλά να εμφανίζεται μια πιθανή ένωση μεταξύ του μολυβδαινίου και του βαναδίου με χημική σύσταση MoV. Όμως, η παρουσία της ένωσης MoV δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί διότι δεν υπάρχουν κορυφές που να αντιστοιχούν μόνο σε αυτή την ένωση. Το καρβίδιο του βαναδίου το παρατηρούμε με δύο διαφορετικές χημικές σύστασης μέσα στην μεταλλική μήτρα αυτές είναι V_2C και VC. Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά ενώσεις που προκύπτουν από την πρόσμειξη καρβιδίου του βαναδίου σε μήτρα 316L, οι Li B. et al [24] παρατήρησαν την παρουσία καρβιδίου του βαναδίου υπό μορφή V_2C , όπου μελετούσαν σύνθετο με μήτρα 316L με προσθήκη VC, και αποδίδουν την δημιουργία της μετασταθής φάσης του καρβιδίου του βαναδίου στην γρήγορη και στην εκτός ισορροπίας φύση της διαδικασίας τήξης – στερεοποίησης της SLM μέθοδο κατασκευής που χρησιμοποίησαν.



Εικόνα 30: Φάσμα περίθλασης ακτίνων – X για το σύνθετο 316L 5vol.% VC ($\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$ = PDF # 33-0395, V_2C = PDF # 71-1258, VC = PDF # 73-0476).



Εικόνα 31: Φάσμα περίθλασης ακτίνων – X για το σύνθετο 316L 10vol.% VC ($\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$ = PDF # 33-0395, V_2C = PDF # 71-1258, VC = PDF # 73-0476).



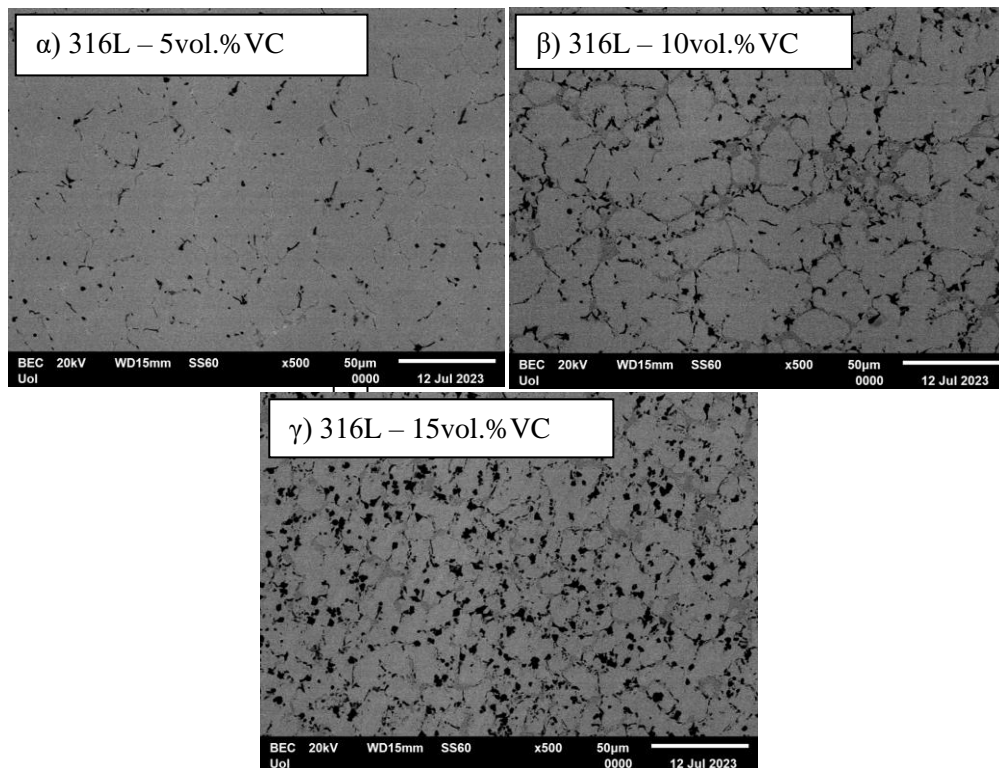
Εικόνα 32: Φάσμα περίθλασης ακτίνων – X για το σύνθετο 316L 15vol.% VC ($\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$ = PDF # 33-0395, V_2C = PDF # 71-1258, VC = PDF # 73-0476).

4.1.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX)

4.1.3.1. Ανάλυση αποτελεσμάτων SEM

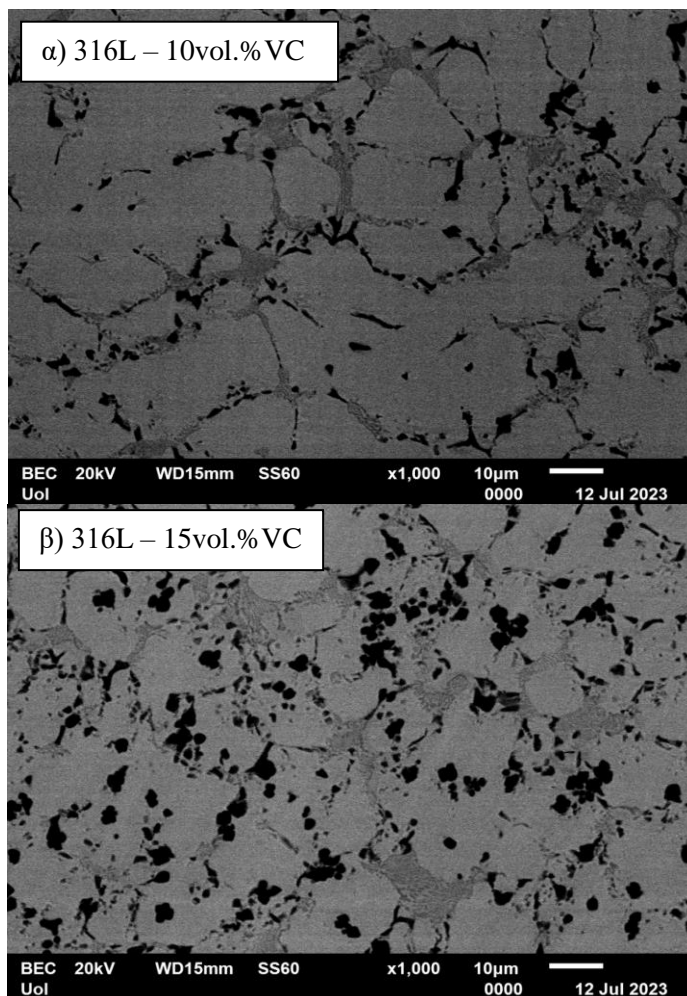
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των σύνθετων δειγμάτων μεταλλικής μήτρας ανοξείδωτου ωστενιτικού χάλυβα με ενίσχυση καρβιδίου του βαναδίου σε συστάσεις 5, 10 και 15 vol.% VC. Οι φωτογραφίες φαίνονται στις Εικόνες 33 (α – γ), όπου φαίνονται οι τρεις διαφορετικές συστάσεις, και Εικόνες 35 (α – β), όπου έχει γίνει εστίαση για τις συστάσεις 10 και 15 vol.% VC για καλύτερη παρατήρηση της μικροδομής.

Αυτό το οποίο είναι άμεσα εμφανές είναι η μείωση του μεγέθους των κόκκων όσο αυξάνεται το ποσοστό του καρβιδίου μέσα στην μεταλλική μήτρα, όπως σημειώθηκε και στην ανάλυση φωτογραφιών της οπτικής μικροσκοπίας (βλ. 4.1.1). Η αιτία πίσω από αυτό το φαινόμενο είναι τα νέα σημεία πυρηνοποίησης που δημιουργούνται με την προσθήκη των νανοσωματιδίων, το οποίο φαινόμενο σε συνδυασμό με την κατακρήμνιση των καρβιδίων στα όρια των κόκκων, εμποδίζει την ανάπτυξη μεγαλύτερων κόκκων και ευνοεί την δημιουργία περισσότερων και μικρότερου μεγέθους κόκκων. Όμοια αποτελέσματα έχουν βρει και οι ερευνητές Li B. [24] και AlMangour [25], όσον αφορά την εκλέπτυνση της μικροδομής, αλλά και την κατακρήμνιση των καρβιδίων στα όρια των κόκκων της μεταλλικής μήτρας. Επίσης, φαίνεται πως με την αύξηση των καρβιδίων έχουμε την συγκέντρωσή τους σε διάφορα σημεία στα όρια των κόκκων με μεγαλύτερο μέγεθος.

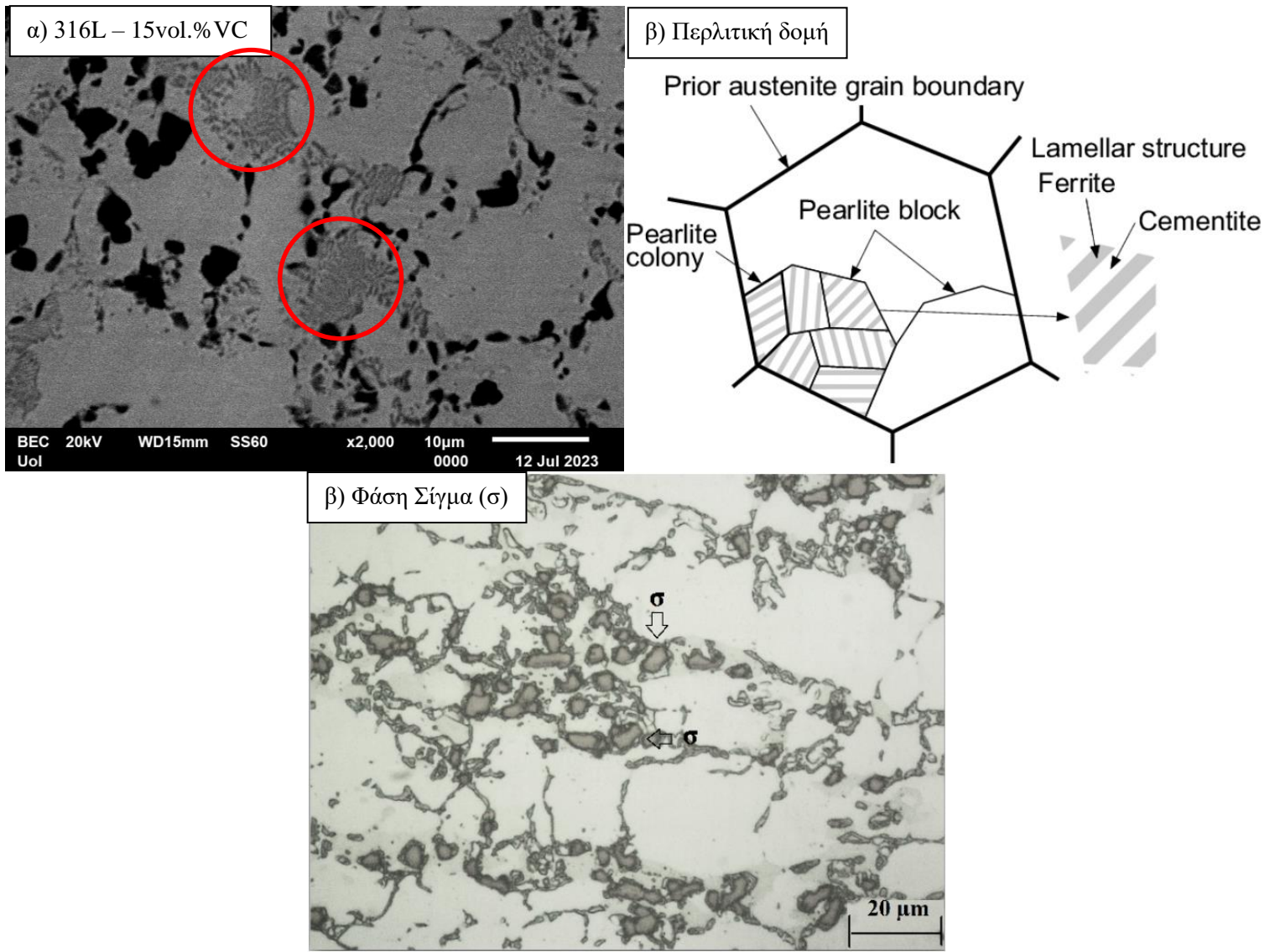


Εικόνα 33: (α – γ) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σύνθετων μήτρας ανοξείδωτου χάλυβα 316L (x500).

Παράλληλα, στην Εικόνα 34 παρατηρούμε μια διαφορετική δομή στα όρια των κόκκων, η οποία δεν αποτελεί κάποια κατακρήμνιση καρβιδίων όπως οι έντονα μαύρες περιοχές που αναλύθηκαν προηγουμένως. Εάν μεγεθύνουμε την εικόνα ακόμα περισσότερο (Εικόνα 35) βλέπουμε μια δομή, η οποία θυμίζει την περλιτική δομή των χαλύβων. Αυτό είναι ένα λογικό συμπέρασμα αν αναλογιστούμε το διάγραμμα φάσεων σιδήρου – άνθρακα (βλ. 1.3 Εικόνα 2), διότι με την αύξηση του ποσοστού του άνθρακα στην δομή του υλικού μπαίνουμε στην περιοχή 0.02wt.%C – 0.8wt.%C στην οποία έχουμε δημιουργία περλιτικής δομής [3]. Βέβαια, αυτή είναι μια πιθανή απάντηση, αλλά λόγω του ότι κατά την τήξη είχαμε υψηλές θερμοκρασίες και σε συνδυασμό με την ταχεία ψύξη δεν μπορεί να υποστηριχθεί η τεκμηρίωση της περλιτικής δομής, καθώς η περλιτική δομή δημιουργείται όταν υπάρχει αργή απόψυξη. Μια άλλη απάντηση είναι ότι η μικροδομή που παρατηρείται στην Εικόνα 35 συνίσταται από καρβίδια Cr_7C_3 που εναλλάσσονται με μήτρα $\gamma - Fe$, όπως συμβαίνει συχνά στα κράματα σιδήρου άνθρακα [50]. Η Εικόνα 35β δείχνει την πιθανότητα να έχει δημιουργηθεί μια άλλη δομή όπως η φάση σίγμα (σ) [51].



Εικόνα 34: ($\alpha - \gamma$) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σύνθετων μήτρας ανοξείδωτου χάλυβα 316L (x1000).



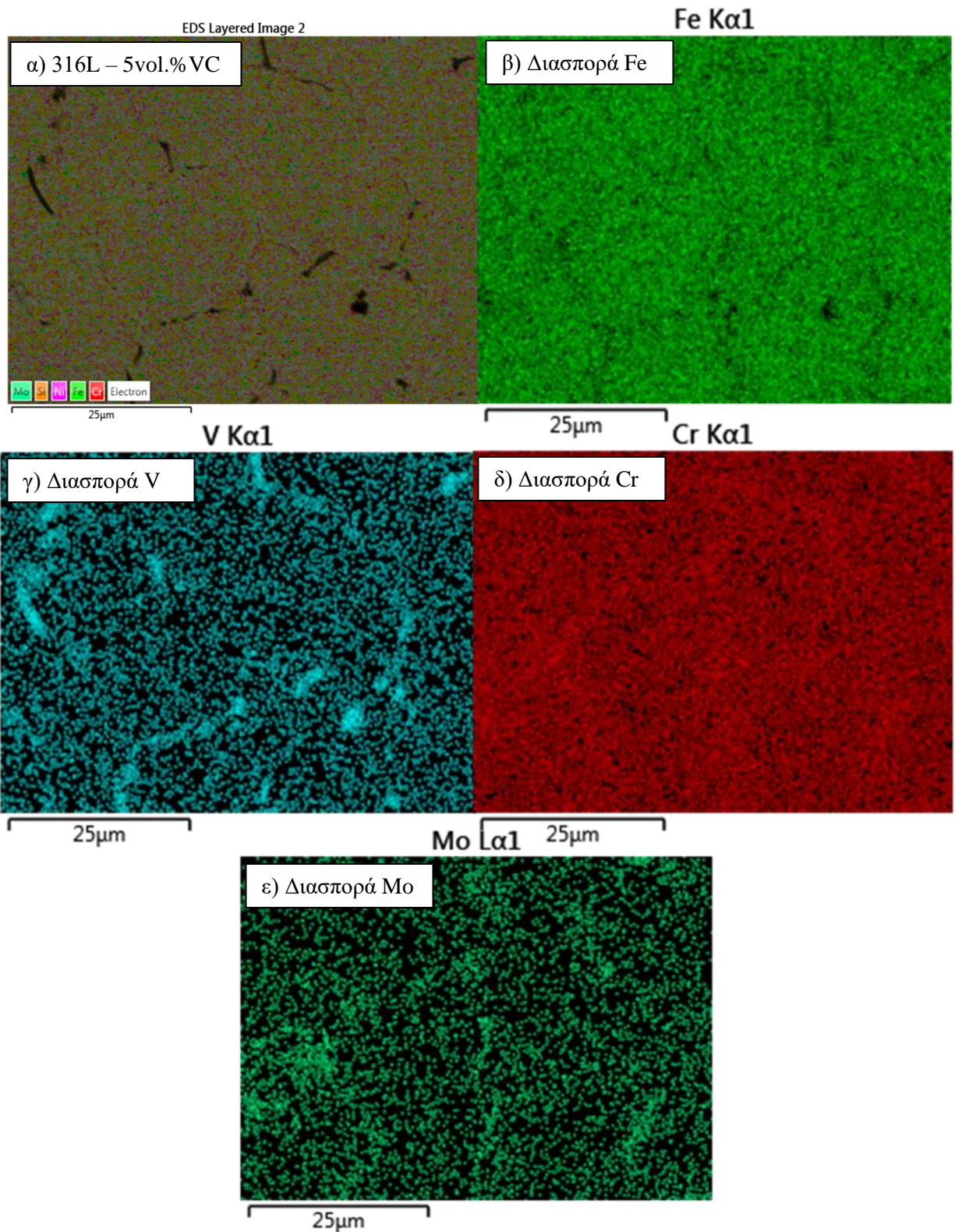
Εικόνα 35: α) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σύνθετου μήτρας ανοξείδωτου χάλυβα 316L – 15 vol.% VC, β) Γραφική απεικόνιση περλιτικής δομής, γ) Απεικόνιση φάσης σίγμα (σ) [56].

4.1.3.2. *Ανάλυση αποτελεσμάτων EDX*

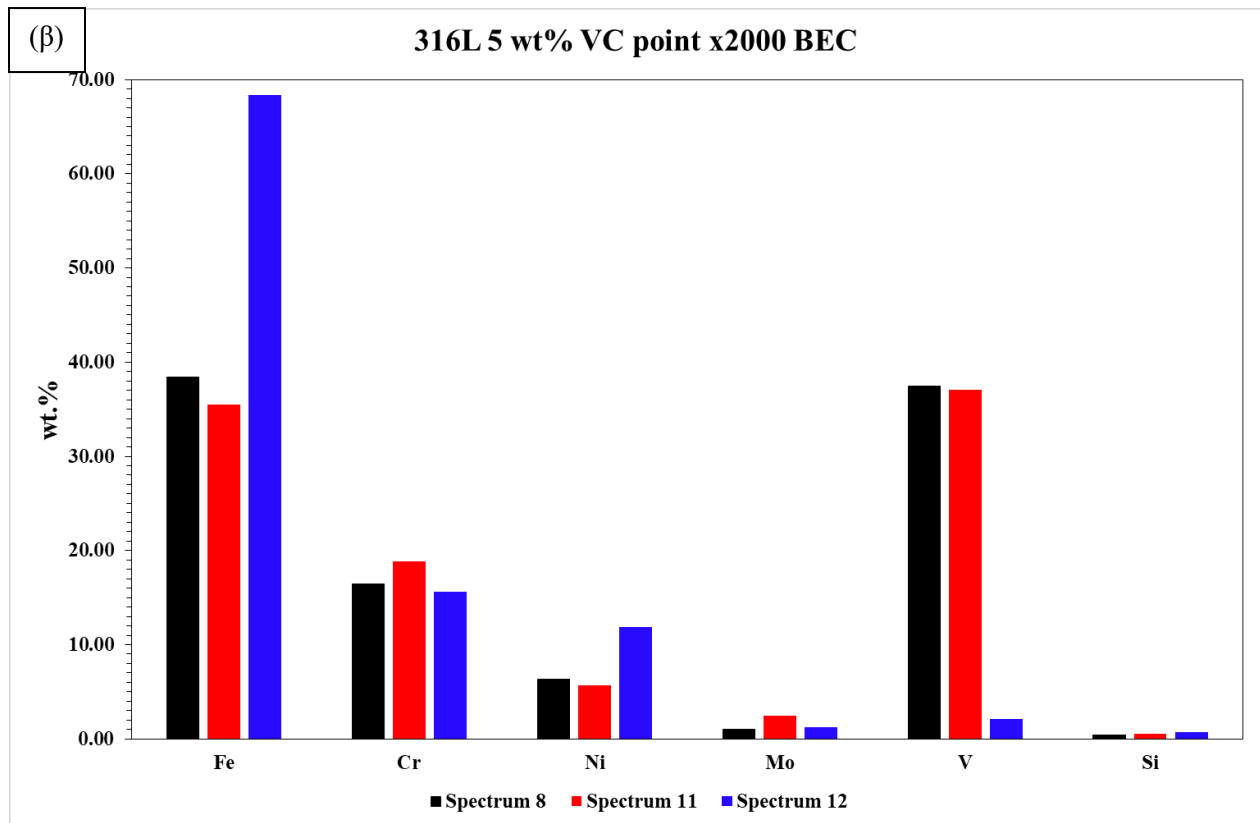
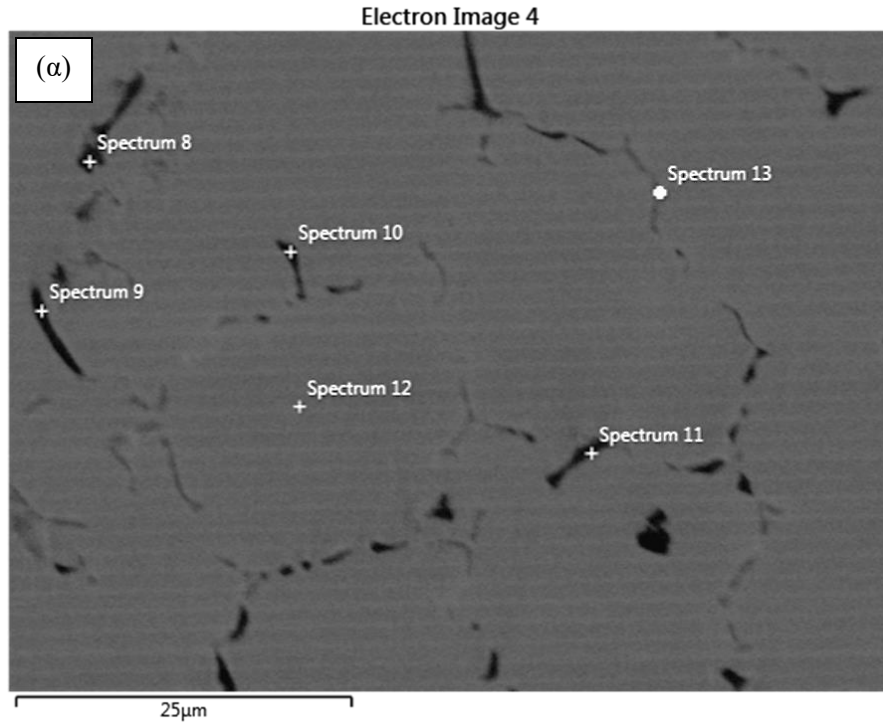
Για την ολοκλήρωση της ανάλυσης της μικροδομής σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση EDX – στοιχειακή χαρτογράφηση και σημειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκαν για τα σύνθετα δείγματα μεταλλικής μήτρας ανοξειδωτού ωστενιτικού χάλυβα με ενίσχυση καρβιδίου του βαναδίου σε συστάσεις 5, 10 και 15 vol.% VC. Η συγκεκριμένη ανάλυση φαίνεται στις Εικόνες 36 – 42.

Αρχικά, παρατηρώντας τις Εικόνες 36 – 42 και συγκεκριμένα τις αναλύσεις της μεταλλικής μήτρας (Εικόνα 37β Spectrum 12, Εικόνα 39β Spectrum 27, Εικόνα 41β Spectrum 50 και Εικόνα 42) βλέπουμε την σύσταση της να είναι η αναμενόμενη, βάση της θεωρητικής σύστασης του ανοξειδωτού χάλυβα 316L. Όπως παρατηρήθηκε στην ανάλυση της οπτικής μικροσκοπίας και στην ανάλυση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έτσι και εδώ επιβεβαιώνεται η κατακρήμνιση των καρβιδίων στα όρια των κόκκων όπως συμπεραίνεται από το σημείο διασποράς του βαναδίου. Τα στοιχεία του ανοξειδωτού χάλυβα 316L να κυριαρχούν στο εσωτερικό των κόκκων των δειγμάτων κάτι που συμβαδίζει με την σημειακή ανάλυση που ακολούθησε την ανάλυση EDX, αλλά και με την βιβλιογραφική ανασκόπηση της ενότητας 2.1. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρώντας τις Εικόνες 37, 39 και 41 βλέπουμε την κυριαρχία του βαναδίου στα όρια των κόκκων άρα και του άνθρακα σε σύγκριση με το εσωτερικό των κόκκων όπου βρίσκεται σε πολύ μικρότερο ποσοστό το βανάδιο. Αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το καρβίδιο του βαναδίου δεν διαλυτοποιείται στην μεταλλική μήτρα του ανοξειδωτού χάλυβα.

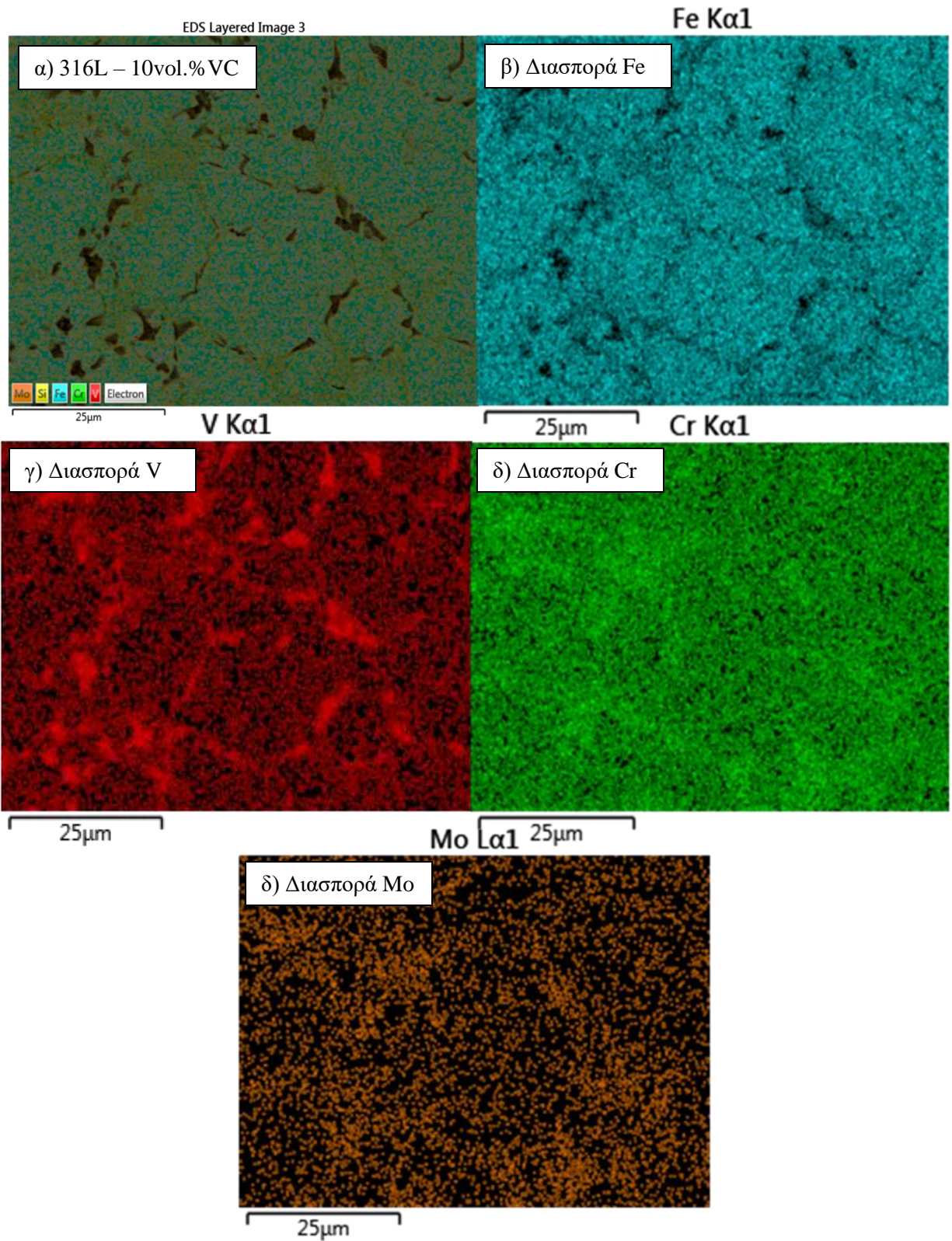
Επίσης, μια ακόμα σημαντική διαπίστωση όπου μας βοηθάει η σημειακή ανάλυση των επιφανειών των δειγμάτων, κυρίως στις συστάσεις 10 vol.% VC και 15 vol.% VC, είναι πως οι περιοχές με την διαφορετική δομή που παρατηρήσαμε στην ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι αυξημένες αρκετά σε χρώμιο και μολυβδαίνιο με τα ποσοστά τους να διπλασιάζονται σε σχέση με την δομή που επικρατεί στο εσωτερικό των κόκκων. Αυτή η διαπίστωση μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η δομή αυτή που έχει δημιουργηθεί σε αυτά τα σημεία αποτελεί την φάση σίγμα (σ), καθώς γνωρίζουμε πως αυτή η δομή είναι πλούσια σε χρώμιο (Cr) και μολυβδαίνιο (Mo) [51]. Ομως, λόγω του ότι η φάση – σ δεν αποτελεί ευτηκτοειδή φάση, αλλά και από την Εικόνα 35γ φαίνεται ότι υπάρχει διαφοροποίηση στην δομή σε σχέση με την Εικόνα 35α. Παράλληλα, η συγκέντρωση Cr και Mo που παρατηρήθηκε σε αυτή την περιοχή πιθανόν να παραπέμπουν καρβίδια αυτών των στοιχείων, καθώς το χρώμιο και το μολυβδαίνιο αποτελούν καρβιδιογόνα στοιχεία. Σύμφωνα με αυτό καταλαβαίνουμε πως ευννοείται η δημιουργία καρβιδίων M_7C_3 ($M = Cr, Mo$) και κατα συνέπεια ευννοείται η ευτηκτική δομή, η οποία αποτελείται από την εναλλασσόμενη μικροδομή $\gamma - Fe/M_7C_3$ [52].



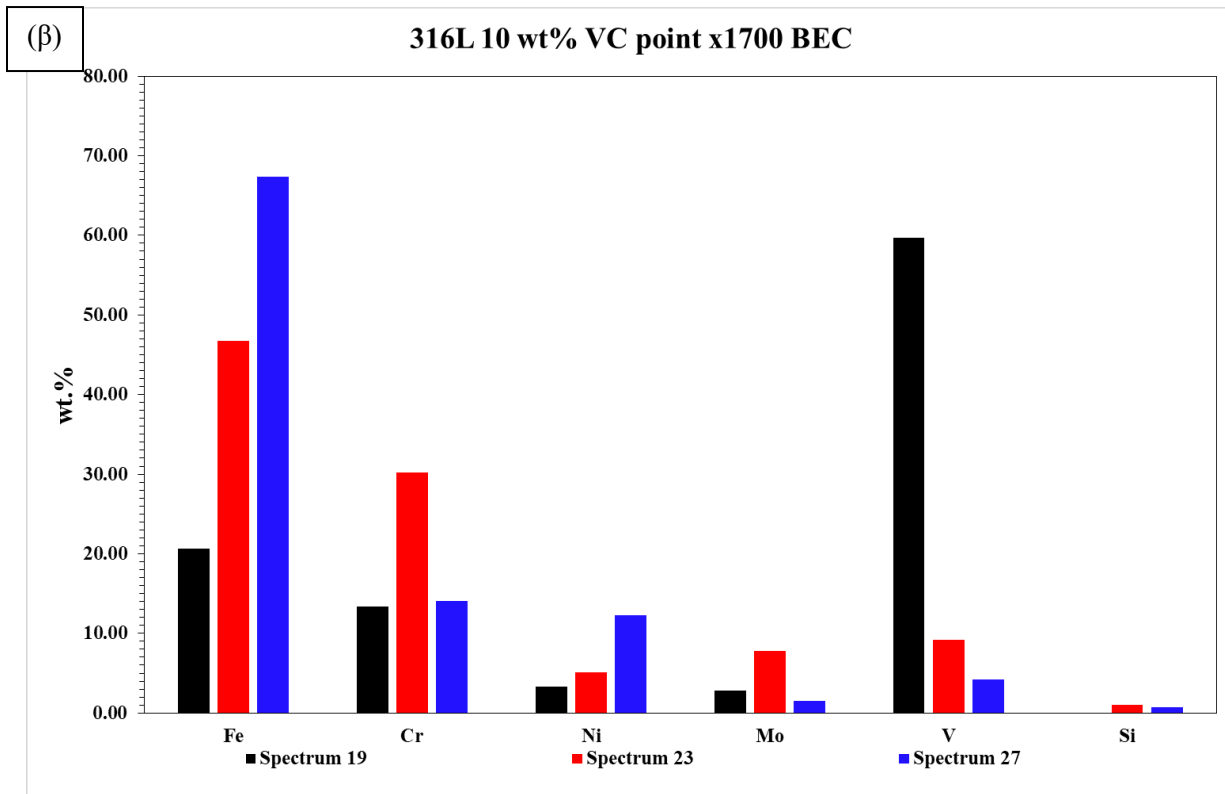
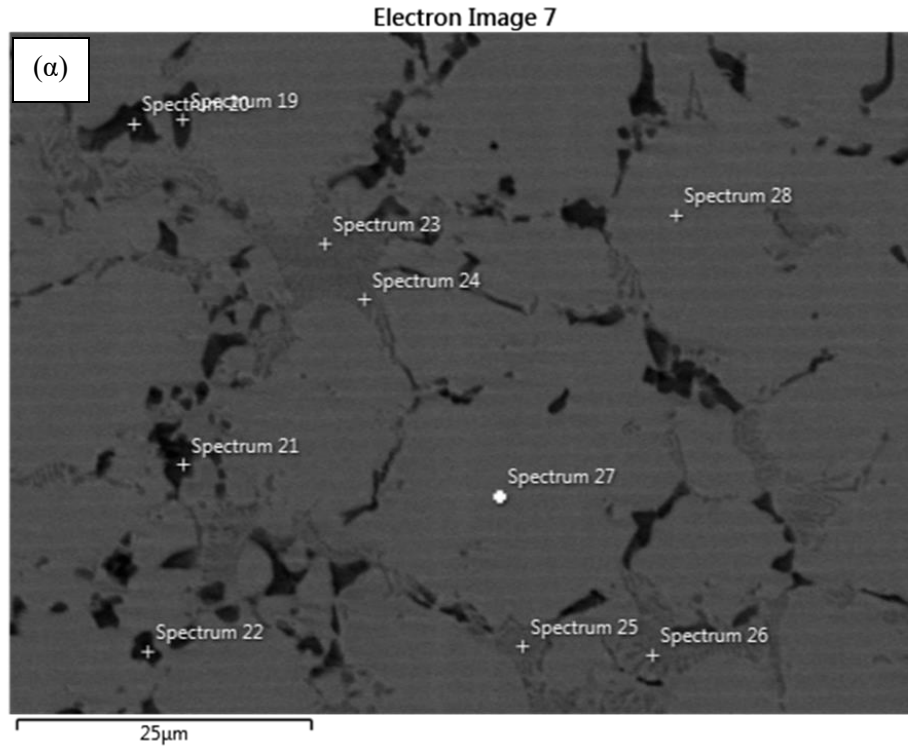
Εικόνα 36: (α) Απεικόνιση διασποράς στοιχείων στην δομή του δείγματος 316L 5 vol.% VC μέσω ανάλυσης EDX, (β) Απεικόνιση διασποράς Fe, (γ) Απεικόνιση διασποράς V, (δ) Απεικόνιση διασποράς Cr, (ε) Απεικόνιση διασποράς Mo.



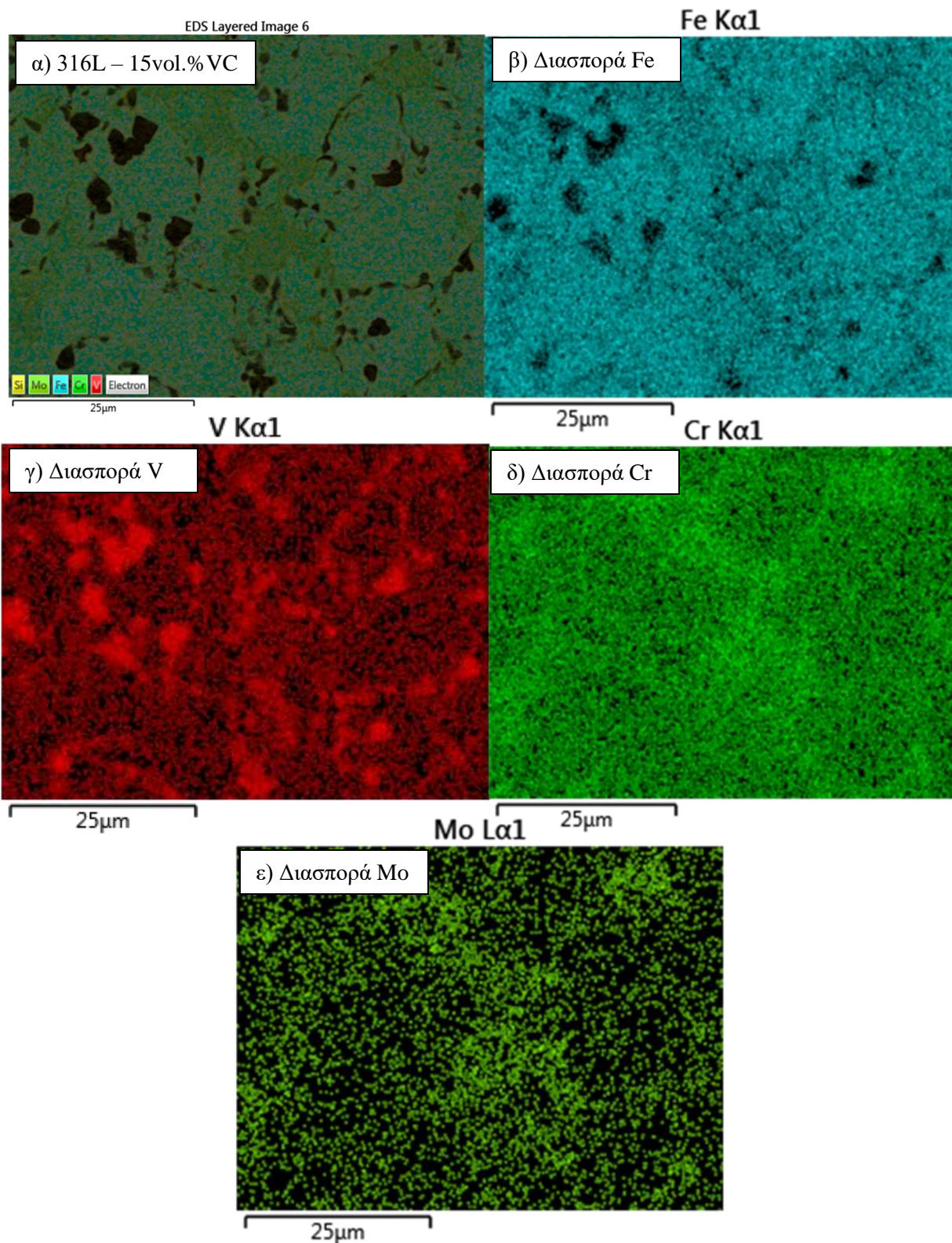
Εικόνα 37: Point EDX analysis 316L 5 vol.% VC (α) μέρος επιφάνειας προς ανάλυση, (β) σύσταση διαφόρων σημείων στην επιφάνεια (Spectrum 8 = καρβίδιο, Spectrum 11 = καρβίδιο, Spectrum 12 = μητρα).



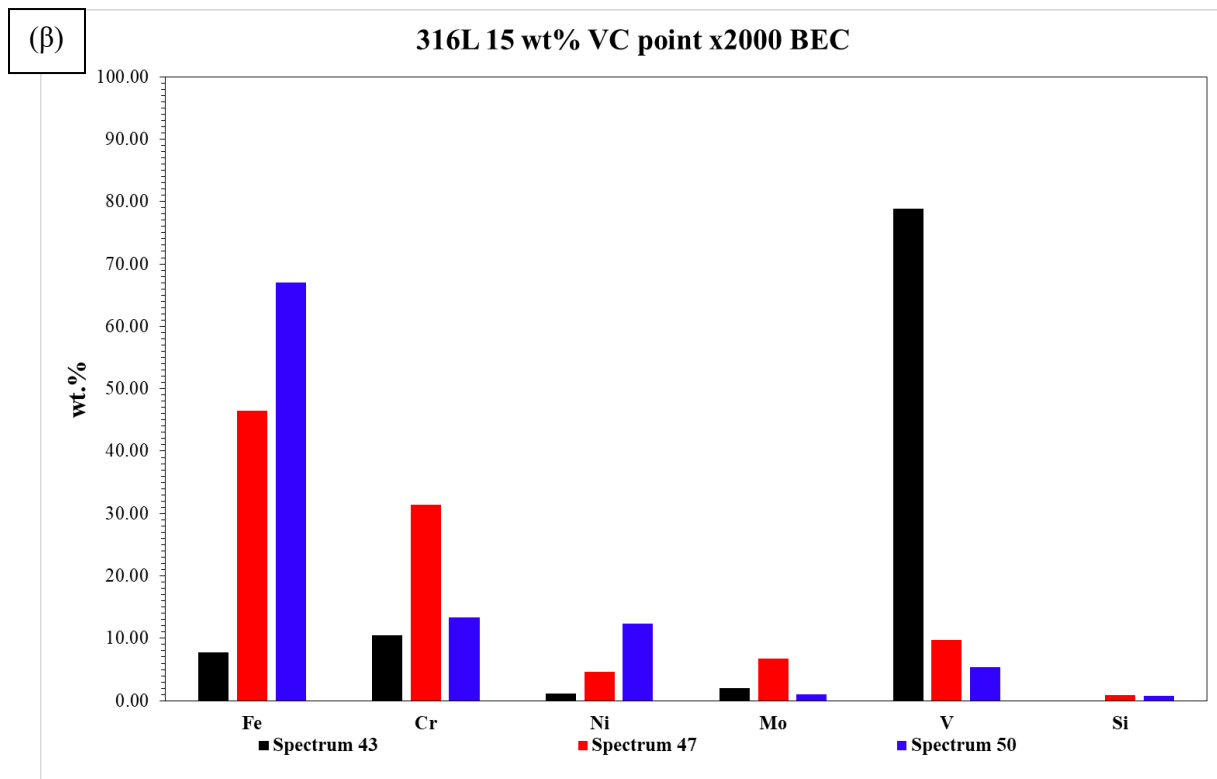
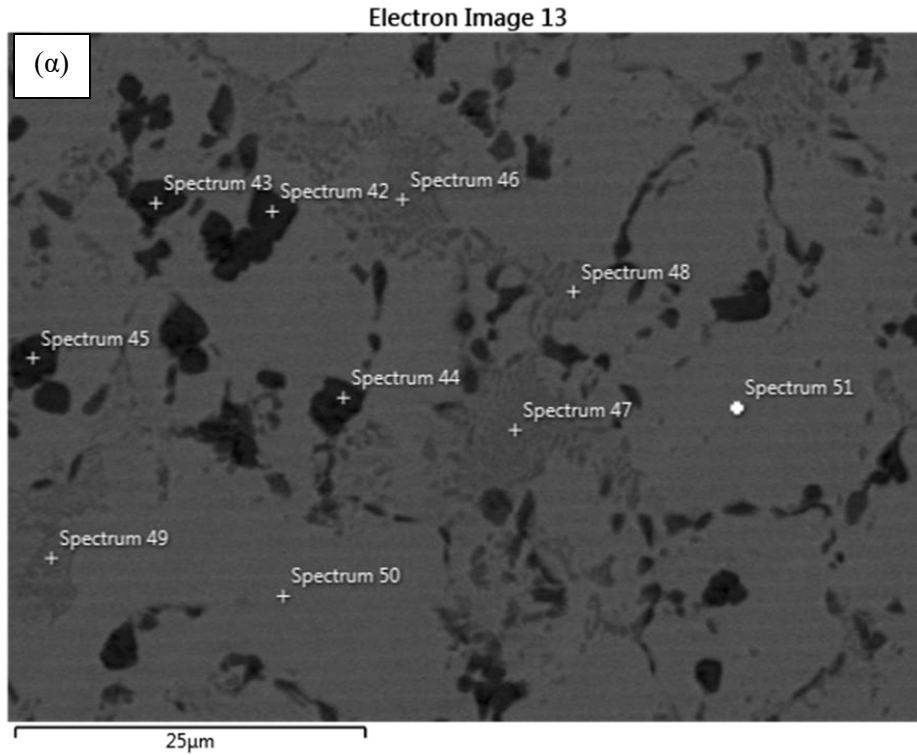
Εικόνα 38: (α) Απεικόνιση διασποράς στοιχείων στην δομή του δείγματος 316L 10 vol.%VC μέσω ανάλυσης EDX, (β) Απεικόνιση διασποράς Fe, (γ) Απεικόνιση διασποράς V, (δ) Απεικόνιση διασποράς Cr, (ε) Απεικόνιση διασποράς Mo.



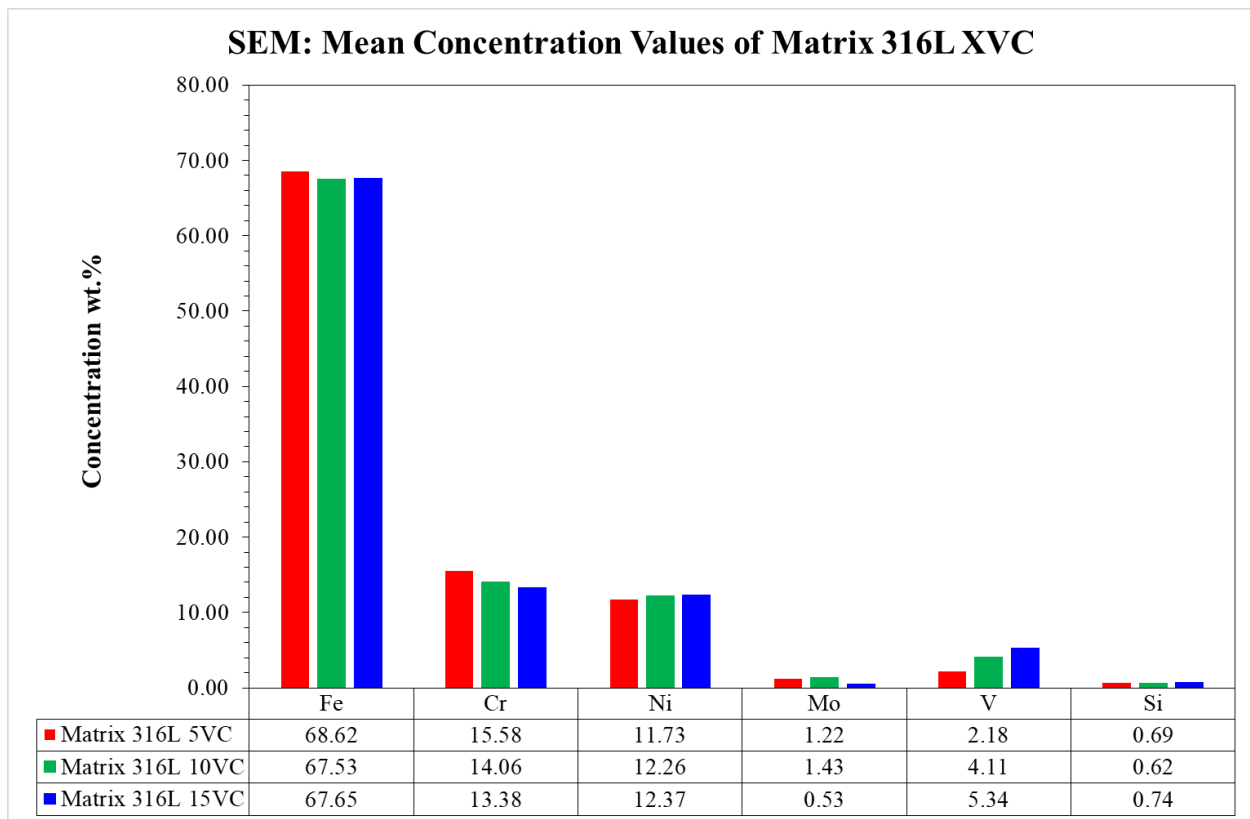
Εικόνα 39: Point EDX analysis 316L 10 vol.% VC (α) μέρος επιφάνειας προς ανάλυση, (β) σύσταση διαφόρων σημείων στην επιφάνεια (Spectrum 19 = καρβίδιο, Spectrum 23 = ευτηκτική φάση, Spectrum 27 = μήτρα).



Εικόνα 40: (α) Απεικόνιση διασποράς στοιχείων στην δομή του δείγματος 316L 15 vol.%VC μέσω ανάλυσης EDX, (β) Απεικόνιση διασποράς Fe, (γ) Απεικόνιση διασποράς V, (δ) Απεικόνιση διασποράς Cr, (ε) Απεικόνιση διασποράς Mo.



Εικόνα 41: Point EDX analysis 316L 15 vol.% VC (α) μέρος επιφάνειας προς ανάλυση, (β) σύσταση διαφόρων σημείων στην επιφάνεια (Spectrum 43 = καρβίδιο, Spectrum 47 = ευτηκτική φάση, Spectrum 50 = μήτρα).



Εικόνα 42: Γραφική απεικόνιση μέσης συγκέντρωσης στην μήτρα των δειγμάτων ανάλογα την περιεκτικότητα σε καρβίδιο του βανδίου (VC).

4.2. Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων

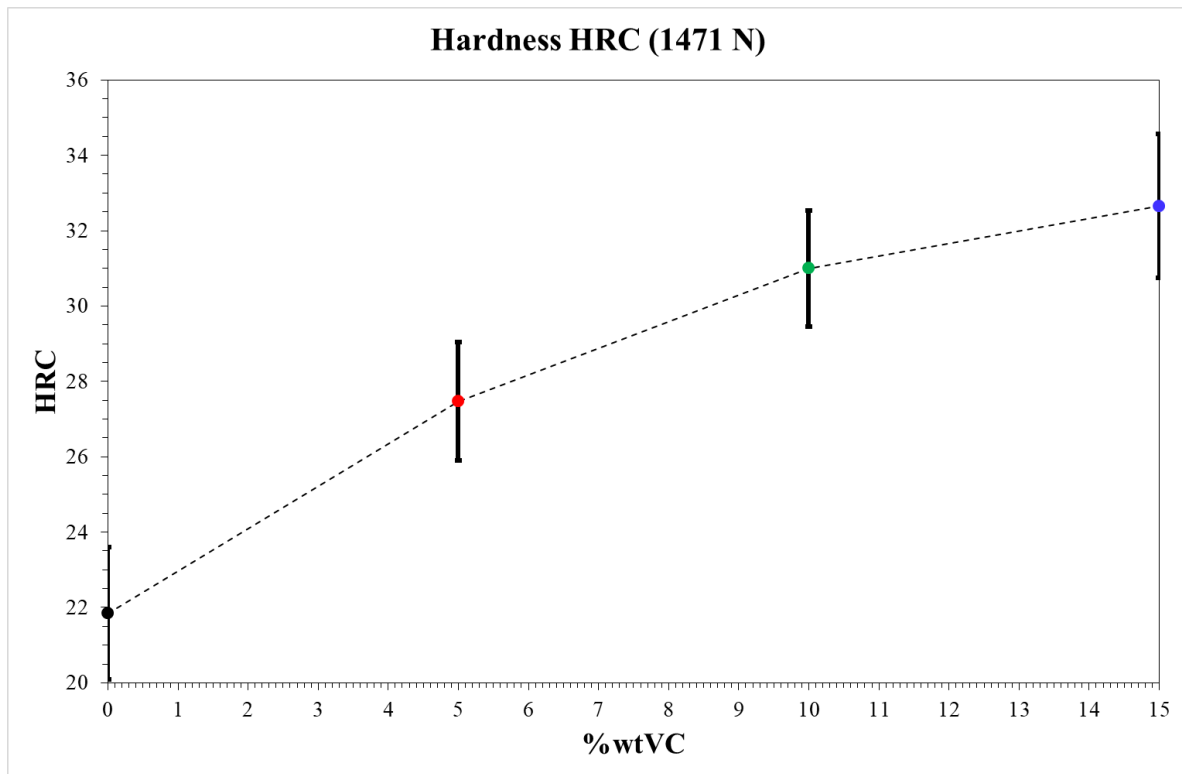
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων σε Rockwell C (HRC), που πραγματοποιήθηκαν στον ανοξείδωτο ωστενιτικό χάλυβα και στα σύνθετα με την προσθήκη ενίσχυσης με την μορφή καρβιδίων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 43 και μας δείχνουν μια αύξηση στην σκληρότητα των δειγμάτων με την αύξηση του ποσοστού των ενισχυτικών σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, βλέπουμε την σταδιακή αύξηση της σκληρότητας με την περίπτωση του δείγματος με 15 vol% VC να έχει αυξηθεί η σκληρότητα κατά 10 HRC περίπου. Αυτή η διαφορά αποτελεί μια σημαντική αύξηση της σκληρότητας του σύνθετου που παρασκευάστηκε, όμως θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν πως η αύξηση της σκληρότητας είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ψαθυροποίηση του δοκιμίου.

Η αιτία αύξησης της σκληρότητας οφείλεται και στην κατακρήμνιση των καρβιδίων στα όρια των κόκκων, αλλά και στην μείωση της διαμέτρου των ίδιων των κόκκων λόγω της αυξημένης παρουσίας των καρβιδίων στην δομή του ανοξείδωτου χάλυβα. Με την μείωση της διαμέτρου των κόκκων είναι λογικό η αύξηση του αριθμού των κόκκων, το οποίο σημαίνει πως γίνεται πιο δύσκολη η κίνηση των διαταραχών μέσα στην δομή του υλικού.

Παρ' όλα αυτά, βλέπουμε μια μείωση στην αύξηση της σκληρότητας από μελετούμενο ποσοστό συγκέντρωσης καρβιδίων του βαναδίου στο επόμενο ποσοστό με την μεγαλύτερη αύξηση να φαίνεται από τον ανοξείδωτο χάλυβα χωρίς ενίσχυση στο 316L με 5 vol.%VC. Εξετάζοντας συνδυαστικά την σκληρότητα των δειγμάτων με την μικροδομή τους από το 4.1 κεφάλαιο βλέπουμε πως η διασπορά των σωματιδίων ενίσχυσης είναι μικρότερη αν συγκρίνουμε τα δείγματα με 10 vol.%VC και 15 vol.%VC, δηλαδή παρατηρούμε την αύξηση της κατακρήμνισης των καρβιδίων στα όρια των κόκκων στο 15 vol.%VC χωρίς όμως αυτή η αύξηση στην συγκέντρωση να αναλογεί και σε συμμετοχή αυτών των καρβιδίων στην αύξηση της σκληρότητας. Επομένως, οι σκληρότητες στα δύο ποσοστά βρίσκονται πολύ κοντά με το 316L 10vol.%VC να έχει σκληρότητα περίπου 31 HRC και το 316L 15vol.%VC να έχει σκληρότητα περίπου 32 – 33 HRC.

Από την άλλη, στην περίπτωση του δείγματος 316L 5vol.%VC παρατηρούμε μια μεγαλύτερη αύξηση στην σκληρότητα πηγαίνοντας από 22 HRC, για καθόλου ενίσχυση, σε περίπου 28 HRC, για συγκέντρωση ενισχυτικών σωματιδίων 5vol.%. Αν δούμε και πάλι την δομή από το κεφάλαιο 4.1 παρατηρούμε την διασπορά των καρβιδίων στα όρια των κόκκων και παράλληλα την μείωση της διαμέτρου των κόκκων, δίνοντας έτσι μια σημαντική αύξηση των κόκκων, όπου όπως προαναφέραμε μειώνει την δυνατότητα κίνησης των διαταραχών στο υλικό.

Αυτό που συμπεραίνουμε από αυτή την διαπίστωση είναι πως ναι μεν η προσθήκη ενισχυτικών καρβιδίων του βαναδίου έχει μια σημαντική αύξηση στην σκληρότητα, όμως δεν σημαίνει πως με την συνεχή αύξηση των ενισχυτικών σωματιδίων έχουμε και ανάλογη αύξηση στην σκληρότητα.

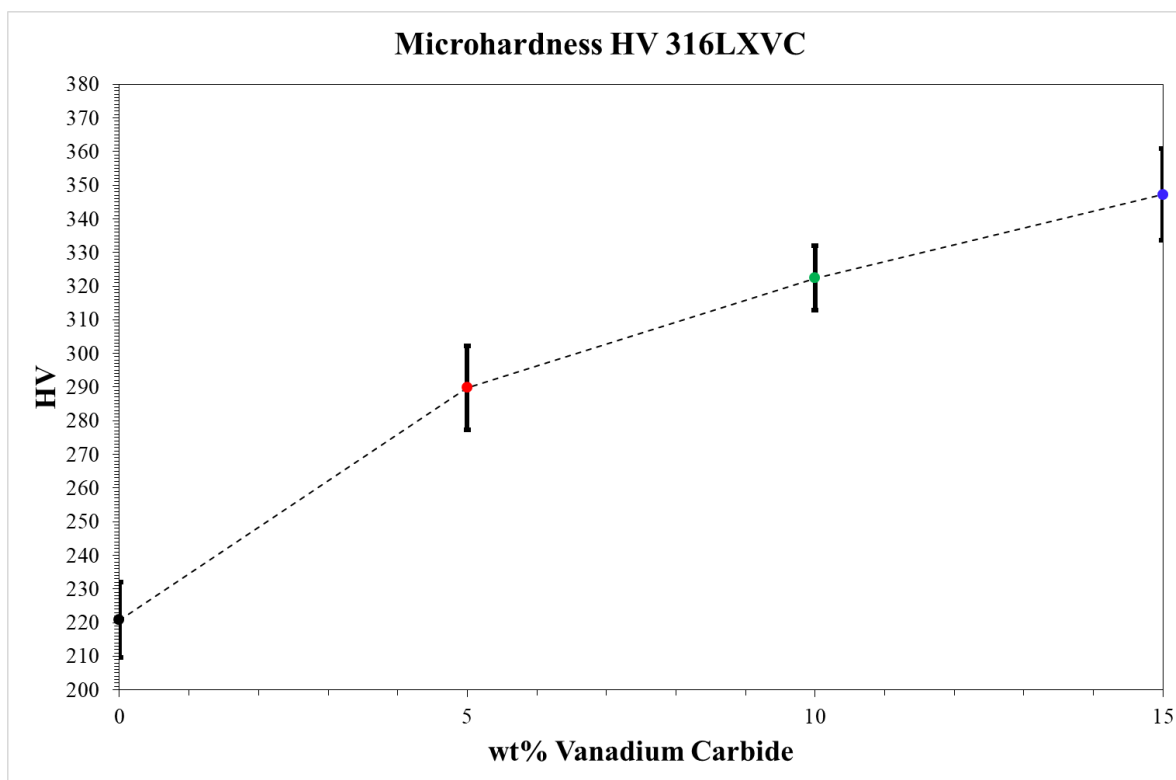


Εικόνα 43: Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων σκληρότητας σε συνάρτηση του ποσοστού των ενισχυτικών σωματιδίων.

4.3. Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της μικροσκληρομέτρησης με την μέθοδο Vickers (HV), που πραγματοποιήθηκαν στον ανοξειδωτο ωστενιτικό χάλυβα και στα σύνθετα με την προσθήκη ενίσχυσης με την μορφή καρβιδίων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 44 και μας δείχνουν μια παρόμοια εικόνα σε σχέση με αυτή που είδαμε και στα αποτελέσματα της σκληρότητας (βλ. 4.2). Πιο συγκεκριμένα βλέπουμε μια σημαντική διαφορά στα δείγματα χωρίς σωματίδια ενίσχυσης σε σχέση με την μέγιστη συγκέντρωση σωματιδίων ενίσχυσης που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της εργασίας αυτής.

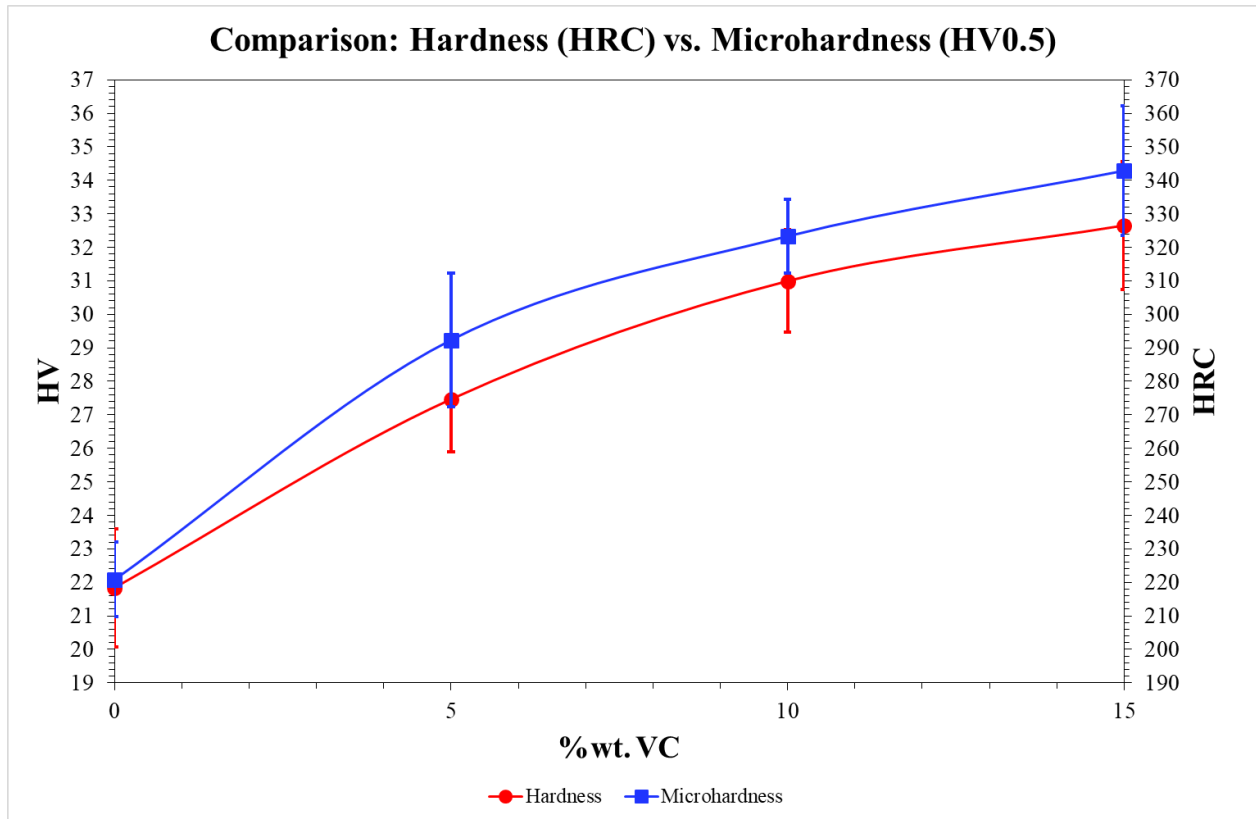
Παράλληλα, επιβεβαιώνεται και η διαπίστωση που καταλήξαμε και για τα αποτελέσματα της σκληρότητας. Για την περίπτωση του ποσοστού 5 wt% παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στην σκληρότητα από 220 HV για 316L χωρίς ενίσχυση σε 280 – 290 HV για 316L 5wt% VC. Αντίθετα, για τα ποσοστά 10 και 15 wt% VC βλέπουμε μικρότερη αύξηση στην σκληρότητα από 320 HV σε 340 HV αντίστοιχα.



Εικόνα 44: Γραφική απεικόνιση αποτελεσμάτων μικροσκληρότητας σε συνάρτηση του ποσοστού των ενισχυτικών σωματιδίων.

4.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων σκληρομετρήσεων – μικροσκληρομετρήσεων

Τέλος, το διάγραμμα της Εικόνας 45 μας δείχνει την συγκριτική απεικόνιση της σκληρότητας και της μικροσκληρότητας όπου μας επιβεβαιώνει την παρόμοια εξέλιξη της σκληρότητας και της μικροσκληρότητας με την αύξηση του ποσοστού του καρβιδίου του βαναδίου. Πιο συγκεκριμένα, βλέπουμε την ίδια μορφολογία των καμπυλών με ελάχιστες διαφοροποιήσεις είτε αναφερόμαστε στην σκληρότητα που μετράμε στην μακρο – κλίμακα είτε στην μικρο – κλίμακα.



Εικόνα 45: Σύγκριση αποτελεσμάτων σκληρότητας και μικροσκληρότητας σε συνάρτηση του ποσοστού των ενισχυτικών σωματιδίων.

4.5. Πειραματικά αποτελέσματα δοκιμών τριβής – φθοράς

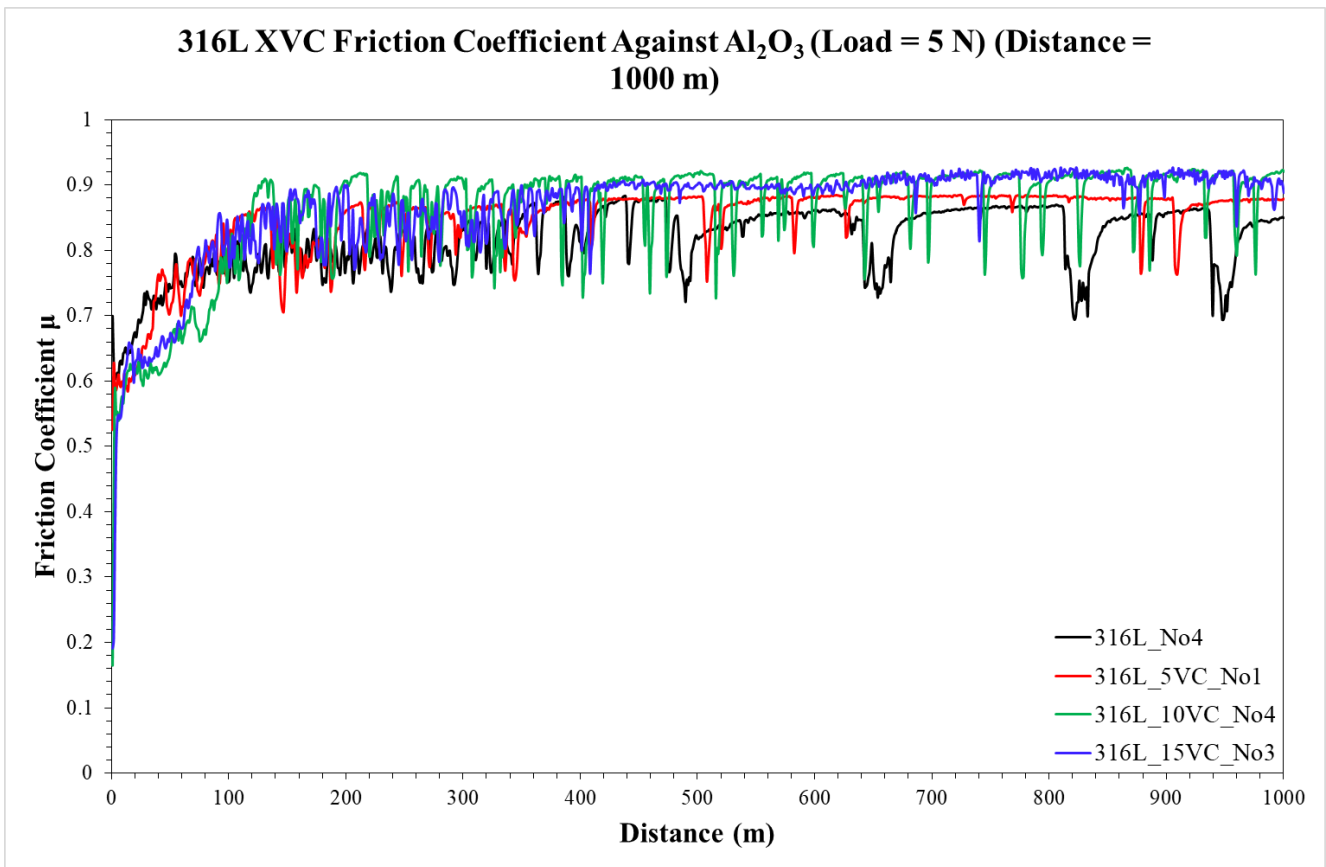
4.5.1. Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών τριβής

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συντελεστή τριβής των δοκιμών για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις συνθηκών (Εικόνα 46 – 48). Σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε τον συντελεστή τριβής για ανταγωνιστικό υλικό Al_2O_3 , υπό την επιβολή δύναμης 5 και 2 Newton, για 1000 και 2000 m, με γραμμική ταχύτητα 10 cm/s σε ακτίνα 2 mm αντίστοιχα όπως παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

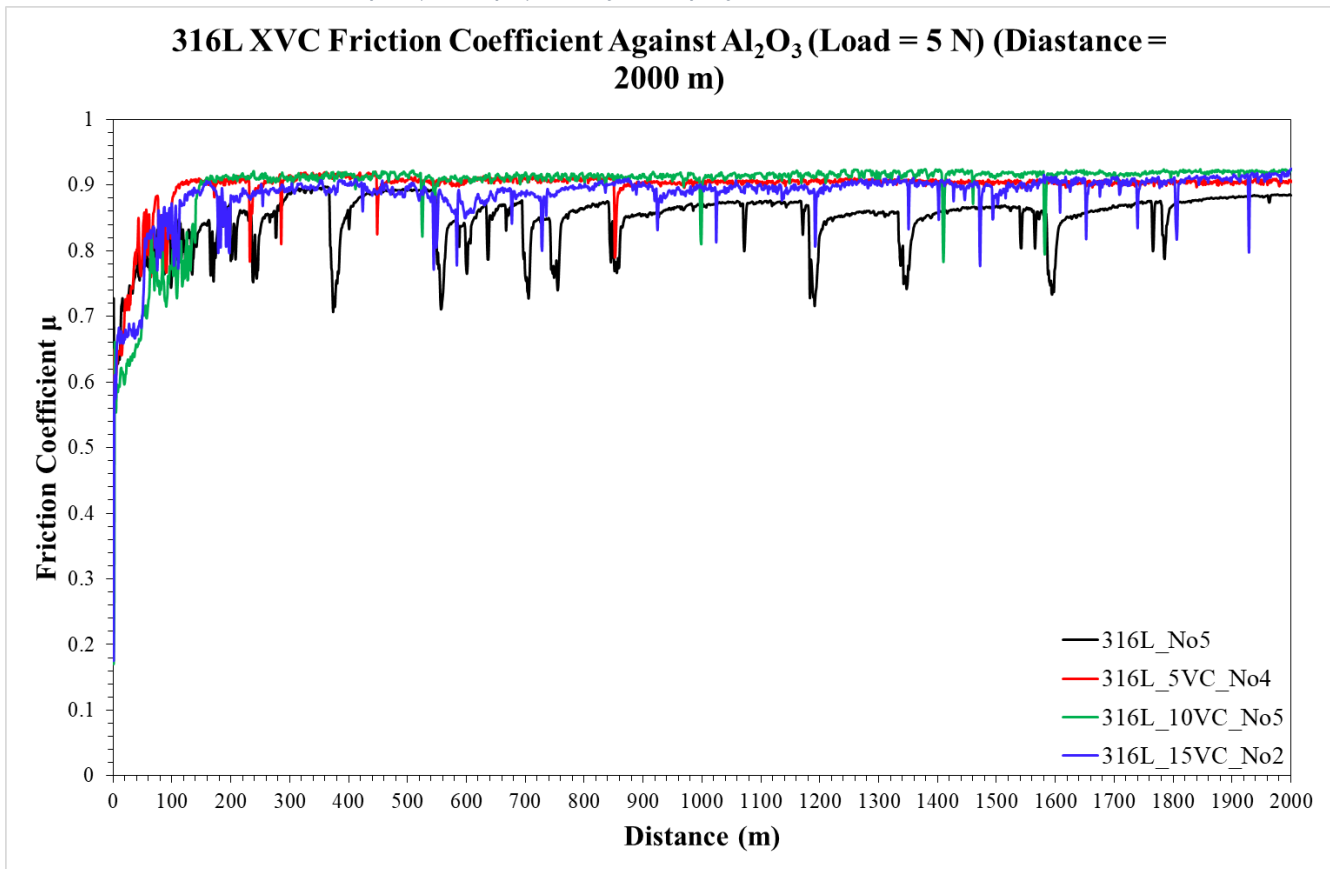
Σε όλες τις περιπτώσεις δοκιμών παρατηρούμε την ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών περιοχών: (α) της περιοχής Running-in Period για τα πρώτα 200 m, όπου ο συντελεστής τριβής ανεβαίνει σταδιακά σε μια μέση τιμή και (β) της περιοχής σταθεροποίησης του συντελεστή τριβής. Η περιοχή που ονομάζεται running – in period αποτελεί τη χρονική περίοδο που απαιτείται, ώστε το ανταγωνιστικό υλικό να αρχίσει να δημιουργεί την αύλακα φθοράς στην επιφάνεια του δοκιμίου, δηλαδή να αρχίσει να φθείρει αισθητά το εξεταζόμενο υλικό. Η περιοχή σταθεροποίησης του συντελεστή τριβής αντιστοιχεί στην περίοδο λειτουργίας του συστήματος σε σταθερή κατάσταση, όπου ο συντελεστής τριβής τείνει προς σταθερή μέση τιμή.

Παράλληλα, αυτό που φαίνεται από τα διαγράμματα στην περιοχή σταθεροποίησης είναι ναί μεν ο συντελεστής τείνει προς μια σταθερή μέση τιμή, αλλά φαίνονται διάφορα τυχαία σημεία που μειώνεται ο συντελεστής τριβής και επανέρχεται μετά από μερικά μέτρα. Αυτό είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στην δημιουργία κάποιου στρώματος λίπανσης στην επιφάνεια του σύνθετου υλικού μας όπου με την θραύση του, καθώς θα ήταν μικρού πάχους, η τριβή επανέρχεται σε συνθήκες χωρίς κάποιο στερεό λιπαντικό με αποτέλεσμα ο συντελεστής τριβής να αυξάνεται.

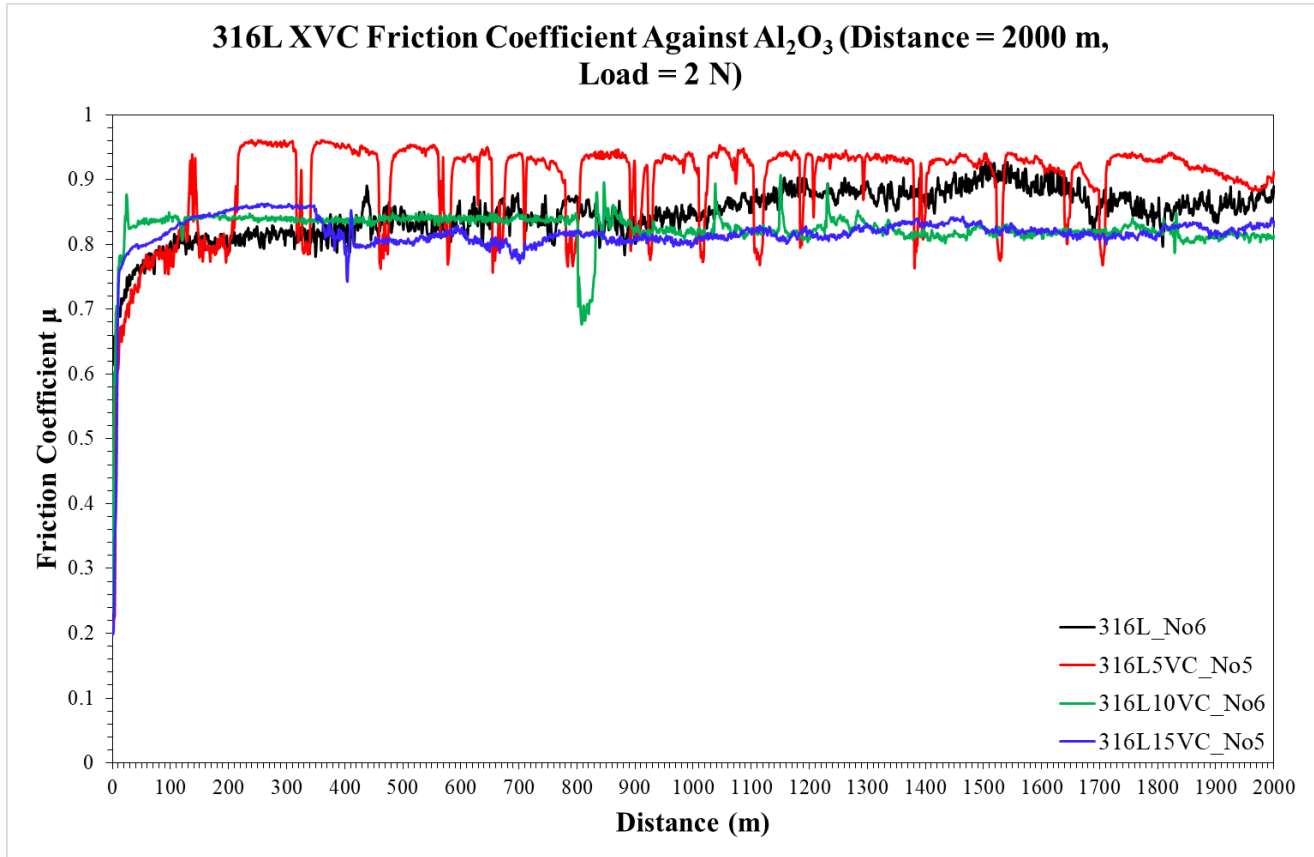
Μια ακόμα πιθανή εξήγηση είναι πως για τις περιπτώσεις όπου έχουμε προσθήκη καρβιδίου του βαναδίου, το οποίο αποτελεί κεραμικό υλικό, το ανταγωνιστικό υλικό έρχεται σε επαφή με αυτά τα καρβίδια τα οποία είναι τυχαία διεσπαρμένα στην μεταλλική μήτρα. Έτσι έχοντας επαφή κεραμικού με κεραμικού υλικού μειώνεται ο συντελεστής τριβής μέχρι να αποκολληθεί το καρβίδιο από την επιφάνεια και να έρθει η αλουμίνα ξανά σε επαφή με την μεταλλική μήτρα του σύνθετου υλικού.



Εικόνα 46: Γραφική απεικόνιση του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης που διανύθηκε, για πειραματικές συνθήκες: 5 Newton, 1000 m, Al₂O₃.



Εικόνα 47: Γραφική απεικόνιση του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης που διανύθηκε, για πειραματικές συνθήκες: 5 Newton, 2000 m, Al₂O₃.



Εικόνα 48: Γραφική απεικόνιση του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης που διανύθηκε, για πειραματικές συνθήκες: 2 Newton, 2000 m, Al_2O_3 .

4.5.2. Συγκριτικά αποτελέσματα φθοράς

Μετά το πέρας της τριβολογικής καταπόνησης, και την εξαγωγή των δεδομένων για το συντελεστή τριβής, με την βοήθεια τραχυμέτρησης της αύλακας ολίσθησης εξάγαμε αποτελέσματα για τον συντελεστή φθοράς. Στην Εικόνα 49 και 50 φαίνονται οι συνολικοί συντελεστές φθοράς των δοκιμών με τις διαφορετικές συστάσεις, δηλαδή έχουμε τον μέσο συντελεστή φθοράς για όλες τις διαφορετικές δοκιμές που έγιναν.

Αυτό που παρατηρείται από την εξέλιξη του συντελεστή φθοράς σε συνάρτηση με τα ποσοστά του καρβιδίου του βαναδίου είναι πως με την αύξηση του καρβιδίου έχουμε σημαντική μείωση στον συντελεστή φθοράς και κατά συνέπεια βλέπουμε την επωφελή δράση του υλικού ενίσχυσης μέσα στην ανοξειδωτή μεταλλική μήτρα 316L, σε σχέση με τον 316L χωρίς ενίσχυση. Η μεγαλύτερη μείωση παρουσιάζεται στην περίπτωση προσθήκης 5 vol.% VC σε σχέση με την αμέσως προηγούμενη σύσταση. Αντίστοιχα, βλέπουμε στην Εικόνα 50 μια ενδεικτική απεικόνιση του εμβαδού της αύλακας που δημιουργήθηκε κατά την δοκιμή και βλέπουμε αντίστοιχη μείωση στο μέγεθος της αύλακας με αυτή του συντελεστή φθοράς που προαναφέρθηκε.

Επίσης, ανατρέχοντας στα κεφάλαια 4.2 έως 4.4 μπορούμε να συσχετίσουμε την μείωση του συντελεστή φθοράς με την αύξηση στην σκληρότητα των δοκιμών, όπου βλέπουμε την σταδιακή αύξηση της σκληρότητας και μικροσκληρότητας με την μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται από την σύσταση 316L – 0 vol.% VC στην σύσταση 316L – 5 vol.% VC. Η συσχέτιση αυτή συμβαδίζει και με έρευνες με παρόμοια σύνθετα μήτρας ανοξειδωτού χάλυβα με ενίσχυση καρβιδίων που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενη ενότητα [32, 37]. Αντίστοιχα, οι Majumdar J.D. et al [54] παρατήρησαν παρόμοια αποτελέσματα όταν σε μεταλλική μήτρα ανοξειδωτού χάλυβα 316L διέλυσαν καρβίδια του πυριτίου SiC, δηλαδή υπήρχε σημαντική αύξηση στην μικροσκληρότητα του σύνθετου και αντίστοιχα σημαντική αύξηση στην αντίσταση σε φθορά και κατά συνέπεια μείωση του πλάτους και του βάθους της αύλακας φθοράς. Το ίδιο φαινόμενο το βλέπουμε και στα δοκίμια που εξετάστηκαν στα πλαίσια της διατριβής, όπου έχουμε μείωση του πλάτους και του βάθους της αύλακας φθοράς (βλ. Πίνακα 6, Εικόνα 51, 52, 53, 54, 55 και 56).

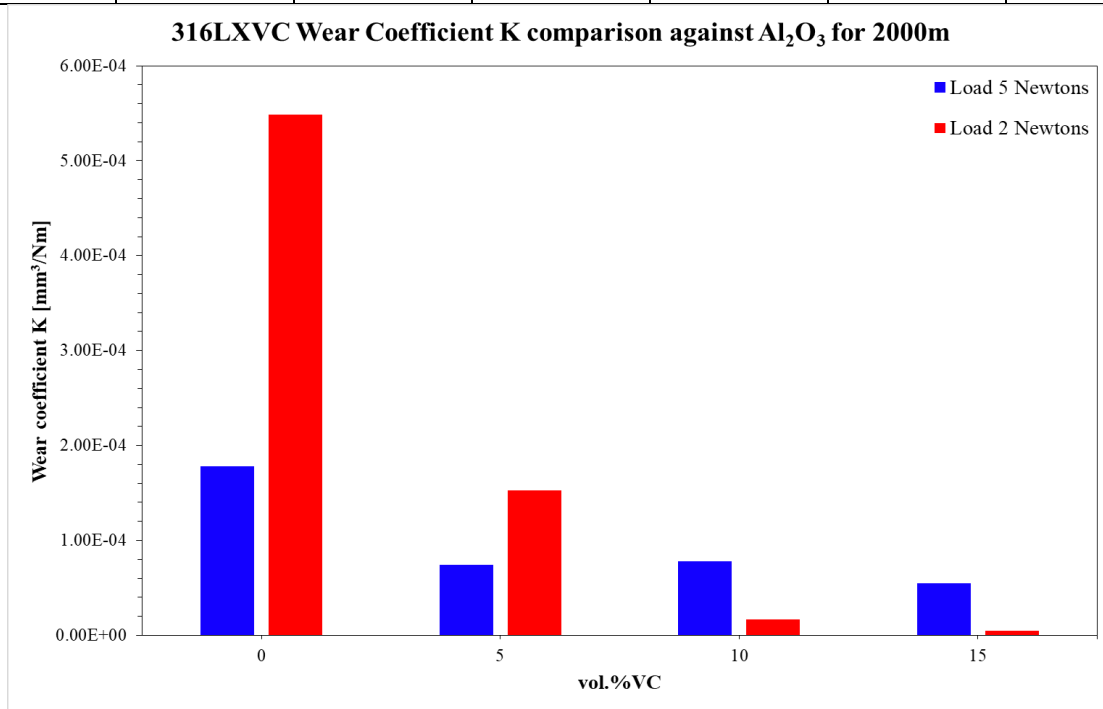
Η κυριότερη αιτία μείωσης του συντελεστή φθοράς με την αύξηση του καρβιδίου του βαναδίου στην μεταλλική μήτρα είναι η ικανότητα των σωματιδίων ενίσχυσης να αναλαμβάνουν και να απορροφούν ένα μεγάλο μέρος της μηχανικής καταπόνησης – φορτίου που επιβάλλεται στην μεταλλική μήτρα μέσω του τριβοςυστήματος που έχουμε δημιουργήσει. Έτσι, λειτουργούν ως ανασταλτικοί παράγοντες στην δημιουργία και ανάπτυξη ρωγμών λόγω πλαστικής παραμόρφωσης. Παράλληλα, τα σωματίδια ενίσχυσης συμβάλλουν στην μείωση της επιφάνειας επαφής της μεταλλικής μήτρας με το ανταγωνιστικό υλικό, όπου αυτό συνδέεται με την αναστολή ανάπτυξης ρωγμών – ελαττωμάτων.

Παράλληλα, παρατηρώντας το ραβδόγραμμα της Εικόνας 49 βλέπουμε ότι στις περιπτώσεις των δοκιμών 0 και 5 vol.% VC πως, ο συντελεστής φθοράς για επιβαλλόμενο φορτίο 2 N είναι μεγαλύτερος από την περίπτωση των 5 N. Αυτό επιβεβαιώνεται και σε συνδυασμό με τον Πίνακα 6, όπου βλέπουμε το πλάτος αύλακας, για την περίπτωση 316L – 0 vol.% VC και για 2 N επιβαλλόμενο φορτίο, μεγαλύτερο συγκριτικά από τα υπόλοιπα. Αυτό δεν θα έπρεπε να συμβαίνει, καθώς θεωρητικά μεγαλύτερο επιβαλλόμενο φορτίο, σε μια δοκιμή φθοράς, θα περιμέναμε και μεγαλύτερο συντελεστή φθοράς, όπως συμβαίνει για τις περιπτώσεις των 10 και 15 vol.% VC. Η πιθανότερη εξήγηση είναι πως στα δοκίμια 0 και 5 vol.% VC, που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές όπου το επιβαλλόμενο ήταν 2 N, κατά την διαδικασία παρασκευής τους να δημιουργήθηκαν περισσότερες ατέλειες από το επιθυμητό και να καταλλήξαμε σε αυτά τα αποτελέσματα κάτι που επιβεβαιώνεται διότι, στις περιπτώσεις 10 και 15 vol.% VC πέρνουμε τα αναμενόμενα αποτελέσματα.

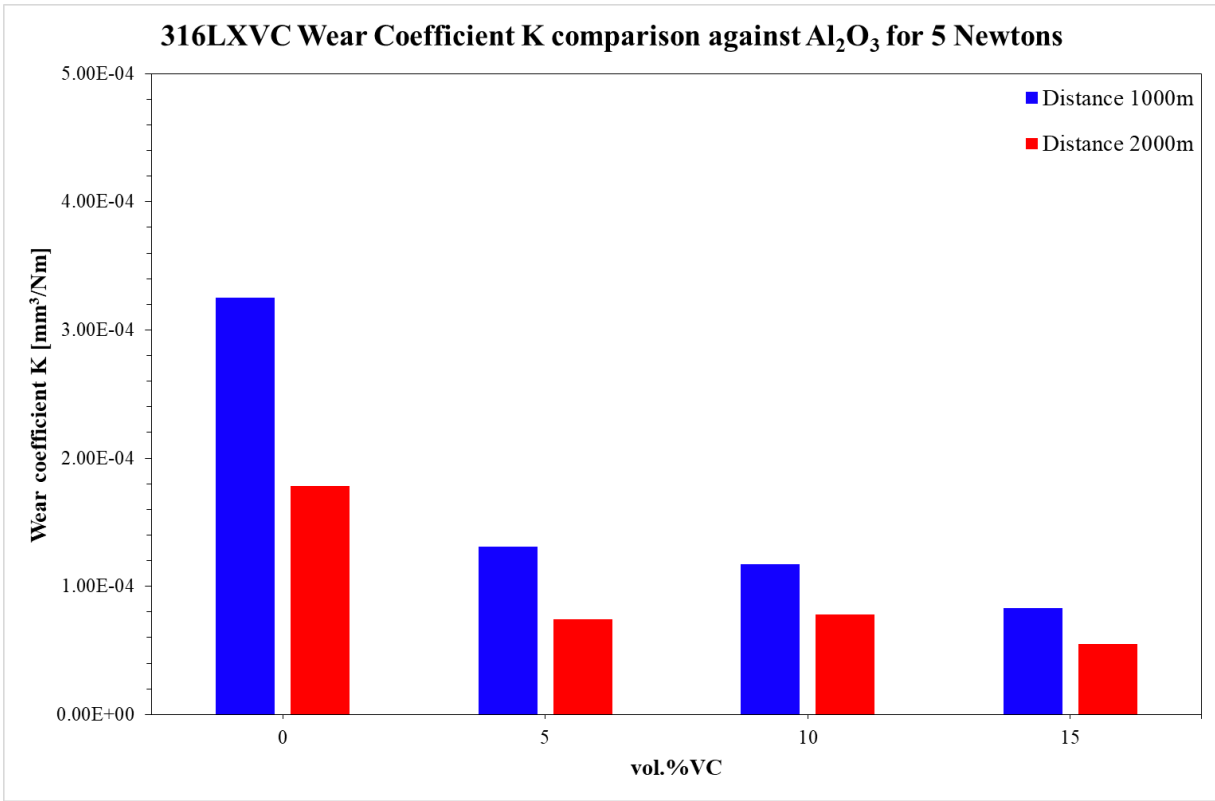
Τέλος, δύο ακόμα έρευνες των Lin S. et al [55] και των Gülsoy H. Ö. [56] παρουσίασαν αντίστοιχα ευρήματα όσον αφορά την συμπεριφορά των δοκιμών μήτρας ανοξειδώτου χάλυβα 316L, με ενίσχυση καρβιδίου του τιτανίου (TiC), σε φθορά. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε καρβίδιο μειώθηκε ο συντελεστής φθοράς και κατά συνέπεια αυξήθηκε η αντίσταση στην φθορά σε συνδυασμό με την αύξηση της σκληρότητας.

Πίνακας 6: Συγκεντρωτικός πίνακας πλάτους και βάθους αύλακας φθοράς ανάλογα την σύσταση των δοκιμίων και των πειραματικών συνθηκών (Όλες οι πειραματικές συνθήκες έγιναν με ανταγωνιστικό υλικό Al_2O_3 και γραμμική ταχύτητα 20 cm/s).

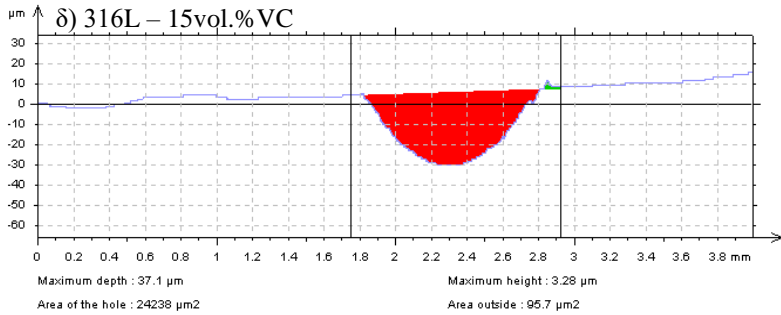
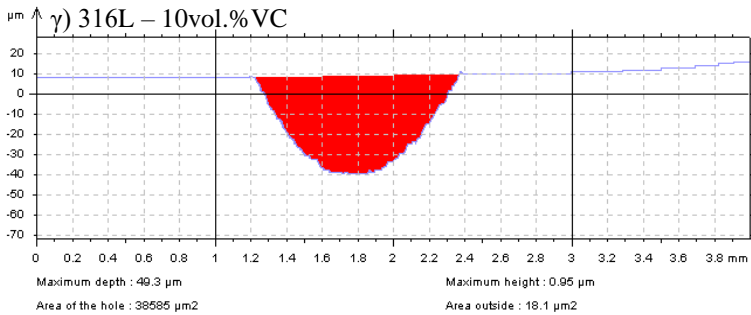
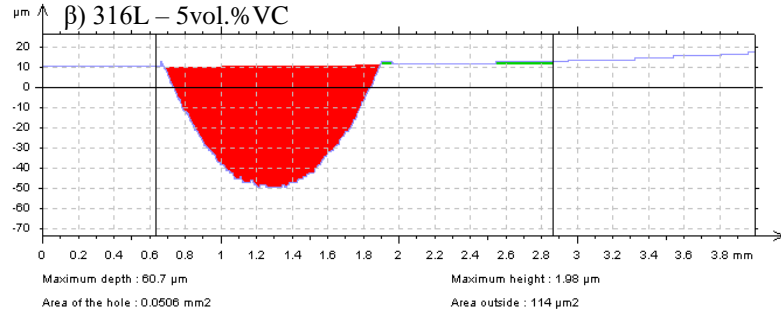
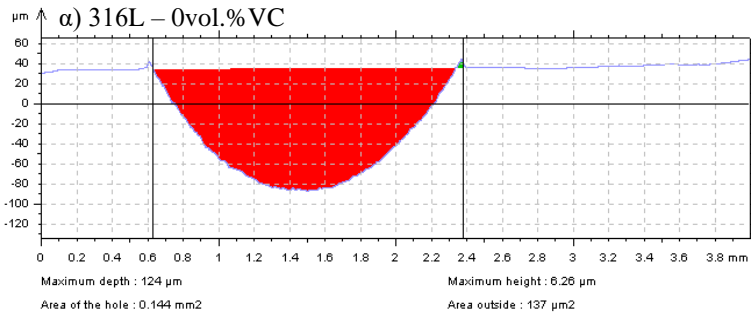
Συστάσεις Δοκιμίων	5 Newton, 1000 m		5 Newton, 2000 m		2 Newton, 2000 m	
	Πλάτος Αύλακας (mm)	Βάθος Αύλακας (μm)	Πλάτος Αύλακας (mm)	Βάθος Αύλακας (μm)	Πλάτος Αύλακας (mm)	Βάθος Αύλακας (μm)
316L – 0 vol.% VC	1.49	124	1.56	122	1.77	101
316L – 5 vol.% VC	1.16	60.7	1.26	65	1.22	49
316L – 10 vol.% VC	1.13	49.3	1.19	65	0.68	18.3
316L – 15 vol.% VC	1.11	37.1	1.14	54.2	0.39	9.25



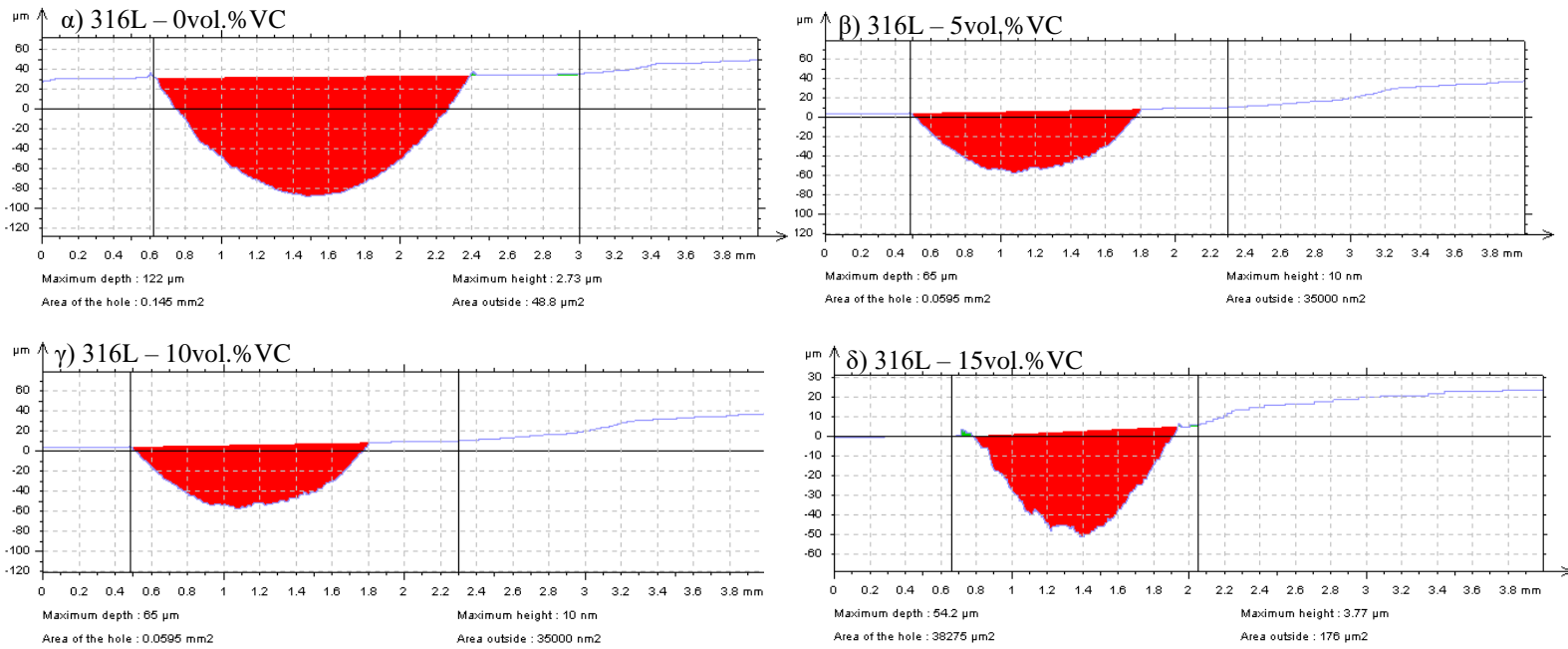
Εικόνα 49: Συγκριτική γραφική απεικόνιση, ως προς το επιβαλλόμενο φορτίο, του μέσου συντελεστή φθοράς σε ανταγωνιστικό υλικό Al_2O_3 συναρτήσεως των διαφορετικών συστάσεων προσθήκης καρβιδίων του βαναδίου.



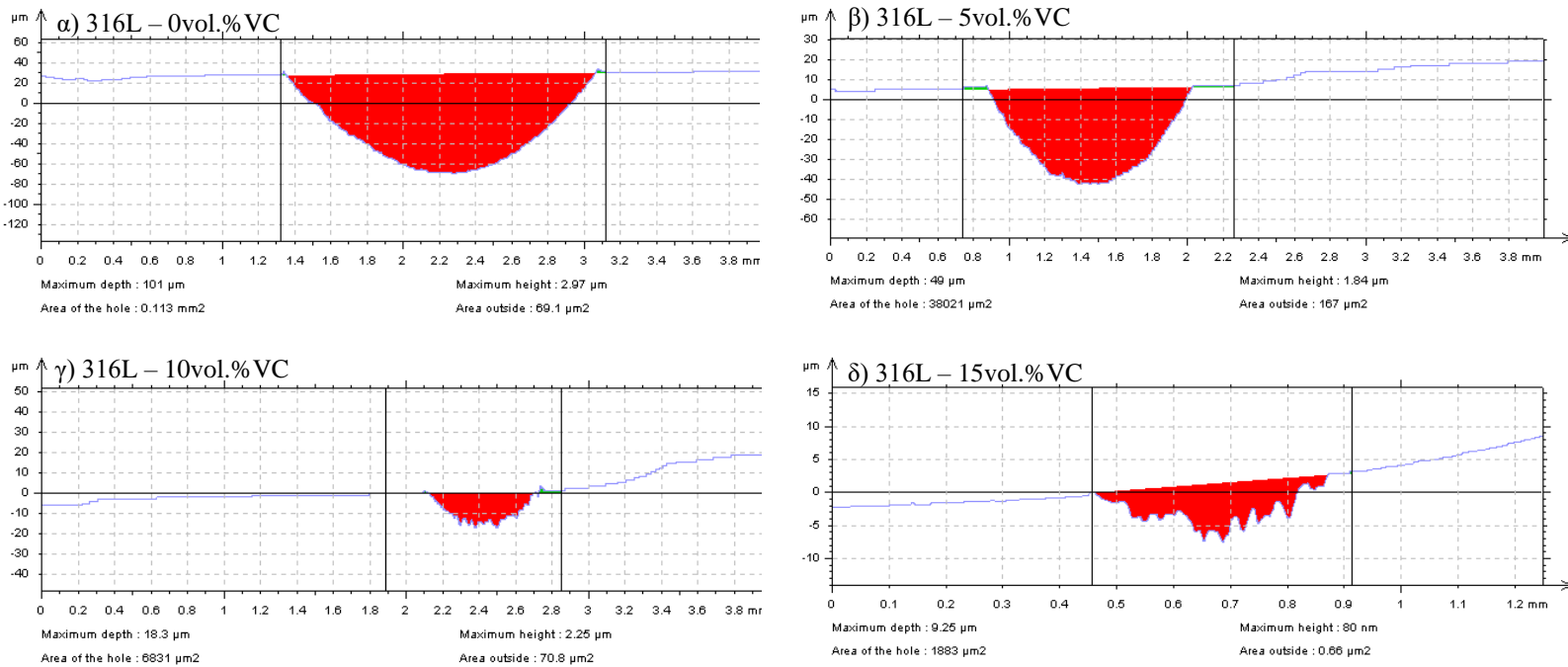
Εικόνα 50: Συγκριτική γραφική απεικόνιση, ως προς την απόσταση ολίσθησης, του μέσου συντελεστή φθοράς σε ανταγωνιστικό υλικό Al_2O_3 συναρτήσει των διαφορετικών συστάσεων προσθήκης καρβιδίων του βαναδίου.



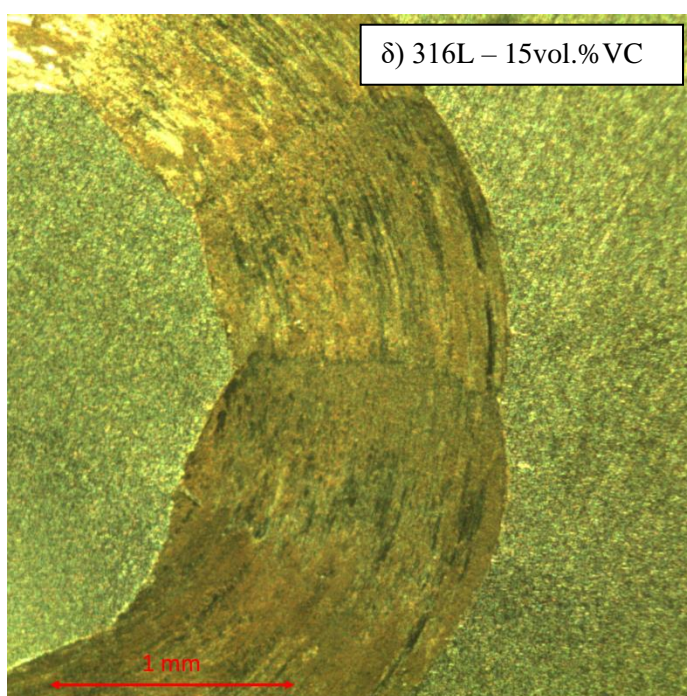
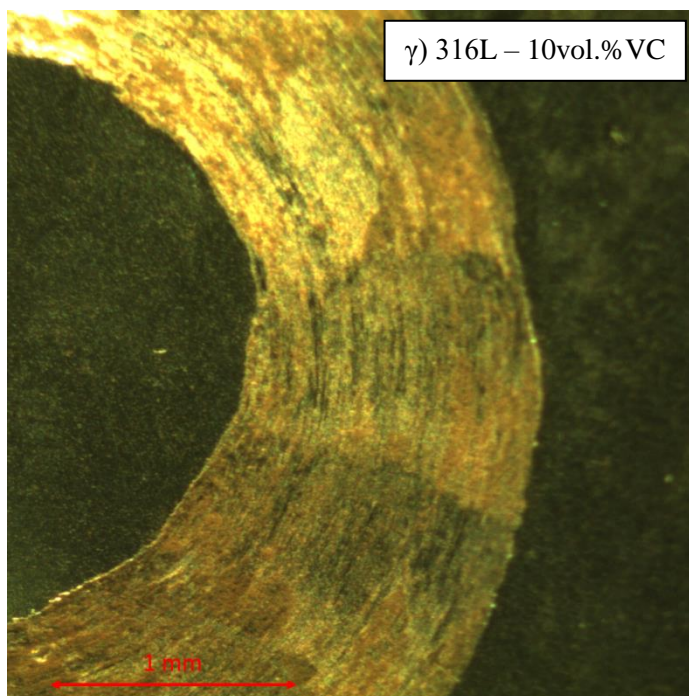
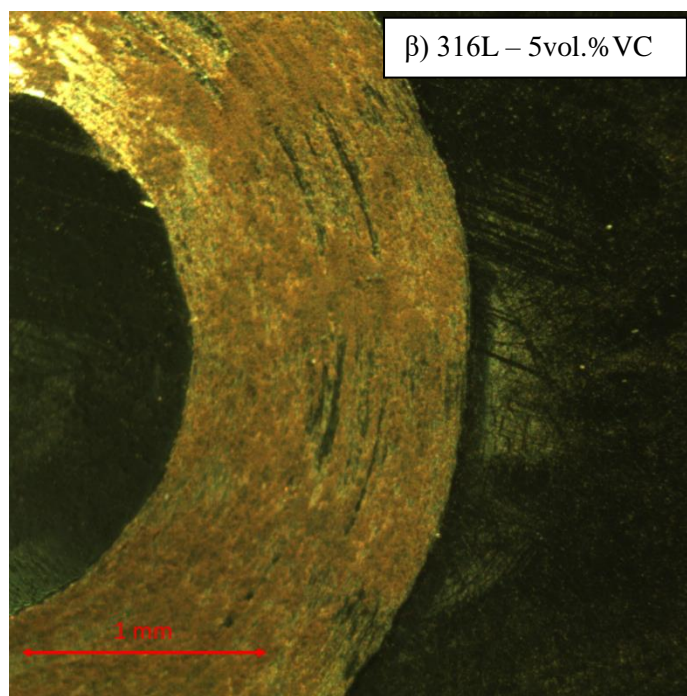
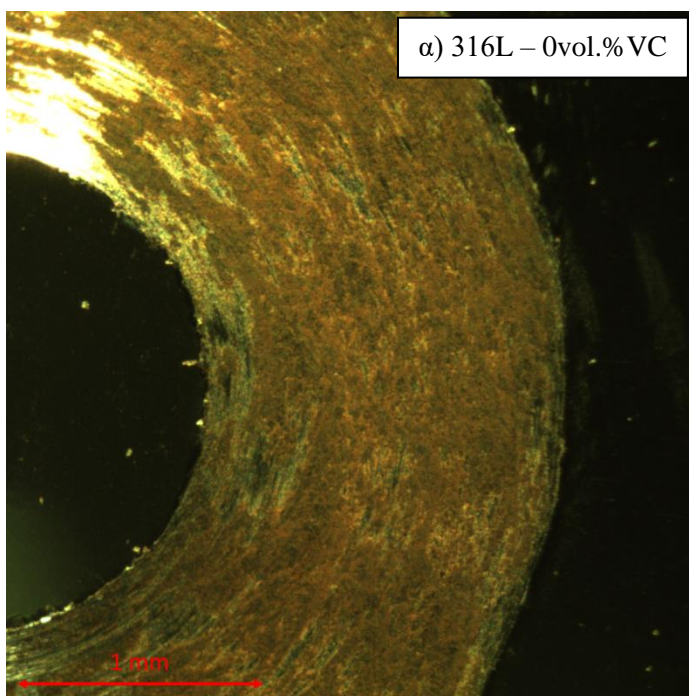
Εικόνα 51: Απεικόνιση τραχυμέτρησης αύλακας ολίσθησης για την καταγραφή του βάθους της αύλακας και του εμβαδού της φθοράς που προκλήθηκε από το πείραμα τριβής για απόσταση 1000 m και δύναμη 5 Newton.



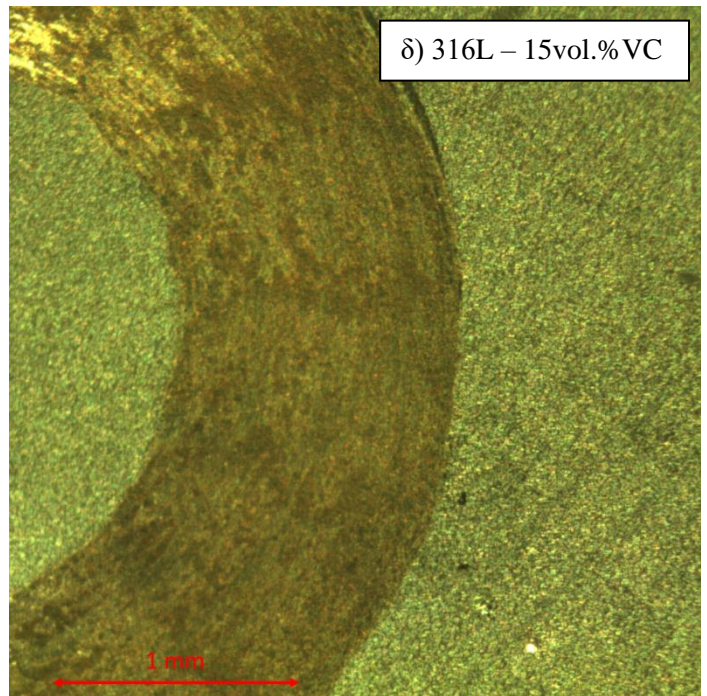
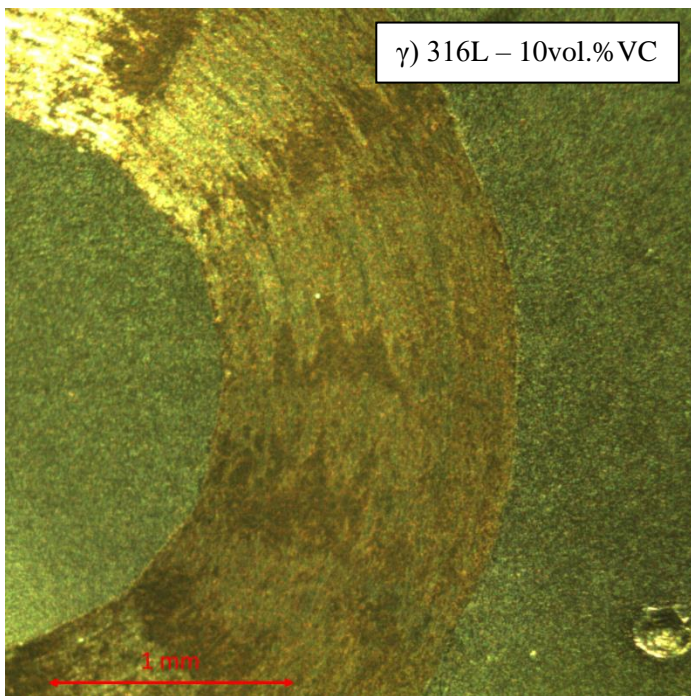
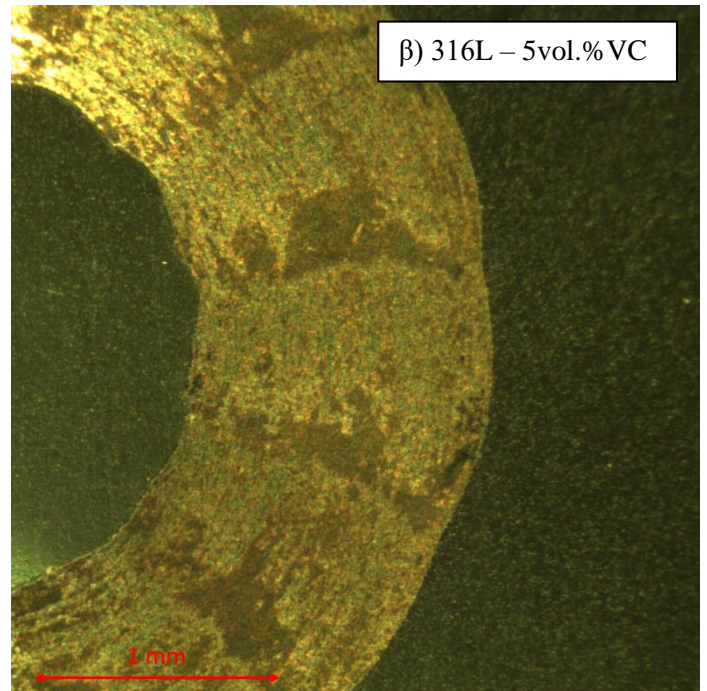
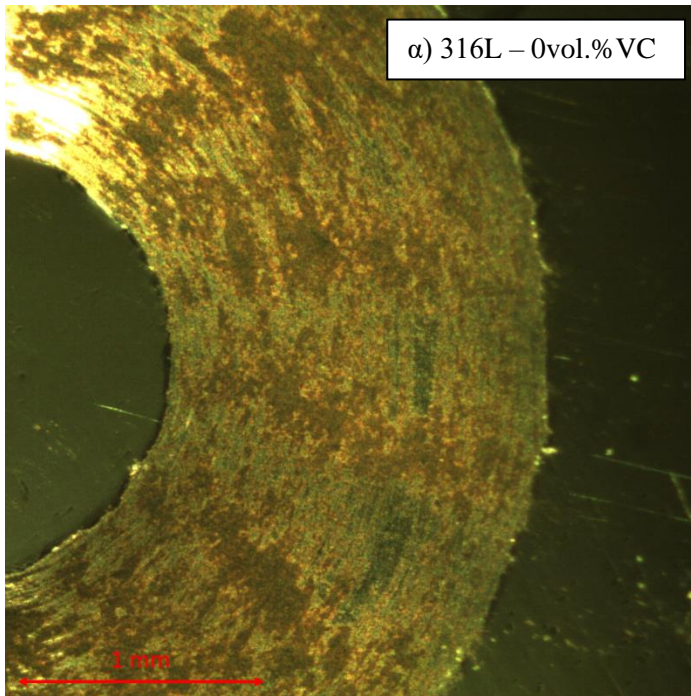
Εικόνα 52: Απεικόνιση τραχυμέτρησης αύλακας ολίσθησης για την καταγραφή του βάθους της αύλακας και του εμβαδου της φθοράς που προκλήθηκε από το πείραμα τριβής για απόσταση 2000 m και δύναμη 5 Newton.



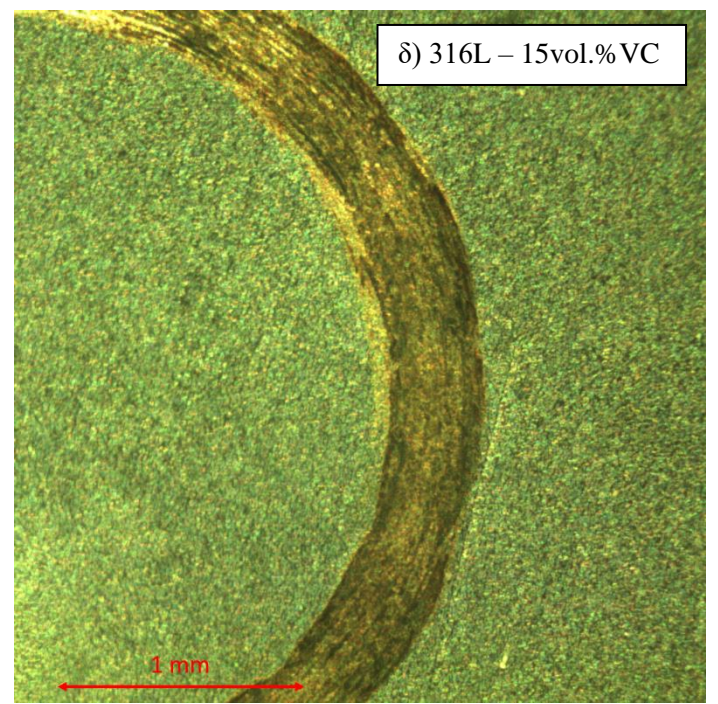
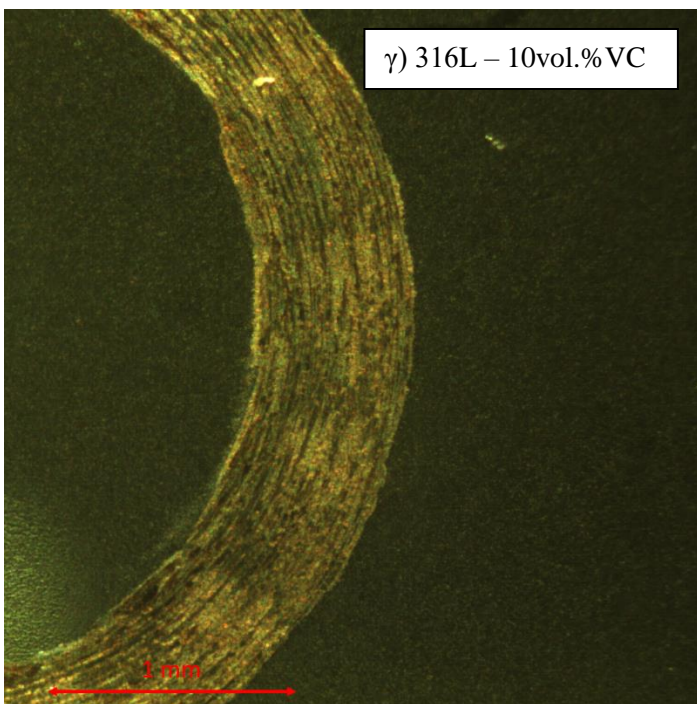
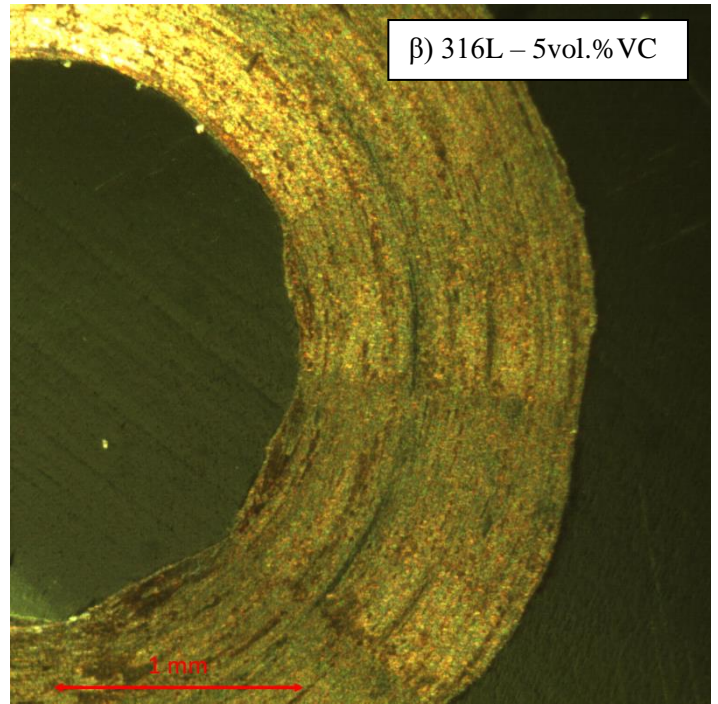
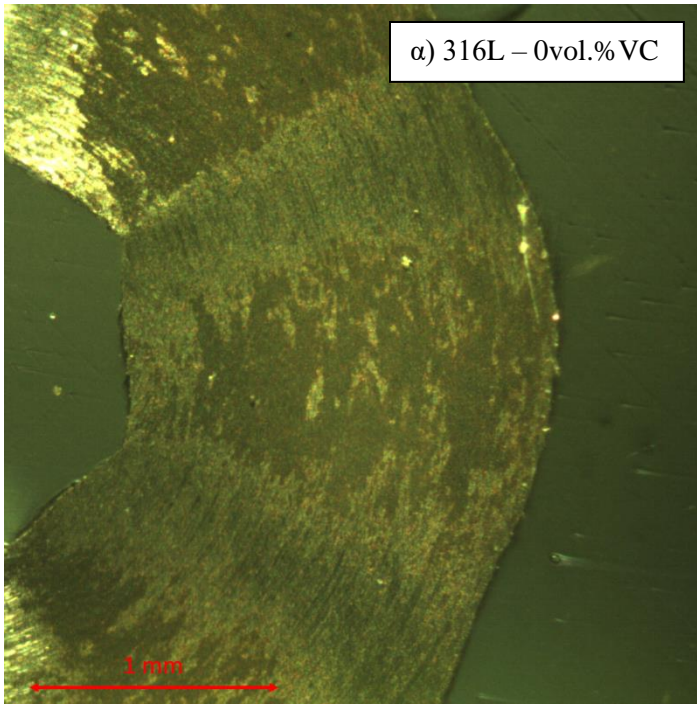
Εικόνα 53: Απεικόνιση τραχυμέτρησης αύλακας ολίσθησης για την καταγραφή του βάθους της αύλακας και του εμβαδου της φθοράς που προκλήθηκε από το πείραμα τριβής για απόσταση 2000 m και δύναμη 2 Newton.



Εικόνα 54: Απεικόνιση της αύλακας που δημιουργήθηκε μέσω της διαδικασίας της φθοράς σε πειραματικές συνθήκες 5 Newton, 1000 m και Al_2O_3 για δείγματα με ποσοστό καρβιδίου του βαναδίου (α) 0vol.%, (β) 5vol.%, (γ) 10vol.% και (δ) 15vol.%.



Εικόνα 55: Απεικόνιση της αύλακας που δημιουργήθηκε μέσω της διαδικασίας της φθοράς σε πειραματικές συνθήκες 5 Newton, 2000 m και Al_2O_3 για δείγματα με ποσοστό καρβιδίου του βαναδίου (α) 0vol.%, (β) 5vol.%, (γ) 10vol.% και (δ) 15vol.%.



Εικόνα 56: Απεικόνιση της αύλακας που δημιουργήθηκε μέσω της διαδικασίας της φθοράς σε πειραματικές συνθήκες 2 Newton, 2000 m και Al_2O_3 για δείγματα με ποσοστό καρβιδίου του βαναδίου (α) 0vol.%, (β) 5vol.%, (γ) 10vol.% και (δ) 15vol.%.

4.5.3. Μικροσκοπική ανάλυση SEM και EDX φθαρμένων επιφανειών

4.5.3.1. Μικροσκοπική ανάλυση SEM φθαρμένων επιφανειών

Στην συνέχεια εξετάζουμε τις φθαρμένες επιφάνειες στην μικρο – κλίμακα με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των σύνθετων υλικών μήτρας ανοξειδωτου ωστενιτικού χάλυβα 316L. Τα δοκίμια έχουν υποστεί φθορά για 1000 m και 2000 m, για δυνάμεις 2 και 5 Newton, με ανταγωνιστικό υλικό αλουμίνα (Al_2O_3), σε ακτίνα 2 mm και ταχύτητα 10 cm/s. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια 316L χωρίς σωματίδια ενίσχυσης και 316L με σωματίδια ενίσχυσης σε ποσοστό 5, 10 και 15 vol.% VC για πειραματικές συνθήκες 2000 m, 5 N, 10 cm/s, 2 mm και ανταγωνιστικό υλικό Al_2O_3 .

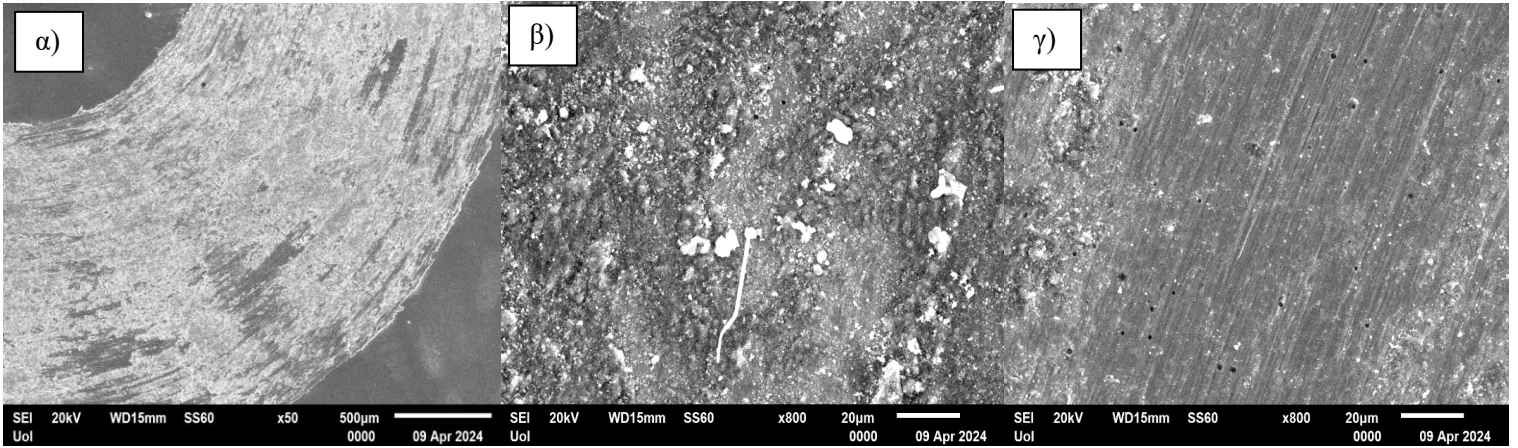
Αρχικά, εξετάζουμε την φθαρμένη επιφάνεια του 316L χωρίς σωματίδια ενίσχυσης. Παρατηρώντας την Εικόνα 57 διαπιστώνουμε πως η αύλακα που έχει διαμορφωθεί λόγω της φθοράς παρουσιάζει μορφολογία λόφων (hills) και κοιλάδων (valleys), δηλαδή υπάρχουν σημεία στην αύλακα που είναι υπερυψωμένα και άλλα που βρίσκονται βαθύτερα μέσα στο υλικό. Το επικρατέστερο αίτιο είναι η ολκιμότητα του ανοξειδωτου χάλυβα. Πιο συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια του πειράματος το δοκίμιο παραμορφώνεται πλαστικά με αποτέλεσμα να μεταφέρεται υλικό σε τυχαία σημεία της αύλακας με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια μορφολογία τύπου λόφου και μπροστά και πίσω να δημιουργούνται σημεία όπου το ανταγωνιστικό υλικό έχει εισχωρήσει βαθύτερα στην δομή του υλικού. Επίσης, στην δομή του υλικού δεν παρατηρούνται ρωγμές από την φθορά. Όμως, στις Εικόνες 57 (β) και (γ) παρατηρούμε άσπρα σημάδια πάνω στην επιφάνεια στοιχείο που παραπέμπει σε σχηματισμό οξειδίων λόγω της φθοράς.

Στην συνέχεια, παρατηρώντας τις Εικόνες 58 – 60 για τα δοκίμια 316L – 5vol.% VC, 316L – 10vol.% VC και 316L – 15vol.% VC βλέπουμε την επιφάνεια της αύλακας να γίνεται πιο ανομοιόμορφη και με σημεία που παραπέμπουν σε αποκόλληση υλικού. Ειδικότερα, παρατηρώντας την επιφάνεια του δοκιμίου 316L – 15vol.% VC (Εικόνα 60) φαίνεται μια ακόμα πιο τραχιά αύλακα σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια. Αυτό οφείλεται στην πόσοτητα καρβιδίων στην δομή του υλικού που εμποδίζουν την φθορά του δοκιμίου. Ειδικότερα, κατά την ολίσθηση του ανταγωνιστικού υλικού πάνω στο δοκίμιο τα καρβίδια εμποδίζουν την φθορά του υλικού (βλ. 4.5.2) όμως στην πορεία του πειράματος τα καρβίδια του βαναδίου αποκολλούνται μέσα από την αύλακα με αποτέλεσμα να δημιουργούν την πιο ανομοιόμορφη αύλακα με σημεία αποκόλλησης υλικού.

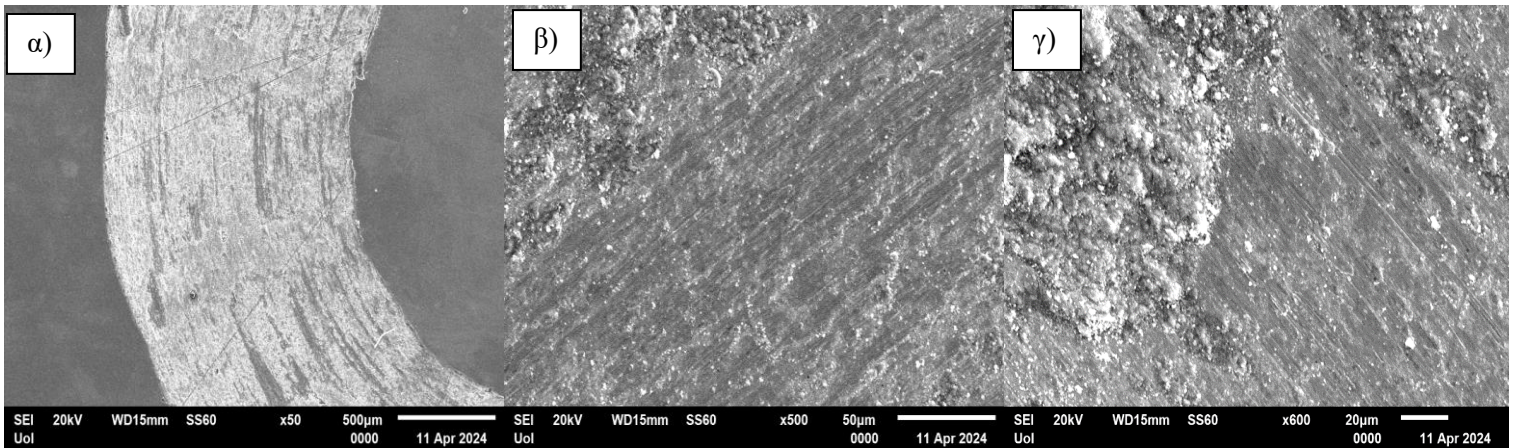
Τέλος, μέσα στην αύλακα παρατηρούνται περισσότερα μικρότερα αυλάκια για τα δοκίμια με σωματίδια ενίσχυσης, τα όποια πιθανόν να δημιουργήθηκαν από την αποκόλληση των καρβιδίων όπου συνεχίζουν και βρίσκονται στην τροχιά του ανταγωνιστικού υλικού με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αυτές οι μικρο – αυλακώσεις (Εικόνα 61). Στις μικρο – αυλακώσεις κοντά παρατηρούνται μικρο – ρωγμές, το οποίο μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της σκληρότητας και κατά συνέπεια ψαθυροποίηση του

δοκιμίου. Το φαινόμενο αυτό παραπέμπει στο συμπέρασμα ότι έχουμε λειαντική φθορά τριών σωμάτων (3 – body abrasive wear).

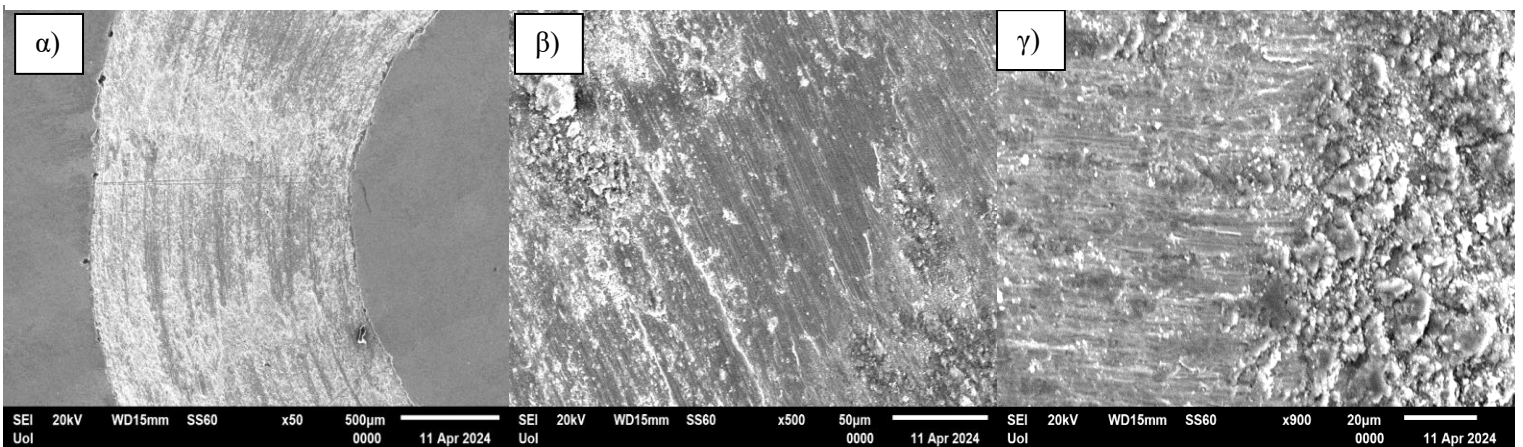
Η δημιουργία της μεγάλης αύλακας, αλλά και των μικρότερων αυλακώσεων λόγω των καρβιδίων για την περίπτωση των δοκιμίων που ενισχύθηκαν με καρβίδια του βαναδίου, με πιο έντονη την περίπτωση του 316L – 15vol.%VC, παραπέμπουν σε μηχανισμό λειαντικής φθοράς (abrasive wear) και λειαντικής φθοράς τριών σωμάτων (3 – body abrasive wear). Παράλληλα, η δημιουργία της μορφολογίας λόφων – κοιλάδων (hills – valleys), υπό την έννοια κάποιων λίγων περιοχών με μεγαλύτερο βάθος και κάποιων άλλων περιοχών με ελάχιστα μικρότερο βάθος, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε και την πλαστική παραμόρφωση να λειτουργεί ως μηχανισμός φθοράς του υλικού.



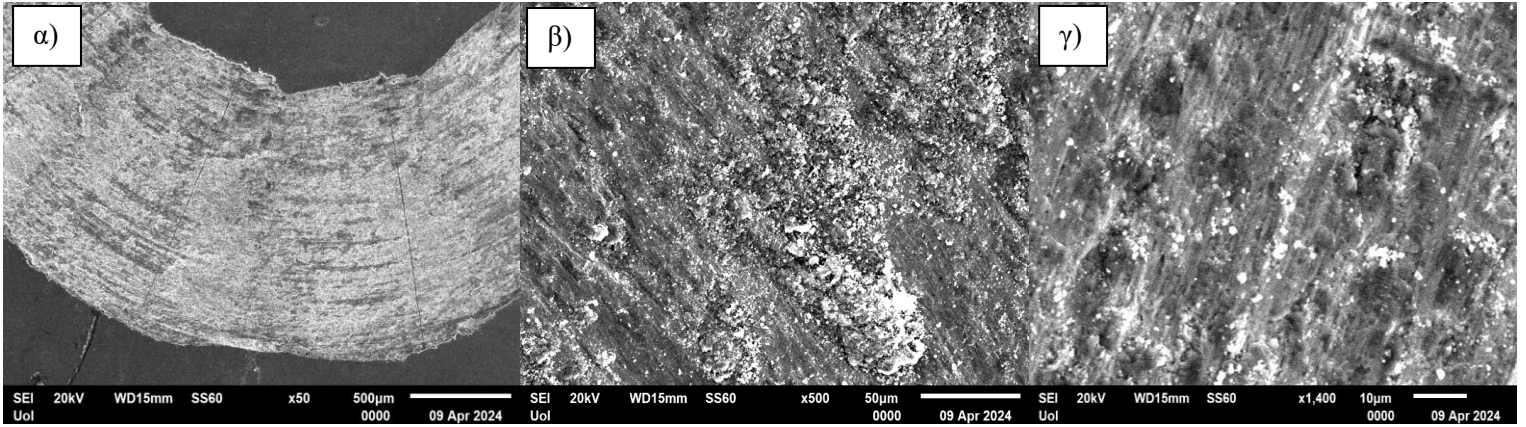
Εικόνα 57: Επιφάνεια φθοράς 316L χωρίς προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης (2000m, 5N, 10cm/s, 2mm, Al_2O_3) : α) συνολική επιφάνεια (x50), β) σημείο λόφου (hill) της φθαρμένης επιφάνειας (x800), γ) σημείο κοιλάδας (valley) της φθαρμένης επιφάνειας (x800).



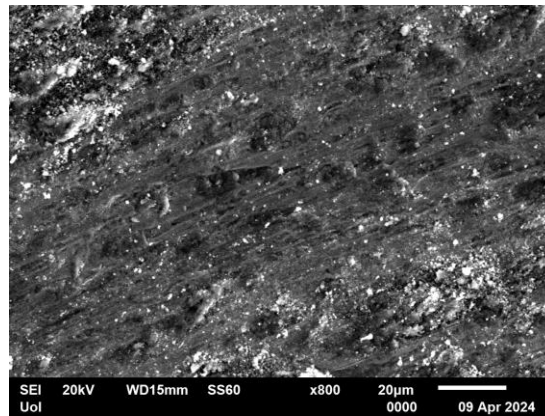
Εικόνα 58: Επιφάνεια φθοράς 316L προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης σε ποσοτό 5vol.% VC (2000m, 5N, 10cm/s, 2mm, Al_2O_3) : α) συνολική επιφάνεια (x50), β) σημείο κοιλάδας (valley) της φθαρμένης επιφάνειας (x500), γ) σημείο λόφου (hill) της φθαρμένης επιφάνειας (x600).



Εικόνα 59: Επιφάνεια φθοράς 316L προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης σε ποσοτό 10vol.% VC (2000m, 5N, 10cm/s, 2mm, Al_2O_3) : α) συνολική επιφάνεια (x50), β) σημείο κοιλάδας (valley) της φθαρμένης επιφάνειας (x500), γ) σημείο λόφου (hill) της φθαρμένης επιφάνειας (x900).



Εικόνα 60: Επιφάνεια φθοράς 316L με προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης σε ποσοστό 15vol.% VC (2000m, 5N, 10cm/s, 2mm, Al_2O_3) : α) συνολική επιφάνεια (x50), β) εσωτερικό αύλακας της φθαρμένης επιφάνειας (x500), γ) εσωτερικό αύλακας της φθαρμένης επιφάνειας (x1400).



Εικόνα 61: Φθαρμένη επιφάνεια 316L με προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης σε ποσοστό 15vol.% VC (2000m, 5N, 10cm/s, 2mm, Al_2O_3)(x800).

4.5.3.2. *Ανάλυση αποτελεσμάτων EDX φθαρμένων επιφανειών*

Μετά την ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας εξετάζουμε τις επιφάνειες ως προς τα στοιχεία που συγκεντρώνουν έτσι ώστε να διαπιστώσουμε ποια σημεία έχουν οξειδωθεί κατά την διαδικασία της ολίσθησης του ανταγωνιστικού υλικού πάνω στο δοκίμιο υπό εξέταση.

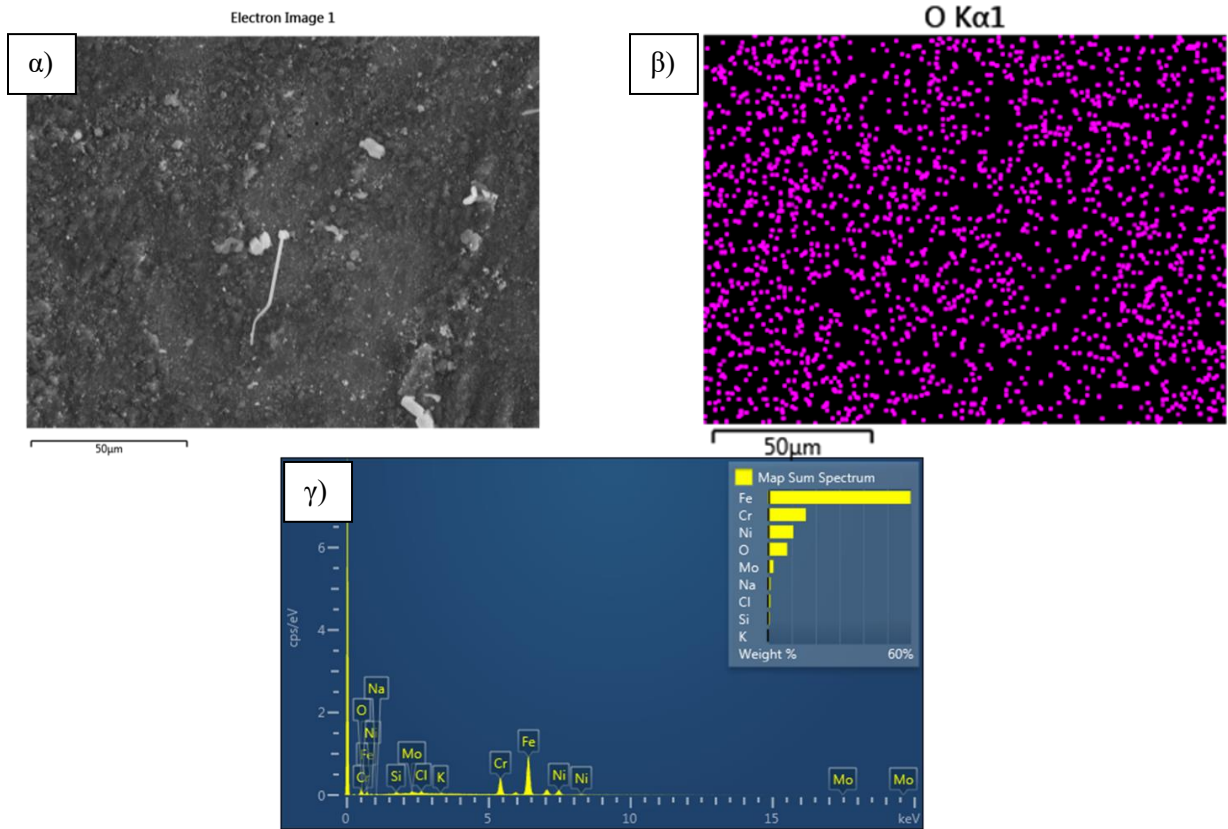
Εξετάζοντας την επιφάνεια του 316L χωρίς σωματίδια ενίσχυσης βλέπουμε πως γενικά στην επιφάνεια υπάρχει έντονη παρουσία οξυγόνου με την μεγαλύτερη συγκέντρωση να βρίσκεται στην περιοχή των λόφων (Εικόνα 62). Η έντονη παρουσία οξυγόνου παραπέμπει σε οξειδωτική φθορά, η οποία οφείλεται στις ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά την διάρκεια των δοκιμών όπου σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας στην αύλακα είχαμε την απορρόφηση του οξυγόνου και την δημιουργία μεταλλικών οξειδίων. Ο λόγος συγκέντρωσης μεγαλύτερης ποσότητας οξειδίων στους λόφους της αύλακας, και όχι τόσο στις κοιλάδες (Εικόνα 63), συνδέεται με τον όγκιμο χαρακτήρα του ανοξειδώτου χάλυβα, όπως προαναφέρθηκε (βλ. 4.5.3.1). Πιο συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια της ολίσθησης της σφαίρας αλουμίνιας είχαμε αύξηση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια απορρόφηση οξυγόνου και δημιουργίας λεπτού φιλμ οξειδίων, όμως λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης το μεγαλύτερο μέρος του φιλμ – οξειδίων μεταφέρθηκε στα τυχαία σημεία της αύλακας, τους λόφους. Επίσης, η λεπτομερής δομή της σκόνης που παράγεται κατά την διαδικασία της τριβής σχηματίζει με μεγαλύτερη ευκολία οξείδια [57, 58].

Παράλληλα, για τις περιπτώσεις των δοκιμών με προσθήκη σωματιδίων ενίσχυσης βλέπουμε μια αντίστοιχη εικόνα με αρκετά μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου στην αύλακα, αλλά και έντονη παρουσία αλουμινίου (Εικόνα 64 – 68) με το φαινόμενο να γίνεται εντονότερο όσο αυξάνεται η ποσότητα του καρβιδίου του βαναδίου. Η συγκέντρωση οξυγόνου έχει παρόμοια κατανομή όπως και στην περίπτωση του 316L, δηλαδή περισσότερο οξυγόνο στους λόφους και λιγότερο στις κοιλάδες της αύλακας με την μοναδική διαφοροποίηση να εμφανίζεται στην περίπτωση των μικρών αυλακώσεων (βλ. 4.5.3.1) όπου έχουμε μικρότερη συγκέντρωση οξυγόνου και άνθρακα. Το αλουμίνιο προέρχεται από το ανταγωνιστικό υλικό της αλουμίνιας και πολύ πιθανόν να οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση καρβιδίων του βαναδίου, τα όποια έχουν παρόμοια σκληρότητα με αυτή της αλουμίνιας και κατά συνέπεια υπάρχει πιθανότητα αποκόλλησης σωματιδίων από το ανταγωνιστικό υλικό. Επιπρόσθετα, τα καρβίδια έχουν την ικανότητα να τραβήξουν αλουμίνιο στην επιφάνεια του σύνθετου υλικού με τον μηχανισμό διάχυσης, ο οποίος λαμβάνει χώρα λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών που προέρχονται μέσα από την τριβή των δύο υλικών.

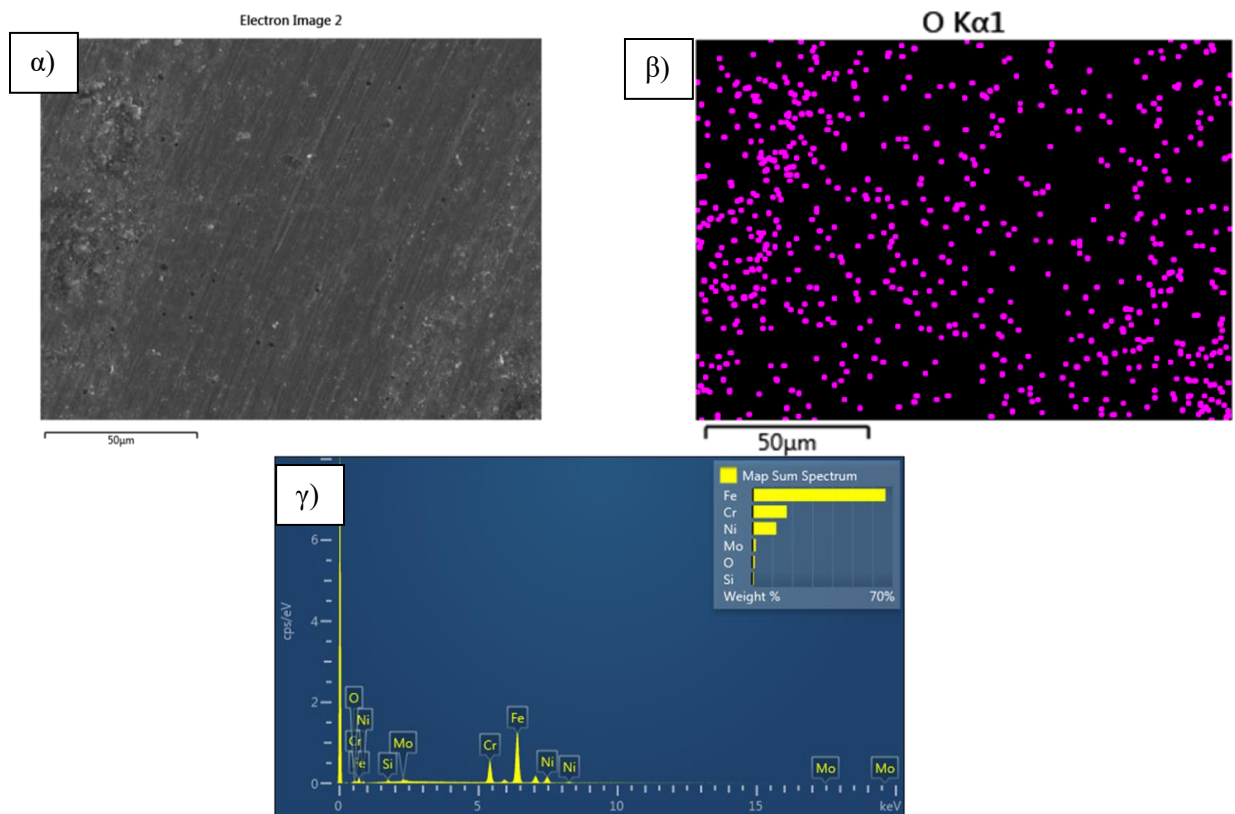
Επιπρόσθετα, η παρουσία Al_2O_3 δείχνει και την πιθανότητα ύπαρξης φθοράς μέσω αποκόλλησης (adhesive wear) λόγω θράυσης των ψαθυρών (Al_2O_3), ενώ παράλληλα η παρουσία O_2 στις αυλακώσεις χαρακτηρίζει μηχανισμό φθοράς απόξεσης – λείωνσης (abrasive wear). Επίσης, η ύπαρξη των καρβιδίων του βαναδίου στην μήτρα του σύνθετου, να μεν βοηθάει στην μείωση του συντελεστή φθοράς (βλ. 4.5.2) αλλά, λόγω

της ψαθυρής φύσης των σωματιδίων ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν έχουν την τάση να οδηγούνται σε φράυση – αποκόλληση (Εικόνα 65, 66 και 67 κυκλωμένα σημεία) από την όλκιμη μήτρα, η οποία γενικά έχει την τάση να παραμορφώνεται αντί να αποκολλάται.

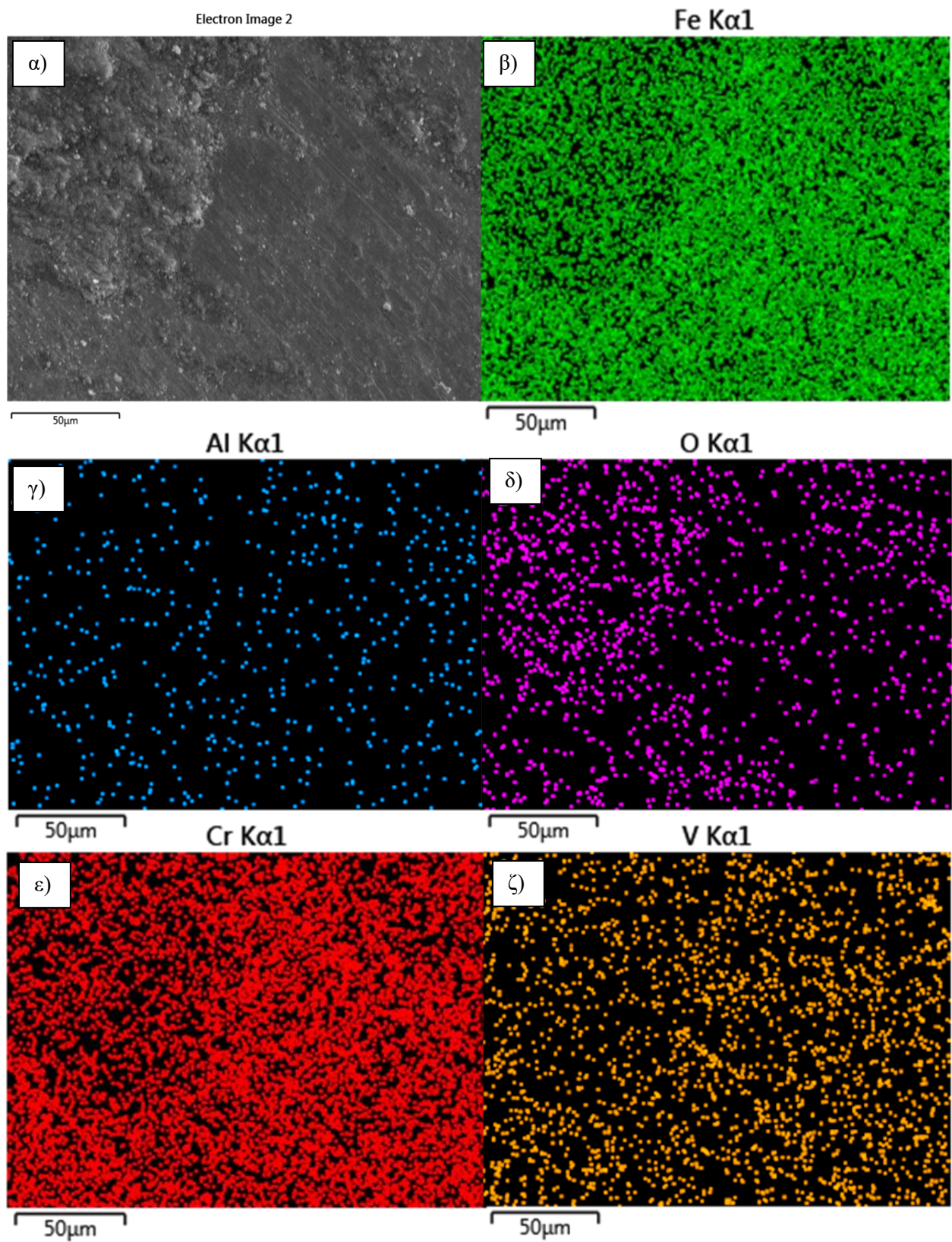
Συμπερασματικά καταλήγουμε πως κύριος ο μηχανισμός φθοράς που παρατηρήθηκε είναι αυτός της οξειδωτικής φθοράς (oxidative wear), λόγω της μεγάλης παρουσίας του οξυγόνου σε όλο το μήκος της αύλακας που δημιουργήθηκε από το ανταγωνιστικό υλικό, αλλά παρατηρήθηκε και μηχανισμός φθοράς αποκόλλησης (adhesive wear), λόγω της παρουσίας και ψαθυρής φύσης της αλουμίνιας και των καρβιδίων του βαναδίου.



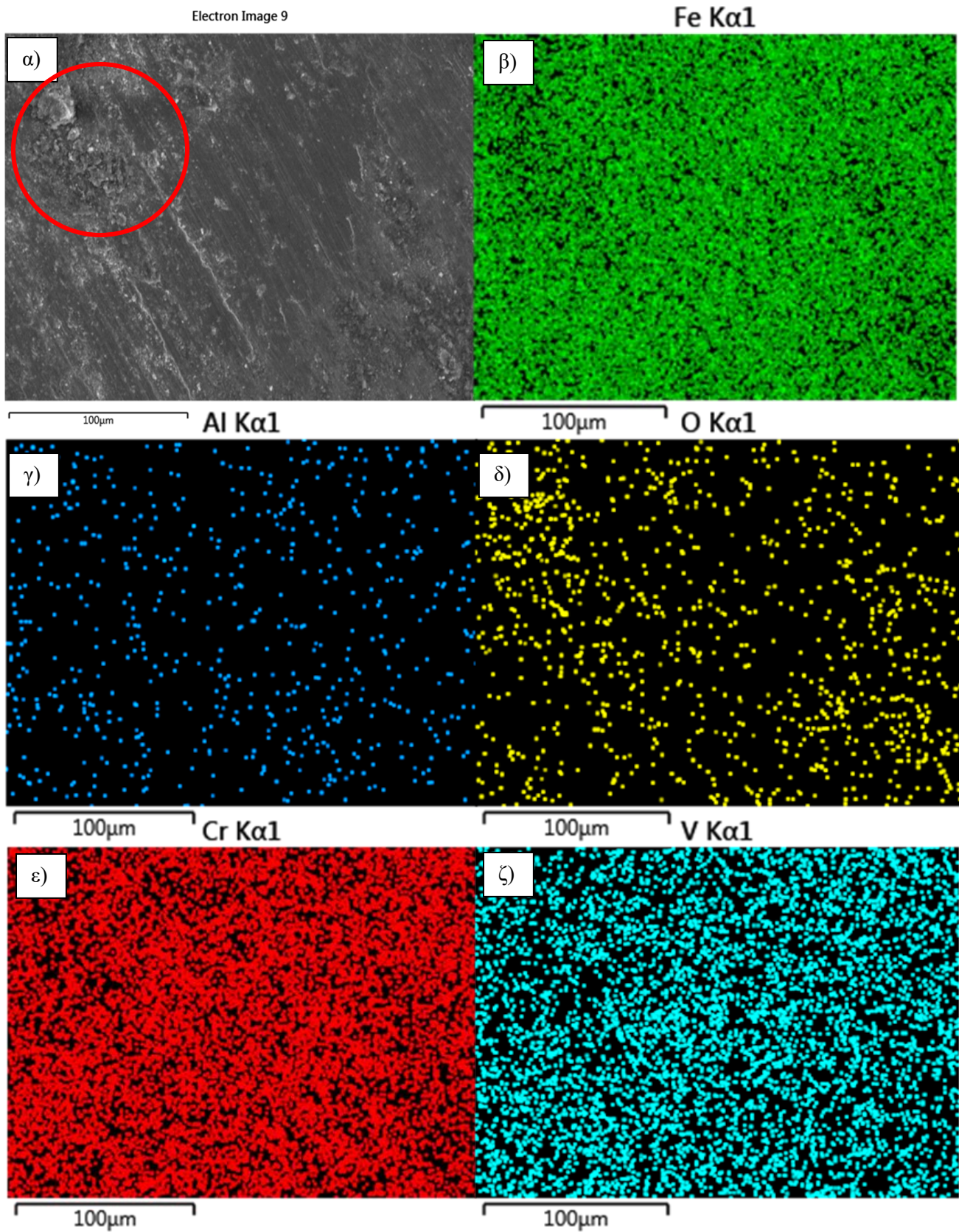
Εικόνα 62: Ανάλυση EDX λόφου (hill) 316L (x800): α) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκόπιου σάρωσης (SEM), β) διασπορά οξυγόνου στην επιφάνεια, γ) γράφημα ανίχνευσης στοιχείων επιφάνειας.



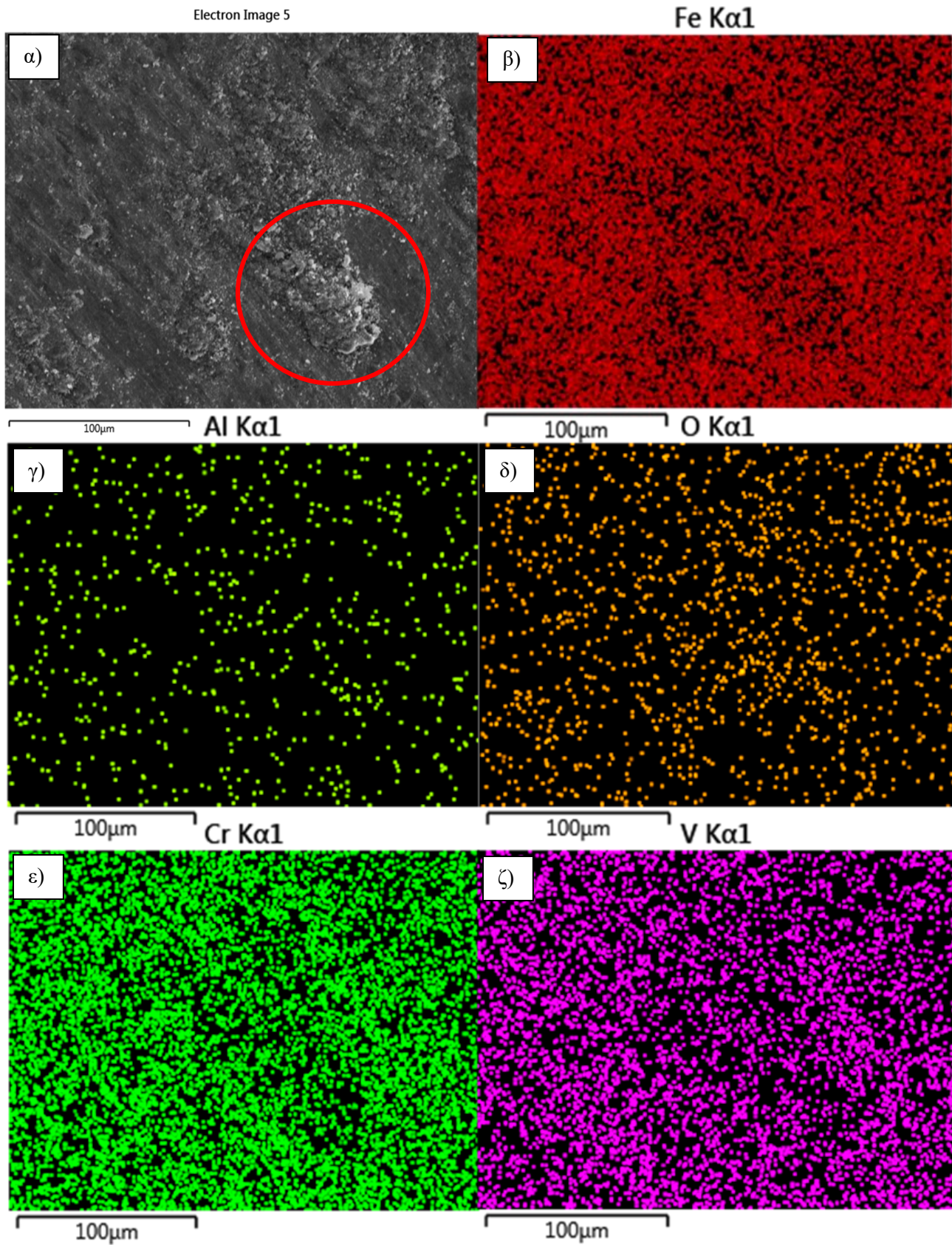
Εικόνα 63 : Ανάλυση EDX κοιλάδας (valley) 316L (x800): α) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκόπιου σάρωσης (SEM), β) διασπορά οξυγόνου στην επιφάνεια, γ) γράφημα ανίχνευσης στοιχείων επιφάνειας.



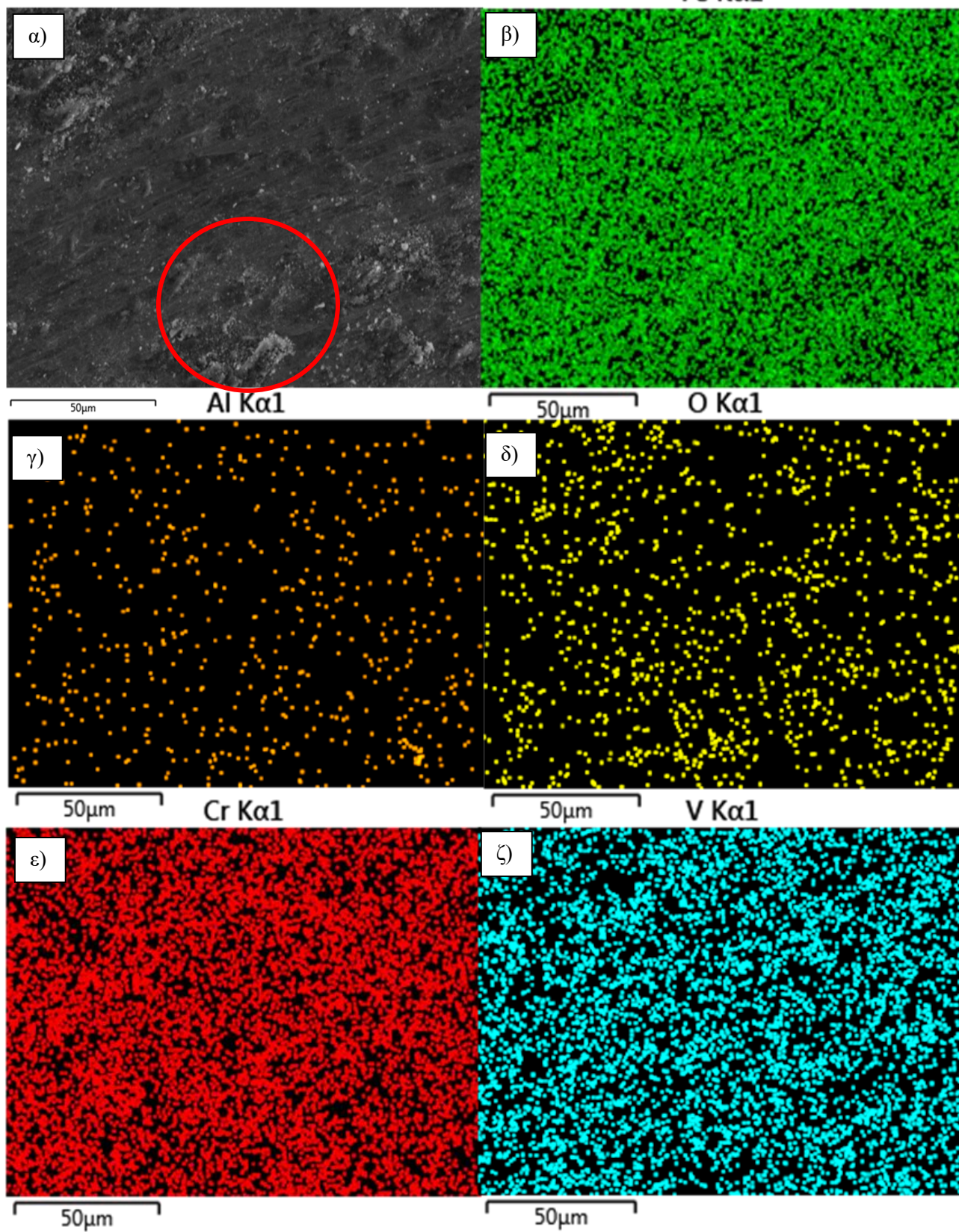
Εικόνα 64: Ανάλυση EDX δοκιμίου 316L – 5vol.% VC (x600): α) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκόπιου σάρωσης (SEM), β) διασπορά σιδήρου στην επιφάνεια, γ) διασπορά αλουμινίου στην επιφάνεια, δ) διασπορά οξυγόνου στην επιφάνεια, ε) διασπορά χρωμίου στην επιφάνεια, ζ) διασπορά βαναδίου στην επιφάνεια.



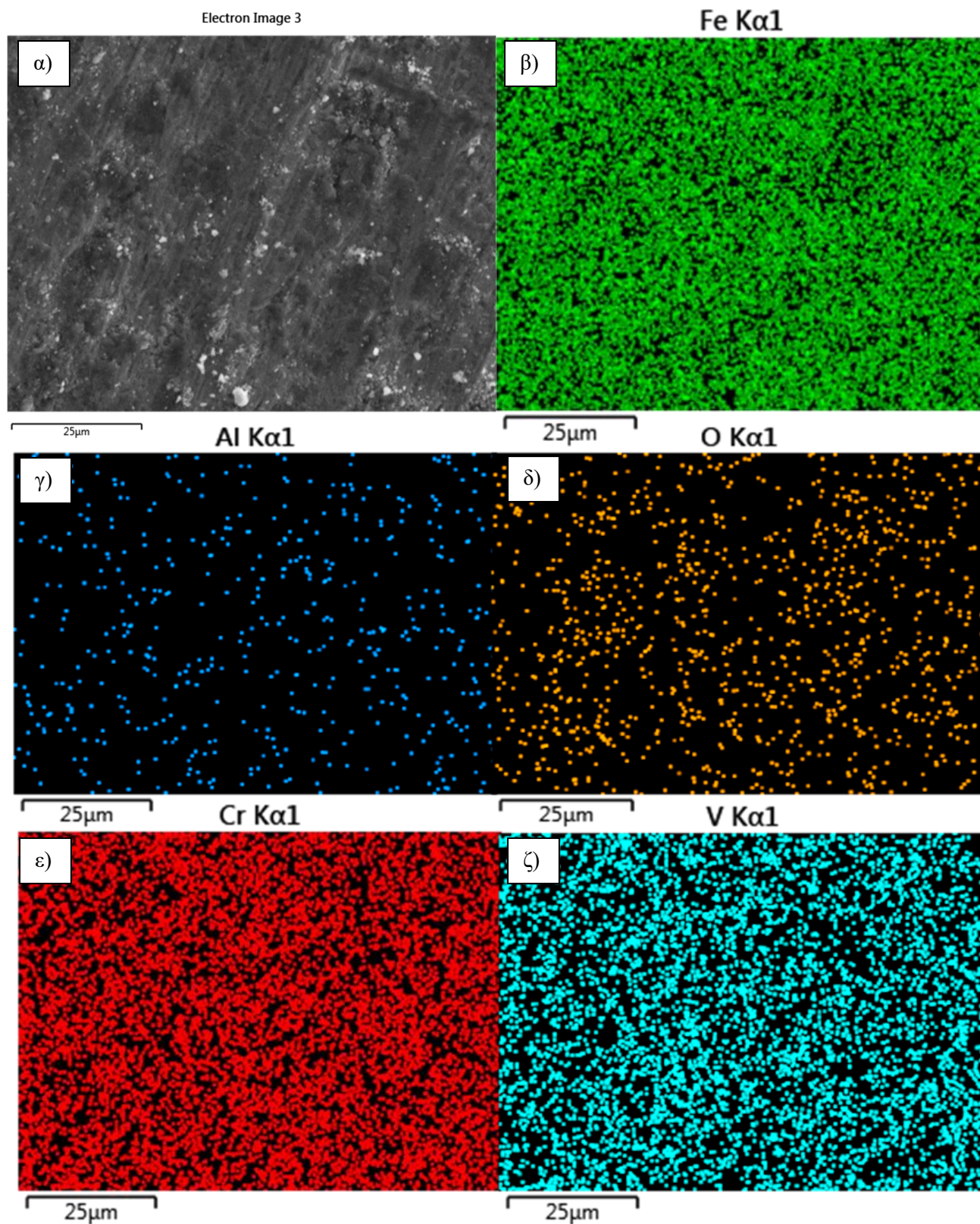
Εικόνα 65: Ανάλυση EDX δοκιμίου 316L – 10vol.% VC (x500): α) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκόπιου σάρωσης (SEM), β) διασπορά σιδήρου στην επιφάνεια, γ) διασπορά αλουμινίου στην επιφάνεια, δ) διασπορά οξυγόνου στην επιφάνεια, ε) διασπορά χρωμίου στην επιφάνεια, ζ) διασπορά βαναδίου στην επιφάνεια.



Εικόνα 66: Ανάλυση EDX δοκιμίου 316L – 15vol.%VC (x500): α) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), β) διασπορά σιδήρου στην επιφάνεια, γ) διασπορά αλουμινίου στην επιφάνεια, δ) διασπορά οξυγόνου στην επιφάνεια, ε) διασπορά χρωμίου στην επιφάνεια, ζ) διασπορά βαναδίου στην επιφάνεια..



Εικόνα 67: Ανάλυση EDX δοκιμίου 316L – 15vol.%VC (x800): α) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), β) διασπορά σιδήρου στην επιφάνεια, γ) διασπορά αλουμινίου στην επιφάνεια, δ) διασπορά οξυγόνου στην επιφάνεια, ε) διασπορά χρωμίου στην επιφάνεια, ζ) διασπορά βαναδίου στην επιφάνεια..



Εικόνα 68: Ανάλυση EDX δοκιμίου 316L – 15vol.% VC (x1400): α) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), β) διασπορά σιδήρου στην επιφάνεια, γ) διασπορά αλουμινίου στην επιφάνεια, δ) διασπορά οξυγόνου στην επιφάνεια, ε) διασπορά χρωμίου στην επιφάνεια, ζ) διασπορά βαναδίου στην επιφάνεια..

4.6. Πειραματικά αποτελέσματα δοκιμών διάβρωσης

4.6.1. Συγκριτικά αποτελέσματα διάβρωσης σε 0.5M H₂SO₄

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διάβρωσης των δοκιμίων, 316L με προσθήκη καρβιδίου του βαναδίου σε συστάσεις κατ' όγκο σε ποσοστά 0, 5, 10 και 15 τις εκατό, με την χρήση κυκλικών/ποτενσιοδυναμικών πολώσεων σε περιβάλλον θεικού οξέως 0.5M H₂SO₄.

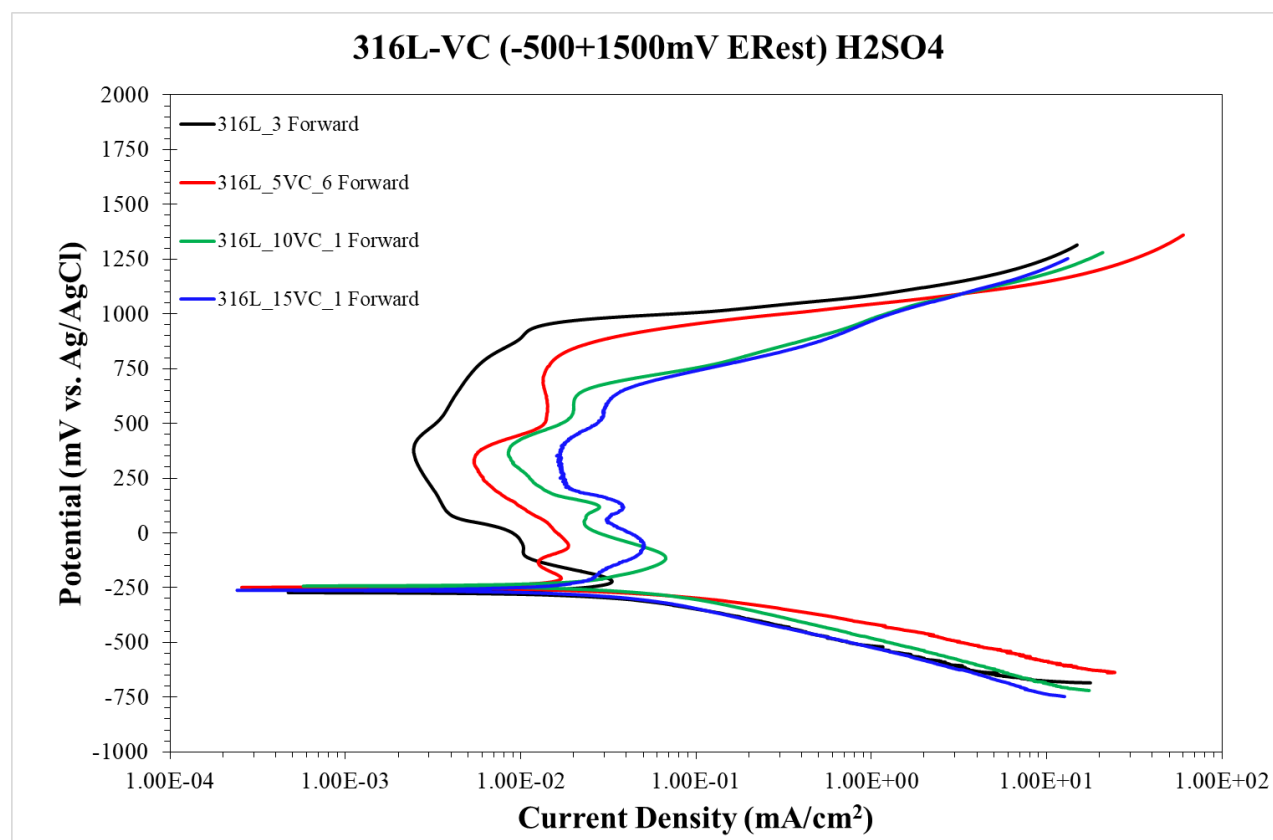
Αρχικά, από την Εικόνα 69 βλέπουμε μια παρόμοια συμπεριφορά στις καμπύλες ορθής πόλωσης, δηλαδή παρατηρείται μια περιοχή παθητικοποίησης από τα -250 mV έως 1000 mV περίπου. Όμως, παρά το γεγονός ότι όλες οι συστάσεις παρουσιάζουν μια ικανοποιητική περιοχή παθητικοποίησης, με την αύξηση του ποσοστού του καρβιδίου του βαναδίου η περιοχή παθητικοποίησης μικραίνει για ποσοστό καρβιδίου 15vol.% από τα -200mV – 600mV. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Πίνακα 7 αν υπολογίσουμε, για την περίπτωση του 0 vol.% VC και του 15 vol.% VC, την διαφορά $E_b - E_{cp}$ έχουμε 1150 mV και 841 mV αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει πως για το σύνθετο υλικό που δημιουργήθηκε με την αύξηση του καρβιδίου μικραίνει η περιοχή κατά την οποία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την παθητικοποίηση του ανοξειδωτού ωστενιτικού χάλυβα, δηλαδή έχουμε κατάρρευση του φιλμ παθητικοποίησης πολύ νωρίτερα σε σχέση με 316L χωρίς προσθήκη VC, με αποτέλεσμα να βρίσκει χρηστικότητα σε λιγότερες περιπτώσεις διαβρωτικών περιβαλλόντων. Επίσης, ένα ακόμη στοιχείο που μας δείχνει την μείωση των αντιδιαβρωτικών ικανοτήτων του 316L με προσθήκη VC είναι πως με την αύξηση του ποσοστού του καρβιδίου του βαναδίου η παθητικοποίηση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερα ρεύματα (καμπύλες μετατοπισμένες προς τα δεξιά – μεγαλύτερα ρεύματα) υποδεικνύοντας ασθενέστερο αγωγίμο παθητικό φιλμ. Αυτό συμβαίνει λόγω των περισσότερων ορίων κόκκων και διεπιφανειών VC/316L, όπου πορξενούν ελαττώματα στην συνέχεια του παθητικού φιλμ.

Παράλληλα, στην Εικόνα 70 παρατηρούμε ξεχωριστά τις καμπύλες ορθής και ανάστροφης πόλωσης για κάθε μια από τις συστάσεις που εξετάστηκαν. Αυτό που βλέπουμε είναι πως σε καμία από τις περιπτώσεις των δοκιμίων δεν έχουμε τοπική διάβρωση – διάβρωση οπών και αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι η ανάστροφη πόλωση επιστρέφει με μια πορεία πιο αριστερά από την καμπύλη ορθής πόλωσης. Έτσι, συμπεραίνουμε πως έχουμε γενική και ομοιόμορφη διάβρωση για όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Η διάβρωση οπών – τοπική διάβρωση είναι κάτι το οποίο δεν επιθυμούμε καθώς οδηγεί σε διάβρωση συγκεκριμένων σημείων της δομής του υλικού μας με συνέπεια να δημιουργούνται οπές οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ακεραιότητα της δομής του υλικού οδηγώντας σε αστοχίες και κατάρρευση.

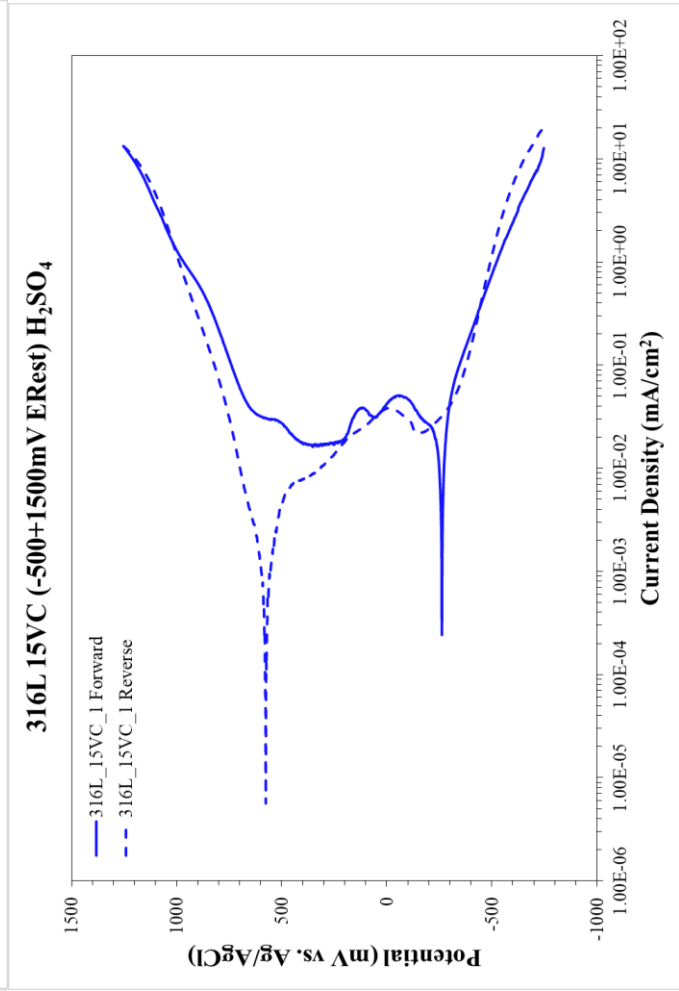
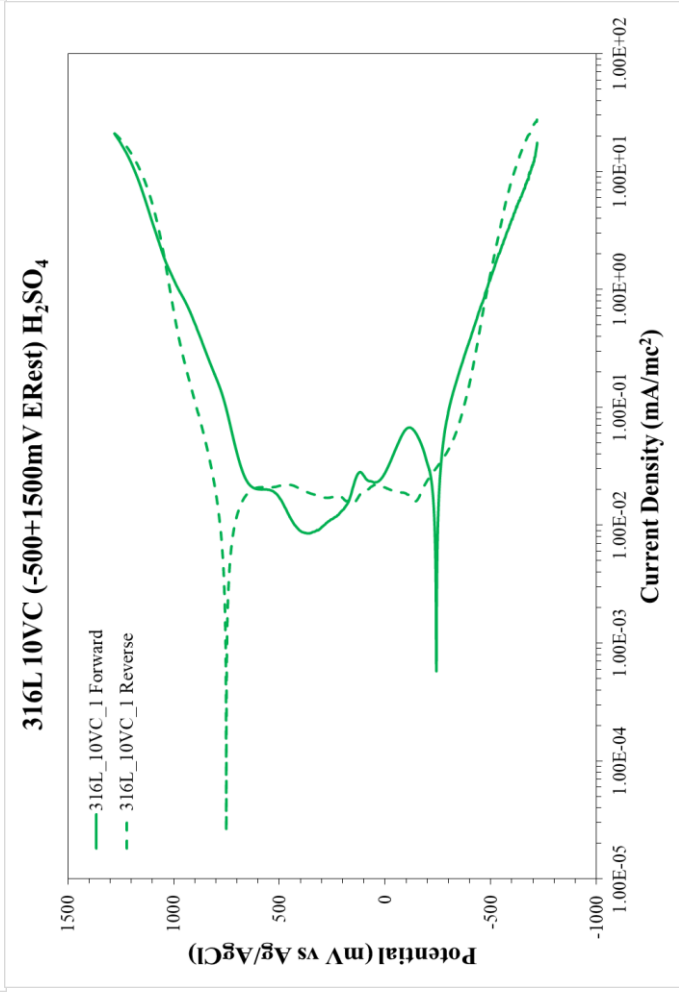
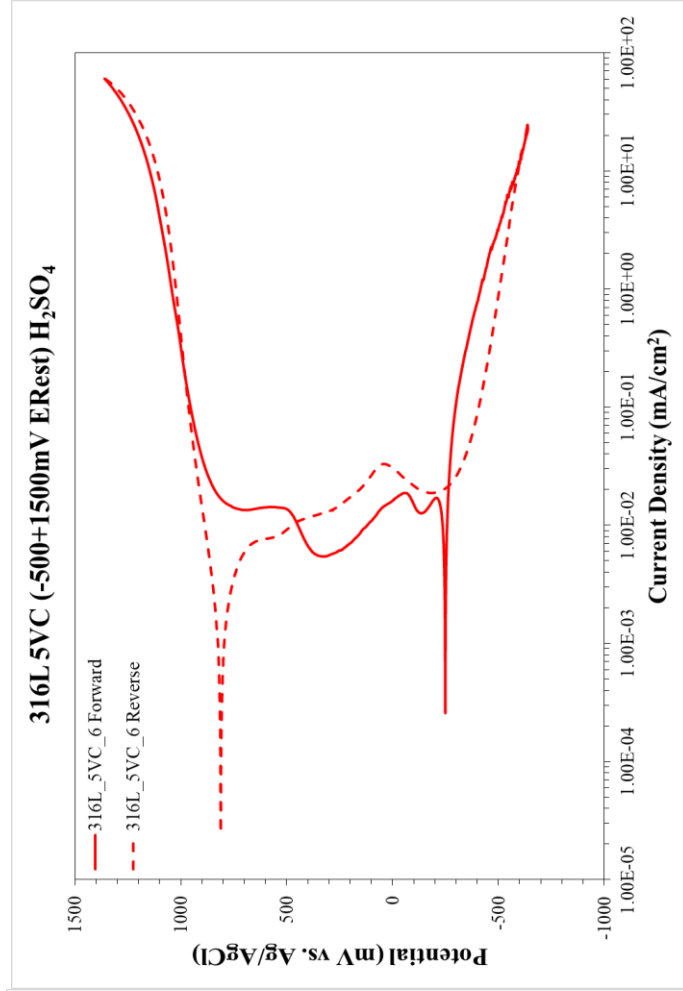
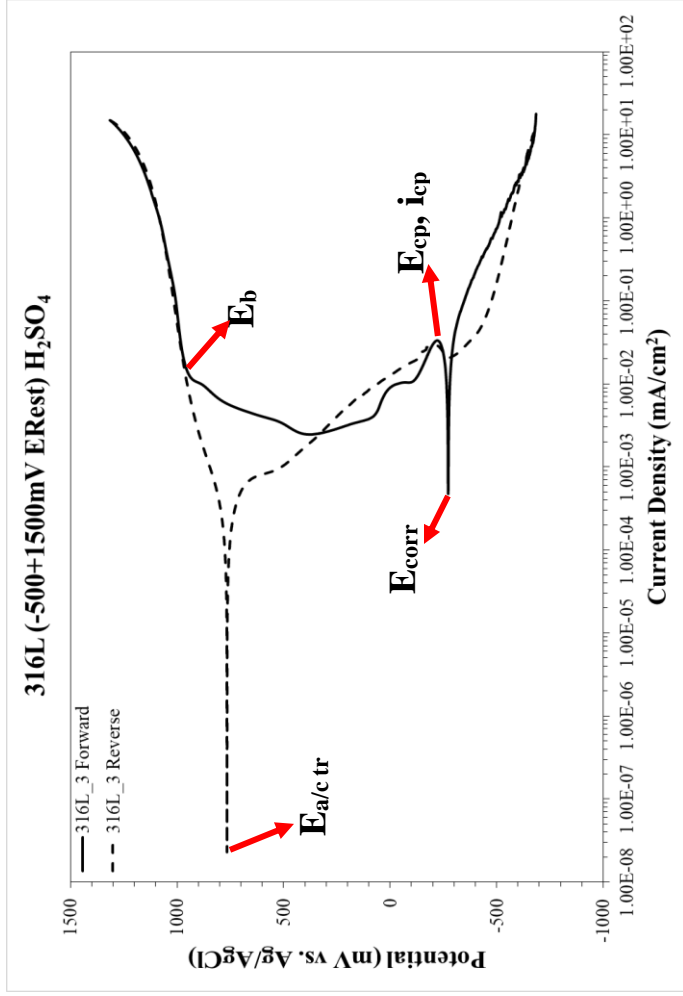
Στον παρακάτω Πίνακα 7, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη που προέκυψαν από τα διαγράμματα διάβρωσης των σύνθετων ανοξειδωτού χάλυβα 316L σε περιβάλλον H₂SO₄.

Πίνακας 7: Μέσοι όροι χαρακτηριστικών ηλεκτροχημικών δυναμικών και πυκνότητας ρεύματος που προέκυψαν από τα διαγράμματα διάβρωσης των σύνθετων ανοξείδωτου χάλυβα 316L σε περιβάλλον H₂SO₄.

Δείγμα	E _{corr} (mV)	E _{a/c tr} (mV)	E _{cp} (mV)	E _b (mV)	E _{ocp} (mV)	i _{cp} (mA/cm ²)	i _{corr} (mA/cm ²)	i _{cp(300mV)} (mA/cm ²)
316L – 0vol.%VC	-242 ± 43	635 ± 298	-203 ± 41	947 ± 30	-245 ± 65	0.02304 ± 0.01105	0.04134	0.00263 ± 0.00079
316L – 5vol.%VC	-260 ± 11	820 ± 10	-203 ± 15	801 ± 52	-256 ± 1	0.01929 ± 0.00397	0.04187 ± 0.00882	0.00828 ± 0.00385
316L – 10vol.%VC	-254 ± 15	707 ± 63	-206 ± 18	619 ± 49	-235 ± 22	0.01896 ± 0.01070	0.05718 ± 0.01756	0.00866 ± 0.00129
316L – 15vol.%VC	-254 ± 11	687 ± 96	-214 ± 0	627 ± 27	-230 ± 25	0.02055 ± 0.00478	0.04264 ± 0.01135	0.02975 ± 0.01846



Εικόνα 69: Γραφική απεικόνιση καμπυλών διάβρωσης ποτενσιodynamικής πόλωσης για όλες τις πιθανές συστάσεις σε H₂SO₄ 0.5M έναντι ηλεκτροδίου αναφοράς Ag/AgCl.



Εικόνα 70: Γραφική απεικόνιση καμπυλών διάβρωσης ποτενσιodynamικής πόλωσης για όλες τις πιθανές συστάσεις σε H₂SO₄ 0.5M έναντι ηλεκτροδίου αναφοράς Ag/AgCl.

4.6.2. Μικροσκοπική ανάλυση SEM και EDX διαβρωμένων επιφανειών

4.6.2.1. Μικροσκοπική ανάλυση SEM διαβρωμένων επιφανειών

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζεται η μικροσκοπική ανάλυση των διαβρωμένων επιφανειών, με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), των σύνθετων υλικών μήτρας ανοξειδωτού ωστενιτικού χάλυβα 316L. Τα δοκίμια έχουν υποστεί διάβρωση σε υδατικό περιβάλλον 0.5M H₂SO₄ και για δυναμικό διάβρωσης -500 mV έως +1500 mV ως προς το E_{rest}.

Σε πρώτο στάδιο εξετάζουμε τις κάθετες τομές των διαβρωμένων επιφανειών (Εικόνα 71), έτσι ώστε να διαπιστώσουμε αν έχουν διαβρωθεί τα δοκίμιά μας και σε τι βάθος έχει εισχωρήσει η διάβρωση στην δομή του σύνθετου υλικού.

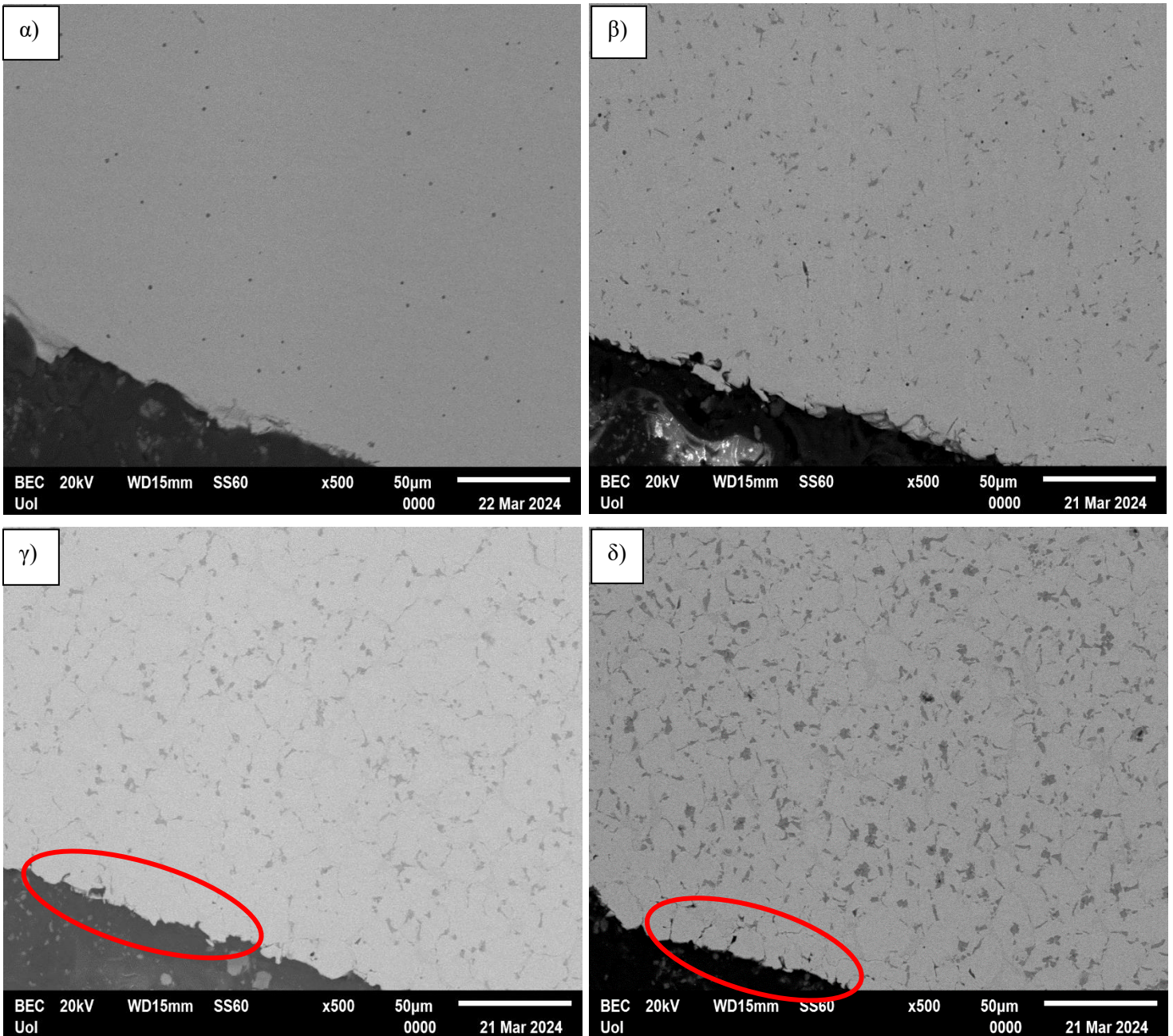
Παρατηρώντας την Εικόνα 67 είναι ξεκάθαρο πως η διάβρωση, ειδικά για ποσοστά VC 0 και 5 vol.%, δεν έχει διαπεράσει το επιφανειακό στρώμα. Στην σύσταση 10 vol.% VC αρχίζει να φαίνεται μια μικρή διαπέραση του επιφανειακού στρώματος της τάξης των μικρομέτρων με το φαινόμενο να γίνεται πιο έντονο στην σύσταση 15 vol.% VC. Παράλληλα, ο τρόπος με τον οποίο η διάβρωση έχει διαπεράσει το επιφανειακό στρώμα παραπέμπει σε περικρυσταλλική διάβρωση, δηλαδή η διάβρωση λαμβάνει χώρα στα όρια των κόκκων, καθώς παρατηρούνται κενά στην δομή περιμετρικά των κόκκων.

Στην συνέχεια εξετάζουμε τις διαβρωμένες επιφάνειες (Εικόνα 72) των δοκιμίων με σκοπό να παρατηρήσουμε με πιο τρόπο επηρέασε την επιφάνεια των δοκιμίων η κυκλική/ποτενσιοδυναμική πόλωση μέσα σ θειικό οξύ.

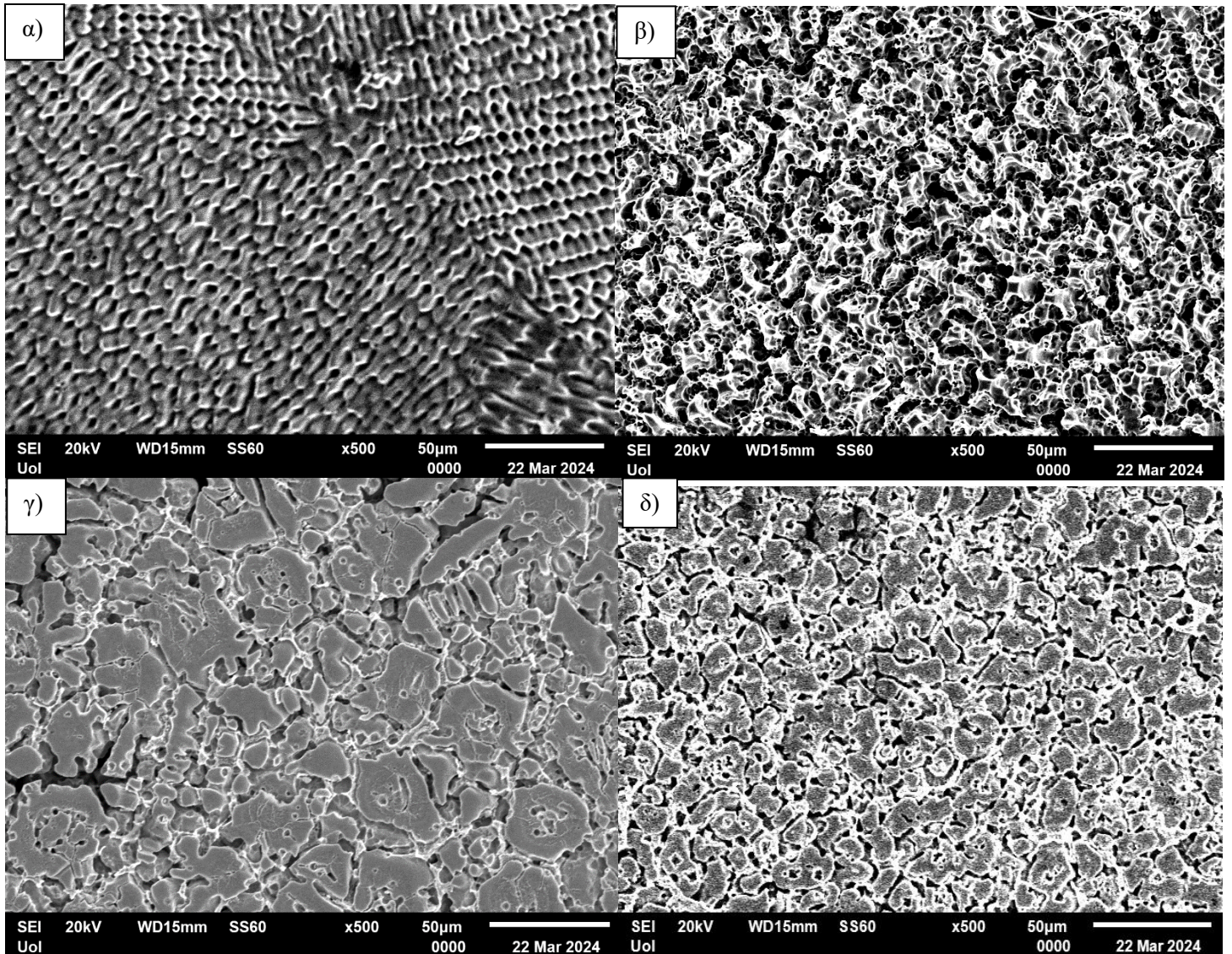
Από την εικόνα 72(α), βλέπουμε στην επιφάνεια του ανοξειδωτού ωστενιτικού χάλυβα 316L χωρίς ενίσχυση καρβιδίων τον σχηματισμό κυψελοειδών πολυστρωμάτων με πόρους. Αυτά τα κυψελοειδή στρώματα οδηγούν στην υπόθεση πως πρόκειται για πολυστρωματικά κυψελοειδή οξειδία Fe(OH)₃, τα οποία δημιουργήθηκαν πάνω στο στρώμα παθητικοποίησης (Cr₂O₃) [Συζήτηση με Α.Λεκάτου]. Τα στρώματα αυτά είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα σε όλο το εύρος της επιφάνειας παραπέμποντας σε γενική και ομοιόμορφη διάβρωση. Το συμπέρασμα της γενικής και ομοιόμορφης διάβρωσης συνάδει πλήρως με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και για την σύσταση 5 vol.% VC (Εικόνα 72 (β)), όπου παρατηρείτε ο μετασχηματισμός των πόρων σε συνεχόμενες κοιλότητες.

Αυξάνοντας το ποσοστό του καρβιδίου του βαναδίου σε 10vol.% (Εικόνα 72 (γ)) και κυρίως σε 15 vol.% VC (Εικόνα 72 (δ)) παρουσιάζεται μια αρκετά διαφορετική εικόνα σε σχέση με τις δύο προηγούμενες συστάσεις. Πιο συγκεκριμένα, βλέπουμε ξεκάθαρα τους κόκκους, που αποτελούν την μήτρα του υλικού, και στα όρια τους να έχουν δημιουργηθεί κενά, το οποίο παραπέμπει ευθέως σε περικρυσταλλική διάβρωση όπως παρατηρήθηκε και στις κάθετες τομές. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε αρκετά μεγαλύτερο

βαθμό στην περίπτωση του 15 vol.% VC, όπου φαίνεται να έχουν δημιουργηθεί ακόμα περισσότερα κενά λόγω της αύξησης του ποσοστού του καρβιδίου του βαναδίου. Επειδή, τα καρβίδια κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων δημιουργείται μια διαφοροποίηση μεταξύ της σύστασης των κόκκων και των ορίων των κόκκων δημιουργώντας γαλβανικά κελιά με αποτέλεσμα να έχουμε το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης.



Εικόνα 71: Κάθετες τομές επιφανειών των διάφορων σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας χάλυβα 316L, α) 316L – 0vol.% VC, β) 316L – 5vol.% VC, γ) 316L – 10vol.% VC και δ) 316L – 15vol.% VC, που διαβρώθηκαν σε υδατικό περιβαλλόν 0.5M H₂SO₄ και για δυναμικό διάβρωσης -500 mV έως + 1500mV ως προς το Erest (μεγέθυνση x500).

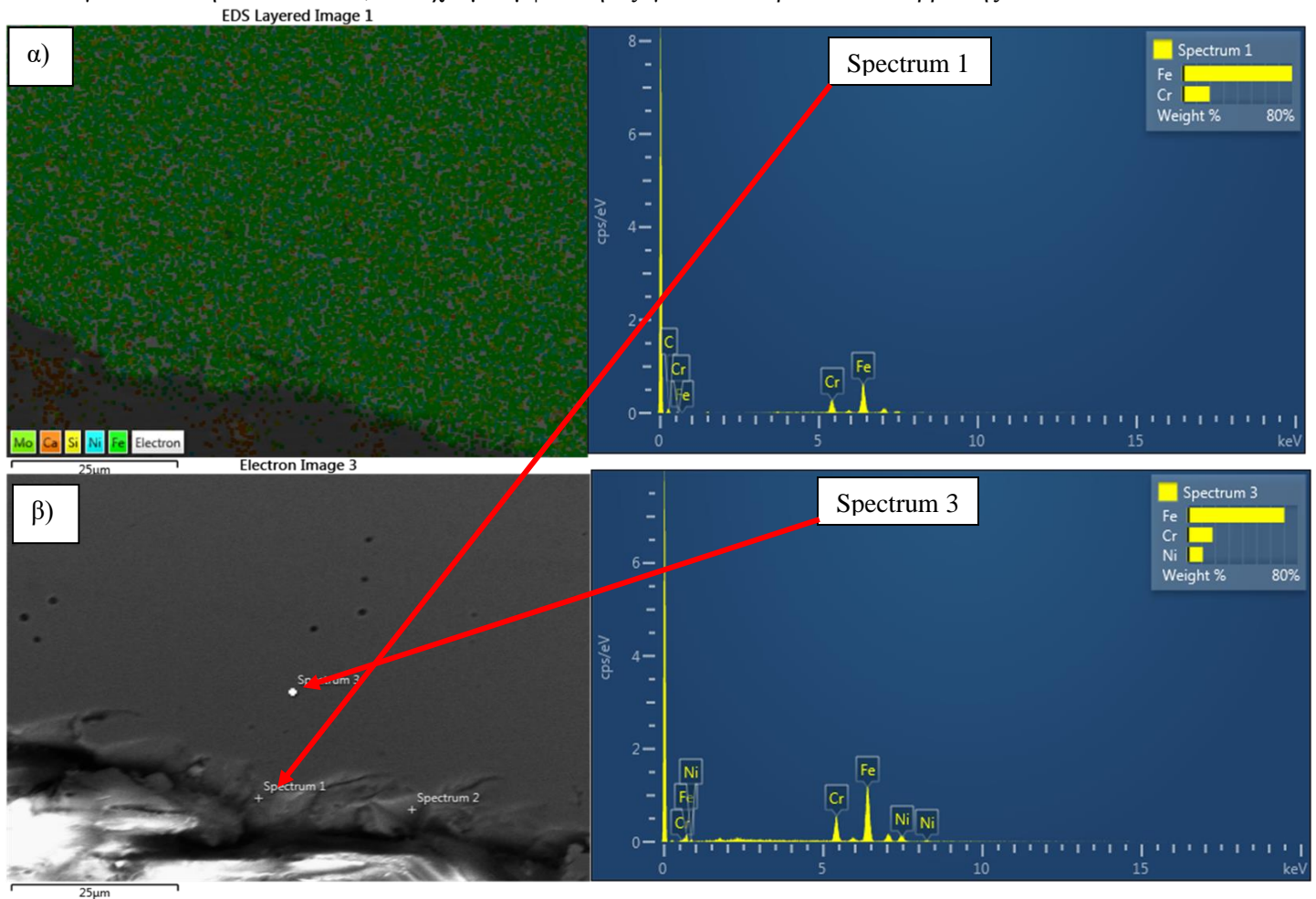


Εικόνα 72: Επιφάνειες των διάφορων σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας χάλυβα 316L, α) 316L – 0vol.% VC, β) 316L – 5vol.% VC, γ) 316L – 10vol.% VC και δ) 316L – 15vol.% VC, που διαβρώθηκαν σε υδατικό περιβαλλον 0.5M H₂SO₄ και για δυναμικό διάβρωσης -500 mV έως + 1500mV ως προς το Erest (μεγένθυση x500).

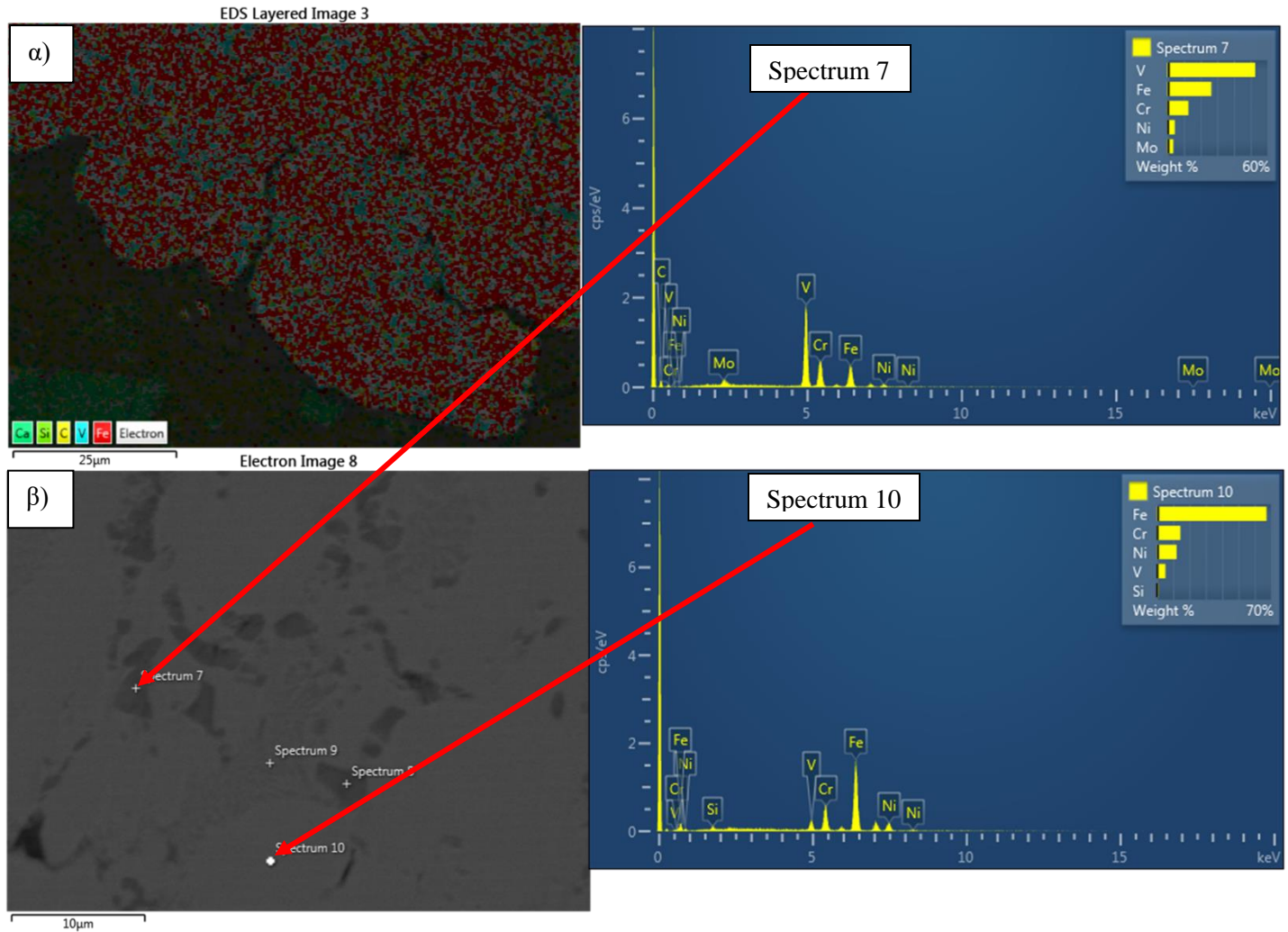
4.6.2.2. Ανάλυση αποτελεσμάτων EDX διαβρωμένων επιφανειών

Σε συνέχεια της ανάλυσης της δομής και μορφολογίας των επιφανειών των δοκιμίων μετά την υποβολή τους σε δοκιμή διάβρωσης σε θειικό οξύ (0.5M H₂SO₄) γίνεται εξέταση με την μέθοδο EDX των προϊόντων που προέκυψαν από την διαδικασία της διάβρωσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται η μέθοδος της σημειακής ανάλυσης και της χαρτογράφησης των στοιχείων σε μέρος της επιφάνειας.

Αρχικά, εξετάζοντας την ανάλυση EDX στην κάθετη τομή της διαβρωμένης επιφάνειας του καθαρού 316L (Εικόνα 73), χωρίς προσθήκη καρβιδίου, βλέπουμε πως η παρουσία του οξυγόνου είναι μηδενική, καθώς και οποιουδήποτε πιθανού προϊόντος διάβρωσης. Αυτό μας δείχνει μια καλή και αναμενόμενη συμπεριφορά ενός ανοξείδωτου χάλυβα και συγκεκριμένα του 316L, ο οποίος παθητικοποιείται σε θειικό οξύ και δεν διαβρώνεται σε ένα τέτοιο περιβάλλον [29, 32, 35]. Παρόμοια κατάσταση παρατηρείται και για τις συστάσεις 5, 10 και 15 vol.% VC, καθώς δεν εμφανίζεται αύξηση της παρουσίας του οξυγόνου και των αναμενόμενων προϊόντων διάβρωσης. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στην Εικόνα 74, όπου παρά την ένδειξη περικρυσταλλικής διάβρωσης σε περιοχή αυξημένης συγκέντρωσης VC για σύσταση 15 vol.% VC, δεν έχουμε εμφάνιση οξυγόνου και προϊόντων διάβρωσης.



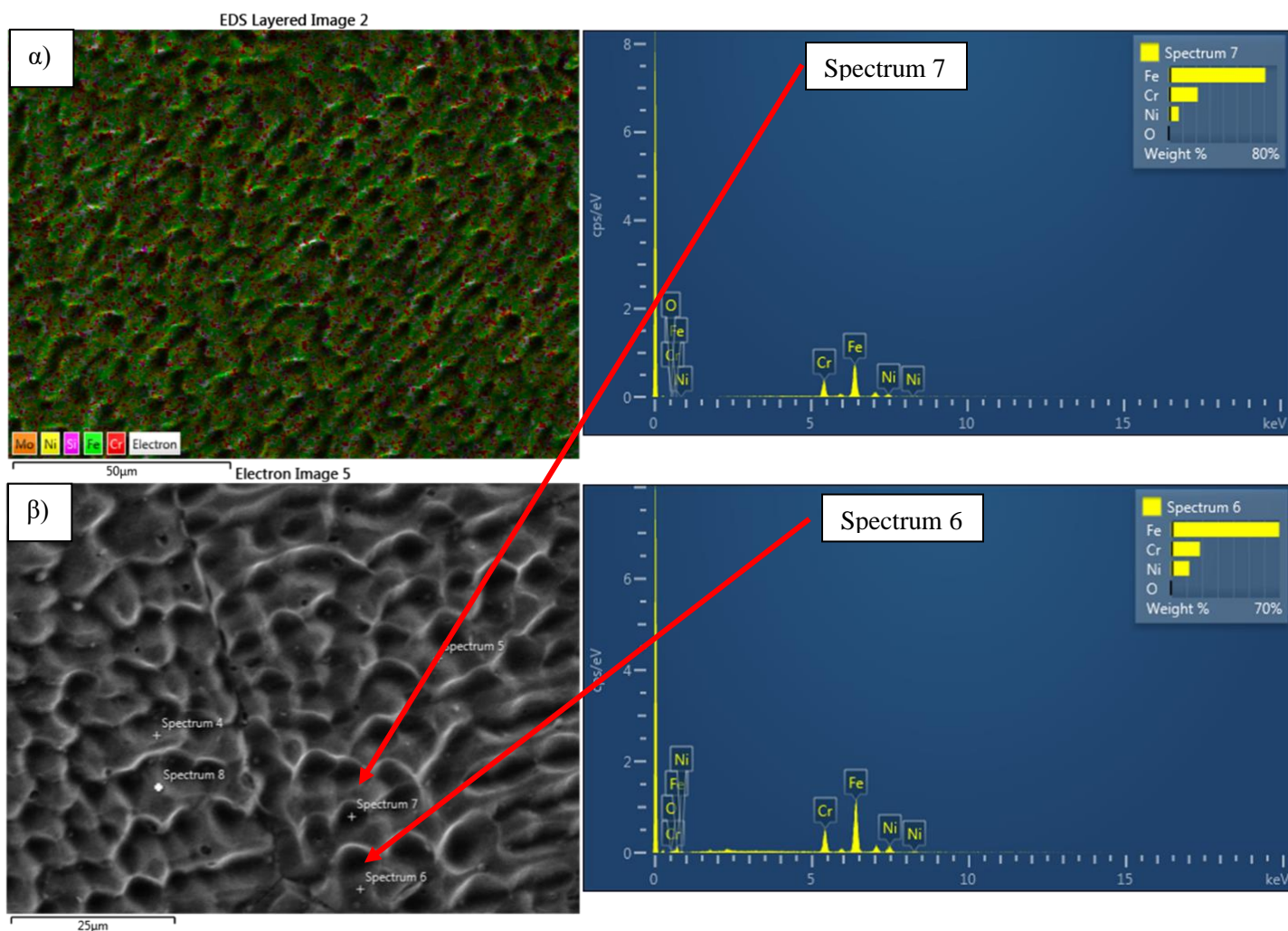
Εικόνα 73: Ανάλυση EDX κάθετων επιφανειών 316L με 0vol.% VC όπου, α) χαρτογράφηση της κάθετης τομής (map analysis x1500) και β) σημειακή ανάλυση της κάθετης τομής (point analysis x1500).



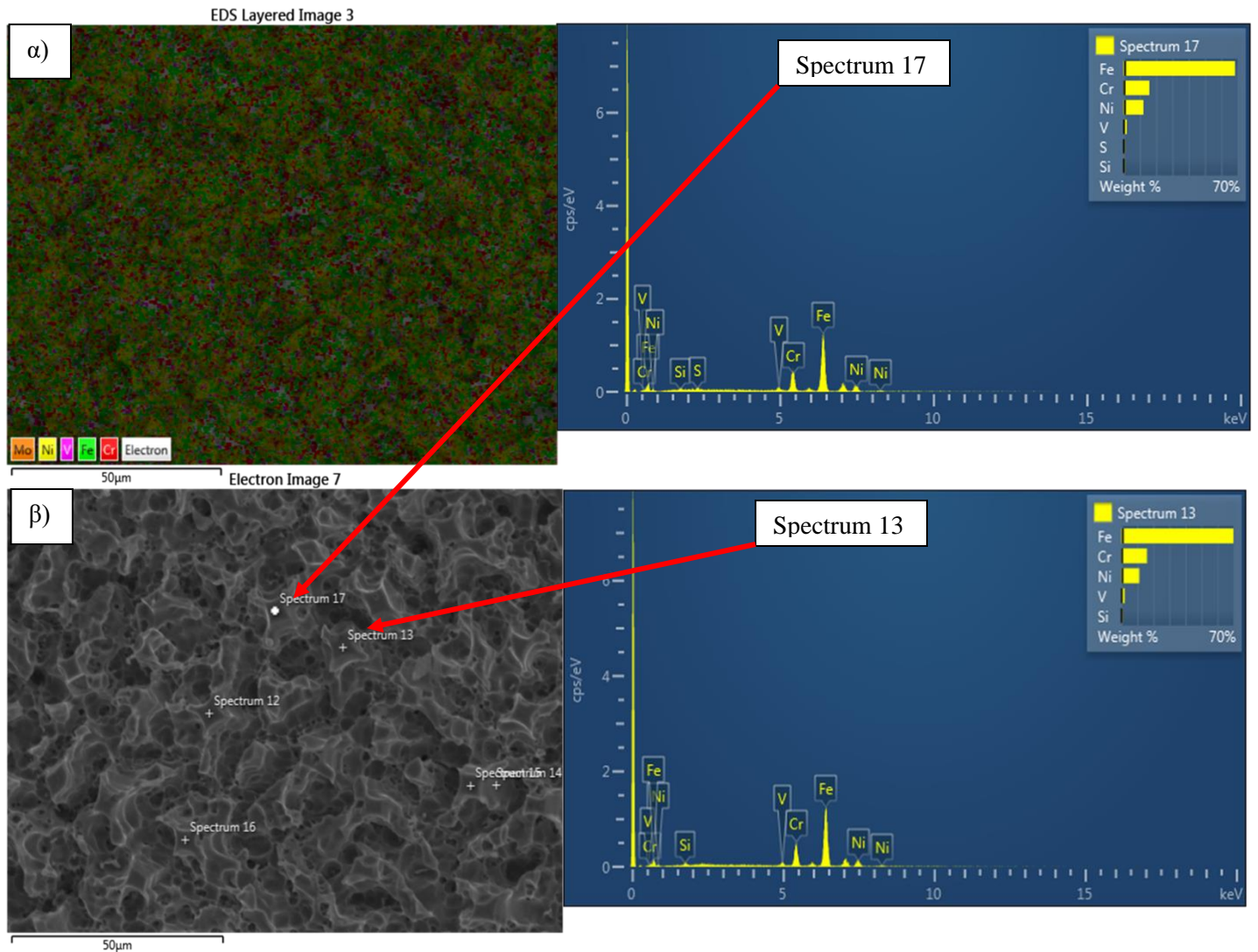
Εικόνα 74: Ανάλυση EDX κάθετων επιφανειών 316L με 15vol.% VC όπου, α) χαρτογράφηση της κάθετης τομής (map analysis x1500) και β) σημειακή ανάλυση της κάθετης τομής (point analysis x3000).

Στην συνέχεια παρατηρώντας την διαβρωμένη επιφάνεια για ποσοστά καρβιδίου του βαναδίου 0 και 5 vol.% (Εικόνες 75 και 76) βλέπουμε παρόμοια σύσταση με αυτή της κάθετης τομής καθώς δεν υπάρχει αυξημένη παρουσία οξυγόνου και προϊόντων διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του 5 vol.% VC το βανάδιο έχει ευρεία συμμετοχή στο επιφανειακό φιλμ, διότι σχηματίζει πολύ σταθερά οξειδία, το οποίο επιβεβαιώνεται απο το διάγραμμα Ellingham [59] καθώς, $\Delta G_V < \Delta G_{Cr}$ και έτσι τα οξειδία του βαναδίου είναι θερμοδυναμικά σταθερότερα από τα οξειδία του χρωμίου, και κατά συνέπεια βοηθάει στην παθητικοποίηση. Το δοκίμιο με σύσταση 10vol.% VC εμφανίζει καρβίδια V στα όρια των κόκκων που συνδέονται με περικρυσταλλική διάβρωση (Εικόνα 77). Όμως, στην σύσταση 15vol.% VC είναι που παρατηρήσαμε πως στα όρια των κόκκων, όπου έχουμε την απώλεια υλικού, έχουμε αύξηση του οξυγόνου και το άνθρακα.

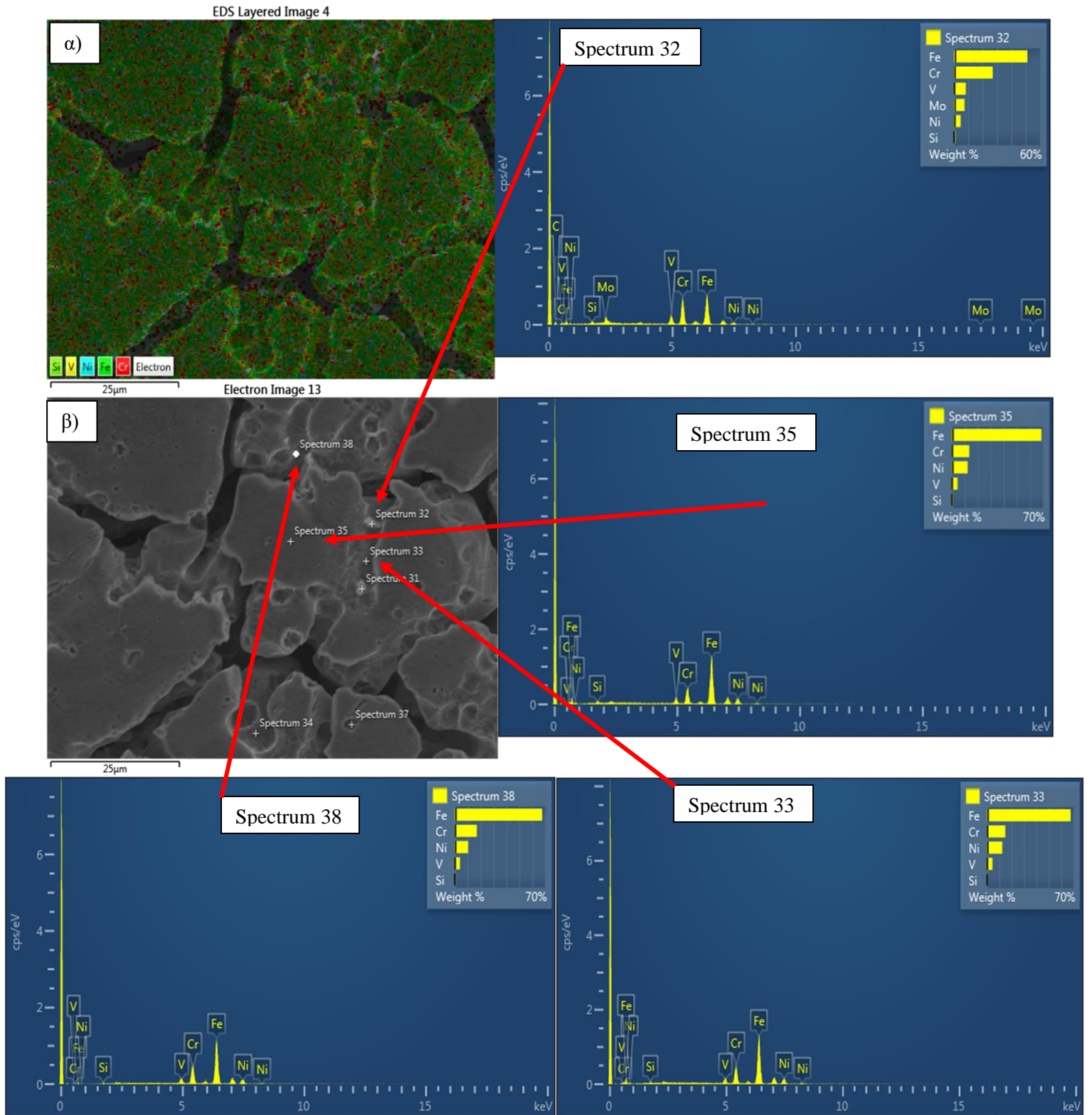
Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως έχουμε περικρυσταλλική διάβρωση της μεταλλικής μήτρας, αφού έχουμε απώλεια υλικού στα όρια των κόκκων, με αποτέλεσμα τα κενά που έχουν δημιουργηθεί ανάμεσα στους κόκκους/μήτρα να είναι πλούσια σε καρβιδιογόνα, για αυτό και η αυξημένη παρουσία του άνθρακα. Αυτό παρατηρείται έντονα στην Εικόνα 77β. Ιδιαίτερα στην Εικόνα 78ε φαίνεται η διασπορά του άνθρακα στα όρια των κόκκων και κατά συνέπεια ανάμεσα από την μεταλλική μήτρα. Η Εικόνα 78α δείχνει την αυξημένη παρουσία Cr στην ευτηκτοειδή δομή, η οποία παρουσιάζει αύξηση V και C, το οποίο σχετίζεται με την παρουσία καρβιδίων τύπου $(Cr,Mo,V)_7C_3$ που ευνοούν την περικρυσταλλική διάβρωση.



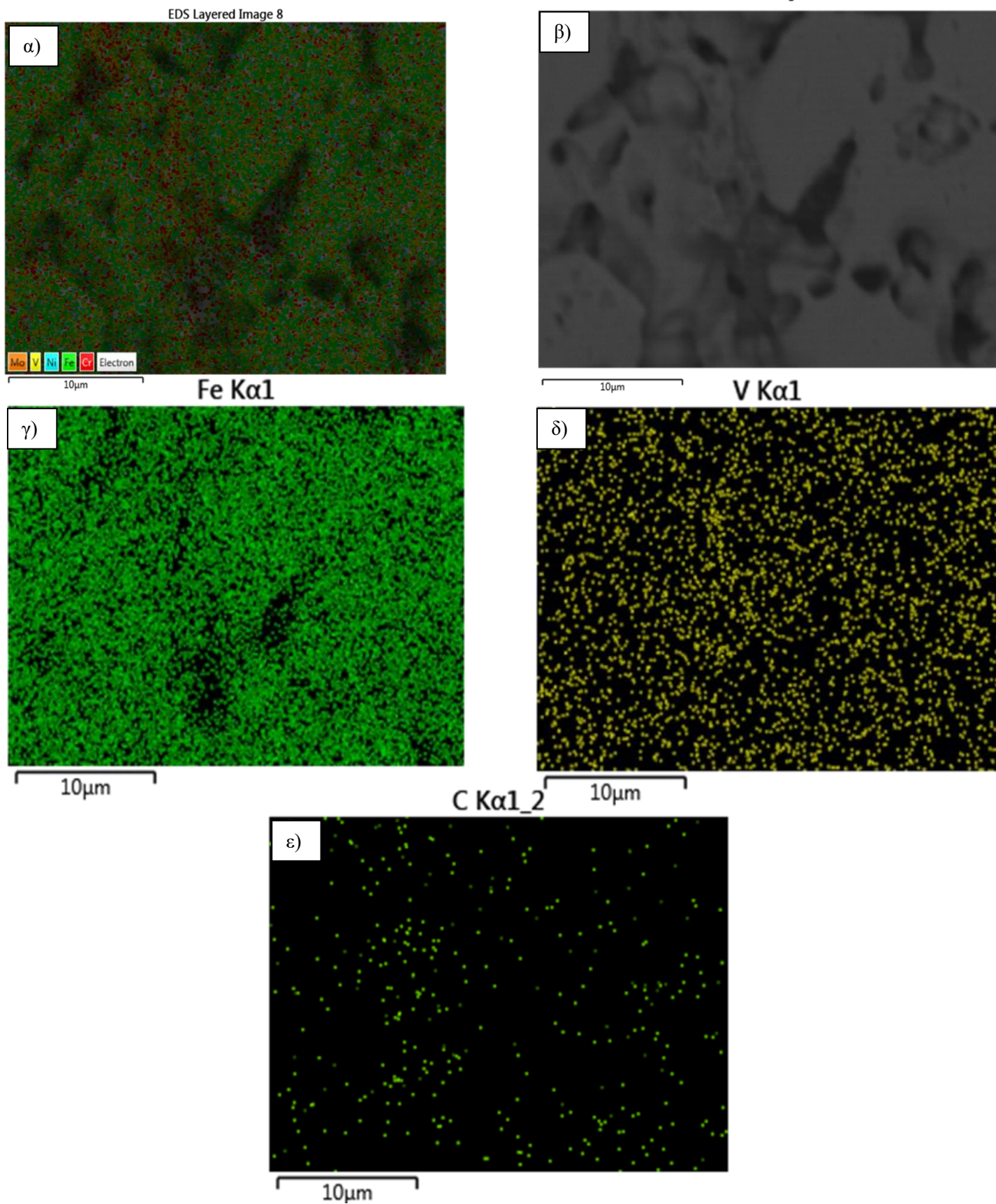
Εικόνα 75: Ανάλυση EDX διαβρωμένων επιφανειών 316L με 0vol.%VC όπου, α) χαρτογράφηση της διαβρωμένης επιφάνειας (map analysis x1000) και β) σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας (point analysis x1500).



Εικόνα 76: Ανάλυση EDX διαβρωμένων επιφανειών 316L με 5vol.% VC όπου, α) χαρτογράφηση της διαβρωμένης επιφάνειας (map analysis x1000) και β) σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας (point analysis x1000).



Εικόνα 77: Ανάλυση EDX διαβρωμένων επιφανειών 316L με 10vol.% VC όπου, α) χαρτογράφηση της διαβρωμένης επιφάνειας (map analysis x1500) και β) σημειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας (point analysis x1500).



Εικόνα 78: Ανάλυση EDX διαβρωμένων επιφανειών 316L με 15vol.% VC όπου, α) χαρτογράφηση της διαβρωμένης επιφάνειας (map analysis x4000), β) φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της διαβρωμένης επιφάνειας x4000, γ) διασπορά σιδήρου (Fe) στην διαβρωμένη επιφάνεια, δ) διασπορά βαναδίου (V) στην διαβρωμένη επιφάνεια και ε) διασπορά άνθρακα (C) στην διαβρωμένη επιφάνεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1. Συμπεράσματα – Συζήτηση

5.1.1. Μικροδομή

- ✓ Η σύνθεση μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ συνέβαλε στην αποφυγή επιμολύνσεων με τα δοκίμια να μην εμφανίζουν ποσοστά οξυγόνου, δηλαδή δεν υπήρχε σχηματισμός οξειδίων, καθώς η τήξη πραγματοποιήθηκε σε αδρανές περιβάλλον με την χρήση αερίου Ar.
- ✓ Η κατανομή των σωματιδίων ενίσχυσης χαρακτηρίζεται ομοιογενείς περιοχή για τις συστάσεις των 5 vol.% VC και 10 vol.% VC με περιοχές ανομοιογένειας να εμφανίζονται στην σύσταση των 15 vol.% VC.
- ✓ Στα σύνθετα μήτρας ανοξειδωτού ωστενιτικού χάλυβα 316L παρατηρήθηκε κατακρήμνιση των σωματιδίων ενίσχυσης καρβιδίων του βαναδίου στα όρια των κόκκων.
- ✓ Με την αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων ενίσχυσης, κυρίως 10 και 15 vol.% VC, υπήρξε δημιουργία νέας ευτηκτικής φάσης (M_7C_3/γ). Επίσης, υπήρξε η υπόψια δημιουργία της φάσης σ (sigma phase), λόγω της αυξημένης παρουσίας του χρωμίου και μολυβδαινίου στοιχεία που ευνοούν την δημιουργία μιας τέτοιας φάσης. Όμως, δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί από την εξέταση της μικροδομής και από το γεγονός ότι η φάση – σ δεν αποτελεί ευτηκτοειδή φάση.
- ✓ Η αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων ενίσχυσης οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας και της μικροσκληρότητας των σύνθετων σε σχέση με τον καθαρό ανοξειδωτό χάλυβα 316L. Επίσης, η αύξηση αυτή είναι σταδιακή, δηλαδή όσο αυξάνεται το ποσοστό των καρβιδίων αυξάνεται η σκληρότητα και μικροσκληρότητα, με την σημαντικότερη διαφορά να παρατηρείται από 0 σε 5 vol.% VC.
- ✓ Τέλος, παρατηρήθηκε η μείωση του μεγέθους των κόκκων με την αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων ενίσχυσης κάτι το οποίο συνδέεται άμεσα με την παράλληλα αύξηση της σκληρότητας, καθώς η μικρότερη διάμετρος οδηγεί σε μεγαλύτερο πλήθος κόκκων που εμποδίζουν την διάδοση των διαταραχών.

5.1.2. Τριβή – Φθορά

- ✓ Στους συντελεστές τριβής δεν παρατηρήθηκε αισθητή διαφοροποίηση, καθώς οι τιμές ανεξάρτητα από την απόσταση που διανύθηκε και την δύναμη που εφαρμόστηκε βρίσκονταν κοντά στο 0.9.
- ✓ Η μορφή των διαγραμμάτων τριβής ολίσθησης οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:
 - ❖ Κατά την διάρκεια του πειράματος της τριβής ανά τυχαία διαστήματα υπήρχε δημιουργία ενός πολύ λεπτού φιλμ λίπανσης, το οποίο λόγω του πάχους του ερχόταν σε θραύση πολύ γρήγορα.
 - ❖ Για τις περιπτώσεις των δοκιμών όπου είχαμε προσθήκη καρβιδίου του βαναδίου, το οποίο αποτελεί κεραμικό υλικό, είναι πολύ πιθανόν λόγω του ότι το ανταγωνιστικό υλικό (Al_2O_3) είναι και αυτό κεραμικό παρουσιάζεται αυτή η μείωση στον συντελεστή τριβής σε τυχαία σημεία και επανέρχεται με την αποκόλληση του σωματιδίου ενίσχυσης.
- ✓ Η αύλακα ολίσθησης χαρακτηρίζεται από λόφους (hills) και κοιλάδες (valleys), που οφείλεται στην πλαστική παραμόρφωση των δοκιμίων → πλαστική παραμόρφωση ως μηχανισμός φθοράς. Τονίζεται όμως, ότι αυτή η πλαστική παραμόρφωση ήταν ελάχιστη καθώς απουσιάζουν χαρακτηριστικές ενδείξεις, όπως διαπερατά όρια (wear hacks), περιοδική αυξομείωση του πλάτους των διαπερατών ορίων και άλλα.
- ✓ Η αύξηση του ποσοστού των σωματιδίων ενίσχυσης VC οδήγησε στην μείωση του συντελεστή φθοράς ή αύξησε την αντίσταση στην φθορά, με την μεγαλύτερη διαφοροποίηση να παρατηρείται από τον 316L στο σύνθετο 316L – 5vol.% VC, το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων σκληρότητας. Η αύξηση αυτή προέρχεται από την ικανότητα των σωματιδίων ενίσχυσης να λειτουργούν ως ανασταλτικοί παράγοντες στην δημιουργία και ανάπτυξη ρωγμών λόγω πλαστικής παραμόρφωσης και να συμβάλουν στην αναστολή ανάπτυξης ρωγμών – ελαττωμάτων μειώνοντας την επιφάνεια επαφής μεταλλικής μήτρας – ανταγωνιστικού υλικού.
- ✓ Σχηματισμός μικρότερων αυλακώσεων, σε πλάτος και βάθος, στις περιπτώσεις του 316L με προσθήκη ενισχυτικών σωματιδίων καρβιδίου του βαναδίου (VC) λόγω αποκόλλησης καρβιδίων και περαιτέρω φθοράς του υλικού από την παρουσία των καρβιδίων στο εσωτερικό της αύλακας (3 – body abrasive wear).
- ✓ Ο σχηματισμός της μεγάλης αύλακας μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε λειαντική φθορά (abrasive wear), αλλά και των μικρότερων αυλακώσεων λόγω των καρβιδίων για την περίπτωση των 316L με συγκέντρωση 5, 10 και 15 vol.% VC παραπέμπουν σε μηχανισμό λειαντικής φθοράς τριών σωμάτων (3 – body abrasive wear).

- ✓ Ο μηχανισμός φθοράς που παρατηρήθηκε από την ανάλυση EDX είναι αυτός της οξειδωτικής φθοράς (oxidative wear), λόγω της μεγάλης παρουσίας του οξυγόνου σε όλο το μήκος της αύλακας.
- ✓ Παρατηρήθηκε περιορισμένο adhesive wear από την παρατήρηση των φωτογραφιών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM).
- ✓ Παρουσία αλουμινίου για τα δοκίμια 316L – 5 vol.% VC, 316L – 10 vol.% VC και 316L – 15 vol.% VC λόγω φθοράς αλουμίνιας και απορρόφησης του αλουμινίου από τα καρβίδια μέσω μηχανισμού διάχυσης ή μέσω σύντηξης λόγω της υψηλής θερμοότητας που αναπτύχθηκε κατά των δοκιμών τριβής.

5.1.3. Διάβρωση

- ✓ Σε όλες τις περιπτώσεις των δοκιμών για όλες τις διαφορετικές συστάσεις που δημιουργήθηκαν η διάβρωση ήταν ομοιόμορφη γενική με καμία παρουσία διάβρωσης οπών ή τοπικής διάβρωσης. Παράλληλα, σε όλες τις περιπτώσεις είχαμε περιοχή παθητικοποίησης.
- ✓ Με την αύξηση του ποσοστού σωματιδίων ενίσχυσης VC υπήρξε μείωση στις αντιδιαβρωτικές ικανότητες του ανοξειδωτού χάλυβα 316L, καθώς με την αύξηση του ποσοστού VC η παθητικοποίηση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερα ρεύματα.
- ✓ Παρατηρήθηκε μείωση του εύρους της παθητικοποίησης με την αύξηση των σωματιδίων ενίσχυσης, κάτι που μειώνει τις πιθανές εφαρμογές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα συγκεκριμένα σύνθετα.
- ✓ Η απουσία διάβρωσης οπών ή τοπικής διάβρωσης επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση των εικόνων από το SEM και επιβεβαιώνεται η γενική ομοιόμορφη διάβρωση, αφού παρατηρείται μια ξεκάθαρη ομοιογένεια στην διαβρωμένη επιφάνεια.
- ✓ Παράλληλα, από της φωτογραφίες SEM και με την βοήθεια ανάλυσης EDX διαπιστώθηκε πως ο μηχανισμός διάβρωσης που παρατηρήθηκε ήταν αυτός της περικρυσταλλικής διάβρωσης, που αυξήθηκε με την αύξηση των καρβιδίων, καθώς στα όρια των κόκκων παρατηρούμε απώλεια υλικού και αύξηση του οξυγόνου και του άνθρακα. Αυτό παραπέμπει σε οξείδωση (οξυγόνο), και διάλυση μήτρας στα ελαττώματα της οξειδωμένης περιοχής λόγω σχηματισμού γαλβανικών κελιών με τα ευγενή καρβίδια.
- ✓ Οι ευτηκτικές μικροδομές που παρατηρήθηκαν μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), προωθούν την περικρυσταλλική διάβρωση.
- ✓ Στην επιφάνεια του ανοξειδωτού ωστενιτικού χάλυβα 316L χωρίς ενίσχυση καρβιδίων είχαμε τον σχηματισμό κυψελοειδών πολυστρωμάτων με πόρους. Αυτά τα κυψελοειδή στρώματα πολύ πιθανόν να πρόκειται για πολυστρωματικά κυψελοειδή οξείδια $Fe(OH)_3$, τα οποία δημιουργήθηκαν πάνω στο στρώμα παθητικοποίησης (Cr_2O_3).
- ✓ Στην περίπτωση του σύνθετου με ενίσχυση καρβιδίου του βαναδίου 5 vol.% το βανάδιο έχει ευρεία συμμετοχή στο επιφανειακό φιλμ, διότι σχηματίζει πολύ σταθερά οξείδια και κατά συνέπεια βοηθάει στην παθητικοποίηση.

5.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η παρούσα διπλωματική εργασία μπορεί να αποτελέσει βάση για επακόλουθες μελέτες και ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών μήτρας ανοξειδώτου χάλυβα τα όποια ενισχύονται με καρβίδια του βαναδίου (VC) ή και άλλων πυρίμαχων μετάλλων σε κλίμακα υπό του μικρού.

Μια πιθανή περαιτέρω μελέτη σε αυτά τα σύνθετα μπορεί να είναι εξέταση περισσότερων συγκεντρώσεων καρβιδίου του βαναδίου σε μήτρα 316L (π.χ. 2.5, 7.5 και 12.5 vol.% VC), για την δημιουργία μιας καλύτερης εικόνας για την συμπεριφορά των καρβιδίων μέσα στην μήτρα του ανοξειδώτου χάλυβα. Επίσης, θα μπορούσε να εξετασθεί και η χρήση ενισχυτικών σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους και σύγκριση με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας. Ακόμα, σημαντικό θα ήταν να εξετασθούν διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής αυτών των σύνθετων όπως, χύτευση, SLM (Selective Laser Melting) και παραγωγή με ισοστατική συμπίεση, αλλά και χρήση διαφορετικών καρβιδίων όπως, καρβίδιο του ζirkονίου (ZrC), καρβιδίου του βολφραμίου (WC), καρβίδιο του νιοβίου (NbC) και συνδυασμός παραπάνω από ένα σωματίδιο ενίσχυσης.

Παράλληλα, είναι σημαντικό τα συγκεκριμένα σύνθετα να μελετηθούν και σε άλλες μηχανικές καταπονήσεις όπως, μηχανική φθορά (erosion), κάμψη, στρέψη, κρούση, κόπωση, εφελκυσμό και θλίψη έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα ως προς τις μηχανικές ιδιότητες των συγκεκριμένων σύνθετων.

Βιβλιογραφία

- [1]: Παπανικολάου Γ. (2007), Σύνθετα Υλικά, Εκδόσεις Κλειδάριθμος.
- [2]: Μπέλτσιος Κ. Γ. (2010), Επιστήμη και Τεχνολογία Σύνθετων Υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [3]: Χρυσουλάκης Γ., Παντελής Δ. (2008), Επιστημή και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών, Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- [4]: Gopi Krishna, M., Praveen Kumar, K., Naga Swapna, M., Babu Rao, J., & Bhargava, N. R. M. R. (2017). Metal-metal Composites-An Innovative Way for Multiple Strengthening. *Materials Today: Proceedings*, 4(8), 8085–8095. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.148>
- [5]: Λεκάτου Α. (2005), Βιομηχανικά Κράματα, Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- [6]: Stainless Steel – Grade 316L – Properties, Fabrication and Applications (UNS S31603).
- [7]: <http://www.brownmac.com/products/stainless-steel-plate/Stainless-Steel-316-and-316l.aspx>
- [8]: <https://www.pacificparticulatematerials.com/vanadium-carbide-powder/>
- [9]: https://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=9b8cf5d9e301463999f87de3d6744b94
- [10]: Krzanowski, J. E., & Leuchtner, R. E. (1997). Chemical, mechanical, and tribological properties of pulsed-laser-deposited titanium carbide and vanadium carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(5), 1277–1280. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02976.x>
- [11]: J. Hu, C. Li, F. Wang, and W. Zhang, Thermodynamic Re-assessment of the V-C System, *J. Alloys Compd.*, 2006, 421, p 120-127.
- [12]: Lafferty, J. M. (2003). Vacuum Arcs. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 359–370. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227410-5/00804-8>
- [13]: Moss, A. R. (1959). Arc-Melting Processes for the Refractory Metals. *Journal of The Less-Common Metals*, 1, 60–72.
- [14]: Savitskii, E. M., & Burkhanov, G. S. (1970). Melting and Treatment of Refractory Metals and Alloys. *Physical Metallurgy of Refractory Metals and Alloys*, 235–283. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1572-8_7
- [15]: Γεωργάτης Μ. (2012), Σημειώσεις για το μάθημα: Τεχνολογία Αλουμινίου, Παν. Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.

- [16]: Mohanty, U. K., & Hrushikesh, S. (2016). Solidification of Metals and Alloys. *IntechOpen*, 11, 13. <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- [17]: Moussa, B., Simpson, J. E., & Garimella, S. V. (2002). Concentration fields in the solidification processing of metal matrix composites. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(21), 4251–4266. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(02\)00147-3](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(02)00147-3)
- [18]: Braszczyński, J., & Zyska, A. (2000). Analysis of the influence of ceramic particles on the solidification process of metal matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 278(1–2), 195–203. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00573-0](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00573-0)
- [19]: Λεκάτου Α. (2022), Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων και των Κραμάτων τους, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [20]: Υφαντής, Δ. Κ. (2008). Υλικά: Διάβρωση & Προστασία. *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών*.
- [21]: Ψυλλάκη Π. Π., Νικολακόπουλος Π. (2021), Μηχανική Επιφανειών και Εφαρμογές: Τριβολογία, Στοιχεία Μηχανών και Επιφανειακές Κατεργασίες, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [22]: Filipovic, M., Kamberovic, Z., Korac, M., & Jordovic, B. (2013). Effect of niobium and vanadium additions on the as-cast microstructure and properties of hypoeutectic fe-cr-c alloy. *ISIJ International*, 53(12), 2160–2166. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.2160>
- [23]: Jiang, M., Li, Z. X., Wang, Y. J., Shi, Y. W., Jiang, J. M., & Li, X. B. (2008). Effect of vanadium on microstructures and properties of Fe-Cr-C self-shielded metal cored hardfacing alloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 13(2), 114–117. <https://doi.org/10.1179/174329307X227201>
- [24]: Li, B., Qian, B., Xu, Y., Liu, Z., Zhang, J., & Xuan, F. (2019). Additive manufacturing of ultrafine grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect. *Materials Science and Engineering: A*, 745(December 2018), 495–508. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.008>
- [25]: AlMangour, B., Baek, M. S., Grzesiak, D., & Lee, K. A. (2018). Strengthening of stainless steel by titanium carbide addition and grain refinement during selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, 712(December 2017), 812–818. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.126>
- [26]: Zhou, Y., & Ning, F. (2023). Directed energy deposition of SS 316L/SiC composites using coincident and coaxial wire-powder feeding. *Manufacturing Letters*, 35, 557–563. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2023.08.027>

- [27]: Otero, E., Pardo, A., Utrilla, M. V., Sáenz, E., & Álvarez, J. F. (1998). Corrosion behaviour of AISI 304L and 316L stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of sulphuric and phosphoric acid. *Corrosion Science*, 40(8), 1421–1434. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00047-X)
- [28]: Stępień, M., Sulima, I., Hyjek, P., & Kowalik, R. (2022). Evaluation of the corrosion resistance of spark plasma sintered stainless steel 316L matrix composites with zirconium diboride in sulfuric acid. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 22(3), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s43452-022-00453-1>
- [29]: Wua, C. L., Zhanga, S., Zhanga, C. H., Zhangb, J. B., Liub, Y., & J. Chenb. (2019). Effects of SiC content on phase evolution and corrosion behavior of SiC reinforced 316L stainless steel matrix composites by laser melting deposition. *Optics and Laser Technology*, 1 – 6. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.029>
- [30]: Guan, D., He, X., Zhang, R., Li, R. & Qu, X. (2018). Tribological and corrosion properties of PM 316L matrix composites reinforced by in situ polymer-derived ceramics. *Vacuum*, 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.003>
- [31]: Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Arrabal, R., & Matykina, E. (2008). Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*, 50(6), 1796–1806. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005>
- [32]: Velasco, F., Antón, N., Torralba, J. M., & Ruiz-Prieto, J. M. (1997). Mechanical and corrosion behaviour of powder metallurgy stainless steel based metal matrix composites. *Materials Science and Technology*, 13(10), 847–851. <https://doi.org/10.1179/mst.1997.13.10.847>
- [33]: Lin, S., & Xiong, W. (2015). Corrosion Resistance of Powder Metallurgy Processed TiC/316L Composites with Mo Additions. *Jom*, 67(6), 1362–1369. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1427-3>
- [34]: Abenojar, J., Velasco, F., Torralba, J. M., Bas, J. A., Calero, J. A., & Marcè, R. (2002). Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles. *Materials Science and Engineering: A*, 335(1–2), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01941-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01941-4)
- [35]: Qin, W., Kang, J., Li, J., Yue, W., Liu, Y., She, D., Mao, Q., & Li, Y. (2018). Tribological behavior of the 316L stainless steel with heterogeneous lamella structure. *Materials*, 11(10), 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma11101839>
- [36]: Yin, H., Yang, J., Zhang, Y., Crilly, L., Jackson, R. L., Lou, X. (2022). Carbon nanotube (CNT) reinforced 316L stainless steel composites made by laser powder bed fusion: Microstructure and wear response. *Wear*, 496–497, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204281>

- [37]: C. Sanchez ' de Rojas Candela, A. Riquelme, P. R. *, & , B. Torres, J. R. (2022). Wear behavior of additively manufactured 316L/SiCp composites with up to 60 wt% SiCp. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.319>
- [38]: AlMangour, B., Grzesiak, D., & Yang, J. M. (2017). In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting. In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 706, pp. 409–418). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.149>
- [39]: Dutta Majumdar, J., Kumar, A., & Li, L. (2009). Direct laser cladding of SiC dispersed AISI 316L stainless steel. In *Tribology International* (Vol. 42, Issue 5, pp. 750–753). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.10.016>
- [40]: https://www.researchgate.net/figure/Types-of-metal-matrix-composites-a-Continuous-composite_fig7_322923992
- [41]: https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium_carbide
- [42]: <https://cathwell.com/what-is-corrosion/>
- [43]: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-ball-on-disc-type-tribometer_fig2_280036086
- [44]: Καραντζάλης Α.Ε., Λεκάτου Α., Γεωργάτης Μ. (2012), Σημειώσεις για το μάθημα Εργαστήριο των Υλικών IV: Εργαστήριο Μεταλλουργίας, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Σχολή Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- [45]: Song, J. F., Low, S., Pitchure, D., Germak, A., DeSogus, S., Polzin, T., Yang, H. Q., & Ishida, H. (1998). Establishing a worldwide unified Rockwell hardness scale using standard diamond indenters. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 24(4), 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0263-2241\(98\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S0263-2241(98)00052-9)
- [46]: <https://polymers.materials.uoi.gr/index.php/el/monada-ilektronikis-mikroskopias-p-i>
- [47]: Α. Ευαγγέλου, *Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ανοξείδωτου χάλυβα 316L-TiC και Fe-TiC*, Ιωάννινα 2016.
- [48]: Li, J., Qu, H., & Bai, J. (2022). Grain boundary engineering during the laser powder bed fusion of TiC/316L stainless steel composites: New mechanism for forming TiC-induced special grain boundaries. *Acta Materialia*, 226. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117605>

- [49]: Gualtieri, T., & Bandyopadhyay, A. (2018). Additive manufacturing of compositionally gradient metal-ceramic structures: Stainless steel to vanadium carbide. In *Materials and Design* (Vol. 139, pp. 419–428). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.007>
- [50]: Karantzalis, E., Lekatou, A., & Mavros, H. (2009). Microstructure and properties of high chromium cast irons: Effect of heat treatments and alloying additions. *International Journal of Cast Metals Research*, 22(6), 448–456. <https://doi.org/10.1179/174313309X436637>
- [51]: Tang, X. (2005). Sigma phase characterization in AISI 316 stainless steel. *Microscopy and Microanalysis*, 11(SUPPL. 2), 78–79. <https://doi.org/10.1017/S143192760550374X>
- [52]: Karantzalis, A. E., Lekatou, A., & Mavros, H. (2009). Microstructural Modifications of As-Cast High-Chromium White Iron by Heat Treatment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18(2), 174–181. <https://doi.org/10.1007/s11665-008-9285-6>
- [53]: https://www.researchgate.net/figure/Microstructures-of-the-studied-samples-with-different-contents-of-sigma-phase-and-related_fig3_304998355
- [54]: Dutta Majumdar, J., Kumar, A., & Li, L. (2009). Direct laser cladding of SiC dispersed AISI 316L stainless steel. *Tribology International*, 42(5), 750–753. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.10.016>
- [55]: Lin, S., & Xiong, W. (2012). Microstructure and abrasive behaviors of TiC-316L composites prepared by warm compaction and microwave sintering. *Advanced Powder Technology*, 23(3), 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.05.012>
- [56]: Gülsoy, H. Ö. (2008). Production of injection moulded 316L stainless steels reinforced with TiC(N) particles. *Materials Science and Technology*, 24(12), 1484–1491. <https://doi.org/10.1179/174328408X270239>
- [57]: Kulka, M., Micolajczak, D., Makuch, N., Dziarski, P., & Miklaszewski, A. (2016). Wear resistance improvement of austenitic 316L steel by laser alloying with boron. In *Surface and Coatings Technology* (Vol. 291, pp. 292–313). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.058>
- [58]: <https://www.tribonet.org/wiki/oxidative-wear/>
- [59]: https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf