

ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ

ΜΗΧ
683

ΑΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

Τμήμα Μηχανολογίας

ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΓΙΑ
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Δρ Κωνσταντίνος Γιαννακόπουλος

Γκιλίντζης Χρήστου Ιωάννης ΑΜ: 32827

Ρούσσοσ Μάρκου Ιωάννης ΑΜ:32140

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στον καθηγητή μου, κύριο Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο για το σύνολο των γνώσεων που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια, πέραν της παρούσας πτυχιακής εργασίας, καθώς και το γεγονός πως με τις εκπαιδευτικές μεθόδους του μας ώθησε σε δημιουργικά “μονοπάτια” περαιτέρω διεύρυνσης των γνώσεων μας και να μην αρεσκόμαστε στην πνευματική και εργασιακή αδράνεια που οδηγεί τελικά σε “καθίζηση”. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη και την υπομονή που μου παρείχε μέχρι το πέρας των σπουδών μου. Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω στις ευχαριστίες μου ένα πρόσωπο το οποίο δεν μου χάρισε μόνο “το ευ ζειν” αλλά με τη στάση του με βοήθησε να φθάσω στο σημείο που είμαι σήμερα, δίνοντας μου κουράγιο και σθένος να θεωρώ την κάθε καθημερινή δυσκολία όχι ως απρόθυμη ενέργεια, παρά ως μέσο διαρκούς καλύτερευσης μου ως προσωπικότητα...

Με εκτίμηση,

Ιωάννης Γκιλίντζης

Με τη σειρά μου θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το δάσκαλό μου Δρ Κωνσταντίνο Ι. Γιαννακόπουλο, για την εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου, τη στήριξη που μου παρείχε και τις γνώσεις του που απλόχερα μου μετέδωσε.

Ακόμα ευχαριστώ όλους αυτούς που πίστεψαν σε μένα, και είχα αμέριστη την αρωγή τους.

Με σεβασμό,
Ιωάννης Ρούσσος

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

*“Το πρώτο βήμα για τη γνώση
είναι η διαπίστωση της άγνοιάς σου”*

L. D. CECIL

Στην παρούσα εργασία, αναλύεται η χρησιμοποίηση του χημικού στοιχείου Νί στη μεταλλουργία και τις μηχανολογικές κατασκευές κατ' επέκταση, καθώς και οι λόγοι που συνετέλεσαν στη θεμελιώδη χρήση αυτού, σε διάφορους κλάδους της βιομηχανικής δραστηριότητας της εποχής μας. Επίσης, γίνεται έκθεση της κρυσταλλικής δομής του Νί και του ρόλου που διαδραματίζει αυτή στις εξαιρετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητές του -από πλευράς μας θα δοθεί έμφαση κυρίως στον ερπυσμό- στο σύνολο των κατασκευαστικών εφαρμογών που χρησιμοποιείται. Επιπροσθέτως, κρίνεται απαραίτητη η αναφορά των μεθόδων σκλήρυνσης των μεταλλικών υλικών -και του Νί- καθώς έτσι θα καταστεί απλούστερη η εξήγηση της χρήσης και της υψηλής ποιότητας των υπερκραμάτων που παράγονται.

Τέλος, κλείνει η εργασία αυτή, με την εξαγωγή των απαραίτητων συμπερασμάτων που απορρέουν απ' αυτήν, στο σύνολό της.



ABSTRACT

'The first step to knowledge

Is the conclusion of your ignorance''

L. D. CECIL

In this paper is examined the use of the chemical element Ni, in addition with reasons which made it essential to the present metallurgical engineering and industrial activity. Moreover, is presented Nickel's crystal structure which determines the excellent physical and mechanical properties -from our part of view is aimed the creep- in the constructive applications that is used. The importance of the solutions hardening and in which Ni takes place in forming and production of the Nickel superalloys, makes the report of them as a necessity which shouldn't be ignored in this paper.

At the end, paper has resulted in the conclusion's 'exports' that the carrying of the paper out made.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σκοπός εργασίας.....	6
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο Εισαγωγή	
1.1. Ορισμός υπερκράματα	7
1.2. Ιστορική αναδρομή.....	7
1.3. Χρήσεις.....	9
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου	10
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο Εισαγωγή στο νικελιο και στα κράματα του	
2.1. Εισαγωγή.....	11
2.2. Ιστορική αναδρομή.....	11
2.3. Φυσική μεταλλουργία Ni και κράματα Ni.....	13
2.3.1. Υπερκράματα.....	13
2.3.2. Περιγραφή υπερκρμαμάτων Ni.....	15
Βιβλιοφραφια 2 ^{ου} κεφαλαίου.....	28
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο Δομη των υλικων	
3.1. Εισαγωγή.....	29
3.2. Κρυσταλλική Δομή των μετάλλων	29
3.3. Θεωρία Διαταραχών	36
3.3.1. Σημειακές ατέλειες	36
3.3.2. Γραμμικές ατέλειες (ή Διαταραχές).....	39
3.3.3. Ατέλειες δομής επιπέδου	42
3.3.4. Ατέλειες τριών διαστάσεων	45
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο Διάβρωση, οξειδωση και προστασία μεταλλικών υλικών	
4.1. Εισαγωγή	46
4.2. Διάβρωση μετάλλων σε υδατικό περιβαλλον	46
4.2.1 Ηλεκτροχημικές δράσεις	48
4.2.2 Δυναμική Ισορροπία	51
4.2.3. Κινητική της διάβρωσης.....	55
4.2.4. Παθητικοποίηση	58
4.2.5 Ατμοσφαιρική διάβρωση.....	60
4.2.6 Γαλβανική διάβρωση	63
4.2.7. Συνθήκες λειτουργίας	64
4.2.8. Προστασία από την διάβρωση.....	64
4.3. Οξειδωση	65
4.3.1. Επίδραση στο στρώμα οξειδίου από τα ημιαγώγιμα οξείδια	67
4.3.2. Κινητική οξειδωσης.....	69
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} κεφαλαίου	74

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο Μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων

5.1. Εισαγωγή	75
5.2. Κρυσταλλική δομή των μετάλλων	76
5.3. Τάσεις των μεταλλικών στοιχείων	79
5.4. Αντοχή των μετάλλων	87
5.5. Εύπλαστες ρωγμές	91
5.6. Ειδικές συνθήκες στην μετακίνηση διαταραχών: θερμοκρασία και ρυθμός έντασης	93
5.7. Ειδικές συνθήκες στην φθορά: Εγκοπών και ρωγμών	95
5.8. Εισαγωγή στον ερπυσμό.....	97
5.8.1. Τάσεις και νέες τεχνολογίες στην πειραματική εξέταση των ιδιοτήτων των μεταλλικών στοιχείων.....	98
5.9. Παραμόρφωση ερπυσμού στα μεταλλικά στοιχεία	99
5.10. Πειραματική Διαδικασία για το φαινόμενο του ερπυσμού	100
5.11. Φαινομενικές περιγραφές του ερπυσμού.....	103
5.12. Συμπεριφορά των κρυσταλλικών διαλυμάτων	103
Βιβλιογραφία 5 ^{ου} κεφαλαίου	111
Συμπεράσματα Εργασίας.....	114

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η εργασία έχει θέμα μελέτης της, τα υπερκράματα νικελίου (Ni) και τις μηχανολογικές κατασκευές που προέρχονταν κυρίως από αυτό το χημικό στοιχείο. Η αναφορά σε αυτό δεν θα μπορούσε να γίνει χωρίς την παράθεση σε μια σειρά από βασικές ιδιότητες των μεταλλικών στοιχείων γενικότερα, που αφορούν και το Ni κατ' επέκταση, όπως τις μηχανικές ιδιότητες αλλά και σειρά επιδράσεων που διαμορφώνουν την επιφάνεια και την τελική χρήση των μεταλλικών προϊόντων και κατασκευών, όπως τα φαινόμενα της οξειδωσης και διάβρωσης. Επίσης, η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των μετάλλων, και ειδικά του Ni, υπήρξε βασική απαίτηση προκειμένου να γίνει κατανοητή μια σειρά από βασικές ιδιότητες του στοιχείου αυτού -μηχανική αντοχή, ελαστικότητα, υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή. Το σύνολο των ιδιοτήτων του, λοιπόν, αποτελεί συνισταμένη παραμέτρων κυρίως εσωτερικών μικροσκοπικής κλίμακας, -θερμοδυναμικών, κρυσταλλικής δομής- που καθορίζουν τελικά και τη μορφή των διεργασιών που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο μέταλλο αυτό, αλλά και να καταστήσουν γνωστό το λόγο για τον οποίο υπήρξε κατακόρυφη αύξηση της χρήσης του μετάλλου αυτού στον 20^ο αιώνα σε αντίθεση με τη χρήση «παραδοσιακών» μετάλλων, όπως ο χαλκός και ο σίδηρος.

Τα αποτελέσματα της εργασίας ελπίζουμε να αποτέλεσαν βάση ουσιαστικής προσέγγισης στο αντικείμενο και να αποτέλεσαν πηγή περαιτέρω έρευνας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ορισμός

Με τον όρο υπερκράματα καλούμε τα μεταλλικά κράματα στα οποία τα κραματικά στοιχεία προσεγγίζουν ή και ξεπερνούν το 50% της περιεκτικότητας του βασικού μετάλλου. Έχουν μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (700-1000+ °C), διατηρώντας τις μηχανικές τους ιδιότητες σε θερμοκρασίες που προσεγγίζουν το 85% της θερμοκρασίας τήξης τους (T_m). Τα υπερκράματα επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό εξαιρετικά δυσμενείς συνθήκες, όπως υψηλές θερμοκρασίες, έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (αέρια καύσιμα, χημικά υγρά, τηγμένα μέταλλα, άλατα κ.λ.π.), ενώ η φθορά τους, λόγω διάλυσης, χημικής αντίδρασης ή οξειδωσης είναι η ελάχιστη δυνατή. Επίσης, τα υπέρκράματα διακρίνονται στις 3 ακόλουθες κατηγορίες:

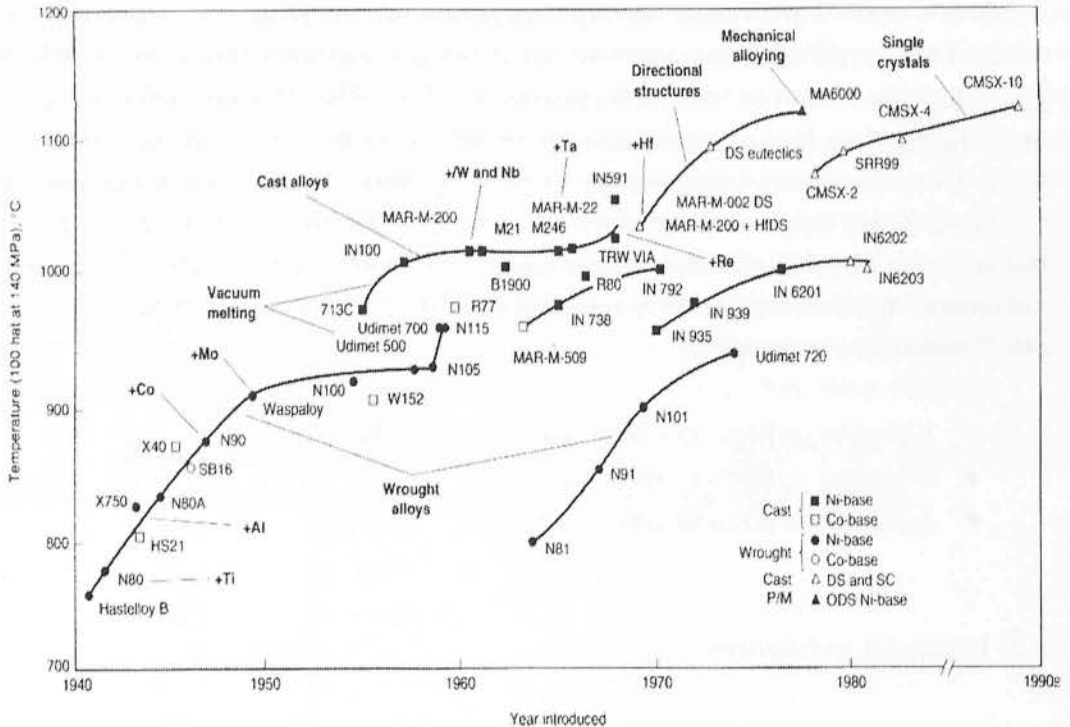
- Κράματα με βάση το σίδηρο και το νικέλιο (Fe- Ni)
- Κράματα με βάση το νικέλιο (Ni)
- Κράματα με βάση το κοβάλτιο (Co)

1.2. Ιστορική αναδρομή

Υπερκράματα νικελίου αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά στις αρχές του προηγούμενου αιώνα (20^{ου}) με την κατασκευή κράματος περιεκτικότητας 20% κ.β. σε Cr και 80% κ.β. σε Ni για θερμοηλεκτρικά στοιχεία. Στα τέλη της δεκαετίας του '20, έγινε προσθήκη μικρών ποσοτήτων Al και Ti στο 80 Ni-20 Cr κράμα παρουσιάζοντας υψηλή αντοχή ερπυσμού στις υψηλές θερμοκρασίες, καθιστώντας το νέο και επιβελτιωμένο κράμα γνωστό και χρήσιμο στις μεταλλικές κατασκευές. Μέχρι τη δεκαετία του '30, ήταν γνωστοί 2 τύποι κραμάτων με βάση το Fe, υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής με προσθήκη είτε tungsten είτε μολυβδαινίου (Mo) που προσέδιδαν υψηλή μηχανική και θερμική αντοχή στους 2 αυτούς τύπους κραμάτων.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες είχαμε σημαντικά βήματα ανάπτυξης υπερκραμάτων με την κατασκευή του Vitallium τη δεκαετία του '40, ενώ την ίδια περίπου περίοδο στη Μεγάλη Βρετανία (1942) κατασκευάστηκαν τα πρώτα εμπορικά υπερκράματα, Nimonic 75 και 80. Η ταχύτατη πρόοδος της αεροναυπηγικής τη δεκαετία του '50 και η ανάπτυξη νέων τρόπων τήξης και χύτευσης (Vacuum Induction Melting), συνέβαλαν με τη σειρά τους στη

δημιουργία νέων κραμάτων με βάση το Ni και το Co. Στη δεκαετία του '60 οι νέοι τύποι κραμάτων συνέβαλαν στην ανάπτυξη της νεοσύστατης τότε αεροδιαστημικής επιστήμης. Οι δεκαετίες του '70, '80 και '90, με την ανάπτυξη των πλεονεκτημάτων από τις νέες μεθόδους κονιομεταλλουργίας (Hot Isostatic Pressing), βοήθησε την επιστήμη της μεταλλουργίας να προχωρήσει στην κατασκευή επιπλέον κραμάτων, ιδιαίτερα χρήσιμων στην περαιτέρω ανάπτυξη της οικονομικής και επιστημονικής κοινότητας. Στο σχήμα 1. διαφαίνεται η εξέλιξη των υπερκραμάτων από τη δεκαετία του '40 έως το '90.



Σχήμα 1. Παράσταση εξελικτικής πορείας ανάπτυξης των υπερκραμάτων από τη δεκαετία του 1940 μέχρι του 1990.

1.3. Χρήσεις

Τα υπερκράματα νικελίου λαμβάνουν χώρα σε πλήθος εφαρμογών, η πλειοψηφία των οποίων σχετίζεται με υψηλή θερμική και οξειδωτική αντίσταση, μερικές από τις οποίες ακολουθούν παρακάτω:

Τουρμπίνες αεροσκαφών (1,2 και 3)

Ατμοστρόβιλοι για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (4)

Εξοπλισμός θερμικών κατεργασιών (8)

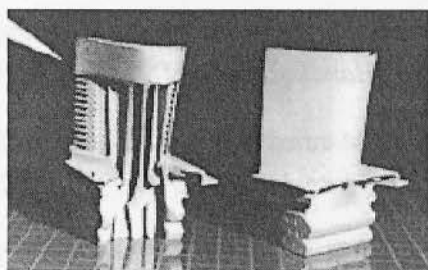
Ιατρικές εφαρμογές (5, 6)

Εξοπλισμός πυρηνικών αντιδραστήρων (9)

Εξοπλισμός χημικών και πετροχημικών βιομηχανιών (10, 11, 12)

Εξοπλισμός αντιρρυπαντικής τεχνολογίας (16)

Αεροδιαστημική (7)



Σχήμα 2. Χυτά περύγια στροβίλου αεροπορικού κινητήρα.

Βιβλιογραφία

1. G.L. Erickson, Polycrystalline Cast Superalloys, in Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Vol 1, 10th ed, *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1990, p 981-994.*
2. K. Harris, G.L. Erickson, and R.E. Schwer, Directionally Solidified and Single-Crystal Superalloys, in Properties and Selection-Irons, Steels and High-Performance. Alloys, Vol 1, 10th ed., *Metals Handbook ASM INTERNATIONAL, 1990, p 995-10006.*
3. N.S. Stoloff, Wrought and P/M Superalloys, in Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Vol 1, 10th ed, *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1990, p 950-977.*
4. B.C. Syrett *et al.*, Corrosion in Fossil Fuel Power Plants, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed., *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p985-1010.*
5. H.J. Mueller, Tarnish and Corrosion of Dental Alloys, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed., *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p 1336-1366.*
6. A.C. Fraker, Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed., *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p 1324-1335.*
7. L.J. Korb, Corrosion of Manned Spacecraft, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed., *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p1058-1100.*
8. G.Y. Lai and C.R. Patriarca, Corrosion of Heat-Treating Furnace Accessories, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed, *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p 1310-1315.*
9. J.C. Danko *et al.*, Corrosion in the Nuclear Power Industry, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed., *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p 927- 984.*
10. T.F. Degnan *et al.*, Corrosion in the Chemical Processing Industry, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed., *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p 1134-1185.*
11. J.E. Donham *et al.*, Corrosion in Petroleum Production Operations, in *Corrosion*, Vol 13, 9th ed., *Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p 1232-1261.*
12. J. Gutzeit, R.D. Merrick, and L.R. Scharfstein, Corrosion in Petroleum Refining and Petrochemical Operations in Corrosion .Vol 13, 9th ed, *Metal Handbook, ASM INTERNATIONAL, 1987, p 1262-1287.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ Ni ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

2.1 Εισαγωγή

Το νικέλιο (Ni) είτε στην βασική του μορφή είτε κραματωμένο με άλλα χημικά στοιχεία έχει σημαντική συμβολή στη σύγχρονη βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη και υπόσχεται ακόμη μεγαλύτερη συμμετοχή σε αυτές, αλλά και στο ολό και περισσότερο απαιτητικό μελλοντικό επιστέγασμα. Οι λόγοι που το καθιστούν ως ένα από τα πλέον διαδεδομένα χημικά στοιχεία θα αναλυθούν παρακάτω, αφού γίνει όμως πρωταρχικά σαφές πως η ποικιλία των κραμμάτων νικελίου καθορίζεται από τις από τις ανάγκες της τεχνολογικά κατευθυνόμενης οικονομικής δραστηριότητας.

2.2 Ιστορική αναδρομή

Το νικελιο ως μέταλλο χρησιμοποιείται από τα βασικά στάδια του πολιτισμού. Ο έλεγχος της χημικής ανάλυσης ευρημάτων του παρελθόντος, όπως όπλα, νομίσματα, εργαλεία, έδειξε ποσοστιαία συμμετοχή νικελιο σε αυτά. Οι Κινέζοι μεταλλουργοί κατά το παρελθόν, πρόσθεσαν ψευδάργυρο σε κράματα Ni-Cu. Επίσης, πολλά διακοσμητικά σκεύη από νικελιο μεταφέρονταν στην Ευρώπη το 17^ο αιώνα από την Άπω Ανατολή, μέσω της Εταιρείας Ανατολικών Ινδιών.

Ωστόσο, η πραγματικά αλματώδης ανάπτυξη της κατεργασίας αυτού ξεκίνησε στην Ευρώπη, και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή της Σαξωνίας στην τότε πολυδιασπασμένη πολιτικά Γερμανική επικράτεια, όταν μεταλλουργοί προσπάθησαν να τήξουν ένα καινούργιο όρυγμα πρόσμιξης Cu με ένα άλλο άγνωστο, μέχρι εκείνη τη στιγμή, μέταλλο για να καταλήξουν στην ανακάλυψη πως το λευκό μέταλλο που προήλθε από το διαχωρισμό του ορύγματος εμφάνιζε εξαιρετική αντοχή ως προς τη δυνατότητα κατεργασίας του. Οι μεταλλουργοί, υπό το «πρίσμα» της προκατάληψης που συνόδευε κάθε έκφανση της ζωής εκείνη την περίοδο, θεώρησαν το μέταλλο ως «καταραμένο» και

το ονόμασαν «Χαλκό του Γέρο Nick». Παρόμοια κοιτάσματα βρέθηκαν και τα επόμενα χρόνια σε διαφορετικές τοποθεσίες -στη Γερμανία- και πλέον το «νέο» μέταλλο πήρε την ονομασία Νικέλιο -Ni- εξαιτίας της δυσκολίας διαμόρφωσής του από τους μεταλλουργούς. Έπρεπε να περάσουν αρκετά χρόνια προκειμένου να γίνει διαχωρισμός και αναγνώριση του νικελίου ως ξεχωριστού χημικού στοιχείου και αυτό χάρην του A.F. Cronst-edt, υπαλλήλου του Σουηδικού Υπουργείου Μεταλλείων, ο οποίος αφιέρωσε πέντε χρόνια ερευνών πάνω σε ορύγματα προκειμένου να προβεί στην ανακάλυψή του το 1751. Πέντε χρόνια έπειτα από την ανακάλυψη και ταυτοποίηση του νικελίου, ένας άλλος Σουηδός επιστήμονας, ονόματι Von Enfestrom, προχώρησε στη διατύπωση πως το νικέλιο ήταν βασικό συστατικό του «Pai Thong» οδηγώντας αυτό με τη σειρά του στην «ανακάλυψη» του «Γερμανικού Ασημιού» ή με τη πιο διαδεδομένη του, τότε, ονομασία «Νικέλιο-Ασήμι». Κατά το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα το κύριο πεδίο εφαρμογών της περιορισμένης παραγόμενης ποσότητας νικελίου περιοριζόταν στην νομισματοκοπία και τη διαμόρφωση «φύλλων» νικελίου για κατασκευές. Το ενδιαφέρον για το νικέλιο και το πεδίο εφαρμογών αυτού «αναθερμάνθηκε» έπειτα από την ανακάλυψη τεράστιων κοιτασμάτων του στο Οντάριο του Καναδά, κατά τη διάρκεια διάνοιξης του Υπερκαναδικού σιδηροδρόμου, από μέρος της επιστημονικής, βιομηχανικής και μεταλλουργικής «κοινότητας». Τα θειούχα κοιτάσματα που ανακαλύφθηκαν τότε περιείχαν τεράστιες ποσότητες Ni, Cu, Co, Fe και άλλων πολύτιμων μετάλλων, όπως Ag. Ωστόσο, παρ' όλες τις μέχρι τότε προόδους στην επεξεργασία του νικελίου υπήρχαν προβλήματα στην περαιτέρω επεξεργασία αυτού. Στο μεταξύ οι προσπάθειες επάνω στην έρευνα για την ανάπτυξη ενός εναλλακτικού μετάλλου στην αντικατάσταση του σιδήρου -Fe- σε ψυκτικές μονάδες, οδήγησε τον ερευνητή John Gamgee στην ανακάλυψη του σιδηρούχου νικελίου.

Ως επίλογος στην παράγραφο αυτή θα αναφερθούν συγκεκριμένες έρευνες επάνω στην τεχνολογία διαμόρφωσης του νικελίου, οι οποίες έχουν συντελέσει με τη σειρά τους στη διαμόρφωση της σημερινής βιομηχανικής δραστηριότητας.

Οι εργασίες του Marsh επάνω στα νικελοχρωμιούχα κράματα (Ni-Cr), οι οποίες οδήγησαν στην ανακάλυψη της σειράς κραμάτων Nimonic (Ni-Cr+Ti), τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως εξαιτίας της υψηλής αντοχής τους στον ερπυσμό και της σταθερότητας στις υψηλές θερμοκρασίες.

Οι εργασίες του Elwood Haynes επάνω στο διαχωρισμό των κραμάτων Νικελίου – Χρωμίου (Ni-Cr) και Κοβαλτίου-Χρωμίου (Co-Cr), αποτέλεσαν τον οδηγό σε εφαρμογές προστασίας απέναντι σε φαινόμενα φθοράς και οξείδωσης.

Επιπλέον γνώσεις στα κράματα υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής χρησιμοποιήθηκαν σε εφαρμογές αεροναυπηγικής, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη των κραμάτων Nimonic 80 και Nimonic 80A κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1940.

Η ανάπτυξη τουρμπο(εξαεριωτήρα) για τις μηχανές αεροσκαφών, η οποία λειτούργησε σε θερμοκρασιακό εύρος 650°C -850 °C (1200- 1500 ° F) με αύξηση στροφών του ρότορα από τις 20000 στις 30000 rpm, συνέβαλε με τη σειρά της στην ανάπτυξη των βελτιωμένων κραμάτων Hastelloy B και Hastelloy X.

2.3 Φυσική μεταλλουργία Ni και κραμάτων Ni

Το νικέλιο είναι ένα χημικό στοιχείο με ευρεία δυνατότητα κραμάτωσης. Πλήρη διαχυτότητα επέρχεται μόνο μεταξύ νικελίου και χαλκού (Ni-Cu). Η ευρεία δυνατότητα διάχυσης μεταξύ των χημικών στοιχείων του σιδήρου (Fe), χρωμίου (Cr) και νικελίου (Ni) επιτρέπει μεγάλο συνδυασμό κραμάτων.

2.3.1.

Η υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή των υπερκραμάτων βασίζεται στους ακόλουθους μηχανισμούς, στη σκλήρυνση της μεταλλικής μήτρας λόγω της δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης με την προσθήκη στοιχείων όπως Cr, Mo, W (σε υψηλό ποσοστό συμμετοχής) και Ta, Zr, Nb, B (σε χαμηλό ποσοστό συμμετοχής). Επίσης, παρατηρείται συμμετοχή καρβιδίων σχετικά ομοιογενώς κατανεμημένων στην κρυσταλλική δομή των υπερκραμάτων, όπως είναι τα TiC, BC, ZrC, TaC, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Mo₆C και W₆C και τα οποία σχηματίζουν ένα δίκτυο παρεμπόδισης μετακίνησης των διαταραχών δυσχεραίνοντας την ολίσθηση των ορίων των κόκκων (sliding). Παράλληλα, υπάρχουν και ομοιόμορφα διεσπαρμένες ενδομεταλλικές φάσεις μέσα στη μήτρα. Τα υπερκράματα Ni και Fe-Ni, με περιεκτική συμμετοχή Al και Ti, σχηματίζουν ενδομεταλλικές φάσεις γ' Ni₃(Al,Ti) και η (Ni₃Ti) κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας κατακρήμνισης λόγω γήρανσης. Η υψηλή καθαρότητα των κατακρήμνισμάτων είναι δεδομένη όπως και η άμεση κρυσταλλική συνάφειά τους με αυτήν της μήτρας, καθώς στην πρώτη περίπτωση η κρυσταλλική δομή είναι το κυβικό εδροκεντρωμένο και στη δεύτερη το εξαγωνικό σύστημα.

Τα υπερκράματα διεθνώς διακρίνονται στις τρεις ακόλουθες κατηγορίες:

A. Υπερκράματα Co

Η κατηγορία αυτών των υπερκραμάτων έχουν ως μηχανισμούς ενίσχυσης της αντοχής τους, τη δημιουργία στερεού διαλύματος και την κατακρήμνιση καρβιδίων. Τα καρβίδια που επικάθονται στα όρια των κόκκων, δυσχεραίνουν την ολίσθηση αυτών. Σε αντίθεση με τα αντίστοιχα υπερκράματα Ni και Fe-Ni δεν εδράζεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο γ' ή στο κυβικό χωροκεντρωμένο γ''. Τα καρβίδια είναι τα ίδια με τα αντίστοιχα των άλλων δύο κατηγοριών υπερκραμάτων και περιλαμβάνουν τα Cr₇C₃, M₂₃C₆.

Β. Υπερκράματα Fe-Ni

Πολλοί τύποι υπερκράματων αυτής της κατηγορίας έχουν αναπτυχθεί. Η κατηγορία αυτών έχει ως περιεκτικότητα τουλάχιστον 10% Fe, με τιμές όμως ως επί το πλείστον που προσεγγίζουν το 18% και φθάνουν μέχρι και το 55% σε Fe. Τα σημαντικότερα υπερκράματα αυτής έχουν μορφή κρυσταλλικής δομής την κυβική εδροκεντρωμένη (γ') όπως το A-286. Μερικά από αυτά έχουν αρκετή ομοιότητα με τους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, με την προσθήκη κατακρημνισμάτων ίδιας κρυσταλλικής δομής με αυτής των ωστενιτικών χαλύβων δηλαδή κυβικής εδροκεντρωμένης (γ'). Άλλα υπερκράματα αυτής της κατηγορίας, όπως το Inconel 718, περιέχουν λιγότερο Fe, με παράλληλες προσθήκες Nb και Ta, μετασχηματίζοντας την κρυσταλλική δομή αυτών σε κυβική χωροκεντρωμένη (γ''). Άλλη μια ομάδα υπερκράματων αυτής της κατηγορίας περιέχουν υψηλό ποσοστό C και αυξάνεται η αντοχή αυτών μέσω της κατακρήμνισης καρβιδίων, νιτρίδιων και της δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης.

Γ. Υπερκράματα Ni

Η υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή των υπερκράματων με βάση το νικέλιο, οφείλεται στους τρεις ακόλουθους μηχανισμούς: τη δημιουργία στερεού διαλύματος αντικατάστασης, την κατακρήμνιση καρβιδίων και τα διαλύματα διαλυμένων οξειδίων.

Η ομάδα υπερκράματων της κατηγορίας αυτής που είχε ως μηχανισμό αύξησης της αντοχής της, τη δημιουργία στερεού διαλύματος αντικατάστασης, έχει ως περιεκτικότητα λίγο έως και καθόλου Al, Nb και Ti. Αντίθετα, τα υπερκράματα που έχουν την κατακρήμνιση καρβιδίων ως μέσο σκλήρυνσης, περιέχουν μεγαλύτερη ποσοστιαία συμμετοχή σε Al και Ti και μικρότερη σε Nb.

Τα υπερκράματα ODS περιέχουν μικρό ποσοστό προσθετικών οξειδίων (0.5 μέχρι 1% Y₂O₃) και κατασκευάζονται με μεταλλουργικές τεχνικές σκόνης.

Παράλληλα, τα υπερκράματα με σκλήρυνση λόγω γήρανσης ως μέσο αύξησης της αντοχής τους έχουν την προσθήκη Al, Ti κρυσταλλικής δομής γ' , την προσθήκη καρβιδίων και με δημιουργία στερεών διαλυμάτων αντικατάστασης. Η συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή γ' , κατέχει σημαντικό ρόλο στην υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή των υπερκράματων αυτής της ομάδας. Η συμμετοχή του Al και Ti στις θερμικές καταργασίες διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο.

Γενικά, τα υπερκράματα που έχουν ως μέσο σκλήρυνσης την κατακρήμνιση καρβιδίων εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα που έχουν ως μέσο σκλήρυνσης τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης, όπως διαφαίνεται τελικά. Ας αναφερθεί πως για υψηλό εύρος θερμοκρασιακών εφαρμογών προτιμούνται τα κράματα με κρυσταλλική δομή κυβικού εδροκεντρωμένου (γ'). Τα κράματα που προέκυψαν από στερεό διάλυμα αντικατάστασης προτιμώνται ανάλογα τις συνθήκες και

ειδικά σε περιπτώσεις χύτευσης κι όπου απαιτείται υψηλή αντίσταση στη φθορά από τριβή.

Παρακάτω θα ακολουθήσει αναλυτική περιγραφή της κατηγορίας των υπερκραμάτων Ni καθώς η σπουδαιότητα τους στη σύγχρονη τεχνολογική υποδομή και ανάπτυξη τους είναι θεμελιώδης.

2.3.2 Περιγραφή υπερκραμάτων Ni

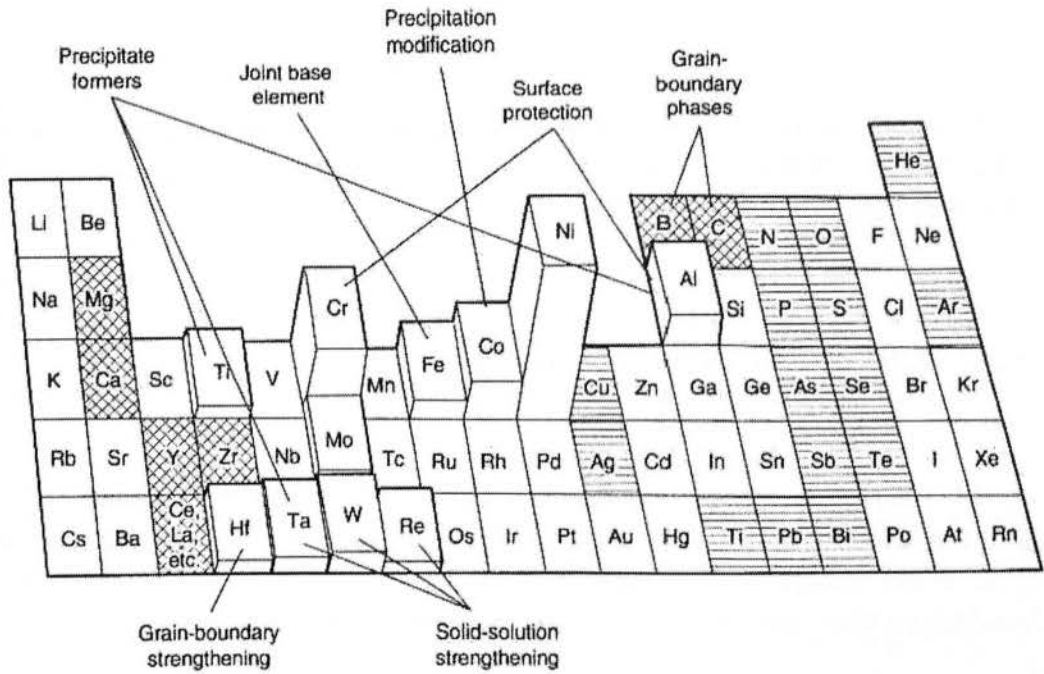
Τα υπερκράματα νικελίου αποτελούν τα πλέον πολύπλοκα και ευρέως διαδεδομένα υπερκράματα για την κατασκευή των θερμότερων κομματιών των μεταλλικών κατασκευών και για πολλούς επιστήμονες και τεχνίτες της μεταλλουργίας κατέχουν πρωταρχική θέση στην κλίμακα χρήσης και σπουδαιότητας .

Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν σημαντικό το Ni ως κύριο στοιχείο κραμάτωσης είναι η υψηλή σταθερότητα της κυβικής εδροκεντρωμένης κρυσταλλικής δομής (γ') καθώς και η δυνατότητα αύξησης της αντοχής του μέσω ποικίλων τρόπων. Επιπροσθέτως, η αύξηση της επιφανειακής σταθερότητας του ενισχύεται με την κραμάτωση στοιχείων όπως το Al, Cr , σημαντικό πλεονέκτημα του σε εφαρμογές όπου η επιφανειακή τριβή ή διάβρωση πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή. Η εξήγηση όμως των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων της κατηγορίας αυτών των υπερκραμάτων πρέπει να συνοδευτεί αρχικά από την παράθεση και έκθεση των κυριότερων ομάδων αυτής της κατηγορίας υπερκραμάτων.

Χημική ανάλυση υπερκραμάτων

Λόγω της χημικής σύστασης τους, πολλά υπερκράματα θεωρούνται πολύπλοκα και δύσκολο να κραματωθούν με όλα τα χημικά στοιχεία, όπως το Pb, Si, O και προκειμένου να μπορούν να ενωθούν με το Ni υπόκεινται σε διαδικασίες τήξης.

Πολλά υπερκράματα αυτής της ομάδας περιέχουν ποσοστό 10%-20% Cr, 8% Al και Ti συνδυασμένα, 5%- 15% Co και σε μικρότερη ποσοστιαία συμμετοχή περιέχουν και Zr, C, Hafnium. Επιπλέον, πρόσθετα χημικά στοιχεία , όπως το Ta / Mo,Vo προστίθενται ως διαλυτές σκλήρυνσης και ως διαμορφωτές καρβιδίων. Το Cr και το Al έχουν χρησιμότητα για τη βελτίωση της επιφανειακής σταθερότητας μέσω της διαμόρφωσης Cr_2O_3 , Al_2O_3 . Οι λειτουργίες των βασικών χημικών στοιχείων παρατίθενται στην εικόνα 2.



Άλλα κράματα τα οποία αναπτύχθηκαν αρχικά για εφαρμογές σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών, συχνά σε διαβρωτικό περιβάλλον είναι πιθανό να περιέχουν Cr, Mo, Fe σε υγρή μορφή με μικρό ή και καθόλου ποσοστό δεύτερης φάσης. Κλείνοντας την υποενότητα αυτή γίνεται παράθεση της χημικής ανάλυσης αντιπροσωπευτικών υπερκράματων με βάση το νικέλιο στον πίνακα 2.α.

Table 2 Nominal compositions of cast superalloys

Alloy designation	Nominal composition, %												
	C	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Al	B	Ti	Ta	W	Zr	Other
Nickel-base													
B-1900	0.1	64	8	10	6	...	6	0.015	1	4(a)	...	0.10	...
CMSX-2	...	66.2	8	4.6	0.6	...	56	...	1	6	8	6	...
Hastelloy X	0.1	50	21	1	9	18	1
Inconel 100	0.18	60.5	10	15	3	...	5.5	0.01	5	0.06	1V
Inconel 713C	0.12	74	12.5	...	4.2	...	6	0.012	0.8	1.75	...	0.1	0.9Nb
Inconel 713LC	0.05	75	12	...	4.5	...	6	0.01	0.6	4	...	0.1	...
Inconel 738	0.17	61.5	16	8.5	1.75	...	3.4	0.01	3.4	...	2.6	0.1	2Nb
Inconel 792	0.2	60	13	9	2.0	...	3.2	0.02	4.2	...	4	0.1	2Nb
Inconel 718	0.04	53	19	...	3	18	0.5	...	0.9	0.1 Cu, 5 Nb
X-750	0.04	73	15	7	0.7	...	2.5	0.25 Cu, 0.9 Nb
M-252	0.15	56	20	10	10	...	1	0.005	2.6
MAR-M 200	0.15	59	9	10	...	1	5	0.015	2	...	12.5	0.05	1Nb(b)
MAR-M 246	0.15	60	9	10	2.5	...	5.5	0.015	1.5	1.5	10	0.05	...
MAR-M 247	0.15	59	8.25	10	0.7	0.5	5.5	0.015	1	3	10	0.05	1.5Hf
PWA 1480	...	ba	10	5.0	5.0	...	1.5	12	4.0
René 41	0.09	55	19	11.0	10.0	...	1.5	0.01	3.1
René 77	0.07	58	15	15	4.2	...	4.3	0.015	3.3	0.04	...
René 80	0.17	60	14	9.5	4	...	3	0.015	5	0.03	...
René 80 Hf	0.08	60	14	9.5	4	...	3	0.015	4.8	...	4	0.02	0.75Hf
René 100	0.18	61	9.5	15	3	...	5.5	0.015	4.2	0.06	1V
René N4	0.06	62	9.8	7.5	1.5	...	4.2	0.004	3.5	4.8	6	...	0.5 Nb, 0.15 Hf
Udimet 500	0.1	53	18	17	4	2	3	...	3
Udimet 700	0.1	53.5	15	18.5	5.25	...	4.25	0.03	3.5
Udimet 710	0.13	55	18	15	3	...	2.5	...	5	...	1.5	0.08	...
Waspaloy	0.07	57.5	19.5	13.5	4.2	1	1.2	0.005	3	0.09	...
WAX-20 (DS)	0.20	72	6.5	20	1.5	...
Cobalt-base													
AiResist 13	0.45	...	21	62	3.4	2	11	...	0.1 Y
AiResist 213	0.20	0.5	20	64	...	0.5	3.5	6.5	4.5	0.1	0.1 Y
AiResist 215	0.35	0.5	19	63	...	0.5	4.3	7.5	4.5	0.1	0.1 Y
PSX-414	0.25	10	29	52.5	...	1	...	0.010	7.5
Haynes 21	0.25	3	27	64	...	1	5Mo
Haynes 25; L-605	0.1	10	20	54	...	1	15
J-1650	0.20	27	19	36	0.02	3.8	2	12
MAR-M 302	0.85	...	21.5	58	...	0.5	...	0.005	...	9	10	0.2	...
MAR-M 322	1.0	...	21.5	60.5	...	0.5	0.75	4.5	9	2	...
MAR-M 509	0.6	10	23.5	54.5	0.2	3.5	7	0.5	...
MAR-M 918	0.05	20	20	52	7.5	...	0.1	...
NASA Co-W-Re	0.40	...	3	67.5	1	...	25	1	2Re
S-816	0.4	20	20	42	...	4	4Mo, 4Nb, 1.2 Mn, 0.4 Si
V-36	0.27	20	25	42	...	3	2	...	4Mo, 2Nb, 1 Mn, 0.4 Si
WT-52	0.45	...	21	63.5	...	2	11	...	2Nb + Ta
X-40 (Stellite alloy 31)	0.50	10	22	57.5	...	1.5	7.5	...	0.5 Mn, 0.5 Si

(a) B-1900 + Hf also contains 1.5% Hf. (b) MAR-M 200 + Hf also contains 1.5% Hf.

Μικροδομή

Οι συνήθεις φάσεις που συναντώνται στη μικροδομή ενός υπερκράματος Ni είναι οι ακόλουθες:

Ωστενιτική μήτρα γ

Η μορφή της κρυσταλλικής δομής της είναι κυβική εδροκεντρωμένη, σε μη μαγνητική φάση, οποία συνήθως περιέχει υψηλό ποσοστό διαλυμένων στοιχείων όπως Co, Mo, Cr, Fe και V.

Κατακρημνίσματα γ'

Η μορφή της κρυσταλλικής δομής είναι κυβική εδροκεντρωμένη, στο οποίο προστίθενται Al και Ti σε ποσοστά ικανά να προκαλέσουν κατα κρημνιση φάσης γ' ως προς την ωστενιτική μήτρα, με αναλογία Ni₃Ti ή Ni₃Al. Επίσης και έτερα χημικά στοιχεία όπως Nb, Ta και Cr εισέρχονται στη φάση γ'. Η σημασία της φάσης αυτής έγκειται στο γεγονός της εξασφάλισης υψηλής θερμοκρασίας και αντοχής στον έρπυσμό.

Κατακρημνίσματα γ''

Η μορφή της κρυσταλλικής δομής είναι τετραγωνική χωροκεντρωμένη. Ο συνδυασμός Ni και Nb, με την παρουσία Fe, για το σχηματισμό κατακρημνισμάτων Ni_3Nb τα οποία είναι συνεκτικά με την ωστενιτική μήτρα. Η φάση αυτή παρέχει υψηλή αντοχή σε χαμηλό έως μέτριο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ αντίθετα παρουσιάζει αστάθεια σε θερμοκρασίες άνω των $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η κατακρήμνιση αυτή παρουσιάζεται και στα Fe-Ni υπερκράματα.

Όριο κόκκου γ'-Κατακρημνίσματα "δ"

Η μορφή της κρυσταλλικής τους δομής είναι ορθορομβική. Η χημική τους σύσταση είναι ίδια με της γ'. Σχηματίζονται στα όρια των κόκκων στα "ισχυρότερα" κράματα, ως προϊόν θερμικής κατεργασίας. Θεωρείται πως η μορφή αυτού του είδους των κατακρημνισμάτων βελτιώνει τις ιδιότητες του ερπυσμού.

Καρβίδια

Ανήκουν στον τύπο MC. Ο σχηματισμός αυτού του είδους των καρβιδίων γίνεται με συνδυασμο ενεργών χημικών στοιχείων όπως Ti, Ta, Nb και με παρουσία ποσοστού C που κυμαίνεται από 0,02 έως 0,2%. Κατά τη διάρκεια θερμικής κατεργασίας, τα MC καρβίδια τείνουν να "παράγουν" άλλα καρβίδια όπως τα $M_{23}C_6$ και M_6C τα οποία με τη σειρά τους διαμορφώνονται και (επικάθονται) στα όρια των κόκκων.

Βορίδια

Μια εγγενής ομάδα, χαμηλής πυκνότητας σωματιδίων του βοριδίου διαμορφώνονται με το διαχωρισμό του βοριδίου στα όρια των κόκκων.

Οι λειτουργίες των σημαντικότερων χημικών στοιχείων που περιέχονται στα υπερκράματα νικελίου, παρουσιάζονται στον κατωτέρω πίνακα που εμφανίζεται στην επόμενη σελίδα και αναδεικνύουν τη σημασία αυτών στη διαμόρφωση θεμελιωδών μηχανικών ιδιοτήτων, όπως ο ερπυσμός.

Table 3 Role of elements in superalloys

Effect(a)	Iron-base	Cobalt-base	Nickel-base
Solid-solution strengtheners	Cr, Mo	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
fcc matrix stabilizers	C, W, Ni	Ni	...
Carbide form:			
MC	Ti	Ti	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
M ₇ C ₃	...	Cr	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr	Cr	Cr, Mo, W
M ₆ C	Mo	Mo, W	Mo, W, Nb
Carbonitrides: M(CN)	C, N	C, N	C, N
Promotes general precipitation of carbides	P
Forms γ' Ni ₃ (Al,Ti)	Al, Ni, Ti	...	Al, Ti
Retards formation of hexagonal η (Ni ₃ Ti)	Al, Zr
Raises solvus temperature of γ'	Co
Hardening precipitates and/or intermetallics	Al, Ti, Nb	Al, Mo, Ti(b), W, Ta	Al, Ti, Nb
Oxidation resistance	Cr	Al, Cr	Al, Cr, Y, La, Ce
Improve hot corrosion resistance	La, Y	La, Y, Th	La, Th
Sulfidation resistance	Cr	Cr	Cr, Co, Si
Improves creep properties	B	...	B, Ta
Increases rupture strength	B	B, Zr	B(c)
Grain-boundary refiners	B, C, Zr, Hf
Facilitates working	...	Ni ₃ Ti	...

(a) Not all these effects necessarily occur in a given alloy. (b) Hardening by precipitation of Ni₃Ti also occurs if sufficient Ni is present. (c) If present in large amounts, borides are formed. Source: Adapted from Ref 1

Υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή των υπερκραμάτων Ni

Τα πρωταρχικά μεταβλητά στοιχεία της μικροδομής των υπερκραμάτων είναι τα ακόλουθα:

- Το ποσοστό κατακρήμνισης και η μορφολογία αυτού
- Το μέγεθος κόκκου και το σχήμα αυτού
- Διασπορά καρβιδίων

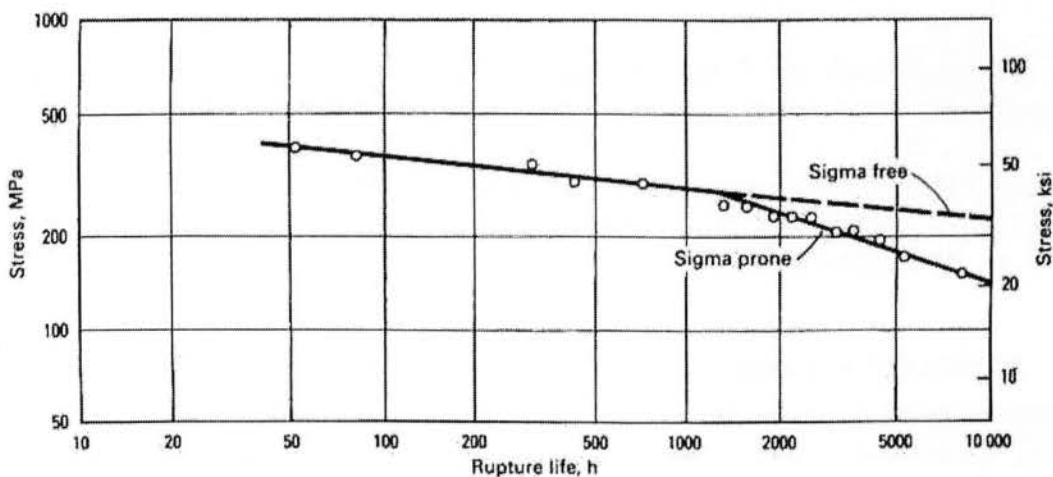
Οι ιδιότητες των υπερκραμάτων Ni και Fe-Ni καθορίζονται από τις τρεις ανωτέρω παραμέτρους. Η πρώτη παράμετρος επιδρά ιδιαίτερα στα υπερκράματα Co. Ο έλεγχος της “κατασκευής” επιτυγχάνεται μέσω της επεξεργασίας. Τα υπερκράματα cast έχουν μεγαλύτερα όρια κόκκων και βελτιωμένα χαρακτηριστικά φθοράς και ερπυσμού. Τα σκληρά υπερκράματα έχουν πιο [uniform], συνήθως finer μέγεθος κόκκων και βελτιωμένες ιδιότητες ελαστικότητας και τριβής.

Τα υπερκράματα Ni και Fe-Ni αποτελούνται από κατακρημνίσματα γ' διαχυόμενα μέσα σε κρυσταλλικό πλέγμα γ (κυβικό εδροκεντρωμένο) και η αντοχή αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση της έντασης τριβής των κατακρημνισμάτων γ'. Τα χαμηλότερα επίπεδα έντασης τριβής των κατακρημνισμάτων αυτών εμφανίζονται στα Fe-Ni καθώς και στα πρώτης γενιάς υπερκράματα Ni, όπου η ένταση τριβής είναι χαμηλότερη σε ποσοστό της τάξεως του 25%.

Η μορφή των κατακρημνισμάτων διαφοροποιείται ανάλογα το μέγεθος της έντασης τριβής. Συγκεκριμένα, έχουν σφαιροειδές σχήμα στα χαμηλότερης έντασης και κυβικό

σχήμα στα υψηλότερης έντασης υπερκράματα Ni . Η ικανότητα αντοχής σε αυτά τα υπερκράματα καθορίζεται από την ‘διανομή’ περιμετρικά των κόκκων, ωστόσο η αντοχή των πολυκρυσταλλικών κραμμάτων προσδιορίζεται από τη μορφή των ορίων των κόκκων και πιο συγκεκριμένα από τα καρβίδια που επικάθονται στα όρια αυτών. Συνεχής κατακρήμνιση καρβιδίων κρυσταλλικής δομής κυβικού χωροκεντρωμένου (γ') στα όρια των κόκκων οδηγεί στην αύξηση της επιφάνειας, στη μείωση του χρόνου ζωής rupture, ακόμη και εάν μένουν ανεπηρέαστες η ελαστικότητα και η αντοχή στον ερπυσμό.

Γενικά τα υπερκράματα αυτά κατασκευάζονται προκειμένου να διαθέτουν μεγάλη ελαστικότητα και υψηλή αντοχή απέναντι στη φθορά. Έχει γίνει κατά το παρελθόν συνδυασμός κραμάτων με χαμηλό ερπυσμό, τα οποία χρησιμοποιούνταν για αεροστροβίλους ή για πτερύγια αεροσκαφών, με αντίστοιχα που παρουσίαζαν μικρή ελαστικότητα, με σκοπό τη δημιουργία ενός νέου τύπου κράματος που θα εμφανίζει μεγαλύτερο χρόνο “ζωής ερπυσμού” και μικρότερη φθορά. Παρατίθεται το κατωτέρω διάγραμμα που δείχνει την αλληλεξάρτηση φθοράς και έντασης.



Μέγεθος κόκκου

Η αντοχή των υπερκραμάτων εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος κόκκου και τη σχέση αυτού με τη λεπτότητα του στοιχείου. Ο Ριτσαρντς βρήκε πως η διάρκεια ζωής φθοράς και η αντίσταση ερπυσμού αυξανόταν όσο η λεπτότητα του στοιχείου του ορίου του κόκκου αυξανόταν με τη σειρά της. Τα διαμορφωμένα υπερκράματα δείχνουν την ίδια σχέση εξάρτησης, δηλαδή της αύξησης ερπυσμού με τη λεπτότητα του ορίου κόκκου.

Στα σύγχρονα χυτά υπερκράματα ο έλεγχος του ορίου του κόκκου είναι βασικός. Η ισορροπία πρέπει να επέλθει για την αποφυγή τριβής των κόκκων, η οποία μειώνει την αντοχή θραύσης και ερπυσμού και μεγάλων κόκκων, τα οποία ελαττώνουν την ελαστικότητά τους.

Χημεία των ορίων κόκκων

Η βελτίωση των ιδιοτήτων ερπυσμού, με την προσθήκη μικρής ποσότητας Zr, αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα στα υπερκράματα αυτής της κατηγορίας. Βελτίωση της ποιότητας κατεργασίας έχει προέλθει από προσθήκη Mg σε ποσοστό της τάξης του 0.01-0.05%. Επίσης και οι δύο διαδικασίες είναι συνήθειες για τη βελτίωση του ερπυσμού.

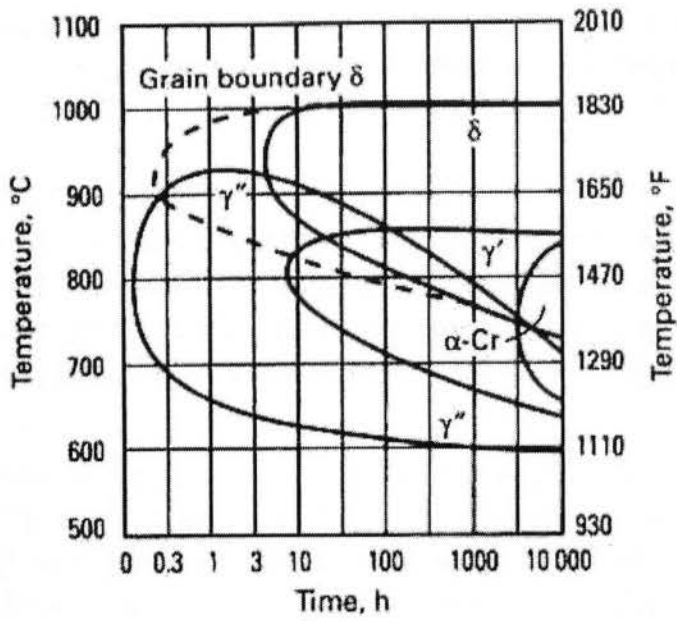
Όμως, θα πρέπει να γίνει αναφορά και στο γεγονός πως το μέγεθος των κατακρημνισμάτων του Zr στα όρια των κόκκων του κράματος δημιουργεί προβλήματα στην κρυσταλλική δομή του νικέλιου. Η σημασία της προαναφερθείσας παρατήρησης έγκειται στο γεγονός της έναρξης των ρωγματώσεων στις υψηλές θερμοκρασίες, στα υπερκράματα Ni καθιστώντας τη χημική ανάλυση των ορίων των κόκκων θεμελιώδη προϋπόθεση.

Παράλληλα, το Zr οδηγεί στη βελτίωση της διάρκειας ζωής της φθοράς των κραμάτων κρυσταλλικής δομής γ' , των υπερκραμμάτων Co και των ανοξειδωτων χαλύβων σε βαθμό όμως διαφορετικό σε κάθε περίπτωση. Το Mg με τη σειρά του επιδρά στη βελτίωση ιδιοτήτων στα κράματα Ni-Ti-Al-Cr στα οποία σχηματίζονται καρβίδια MC τύπου περιμετρικά των ορίων των κόκκων.

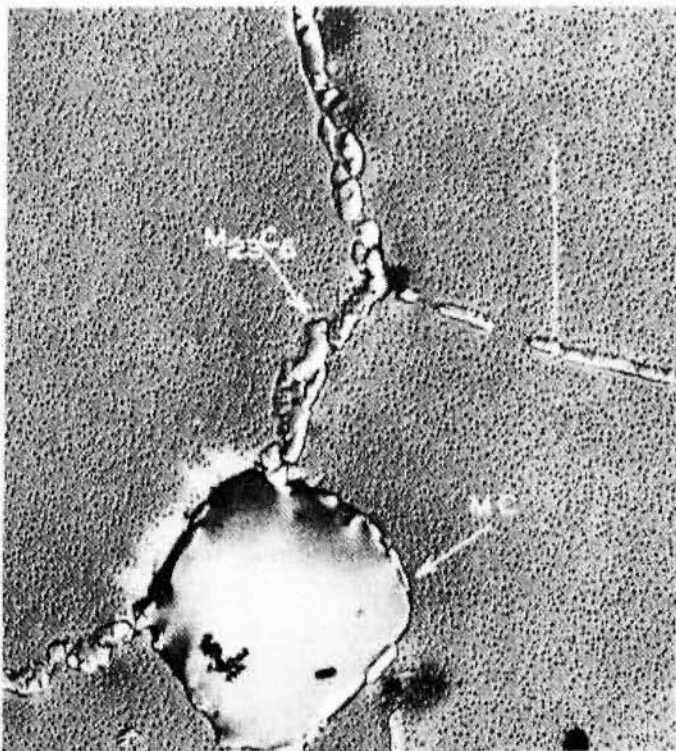
Επίσης, ως συμπλήρωμα των προαναφερθέντων, δεν θα πρέπει να παραβλεφθεί η μείωση των επιπέδων διάχυσης στα όρια των κόκκων από το μέγεθος των ατόμων ενδόθετης τοποθέτησης στην κρυσταλλική δομή του στοιχείου που απαρτίζουν αυτά –τα όρια των κόκκων-.

Ως παράδειγμα αυτού αναφέρεται το παράδειγμα των κραμμάτων τύπου Ni-20Cr, όπου η διάχυση στα όρια των κόκκων μειώνεται με ποσοστιαία προσθήκη κατά 0.11% Zr, σε θερμοκρασιακό εύρος από 800 K-1200 K. Η επίδραση από την κατακρήμνιση χημικών στοιχείων, περιλαμβανομένου του Zr, στα όρια των κόκκων στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος είναι χαρακτηριστική. Η αντοχή ερπυσμού αυξήθηκε, όπως και η αγωγιμότητα.

Παρακάτω παρατίθεται η εικόνα 7, όπου η σχέση μεταξύ των ορίων κόκκων, διαφορετικής κρυσταλλικής δομής και της μεταβολής της θερμοκρασίας, συναρτήσει του χρόνου. Η σημασία της αλληλοεξάρτησης αυτής είναι ουσιώδης για την επεξήγηση βασικών μηχανικών ιδιοτήτων, όπως ο ερπυσμός.



Επίσης, η παρουσίαση της εικόνας 8 δίνει μια εικόνα της μικροδομής ενός βασικού υπερκράματος-Waspaloy από την κατακρήμιση καρβιδίων τύπου MC στα όρια των κόκκων, ως συμπλήρωμα των προγραφθέντων.



Μεταλλουργικές Ιδιότητες

Χαρακτηριστικό των κραμάτων υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής αποτελεί η μεταλλουργική σταθερότητα. Συνθήκες, όπως το εξωτερικό περιβάλλον, η χρονική διάρκεια, η ένταση και η θερμοκρασία επιδρούν στη μεταβολή της αντοχής ή η αγωγιμότητα.

Οι ιδιότητες συνήθως σχετίζονται με τη γήρανση (φάση κατακρήμνισης), την φάση decomposition, τη διαμεταλλική φάση κατακρήμνισης, την εσωτερική οξείδωση και την ένταση διάβρωσης. Ως σχετικό, παράδειγμα συσχέτισης του υπερκράματος νικελίου με ανωτέρω παράμετρο αποτελεί η έλλειψη σταθερότητας του υπερκράματος, κρυσταλλικής δομής γ' , από την παρεμβολή διαμεταλλικής φάσης κατακρήμνισης τύποι κρυσταλλικών δομών όπως σ , δ , διαμορφώνονται σε ανυψωμένες θερμοκρασίες, επιδρώντας συνήθως στις ιδιότητες της έντασης θραύσης.

Επίδραση της κατακρήμνισης καρβιδίων

Η επίδραση των καρβιδίων στις ιδιότητες των υπερκραμμάτων οφείλεται στην κατακρήμνιση αυτών στα όρια των κόκκων του κράματος. Στα περισσότερα εξ αυτών-υπερκράματα- καρβίδια της μορφής

$M_{23}C_6$ επικάθονται στα όρια των κόκκων με το πέρας του σχηματισμού μιας πολύ σημαντικής κατεργασίας θερμικού κύκλου, γνωστής ως γήρανση.

Αναφορικά με τη σημαντικότητα των επικαθειμένων καρβιδίων $M_{23}C_6$, προστίθεται εδώ το γεγονός της βελτιστοποίησης της διάρκειας “ζωής” της φθοράς ερπυσμού από μια “αλυσίδα” καρβιδίων αυτού του τύπου, μέσω της προστασίας της ολίσθησης των ορίων των κόκκων στη διαδικασία αυτή, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται παροχή αποτελεσματικής προστασίας στον περιβάλλοντα κόκκο για ένταση χαλάρωσης με αποφυγή αποτυχίας επίτευξης αυτού.

Εν κατακλείδι, η σειρά καρβιδίων $M_{23}C_6$, οδηγεί στη μείωση της επιφανειακής αντίστασης του M-52 ενώ η σειρά MC ευθύνεται για τη μείωση της διάρκειας “ζωής” της φθοράς και αγωγιμότητας στα διαμορφωμένα Waspalloy.

Ακολουθούν ο πίνακας 6, με παρουσίαση επίδρασης της θερμοκρασίας στα μέτρα βασικών μηχανικών ιδιοτήτων- όπως το μέτρο ελαστικότητας- υπερκραμμάτων και των τριών κατηγοριών, αλλά ειδικά στα υπερκράματα Ni.

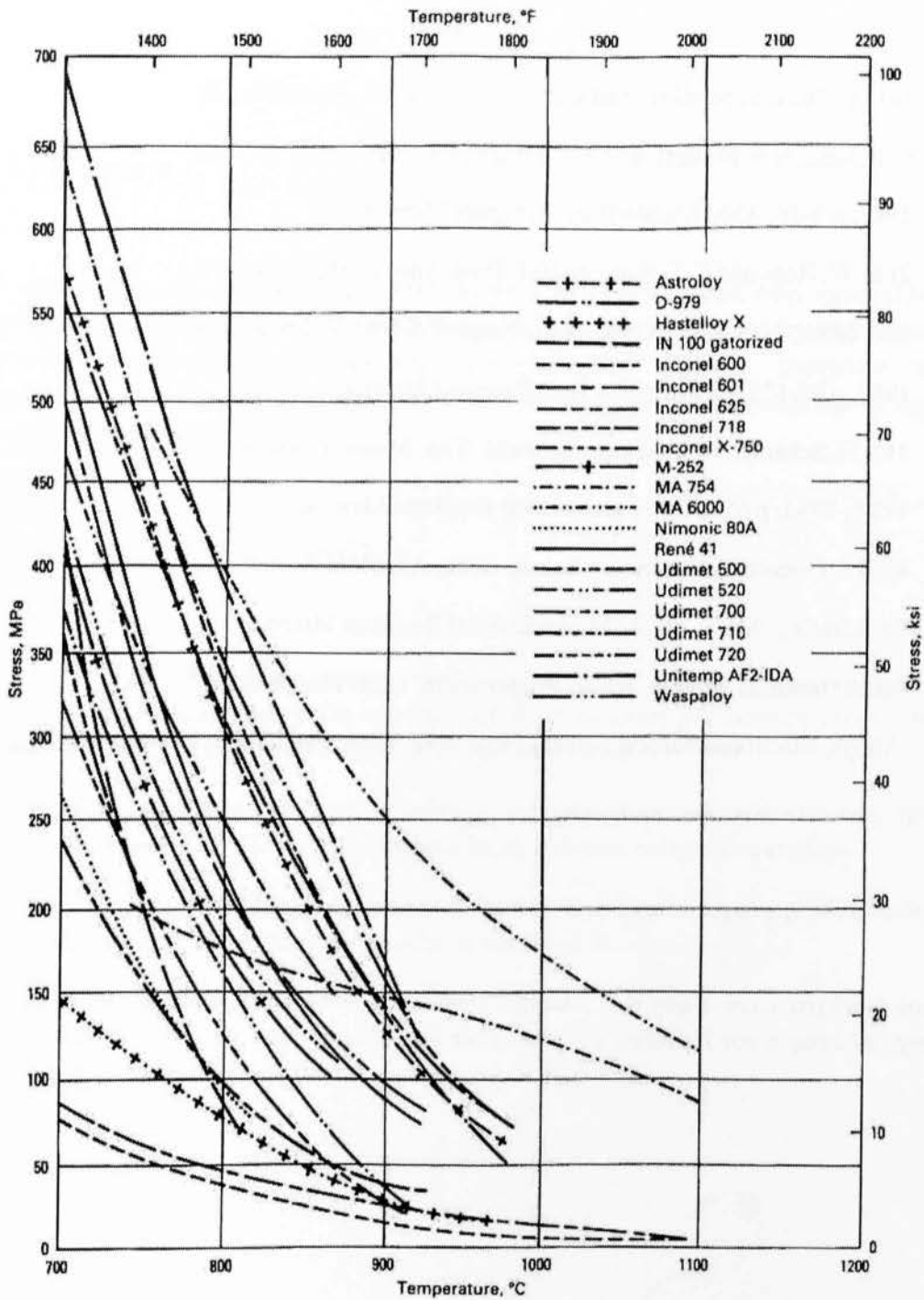
Table 6 Effect of temperature on the yield strength, elongation, and modulus of elasticity of wrought nickel-, iron-, and cobalt-base superalloys

Alloy	Form	Yield strength at 0.2% offset at:								Tensile elongation, % at:																						
		21 °C (70 °F)		540 °C (1000 °F)		650 °C (1200 °F)		760 °C (1400 °F)		870 °C (1600 °F)		21 °C (70 °F)		540 °C (1000 °F)		650 °C (1200 °F)		760 °C (1400 °F)		870 °C (1600 °F)												
		MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi																	
Nickel-base																																
Astrolloy	Bar	1050	152	965	140	965	140	910	132	690	100	16	16	18	21	25																
Cabot 214	...	560	81	510	74	505	73	495	72	310	45	38	19	14	9	11																
D-979	Bar	1005	146	925	134	980	129	655	95	305	44	15	15	21	17	18																
Hastelloy C-22	Sheet	405	59	275	40	250	36	240	35	57	61	65	63	...														
Hastelloy G-30	Sheet	315	46	170	25	64	75														
Hastelloy S	Bar	455	65	340	49	320	47	310	45	220	32	49	50	56	70	47																
Hastelloy X	Sheet	360	52	290	42	275	40	260	38	180	26	43	45	37	37	50																
Haynes 230	(b)(c)	390	57	275	40	270	39	285	41	225	32	48	56	55	46	59																
Inconel 587(a)	Bar	705	102	620	90	615	89	605	88	400	58	28	22	21	20	16																
Inconel 597(a)	Bar	760	110	720	104	675	98	665	96	15	15	16	...															
Inconel 600	Bar	285	41	220	32	205	30	180	26	40	6	45	41	49	70	80																
Inconel 601	Sheet	455	66	350	51	310	45	220	32	55	8	40	34	33	78	128																
Inconel 617	Bar	295	43	200	29	170	25	180	26	195	28	70	68	75	84	118																
Inconel 617	Sheet	345	50	230	33	220	32	230	33	205	30	55	62	61	59	73																
Inconel 625	Bar	490	71	415	60	420	61	415	60	275	40	50	50	34	45	125																
Inconel 706	Bar	1005	146	910	132	860	125	660	96	20	19	24	32	...														
Inconel 718	Bar	1185	172	1065	154	1020	148	740	107	330	48	21	18	19	25	88																
Inconel 718 Direct Age	Bar	1365	198	1180	171	1090	158	16	15	23	...															
Inconel 718 Super	Bar	1105	160	1020	148	960	139	16	18	14	...															
Inconel X750	Bar	815	118	725	105	710	103	27	26	10	...															
M-252	Bar	840	122	765	111	745	108	720	104	485	70	16	15	11	10	18																
Nimonic 75	Bar	285	41	200	29	200	29	160	23	90	13	40	40	46	67	68																
Nimonic 80A	Bar	620	90	530	77	550	80	505	73	260	38	39	37	21	17	30																
Nimonic 90	Bar	810	117	725	105	685	99	540	78	260	38	33	26	14	12	23																
Nimonic 105	Bar	830	120	725	112	765	111	740	107	490	71	16	22	24	25	27																
Nimonic 115	Bar	865	125	795	115	815	118	800	116	550	80	27	18	23	24	16																
Nimonic 263	Sheet	580	84	485	70	485	70	460	67	180	26	39	42	27	21	25																
Nimonic 942(a)	Bar	1060	154	970	141	1000	145	860	125																
Nimonic PE.11(a)	Bar	720	105	690	100	670	97	560	81																
Nimonic PE.16(a)	Bar	530	77	485	70	485	70	370	54	140	20	37	26	30	42	80																
Nimonic PK.13(a)	Sheet	780	113	725	105	725	105	670	97	420	61	30	30	26	18	24																
Pyromet 800(a)	Bar	835	121	840	122	850	123	835	121	22	15	18	...															
Rend-41	Bar	1060	154	1020	147	1000	145	940	136	590	80	14	14	14	11	19																
Rend-95	Bar	1310	190	1255	182	1220	177	1100	160	15	12	14	15	...														
Udmet 400(a)	Bar	930	135	830	120	30	26															
Udmet 500	Bar	840	122	795	115	760	110	730	106	495	72	32	28	28	39	20																
Udmet 520	Bar	860	125	825	120	795	115	725	105	520	75	21	20	17	15	20																
Udmet G30(a)	Bar	1310	190	1170	170	1105	160	860	125	15	15	7	5	...														
Udmet 700	Bar	965	140	895	130	855	124	825	120	635	92	17	16	16	20	27																
Udmet 710	Bar	910	132	850	123	860	125	815	118	635	92	7	10	15	25	29																
Udmet 720	Bar	1195	173	1150	164	1050	152	13	...	17	...															
Unitemp AP2-1DA6	Bar	1015	147	1040	151	1020	148	995	144	20	19	18	...															
Waspaloy	Bar	795	115	725	105	690	100	675	98	520	75	25	23	34	28	35																
Iron-base																																
A-286	Bar	725	105	605	88	605	88	450	62	25	19	13	19	...																
Alloy 901(a)	Bar	895	130	780	113	760	110	635	92	14	14	13	19	...																
Dicalloy	Bar	730	106	650	94	630	91	430	62	19	16	19																
Haynes 556	Sheet	410	60	240	35	225	33	220	32	195	29	48	54	52	49	53																
Incoloy 800(a)	Bar	250	36	180	26	180	26	150	22	44	38	51	83	...																
Incoloy 801(a)	Bar	385	56	310	45	305	44	290	42	30	28	26	55	...																
Incoloy 802(a)	Bar	290	42	195	28	200	29	200	29	150	22	44	39	25	15	38																
Incoloy 807(a)	Bar	380	55	255	37	240	35	225	32.5	185	26.5	48	40	35	34	71																
Incoloy 825(d)(e)	...	310	45	-234	-34	-220	-32	180	-26	-105	-15	45	-44	-35	-86	-100																
Incoloy 903	Bar	1105	160	995	130	14	...	18																
Incoloy 907(d)(f)	...	-1110	-161	-960	-139	-895	-130	-565	-82	-12	-11	-10	-20	...																
Incoloy 909	Bar	1020	148	945	137	870	126	540	78	16	14	24	34	...																
N-155	Bar	400	58	340	49	295	43	250	36	175	25	40	33	32	32	33																
V-57	Bar	830	120	760	110	745	108	485	70	26	19	22	34	...																
19-9 DL(g)	...	570	83	395	57	360	52	43	30	30																
16-25-6(g)	...	770	112	517	75	345	50	255	37	23	...	12	11	9	...															
Cobalt-base																																
AirResist 213(h)	...	625	91	425	66	385	56	220	32	14	...	28	47	55																
Elgiloy(i)	Sheet	480(e)-2000(i)	70-290	34																
Haynes 188	Sheet	485	70	305	44																											

Table 6 (continued)

Alloy	Form	Dynamic modulus of elasticity (at):									
		21 °C (70 °F)		540 °C (1000 °F)		650 °C (1200 °F)		760 °C (1400 °F)		870 °C (1600 °F)	
		GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi	GPa	10 ⁶ psi
Nickel base											
D-979	Bar	207	30.0	178	25.8	167	24.2	156	22.6	146	21.2
Hastelloy S	Bar	212	30.8	182	26.4	174	25.2	166	24.1
Hastelloy X	Sheet	197	28.6	161	23.4	154	22.3	146	21.1	137	19.9
Haynes 230	(b)(c)	211	30.6	184	26.4	177	25.3	171	24.1	164	23.1
Inconel 587	Bar	222	32.1
Inconel 596	Bar	186	27.0
Inconel 600	Bar	214	31.1	184	26.7	176	25.5	168	24.3	157	22.8
Inconel 601(j)	Sheet	207	30.0	175	25.4	166	24.1	155	22.5	141	20.5
Inconel 617	Bar	210	30.4	176	25.6	168	24.4	160	23.2	150	21.8
Inconel 625	Bar	208	30.1	179	25.9	170	24.7	161	23.3	148	21.4
Inconel 706	Bar	210	30.4	179	25.9	170	24.7
Inconel 718	Bar	200	29.0	171	24.8	163	23.7	154	22.3	139	20.2
Inconel X750	Bar	214	31.0	184	26.7	176	25.5	166	24.0	153	22.1
M-252	Bar	206	29.8	177	25.7	168	24.4	156	22.6	145	21.0
Nimonic 75	Bar	221	32.0	186	27.0	176	25.5	170	24.6	156	22.6
Nimonic 80A	Bar	219	31.8	188	27.2	179	26.0	170	24.6	157	22.7
Nimonic 90	Bar	226	32.7	190	27.6	181	26.3	170	24.7	158	22.9
Nimonic 105	Bar	223	32.3	186	27.0	178	25.8	168	24.4	155	22.5
Nimonic 115	Bar	224	32.4	188	27.2	181	26.3	173	25.1	164	23.8
Nimonic 263	Sheet	222	32.1	190	27.5	181	26.2	171	24.8	158	22.9
Nimonic 942	Bar	196	28.4	166	24.1	158	22.9	150	21.8	138	20.0
Nimonic PE.11	Bar	198	28.7	166	24.0	157	22.8
Nimonic PE.16	Bar	199	28.8	165	23.9	157	22.7	147	21.3	137	19.9
Nimonic PK.33	Sheet	222	32.1	191	27.6	183	26.5	173	25.1	162	23.5
Pyromet 860	Bar	200	29.0
René 95	Bar	209	30.3	183	26.5	176	25.5	168	24.3
Udimet 500	Bar	222	32.1	191	27.7	183	26.5	173	25.1	161	23.4
Udimet 700	Bar	224	32.4	194	28.1	186	27.0	177	25.7	167	24.2
Udimet 710	Bar	222	32.1
Waspaloy	Bar	213	30.9	184	26.7	177	25.6	168	24.3	158	22.9
Iron-base											
A-286	Bar	201	29.1	162	23.5	153	22.2	142	20.6	130	18.9
Alloy 901(a)	Bar	206	29.9	167	24.2	153	22.1
Discaloy	Bar	196	28.4	154	22.3	145	21.0
Haynes 556	Sheet	203	29.5	165	23.9	156	22.6	146	21.1	137	19.9
Incoloy 800	Bar	196	28.4	161	23.4	154	22.3	146	21.1	138	20.0
Incoloy 801	Bar	208	30.1	170	24.7	162	23.5	154	22.3	144	20.9
Incoloy 802	Bar	205	29.7	169	24.5	161	23.4	156	22.6	152	22.0
Incoloy 807	Bar	184	26.6	155	22.4	146	21.2	137	19.9	128	18.5
Incoloy 903	Bar	147(e)	21.3	152(f)	22.1
Incoloy 907(dx)	...	165(e)	23.9	165(f)	23.9	159(e)	23
N-155	Bar	202	29.3	167	24.2	159	23.0	149	21.6	138	20.0
V-57	Bar	199	28.8	163	23.6	153	22.2	144	20.8	130	18.9
19-9 DL(g)	...	203	29.5	152	22.1
16-25-6(g)	...	195	28.2	123	17.9
Cobalt-base											
Haynes 188	Sheet	207	30
L-605	Sheet	216	31.4	185	26.8	166	24.0
MAR-M 918	Sheet	225	32.6	186	27.0	176	25.5	168	24.3	159	23.0
MP35N	Bar	231(e)	33.6
Haynes 150(g)	...	217(e)	31.5

(a) Ref 13. (b) Cold-rolled and solution-annealed sheet, 1.2 to 1.6 mm (0.048 to 0.063 in.) thick. (c) Ref 16. (d) Ref 14. (e) Annealed. (f) Precipitation hardened. (g) Ref 15. (h) Ref 1. (i) Work strengthened and aged. (j) Data for bar, rather than sheet. Source: Ref 12, except as noted



Το διάγραμμα 10 α για τα υπερκράματα Ni είναι ενδεικτικός και χρήσιμος στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για τη μεταβολή της φθοράς στη μεταβολή του χρόνου.

Βιβλιογραφία

- 1) C.T. Sims, Superalloys-Genesis and Character Superalloys II, C.T. Sims, N.S. Stoloff, and W.C. Hagel, Ed., John Wiley & Sons, 1987, p 3-26, ASM Metals-Heat Resistant Material
- 2) E. W. Ross and C.T. Sims, Nickel- Base Alloys, Superalloys II, C.T. Sims , N. S Stoloff ,and W.C . Hagel, Ed. John Wiley & Sons, 1987, p 97-135,ASM Metals- Heat Resistant Material
- 3) J. H. Scheibel, C. L. White, and M.H. Yoo, Metall.Trans. A., Vol 6, 1985, p 651,ASM Metals- Heat Resistant Material
- 4) M.J. Donachie., Superalloy Source Book, American Society For Metals ,1984, p 105,ASM Metals-Heat Resistant Material
- 5)L.A. Jackman, in Proc. Symp .Properties of High Temperature Alloys, Electromechanical Society,1976, p.42,ASM Metals-Heat Resistant Material

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Πριν προχωρήσουμε περαιτέρω καλό θα ήταν να γίνει αναφορά στην κρυσταλλική δομή των μετάλλων, καθώς με αυτό τον τρόπο θα καταστούν πιο σαφής βασικές μηχανικές, χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των χημικών στοιχείων που περιλαμβάνονται στην εργασία αυτή και ειδικά του νικελίου που αποτελεί και το κύριο στοιχείο ανάλυσης μας.

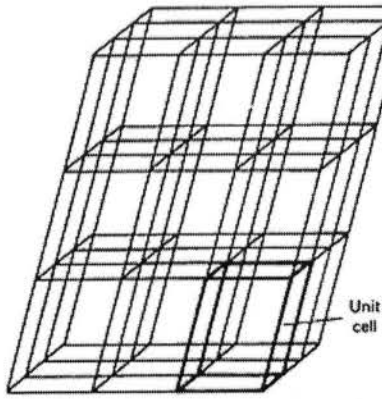
3.2. Κρυσταλλική δομή μετάλλων

Με τον όρο “πραγματικό στερεό” καλείται, το σώμα που σε στερεή κατάσταση εμφανίζει κρυσταλλική δομή. Ως κρυσταλλική δομή ορίζεται μια διάταξη ατόμων στο χώρο η οποία εμφανίζει περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις.

Το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη του οποίου επαναλαμβάνεται στις τρεις διαστάσεις δημιουργώντας την κρυσταλλική δομή, καλείται στοιχειώδες κύτταρο.

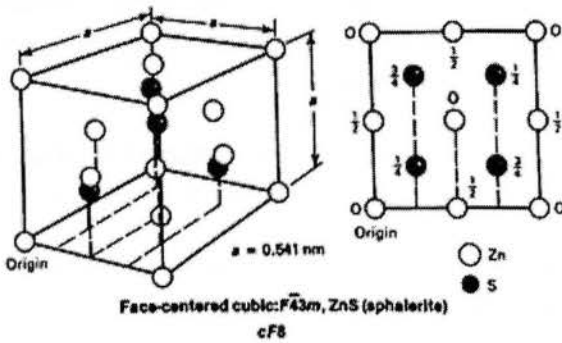
Το τμήμα της στερεάς ύλης, που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή, ονομάζεται κρύσταλλος ή κόκκος.

Ως πλέγμα ορίζεται ένα σύνολο άπειρων σημείων, στο χώρο, διατεταγμένων κατά τέτοιο τρόπο ώστε, για τυχόν σημείο του πλέγματος, τα γειτονικά του σημεία να έχουν την ίδια διάταξη κατά μήκος τυχαίας διεύθυνσης (σχήμα 3.1).

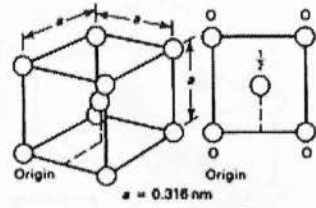


Σχήμα 3.2: Διάταξη κρυσταλλικού πλέγματος

Η κατάταξη των κρυσταλλικών πλεγμάτων, που έγινε από τον Γάλλο φυσικό Auguste Bravais, κατέληξε σε 14 είδη, τα οποία διανέμονται σε 7 κρυσταλλικά πλέγματα μερικά από τα πιο ενδεικτικά παρατίθενται στο σχήμα 3.3 που ακολουθεί.



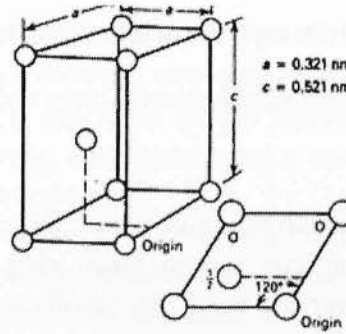
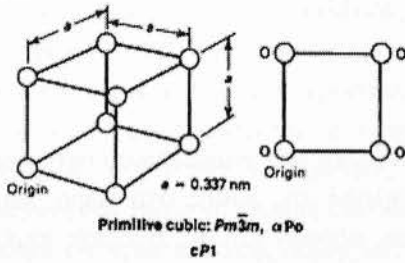
ΕΔΡΟΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ ΚΥΒΙΚΟ



Body-centered cubic: $Im\bar{3}m, W$
c/2

ΧΩΡΟΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ

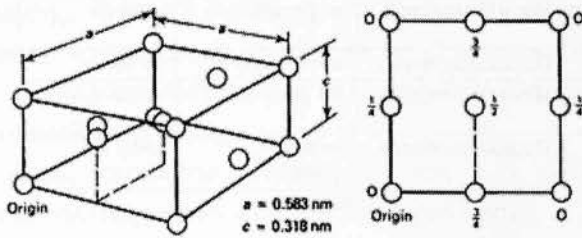
ΚΥΒΙΚΟ



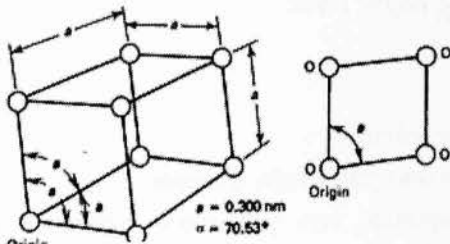
ΚΥΒΙΚΟ

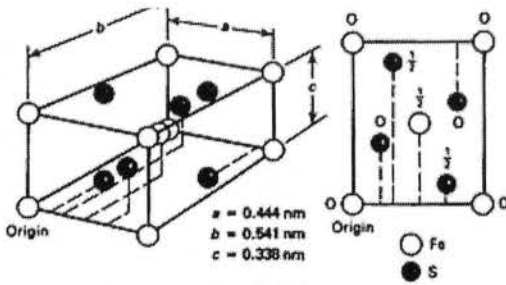
ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΟ

ΧΩΡΟΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΟ



ΟΡΘΟΡΟΜΒΙΚΟ





ΕΔΡΟΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ ΟΡΘΟΡΟΜΒΙΚΟ

Σχήμα 3.3: Ενδεικτικά είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων

Κάθε κρυσταλλικό σύστημα χαρακτηρίζεται από το είδος του γεωμετρικού σχήματος της κυψελίδας του -του κρυσταλλικού πλέγματος δηλαδή της δομής στο χώρο χωρίς τα άτομα- τις σχετικές τιμές των γωνιών α, β, γ των αξόνων και τις σχετικές τιμές των παραμέτρων a, b, c (σχήμα 3.4)

Αύξ.Αριθμός	Κρυσταλ.Σύστημα	Γεωμ.Σχ.Κυψελίδας	Γωνίες α, β, γ	Παραμετροί a, b, c
1	Κυβικό σύστημα	Κύβος	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$
2	Τετραγ. Σύστημα	Ορθογ. Πρίσμα	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
3	Ορθογ. Σύστημα	Ορθογών.Πρίσμα	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
4	Ρομβοεδρικό Σύστημα	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
5	Μονοκλινές Συστ.	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
6	Τρικλινές Σύστημα	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
7	Εξαγωνικό Σύστημα	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$

Σχήμα 3.4: Χαρακτηριστικές τιμές γεωμετρίας για τα επτά κρυσταλλογραφικά συστήματα

Βασικές παράμετροι κάθε τύπου κρυσταλλικής δομής είναι:

- ο αριθμός των ατόμων (τ) σε κάθε στοιχειώδες κύτταρο
- η ελάχιστη απόσταση (δ) μεταξύ των κέντρων δύο γειτονικών ατόμων
- ο αριθμός συνδιάταξης (CN) δηλαδή ο αριθμός των γειτονικών ατόμων σε ίση απόσταση από ένα τυχαίο άτομο ή αριθμός των πρώτων γειτόνων
- ο αριθμός ατομικής πλήρωσης (A PF), δηλαδή ο όγκος των ατόμων του στοιχειώδους κυττάρου προς τον όγκο της στοιχειώδους κυψελίδας.

Οι πλέον συνήθεις τύποι κρυσταλλικής δομής των μετάλλων είναι οι:

- υβικό χωροκεντρωμένο, bcc κ
- υβικό εδροκεντρωμένο, fcc κ
- εγίστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα, hcp μ

Η σημασία των παραμέτρων που αναφέρθηκαν παραπάνω έγκειται στη δυσκολία ή ευκολία κατασκευής κρυσταλλικής δομής ή αντίστοιχα στην ικανότητα κραμάτωσης των στοιχείων. Συγκεκριμένα, η παράμετρος (τ) σχετίζεται με την ικανότητα (δυσχερής ή εύκολη) κατασκευής μιας κρυσταλλικής δομής, όσο ελαττώνεται η τιμή του τ , τόσο ευκολότερα κατασκευάζεται μια κρυσταλλική δομή.

Επίσης, η δεύτερη παράμετρος (δ) σχετίζεται με την ικανότητα κραμάτωσης. Με αύξηση της τιμής δ , έχουμε ευκολότερη διείσδυση ατόμων άλλου στοιχείου ανάμεσα στ' άτομα της κρυσταλλικής δομής και άρα ευκολότερη κραμάτωση.

Τέλος, η τιμή R επιδρά στη δυνατότητα κραμάτωσης, μέσω της πυκνότητας ατόμων της κρυσταλλικής δομής.

Από τους παραπάνω συνηθέστερους τύπους κρυσταλλικής δομής, σε ποσοστό πάνω από 90% των μετάλλων ή κραμάτων κρυσταλλώνονται στις πρώτες δύο μορφές (bcc, fcc) και ειδικά του bcc.

Ο λόγος συχνότερης εμφάνισης της bcc έναντι της fcc είναι πως το $\delta_{bcc} > \delta_{fcc}$, άρα κραματώνουμε ευκολότερα μια κρυσταλλική δομή της πρώτης μορφής. Επίσης, $R_{bcc} = 8$ διατάξεις ενώ $R_{fcc} = 12$ διατάξεις και με δεδομένη την άποψη πως όποια κρυσταλλική μορφή έχει $R = 12$ διατάξεις θεωρείται και σαν μέγιστης πυκνότητας κρυσταλλική δομή, έχουμε καλύτερη δυνατότητα κραμάτωσης στην περίπτωση της bcc κρυσταλλικής δομής.

Στους παρακάτω πίνακες (3.1 και 3.2) φαίνονται χαρακτηριστικά μέταλλα στην κρυσταλλική μορφή τους, σε T περιβάλλοντος.

ΜΕΤΑΛΛΟ	ΣΤΑΘΕΡΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ A, (nm)	ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ r,(nm)
Χρόμιο (Cr)	0,289	0,125
Σίδηρος (Fe)	0,287	0,124
Μολυβδαίνιο (Mo)	0,315	0,136
Κάλιο (K)	0,533	0,231
Νάτριο (Na)	0,429	0,186
Ταντάλιο(Ta)	0,330	0,143
Βολφράμιο (W)	0,316	0,137

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1. Τα κυριότερα των μετάλλων του κυβικού χωροκε ντρωμένου (bcc)

ΜΕΤΑΛΛΟ	ΣΤΑΘΕΡΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ,a (nm)	ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ ,r(nm)
Αλουμίνιο (Al)	0,405	0,143
Χαλκός (Cu)	0,362	0,128
Χρυσός (Au)	0,408	0,144
Μόλυβδος (Pb)	0,495	0,175
Νικέλιο (Ni)	0,352	0,125
Πλατίνα (Pt)	0,393	0,139
Άργυρος (Ar)	0,409	0,144

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2. Τα κυριότερα των μετάλλων του κυβικού εδροκεν τρωμένου (fcc)

Επίσης , ο πίνακας 3.3 μας δείχνει την κρυσταλλική δομή βασικών στοιχείων που συμμετέχουν στα κράματα υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής (όπως είναι άλλωστε και τα υπερκράματα Ni).

Φάση	Κρυσταλλική μορφή	Παράμετροι δικτυώματος, mm	Τόποι
γ'	Εδροκεντρωμένο κυβικό	0.3561 for pure Ni ₃ Al to 0.3568 for Ni ₃ (Al _{0.5} Ti _{0.5})	Ni ₃ Al
			Ni ₃ (Al,Ti)
η	Μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικού	$c_0 = 0.8276$, $a_0 = 0.5093$	Ni ₃ Ti
γ''	Τετραγωνικό χωροκεντρωμένο	$a_0 = 0.3624$	Ni ₃ Nb
		$c_0 = 0.7406$	
Ni ₃ Nb (δ)	Ορθορομβικό	$a_0 = 0.5106-0.511$	Ni ₃ Nb
		$b_0 = 0.421-0.4251$	
		$c_0 = 0.452-0.4556$	
MC	Απλό κυβικό	$a_0 = 0.430-0.470$	TiC
			NbC
			HfC
M ₂₃ C ₆	Εδροκεντρωμένο κυβικό	$a_0 = 1.050-1.070$	Cr ₂₃ C ₆ (Cr,Fe,W,Mo) ₂₃ C ₆
M ₆ C	Εδροκεντρωμένο κυβικό	$a_0 = 1.085-1.175$	Fe ₃ Mo ₃ C
			Fe ₃ W ₃ C-Fe ₄ W ₂ C
			Fe ₃ Nb ₃ C
			Nb ₃ Co ₃ C
			Cr ₇ C ₃
M ₇ C ₃	Εξαγωνικό	$a_0 = 1.398$	
		$c_0 = 0.4523$	
M ₃ B ₂	Τετραγωνικό	$a_0 = 0.560-0.620$	Ta ₃ B ₂
		$c_0 = 0.300-0.330$	V ₃ B ₂
			Nb ₃ B ₂
			(Mo,Ti,Cr,Ni,Fe) ₃ B ₂
MN	Απλό κυβικό	$a_0 = 0.4240$	TiN
			(Ti,Nb,Zr)N
			(Ti,Nb,Zr) (C,N)
			ZrN
			NbN
μ	Ρομβοεδρικό	$a_0 = 0.475$	Co ₇ W ₆ (Fe,Co) ₇ (Mo,W) ₆
		$c_0 = 2.577$	
Laves	Εξαγωνικό	$a_0 = 0.475-0.495$	Fe ₂ Nb
			Fe ₂ Ti
			Fe ₂ Mo
			Co ₂ Ta
σ	Τετραγωνικό	$c_0 = 0.770-0.815$	FeCr
		$a_0 = 0.880-0.910$	
		$c_0 = 0.450-0.480$	
			FeCrMo
			CrCo
			CrNiMo

Πίνακας 3.3:Κατακρημνίσματα που εμφανίζονται στα υπερκράμ ατα Ni (Πηγή: Ref 11)

3.3 Θεωρία των διαταραχών

Η εικόνα της κρυσταλλικής δομής που αναπτύχθηκε παραπάνω ανήκει περισσότερο στη “σφαίρα του ιδανικού” παρά στη πραγματικότητα καθώς η ύπαρξη ατελειών στην κρυσταλλική δομή των στοιχείων είναι δεδομένη. Η επίδραση των ατελειών αυτών στις ιδιότητες των υλικών, όπως π.χ. μηχανικές, ηλεκτρικές, είναι πολλές φορές καταλυτική.

Η διάκριση των ατελειών είναι η ακόλουθη:

- ημειακές (ή αδιάστατες ατέλειες) δομής Σ
- ραμμικές (ή διαταραχές) ατέλειες δομής Γ
- τέλειες δομής επιπέδου Α
- τέλειες δομής χώρου ή 3 διαστάσεων Α

3.3.1. Σημειακές ατέλειες

Οι σημειακές ατέλειες αποτελούν τοπικές διακοπές της κρυσταλλικής δομής. Προκύπτουν από τη μετακίνηση ατόμων, όταν αυτά προσλαμβάνουν ενέργεια με θέρμανση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του υλικού, με εισαγωγή ξένων στοιχείων ή σκοπίμως με κραματοποίηση. Υποδιαιρούνται στα πλεγματικά κενά και τα άτομα ξένων στοιχείων.

Στην πρώτη περίπτωση (πλεγματικά κενά), μπορούν να αναφερθούν τα εξής ακόλουθα: κατά τη στερεοποίηση οι τεράστιες δυνάμεις συστολής, διαστολής “εκτρέπουν” άτομα από τη θέση τους δημιουργώντας πλεγματικό κενό. Με την έλλειψη ενός ιόντος παραβιάζεται η ισορροπία και τα υπόλοιπα ιόντα μετακινούνται από τη θέση τους και πάνε σε θέσεις μικρότερης ελευθερίας, άρα σε θέση που έχουν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια. Παράγοντας διάχυσης των ατόμων μιας κρυσταλλικής δομής αποτελεί και η θερμοκρασία (ως μορφή ενέργειας που είναι). Συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η διάχυση των ατόμων. Η ταχύτητα διάχυσης είναι ανάλογη του χρόνου και εκθετικά ανάλογη της θερμοκρασίας. Η ύπαρξη κενών μειώνει το χρόνο για να επέλθει ισορροπία, ευνοεί την ταχύτητα διάδοσης και διευκολύνει τους μετασχηματισμούς των φάσεων. Κλείνοντας, δεν πρέπει να παραγνωρίζεται το γεγονός της δημιουργίας εσωτερικών τάσεων με την καταστροφή της ισορροπίας μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, κά τι που καθίσταται σημαντικό για επεξήγηση μεταβολών πολλών από τις ιδιότητες των υλικών.

Ο αριθμός των πλεγματικών κενών (n) είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με μια σχέση της παρακάτω μορφής (νόμος του Arrhenius):

$$n = N \cdot \exp(-Q / K \cdot T),$$

$N =$ ο αριθμός των πλεγματικών κόμβων
 $K =$ η σταθερά Boltzman ($13,81 \cdot 10^{-24} \text{ J/K}$)

T= η απόλυτη θερμοκρασία

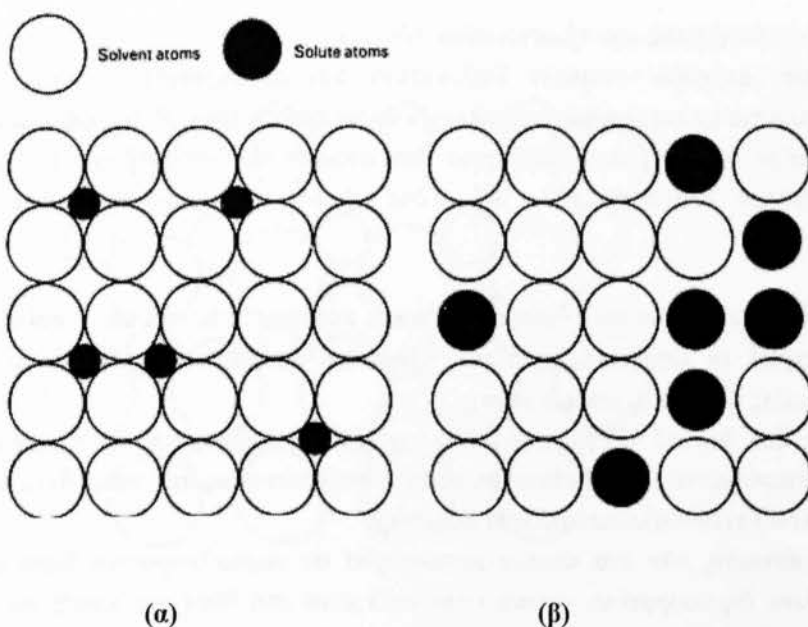
Q= η ενέργεια σχηματισμού ενός πλεγματικού κενού, η οποία είναι περίπου 1 eV

Αντίθετα, στη δεύτερη περίπτωση (άτομα ξένων στοιχείων), όπου ένα σώμα μπορεί να διαλύσει (να συμπεριλάβει δηλαδή στο κρυσταλλικό του πλέγμα) ποσοστιαία συμμετοχή άλλου σώματος ή στοιχείου, ανάλογα τη διαλυτότητα του ενός μέσα στο άλλο, έχουμε το σχηματισμό στερεού διαλύματος, τα οποία διακρίνονται σε δύο είδη:

α) Στερεά διαλύματα αντικατάστασης

β)Στερεά διαλύματα παρεμβολής

Στο παρακάτω σχήμα διακρίνονται οι δύο περιπτώσεις στερεών διαλυμάτων



Σχήμα 3.5: Στερεό διάλυμα παρεμβολής (α) ,στερεό διάλυμα παρεμβολής (β)

Βέβαια εύλογο καθίσταται το ερώτημα, “πότε έχουμε στερεό διάλυμα αντικατάστασης και πότε παρεμβολής;”. Στην ερώτηση αυτή θα ληφθούν απαντήσεις από την παράθεση των κατωτέρω παραγόντων:

Παράγοντας μεγέθους ατόμων

Η διάμετρος του στοιχείου Β ($\delta\beta$) (που αποτελεί το άτομο αντικατάστασης στην κρυσταλλική δομή), δεν θα πρέπει να διαφέρει περισσότερο από 16% της διαμέτρου των ατόμων του στοιχείου Α($\delta\alpha$) και έχουμε και τις κατωτέρω σχέσεις επ ‘αυτού:

Για να έχουμε αντικατάσταση θα πρέπει:

$$0,84 * \delta\alpha < \delta\beta < 1,16 * \delta\alpha$$

Για να έχουμε παρεμβολή θα πρέπει:

$$\delta\beta \leq 0,55 * \delta\alpha$$

Κάτω από συνήθεις συνθήκες (χαμηλές πιέσεις, $T=1500^{\circ}\text{C}$) έχουμε αντικατάσταση μόνο μεταξύ μετάλλων, καθώς διαθέτουν τις ίδιες διαμέτρους.

Αντίθετα, μεταξύ μετάλλου και αμετάλλου εμφανίζεται μόνο στερεό διάλυμα παρεμβολής.

Παράγοντας σθένους

Τα δύο μέταλλα πρέπει να έχουν το ίδιο σθένος. Με σθένος του στοιχείου B μεγαλύτερο από αυτό του A, τότε η διαλυτότητα του B στο A είναι γενικά μεγαλύτερη της διαλυτότητας του A στο B.

Παράγοντας διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας

Γενικά, όσο μεγαλύτερη η διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο στοιχείων A, B, τόσο ο δεσμός μεταξύ τους δεν θα έχει μεταλλικό χαρακτήρα.

Παράγοντας της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων σθένους

Η διαλυτότητα των ακραίων στερεών διαλυμάτων και οι περιοχές των ενώσεων προσδιορίζονται από τις κρίσιμες τιμές της ηλεκτρονικής συγκέντρωσης e/a , όπου πρέπει $e/a \leq 1,4$ και επιπλέον οι τιμές των διαμέτρων των ατόμων των δύο στοιχείων να μη διαφέρουν περισσότερο του ποσοστού 8%. Τότε μόνο έχουμε ανάμειξη των δύο στοιχείων.

Σε αυτή την κατηγορία ατελειών ανήκουν επίσης και οι ατέλειες Schottky και Frenkel.

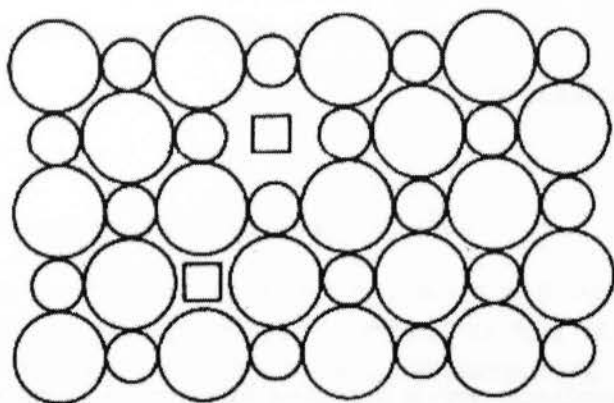
Στα ιοντικά στερεά οι σημειακές ατέλειες είναι πιο πολύπλοκες, δεδομένου της προσπάθειας επίτευξης ηλεκτροεξουδετέρωσης.

Πρέπει δηλαδή, ένα θετικό πλεγματικό κενό να εξισορροπείται από την παρουσία αρνητικού πλεγματικού κενού, που βρίσκεται σε κοντινή απόσταση απ' αυτό. Το ζεύγος κατιονικού-ανιονικού κενού καλείται ατέλεια Schottky.

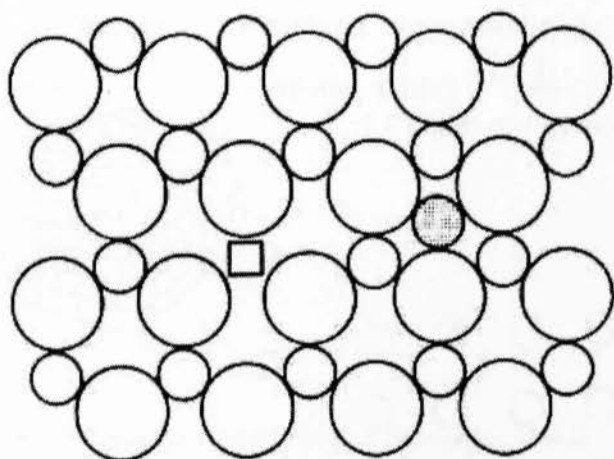
Σε αντίθετη περίπτωση, εάν ένα κατιόν μετακινηθεί σε παραπλεγματική θέση ενός ιοντικού κρυστάλλου, δημιουργείται τοπικά κατιονικό κενό στη θέση του κατιόντος. Το ζεύγος κατιονικού πλεγματικού κενού παραπλεγματικού κατιόντος καλείται ατέλεια Frenkel.

Με παρουσία και των δύο ατελειών στα ιοντικά στερεά, έχουμε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Στο σχήμα 3.6 φαίνονται οι δύο προαναφερθείσες ατέλειες.



(a)



(b)

Σχήμα 3.6: Αναπαράσταση ατελειών Schottky και Frenkel. Στο σχήμα 3.6.a έχουμε ατέλεια Schottky ενώ στο 3.6.b έχουμε ατέλεια Frenkel

3.3.2. Γραμμικές ατέλειες (ή διαταραχές)

Η ατέλεια αυτή προκαλεί διατάραξη της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος μιας γραμμής που διαχωρίζει ένα κρυσταλλικό πλέγμα σε δύο τμήματα, με παρουσία ατέλειας στα σημεία επαφής τους.

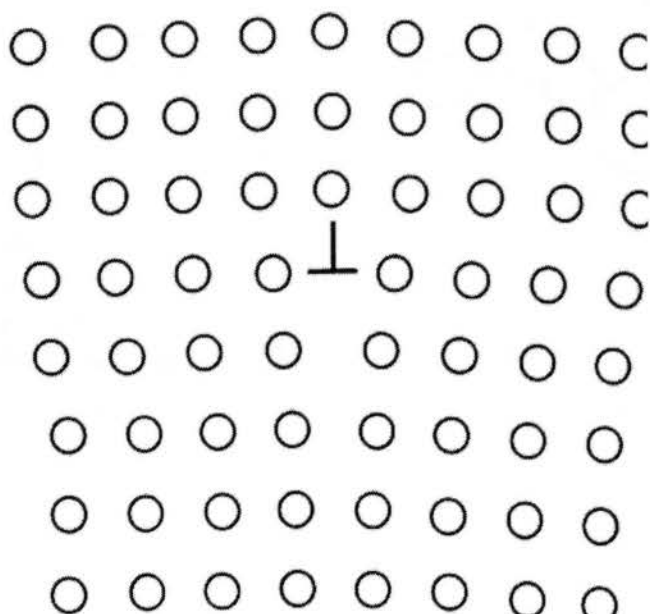
Οι γραμμικές ατέλειες έχουν ξεχωριστή σημασία. Είναι καθοριστικές, χωρίς να παραβλέπουμε τις άλλες μορφές ατελειών, για τη μελέτη και προσέγγιση των μηχανικών, φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των μετάλλων και κραμάτων στο σύνολο τους και διακρίνονται σε:

- Διαταραχές ακμής Δ
- Διαταραχές κοιλία ή ελικοειδείς διαταραχές Δ
- Εικτές διαταραχές M

Διαταραχές ακμής

Οι διαταραχές ακμής σχηματίζονται όταν η διεύθυνση του επιπέδου ολίσθησης (που είναι το επίπεδο πάνω στο οποίο γίνεται η ολίσθηση

και εμπεριέχει τη γραμμική ατέλεια) είναι κάθετη στη γραμμή διαταραχής και κατ' επέκταση στη διεύθυνση του ημιεπιπέδου που περιέχει τη διαταραχή. Οι θετικές διαταραχές συμβολίζονται με “ \perp ”, ενώ οι αρνητικές με “ Γ ”. Ακολουθεί η αναπαράσταση της διαταραχής αυτής στο σχήμα 3.7:



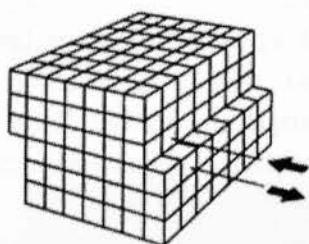
Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση διαταραχής ακμής

Η απόσταση b , τάξης μεγέθους ατόμου, αποτελεί το μέγεθος χαρακτηρισμού της διαταραχής και καλείται διάγραμμα Burgers (b)

Διαταραχές κοχλία ή ελικοειδείς διαταραχές

Η διαταραχή κοχλία επιτυγχάνεται σε μια κρυσταλλική δομή, με την εφαρμογή σε ένα μέρος της, ταυτόχρονα προς τα επάνω και προς τα κάτω, διατμητικής τάσης, κατά διεύθυνση παράλληλη προς τη γραμμή της διαταραχής.

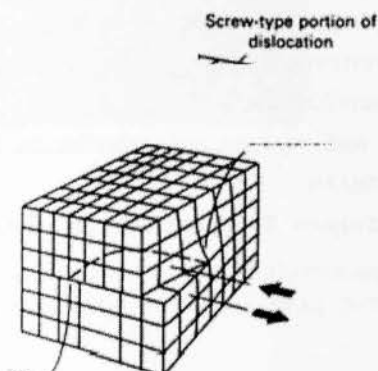
Επέρχεται διαχωρισμός της κρυσταλλικής δομής από το νοητό επίπεδο και η παραμόρφωση που ακολουθεί, οδηγεί στη διαμόρφωση ελικοειδούς κεκλιμένου επιπέδου, ο άξονας του οποίου αποτελεί τη διαταραχή με αναπαράσταση στο σχήμα 3.8



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση διαταραχής κοχλία

Μεικτές διαταραχές

Με ταυτόχρονη διαταραχή ακμής και κοχλία, πολλές κρυσταλλικές δομές υφίστανται διαταραχές μεικτού τύπου. Όταν η διεύθυνση της ολίσθησης μετά από διατμητική καταπόνηση σχηματίζει τυχαία γωνία με τη γραμμή διαταραχής, τότε η προκαλούμενη διαταραχή ονομάζεται μεικτή με αναπαράσταση στο σχήμα 3.9



Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση διαταραχής μικτού τύπου

3.3.3. Ατέλειες δομής επιπέδου

Δημιουργούνται από τη σύγκρουση κρυσταλλικών επιπέδων, συντελώντας στη δημιουργία ορίων κόκκων τελικά. Τα όρια των κόκκων είναι επομένως ατέλειες δομής.

Οι ατέλειες δομής επιπέδου διακρίνονται σε :

- Ο
ρια κόκκων
- Δ
ιδυμίες

Όρια κόκκων

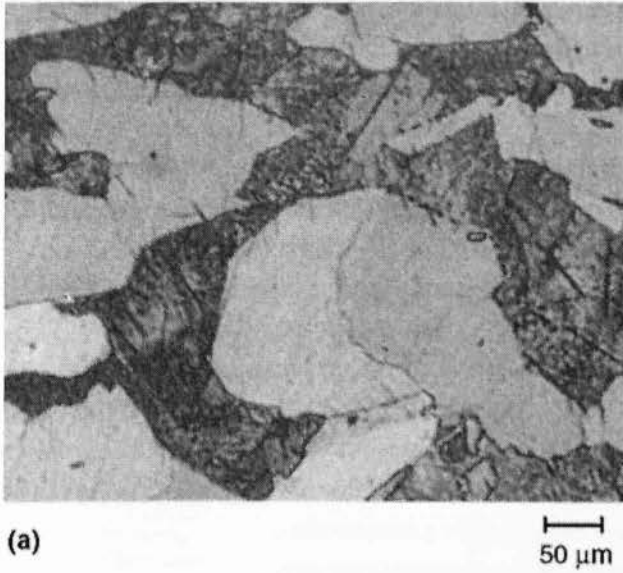
Όπως είχε προαναφερθεί, τα κρυσταλλικά υλικά είναι πολυκρυσταλλικά. Αποτελούνται από ένα σύνολο μικρών κρυστάλλων, τους κόκκους. Ένα μέταλλο αποτελείται από τεράστιο αριθμό μικρών τέτοιων κρυστάλλων, τοποθετημένων τον ένα δίπλα στον άλλο, σχηματίζοντας ένα συνεχές υλικό. Ο κόκκος είναι ένα τμήμα του υλικού μέσα στο οποίο η τοποθέτηση των δομικών μονάδων –ατόμων- είναι η ίδια.

Διαφοροποίηση επέρχεται με τον προσανατολισμό τοποθέτησης των δομικών μονάδων, ο οποίος είναι διαφορετικός σε κάθε κόκκο.

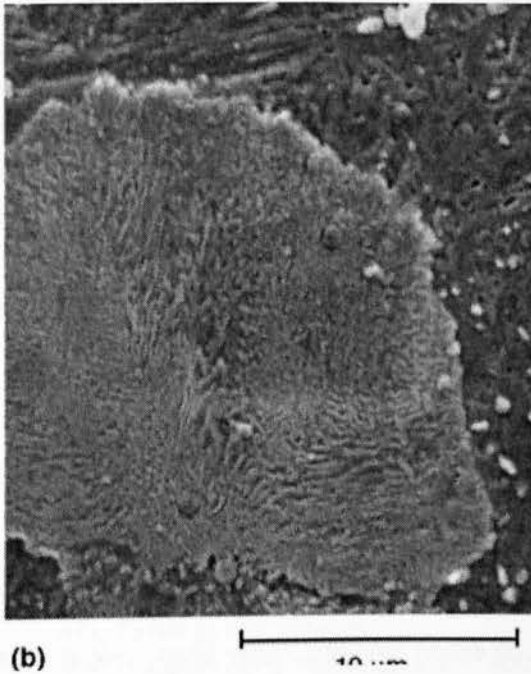
Το μέγεθος των κόκκων μεταβάλλεται από < 1 μm έως μερικά cm, ανάλογα τη μέθοδο παραγωγής του μετάλλου και των θερμικών κατεργασιών που υποβλήθηκε. Τα όρια των κόκκων είναι οι διεπιφάνειες που διαχωρίζουν τους επί μέρους κόκκους διαφορετικών προσανατολισμών αποτελώντας στενές ζώνες πλάτους δύο έως πέντε ατομικών διαμέτρων, στις οποίες τα άτομα γειτονικών κόκκων δεν τοποθετούνται στο χώρο σύμφωνα με το κρυσταλλικό τους πλέγμα και αποτελούν ατέλειες. Ανάλογα την απόσταση των ορίων των κόκκων, τα άτομα που εμπεριέχονται σε αυτούς, εάν είναι κοντά αναπτύσσεται θλιπτική τάση, ενώ εάν είναι μακριά αναπτύσσεται εφελκυστική τάση. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας της περιοχής των ορίων των κόκκων, σε σχέση με τα άτομα των γειτονικών κόκκων. Το μέγεθος της είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά προσανατολισμού των γειτονικών κόκκων. Το γεγονός της μεγαλύτερης ενέργειας των ορίων εξηγεί διάφορα φαινόμενα:

- α) Η τήξη των μετάλλων ξεκινά από τα όρια των κόκκων τα οποία έχουν χαμηλότερο σημείο τήξης από τον κύριο κρύσταλλο
- β) Η διεργασία διάχυσης των ατόμων πραγματοποιείται ευκολότερα διαμέσου των ορίων των κόκκων.
- γ) Κατά τη στερεοποίηση τήγματος μετάλλου, στα όρια των κόκκων επικάθινται οι ακαθαρσίες.
- δ) Τα όρια των κόκκων επιδρούν στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.

Ενδεικτικές μικρογραφίες μικροδομών είναι οι ακόλουθες :



Σχήμα 3.10: Πολυκρυσταλλικό κράμα Fe, με ποσοστιαία συμμετοχή περλίτη(οι μαύροι κόκκοι) μεγέθυνση ($\times 300$)



Σχήμα 3.11: Εικόνα κόκκου περλίτη ,που περιβάλλεται από κόκκους μαρτενσίτη, από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο($\times 3000$)

Γενικά το μέγεθος των κόκκων ενός υλικού είναι πολύ σημαντικό εξαιτίας του μεγέθους της επιφανείας των ορίων των κόκκων που επιδρά σε πολλές ιδιότητες αυτού. Μείωση του μεγέθους των κόκκων, οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των κόκκων και επομένως σε συνολική αύξηση της επιφάνειας των ορίων των κόκκων.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες από το μισό της T τήξης) τα όρια των κόκκων συμβάλλουν στην αύξηση της μηχανικής αντοχής του υλικού, εμποδίζοντας την μετακίνηση των διαταραχών, από την εφαρμοσμένη μηχανική τάση στο υλικό.

Αντίθετα, με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε επιτάχυνση της διάχυσης των ατόμων διαμέσου των ορίων των κόκκων, με σκοπό την κατάληψη θέσεων ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας και επομένως το μέγεθος ορισμένων κόκκων να αυξάνεται και άλλων μικρότερων να μειώνεται μέχρι την τελική εξάλειψη αυτών. Οι τιμές της μηχανικής αντοχής, της συνεκτικότητας μειώνονται-αντίθετα αυξάνονται η πλαστικότητα, η ολκιμότητα- λόγω της μείωσης της επιφάνειας των ορίων των κόκκων και συνεπώς του περιορισμού της παρεμπόδισης των διαταραχών μέσω αυτών.

Το φαινόμενο της μεγέθυνσης των κόκκων επηρεάζεται από :

- α) Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί όπως αναφέρθηκε στην αύξηση της κινητικότητας των ατόμων, με συνέπεια την αύξηση της διάχυσης μέσω των ορίων των κόκκων
- β) Η ομοιομορφία μεγέθους κόκκων επιδρά στην εξέλιξη της μεγέθυνσης (με ύπαρξη ανισομεγέθων κόκκων ευνοείται το φαινόμενο της μεγέθυνσης).
- γ) Το αρχικό μέσο μέγεθος των κόκκων επιδρά επίσης στη μεγέθυνση αυτών (το φαινόμενο είναι εντονότερο στα λεπτόκοκκα υλικά απ' ό,τι στα χονδρόκοκκα).

δ) Για θερμοδυναμικούς λόγους οι ακαθαρσίες επικάθονται στα όρια των κόκκων, εμποδίζοντας με τη σειρά τους τη μετακίνηση των ατόμων των μετάλλων, τη διάχυση τους διαμέσου των ορίων των κόκκων και τελικά στη μεγέθυνση των κόκκων.

Η εξίσωση ,τέλος, Hall-Petch συσχετίζει το μέγεθος των κόκκων με το όριο ροής του μετάλλου

$$\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2}, \text{ όπου}$$

σ_y =το όριο ροής του μετάλλου

d =μέση διάμετρος του κόκκου

σ_0, K = σταθερές του μετάλλου

Διδυμίες

Δύο μέρη ενός κρυστάλλου βρίσκονται σε σχέση διδυμίας, όταν μέρος ενός κρυστάλλου μετατοπίζεται σε σχέση με το υπόλοιπο, με τρόπο που το ένα να αποτελεί είδωλο του άλλου, ως προς ένα κρυσταλλικό επίπεδο που ονομάζεται επίπεδο διδυμίας.

Ανάλογα τον τρόπο δημιουργίας τους διακρίνονται σε :

Διδυμίες που σχηματίζονται κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου από την υγρή ή αέρια φάση ή την ανακρυστάλλωση ενός στερεού

Διδυμίες από τη θερμική κατεργασία της ανόπτησης

Διδυμίες που σχηματίζονται κατά την πλαστική παραμόρφωση του υλικού.

Το επίπεδο διδυμίας χαρακτηρίζεται από τρία μεγέθη:

α) το επίπεδο διδυμίας

β) τη διεύθυνση διδυμίας

γ) το βαθμό διδυμίας (s) που ισούται με h/d

Στον παρακάτω πίνακα 3.4 φαίνονται χαρακτηριστικά μεγέθη δομών διδυμίας:

ΔΟΜΗ	ΕΠΙΠΕΔΟ ΔΙΔΥΜΙΑΣ	ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΔΙΔΥΜΙΑΣ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΔΙΔΥΜΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ
Κυβ. εδροκεντ. σύστημα	{111}	<112>	0,707
Κυβ. χωροκ. συστ.	{112}	<111>	0,707
Μεγίστης Πυκν. Εξαγ. Συστ.	{102}	<101>	< 0, 150

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά μεγέθη δομών διδυμίας

Το φαινόμενο της διδυμίας, αφορά μικρό τμήμα της κρυσταλλικής δομής του μετάλλου. Ωστόσο, με τις αλλαγές προσανατολισμού που προκαλεί η διδυμία, δημιουργούνται νέα συστήματα ολίσθησης, όταν ο κρύσταλλος υποβληθεί σε υψηλές διατμητικές τάσεις.

Από τις τρεις κυριότερες μορφές κρυσταλλικών δομών-bcc, fcc, hcp – η τελευταία έχει το μικρότερο αριθμό συστημάτων ολίσθησης. Τα μέταλλα της μορφής fcc παρουσιάζουν τη μικρότερη τάση παραμόρφωσης.

3.3.4. Ατέλειες τριών διαστάσεων

Στην περίπτωση αυτή, έχουμε αντικατάσταση μέρους του όγκου του μητρικού κρυστάλλου από όγκο διαφορετικής ένωσης. Οι ενώσεις αυτές είναι άλλοτε κατακρημνίσματα και άλλοτε εγκλείσματα.

Τα κατακρημνίσματα είναι μικρού μεγέθους ενώσεις, δεύτερης φάσης, που σχηματίστηκαν από το μέταλλο του μητρικού κρυσταλλικού πλέγματος και ενός στοιχείου κραμάτωσης. Το μέγεθος αυτών και οι αποστάσεις μεταξύ τους καθορίζουν τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.

Τα εγκλείσματα είναι "ακαθαρσίες" εντός του μετάλλου και είναι παράγωγα της διαδικασίας παραγωγής του σε υγρή μορφή.

Τέλος, η ύπαρξη πόρων που συνιστούν λύσεις της συνέχειας της κρυσταλλικής δομής αποτελούν με τη σειρά τους ατέλειες τριών διαστάσεων, επιδρώντας στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.

Βιβλιογραφία

- 1) "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών", Αργύρης Σ.Βατάλης, σελ. 29-38, 80-91
- 2) "Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών", Ιωάννης Δ.Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, σελ.23-27, 43-74
- 3) J.D.H. Donnay, *Crystal Data*, American Crystallographic Assn., 1963, *Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p.60-74
- 4) Σημειώσεις θεωρίας Ιωάννη Σιδέρη, ΤΕΙ Πειραιά, Εαρινό Εξάμηνο 2009-2010.
- 11) E.A. Perez-Albuerne et al., *Phys. Rev.*, Vol 142, 1966, p 392, *Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΙΑΒΡΩΣΗ ,ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

4.1. Εισαγωγή

Διάβρωση των υλικών ονομάζεται η καταστροφή ή η υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους, η οποία προκαλείται από την επίδραση του περιβάλλοντος, συναρτήσει της παρόδου του χρόνου.

Οι προκλήσεις που απορρέουν από τις μεταλλικές κατασκευές και το κόστος που τις συνοδεύει απέναντι σε φαινόμενα διάβρωσης, οδήγησαν με τη σειρά τους στην ενθάρρυνση από μέρους των μηχανικών και τεχνικού προσωπικού για την ανάπτυξη και επεξήγηση των θεμελιωδών στοιχείων που αφορούν τη διάβρωση.

Οι δράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ ενός μεταλλικού υλικού και του περιβάλλοντος του, είναι ηλεκτροχημικής φύσεως και αφορούν κυρίως:

- (α) την υγρή διάβρωση ή απλώς διάβρωση, που πραγματοποιείται σε υδατικό περιβάλλον
- (β) την ξηρή διάβρωση ή οξειδωση, που πραγματοποιείται σε ξηρό περιβάλλον και συνήθως σε υψηλή θερμοκρασία.

Θα ακολουθήσει εξέταση στη συνέχεια, των δύο ανωτέρων ειδών δράσης καθώς και τις μεθόδους προστασίας από αυτές.

4.2. Διάβρωση μετάλλων σε υδατικό περιβάλλον

Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικό περιβάλλον, αποτελεί μια ηλεκτροχημική διαδικασία, με δεδομένη τη δράση μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων.

Η ηλεκτροχημική δράση ,η οποία εξελίσσεται από μία κατάσταση Α σε μια κατάσταση Β, εξηγείται από θερμοδυναμικής απόψεως. Αυτή η προσέγγιση είναι λογική καθώς σκοπός της θερμοδυναμικής είναι η εξέταση της "κατευθυντήριας" δύναμης διάβρωσης. Ο σκοπός της θερμοδυναμικής προσέγγισης είναι ο έλεγχος της πιθανότητας

επίτευξης των αλλαγών και ποια θα 'ναι η φορά κατεύθυνσης αυτών (π.χ. μετάβαση $A \rightarrow B$ ή το αντίστροφο). Έτσι, έχουμε την εξέλιξη της ηλεκτροχημικής δράσης, από μια κατάσταση A προς μια κατάσταση B, δυνατή μόνο στην περίπτωση που η μετάβαση της κατάστασης A προς τη B συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενθαλπίας, ΔG , του συστήματος. Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών δράσεων ισχύει :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (4.1)$$

Όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση

F είναι η σταθερά Faraday ίση με 96500C

E είναι το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων A και B

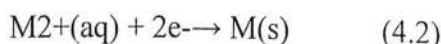
Η μετάβαση από το A στο B δεν καθίσταται εφικτή παρά μόνο όταν η διαφορά των δυναμικών καταστάσεων B και A, είναι αρνητική, δηλαδή όταν $E_A > E_B$. Η παραπάνω συνθήκη είναι αναγκαία αλλά όχι ικανή για την πραγματοποίηση της δράσης $A \rightarrow B$. Η ταχύτητα πρέπει να ληφθεί υπόψην επίσης.

4.2.1: Ηλεκτροχημικές δράσεις

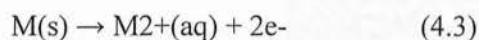
Ηλεκτροχημικές δράσεις, καλούνται οι δράσεις που επιφέρονται μεταξύ ενός ουδέτερου και ενός αγώγιμου μετάλλου, ονομαζόμενο ως ηλεκτρόδιο, ενεργώντας ως πηγή ηλεκτρονίων. Η σημασία τους στη διάβρωση είναι σημαντική, καθώς αποτελεί στην ουσία μια ηλεκτροχημική δράση μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα άτομα της επιφάνειας του μετάλλου συμβάλλοντας στη μείωση του εξωτερικού στρώματος προστασίας του μετάλλου.

Γενικά, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη με αντιδράσεις οξειδωσης επιφερόμενες σε ένα ηλεκτρόδιο αναγωγής και καθοδικές αντιδράσεις στο άλλο ηλεκτρόδιο.

Εκ του αποτελέσματος, οι καθοδικές αντιδράσεις αποτελούν αντιδράσεις αναγωγής κατά την οποία δύο ιόντα χημικού στοιχείου, προσλαμβάνουν τα δύο ηλεκτρόνια της ανοδικής αντίδρασης, σχηματίζοντας ένα άτομο του στοιχείου, όπως στην παρακάτω αντίδραση:



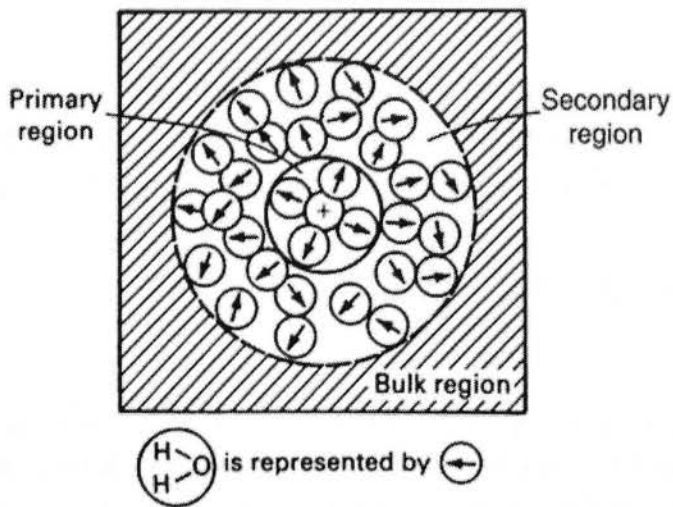
Αντίθετα, οι ανοδικές αντιδράσεις αποτελούν αντιδράσεις οξειδωσης, κατά την οποία ένα άτομο του στοιχείου του μεταλλικού πλέγματος περνά στο διάλυμα υπό τη μορφή ιόντων του στοιχείου αυτού, δίνοντας δύο ηλεκτρόνια σθένους, όπως η παρακάτω αντίδραση:



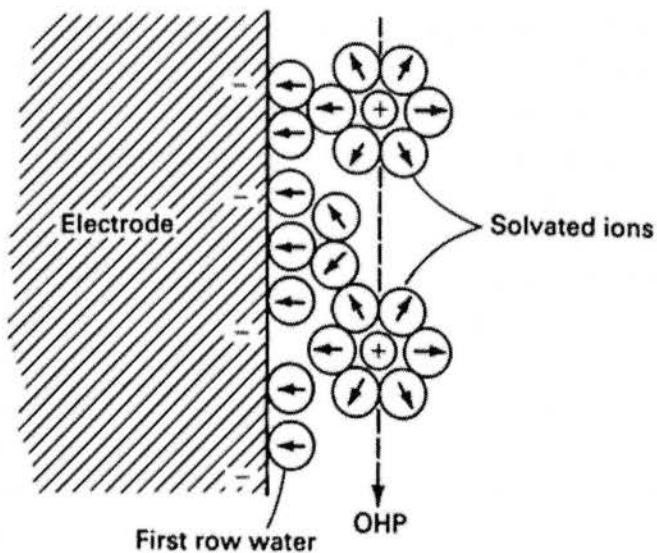
Εξαιτίας της παραγωγής ηλεκτρονίων (e^-) κατά τη διάρκεια της οξειδωσης και της πρόσληψης ηλεκτρονίων κατά την καθοδική αντίδραση, θεωρούνται “ζεύγος δράσεων”. Εάν δεν είναι εφικτή η δυνατότητα αποθήκευσης ηλεκτρονίων τότε ισοδύναμες διαδικασίες οξειδωσης και αναγωγής λαμβάνουν χώρα παράλληλα με τη σειρά των “κανονικών” ηλεκτροχημικών δράσεων εξασφαλίζοντας η οξειδωτική αντίδραση τα απαραίτητα ηλεκτρόνια που χρειάζεται η καθοδική αντίδραση για την επίτευξή της.

4.2.1.1.Εξαγωγή των ιόντων

Τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα μετατίθενται εξαιτίας του ρυθμού μείωσης των ηλεκτρονίων μέσα σε αυτό. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα) όπως και τ’ αρνητικά φορτισμένα (κατιόντα) έχουν ένα ηλεκτρικό πεδίο σχετιζόμενο με αυτά. Τα εξαγόμενα άτομα του H_2O (νερού) λειτουργούν ως δίπολα, έλκονται προς τα φορτισμένα ιόντα και ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο από τη φόρτιση των ιόντων. Εξαιτίας της ισχυρότερης έντασης του ηλεκτρικού πεδίου κοντά στα ιόντα, συγκεκριμένο ποσοστό áτομων H_2O παραμένουν κοντά σε σειρά ιόντων του διαλύματος. Η ένταση της ηλεκτρικής έλξης είναι τόσο ισχυρή που τ’ άτομα αυτά μεταφέρονται παράλληλα με τα ιόντα που εξαγονται. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι λιγότερο ισχυρή σε αποστάσεις εκτός του πρωταρχικού φορτισμένου ύδατος ωστόσο εξακολουθεί τη μεταβολή την πολικότητα των ατόμων του H_2O (νερού) καθώς τα ιόντα διέρχονται μέσω του διαλύματος. Στην εικόνα 1 που ακολουθεί έχουμε την αναπαράσταση των πρωταρχικών και των δευτερογενών εξαγόμενων ατόμων, γύρω από ένα κατιόν H_2O (νερού), ενώ στην εικόνα 2 παρουσιάζεται η φόρτιση της διεπαφής και οι θέσεις των κατιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Εικόνα 1: Αναπαράσταση εξαγόμενων ατόμων γύρω από κατιόν H_2O (νερού)

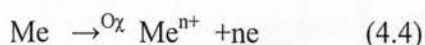


Εικόνα 2: Φόρτιση διεπαφής και οι θέσεις των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου(Πηγή: . Corrosion Fundamentals, Testing and Protection, Vol 13 ASM Handbook, ASM International, 2003, figure 2 ,p 26)

4.2.2: Δυναμικά ισορροπίας

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της ηλεκτρισμένης διεπαφής μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη στην υγρή διάβρωση των μετάλλων, είναι η ύπαρξη μιας διαφοράς δυναμικού γύρω από το διπλό στρώμα, το οποίο καθορίζει το δυναμικό ισορροπίας. Το δυναμικό ισορροπίας αποτελεί μια εκ των σημαντικότερων παραμέτρων μαζί με τη θερμοδυναμική και την κινητική της διάβρωσης.

Γενικά θα μπορούσε να ειπωθεί πως η διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι η εξής: μέταλλο Me, ομογενές και "καθαρό", βυθίζεται σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει ιόντα του μετάλλου (Me^{n+}), πραγματοποιείται η εξής αντίδραση ισορροπίας, μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος:



←Red

Στη θέση ισορροπίας, η ταχύτητα της αντίδρασης οξείδωσης (O_2) ισούται με την ταχύτητα της αντίδρασης αναγωγής (Red). Μέσα στο μέταλλο υπάρχει περίσσεια αρνητικών φορτιών (ηλεκτρόνια) και μέσα στο διάλυμα περίσσεια θετικών φορτιών (ιόντα Me^{n+}). Το μέταλλο αποτελεί αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο και καθώς το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία δεν πραγματοποιείται διάβρωση.

Στο αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο εμφανίζεται ανάπτυξη δυναμικού ισορροπίας, μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που δίνεται από τη σχέση του Nerst:

$$E = E_0 + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln \alpha_{Me^{n+}} \quad (4.5)$$

Όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με 8,314 J/mol·K

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία του συστήματος

N είναι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων

F είναι η σταθερά του Faraday (96500 C)

$\alpha_{Me^{n+}}$ είναι η ενεργητικότητα των ιόντων Me^{n+} στον ηλεκτρολύτη

E_o είναι το πρότυπο δυναμικό του μετάλλου που αντιστοιχεί σε διάλυμα του οποίου η ενεργητικότητα των ιόντων Me^{n+} ισούται με τη μονάδα

Η θερμοδυναμική προσέγγιση έγκειται στην εξήγηση της χημικής ισορροπίας και τις “κινητήριες” δυνάμεις πίσω από τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Η “κινητήρια δύναμη” των χημικών αντιδράσεων σε δυναμική πίεση είναι η ελεύθερη ανταλλαγή ενέργειας κατά Gibbs, η οποία εκδηλώνεται στις θερμοδυναμικές διαδικασίες ως η ισορροπία μεταξύ των επιδράσεων μεταβολής της ανταλλαγής ενέργειας (ενθαλπία) και της μεταβολής της εντροπίας (S) και με μαθηματική έκφραση την ακόλουθη σχέση:

$$G=H -T*S \quad (4.6)$$

Όπου G είναι η ελεύθερη ανταλλαγή ενέργειας κατά Gibbs

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία κατά Kelvin

S είναι η εντροπία του συστήματος

H είναι η ενθαλπία του συστήματος

Επίσης, δεν πρέπει να παραγνωρίζεται το γεγονός πως το δυναμικό E εκφράζεται σε Volts (V) και αντιστοιχεί στην οξειδωτική δράση του μετάλλου Me και σχετίζεται με τη μεταβολή της ελεύθερης ανταλλαγής ενέργειας κατά Gibbs, ως εξής :

$$\Delta G= n* F*E \quad (4.7)$$

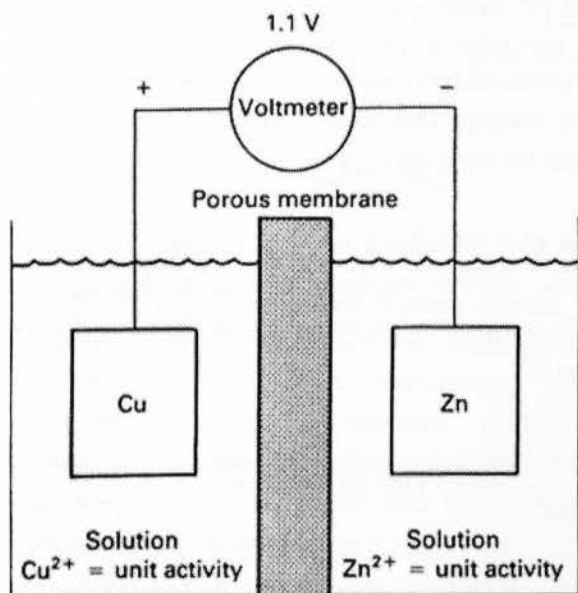
Ακολουθεί η αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού κελιού μέτρησης του δυναμικού ισορροπίας(E_o) δύο μετάλλων ,εδώ έχουμε ψευδάργυρο (Zn) και χαλκό (Cu), βυθισμένα σε ηλεκτρολύτη. Γενικά θα λέγαμε τα ακόλουθα:

Το κελί αποτελείται από δύο ημιστοιχεία:

(α) ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου(Zn) βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων ψευδαργύρου Zn^{2+} (1 M)

(β) ένα ηλεκτρόδιο χαλκού (Cu) βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων χαλκού Cu^{2+} (1 M),

Τότε η αναπτυχθείσα διαφορά δυναμικού, E_o , ισούται με την διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων στη θέση ισορροπίας (σε ανοιχτό κύκλωμα) $(E_{H/Cu} - E_{H/Zn})$



1-1

Εικόνα 3: Διάταξη μέτρησης του δυναμικού E_o δύο μετάλλων Me

(Πηγή: Corrosion Fundamentals, Testing and Protection, Vol 13 ASM Handbook, ASM International, 2003, figure 1 ,p 31)

Η χημική αντίδραση γίνεται αυτόματα, επειδή η δεδομένη ελεύθερη ενέργεια που σχετίζεται με αυτή είναι αρνητική ($\Delta rG^0 = \mu_{Zn^{2+}}^0 - \mu_{Cu}^0 - \mu_{Zn}^0 + \mu_{Cu^{2+}}^0$). Η αντίδραση του ψευδαργύρου (Zn) με τα ιόντα χαλκού (Cu) και αυτή θα σταματήσει όταν η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού γίνει πολύ μικρή και επιτευχθεί η ισορροπία του διαλύματος, $\Delta rG = \Delta rG^0 + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = 0$

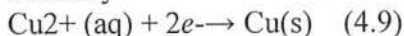
Οι αντιδράσεις στα δύο μέρη του κελιού είναι οι ακόλουθες:

- O
 Ξειδοαναγωγική αντίδραση περιλαμβάνοντας την εξαγωγή ηλεκτρονίων από τ' άτομα των εξωτερικών στοιβάδων της επιφάνειας για τη διαμόρφωση μεταλλικών ιόντων στο ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου, αυτή είναι η άνοδος

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \quad (4.8)$$

- A
 Αντίδραση μείωσης απορρόφησης που περιλαμβάνει την προσθήκη ηλεκτρονίων στα

μεταλλικά ιόντα για τη διαμόρφωση ατόμων του προσληφθέντων από το ηλεκτρόδιο του χαλκού (Cu) αυτή είναι η κάθοδος



Η μεταφορά των ηλεκτρονίων από την άνοδο (ψευδάργυρος) από όπου εκπέμπονται ,προς την κάθοδο (χαλκός) όπου απορροφούνται αποτελούν την ηλεκτροχημική αντίδραση κελιού. Βέβαια, απαραίτητη προϋπόθεση για να έχουμε κυκλοφορία ρεύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι η ύπαρξη ισορροπίας μεταξύ των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής και το κύκλωμα να είναι ανοιχτό.

Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμο να γίνει παραβολή πρότυπων δυναμικών ισορροπίας οξειδοαναγωγής (στους 25°C) καθώς αρκετά στοιχεία από αυτά περιέχοντα στα υπερκράματα νικελίου και άρα ο βαθμός επίδρασης που ασκούν στις ιδιότητες διάβρωσης αυτών επιβάλλουν την παραβολή τους.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (V)	ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ
$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Au}$	1.500
$\text{Pd}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pd}$	0.987
$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Ag}$	0.800
$\text{Cu}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Tl}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Tl}$	-0.336
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0.740
$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2.370

Πίνακας 4. 1:πρότυπα δυναμικά ισορροπίας οξειδοαναγωγής

(Πηγή:Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών,Ι.Χρυσουλάκης,Δ.Παντε λής, σελ.244, σχ.8.23)

Από τα δεδομένα του πίνακα 1 γίνεται κατανοητό πως για τα μέταλλα των οποίων το πρότυπο δυναμικό είναι μικρότερο από του υδρογόνου, προσβάλλονται σε όξινο διάλυμα που δεν περιέχει οξυγόνο (O₂), και αυτή η προσβολή συνοδεύεται από έκλυση αερίου υδρογόνου(H₂).

Η γνώση των προτύπων δυναμικών ισορροπίας μας επιτρέπει να προβλέπουμε την κατεύθυνση της αντίδρασης μεταξύ των ηλεκτροδίων. Κλείνοντας αυτή την υποενότητα γίνεται μια σύντομη αναφορά στις έννοιες πρότυπο δυναμικό ισορροπίας, πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου: κατασκευάζεται αν βυθιστεί ένα κομμάτι πλατίνας σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) (1,2 M), κορεσμένο σε αέριο υδρογόνο (H₂), υπό την πίεση μιας ατμόσφαιρας.

Η ενεργότητα των ιόντων είναι ίση με τη μονάδα.

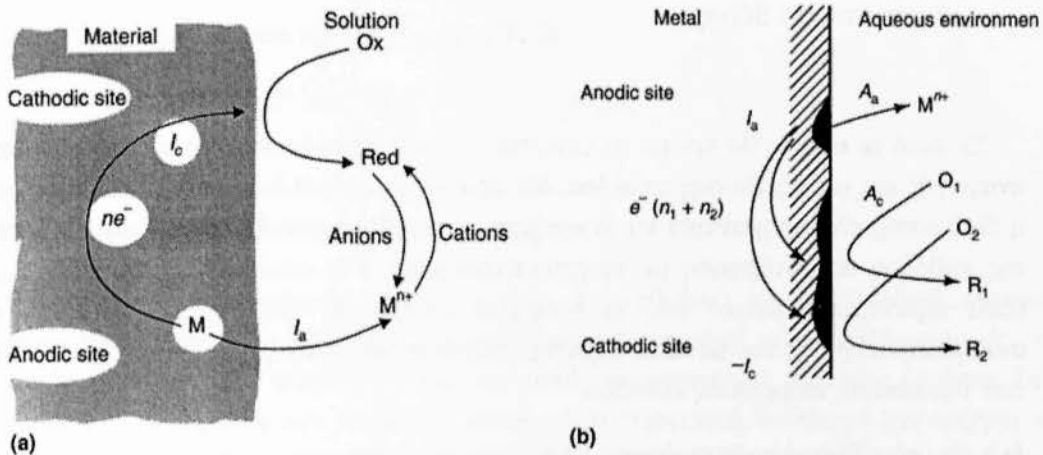
Πρότυπο δυναμικό ισορροπίας: προκύπτει από τη βύθιση ενός μετάλλου Me ως προς ένα κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, μέσα σε κελί μέτρησης δυναμικού ισορροπίας.

4.2.3: Κινητική της διάβρωσης

Σε προηγούμενη υποενότητα αναφέρθηκε πως υγρή διάβρωση ή απλώς διάβρωση καλείται η ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα στη διεπαφή μεταξύ ενός μετάλλου και ενός υδατικού διαλύματος. Επιπροσθέτως, ως συμπληρωματική επεξήγηση, διάβρωση είναι η ταυτόχρονη "σύνδεση" δύο ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην ίδια επιφάνεια. Η "σύνδεση" αυτή γίνεται σ'ένα απλό δυναμικό, γνωστό ως δυναμικό ισορροπίας της καθόδου ή δυναμικό διάβρωσης E_c .

Το δυναμικό αυτό εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς αντιδράσεων μεταξύ της ανόδου και της καθόδου και η κατάσταση της οξειδωσης των εκπεμπόμενων κατιόντων του μετάλλου μεταβάλλεται και αυτή με τη μεταβολή της τιμής της E_c .

Ως συμπλήρωμα των παραπάνω θα μπορούσαμε να αναφερθεί πως ο συνδυασμός μετάλλου –διαλύματος θεωρείται ως ένα μικρό γαλβανικό κελί στο οποίο η ενέργεια διασκορπίζεται από την απορρόφηση της καθόδου. Η κατάσταση αυτή παριστάνεται στις παρακάτω εικόνες:



.Εικόνα 4.α:Σχηματική αναπαράσταση ενός γαλβανικού κελιού που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της διάβρωσης.(b) Η σύζευξη μιας ανοδικής και δύο καθοδικών αντιδράσεων(Πηγή: Corrosion Fundamentals, Testing and Protection, Vol 13, ASM Handbook

, ASM International, 2003 ,figure 1 p 119)

Για τη διατήρηση ισορροπίας, θα πρέπει το ποσοστό των απορροφούμενων οξειδίων (από την κάθοδο) να είναι ίσο με το ποσοστό των προϊόντων διάβρωσης (M^+) που παράγονται. Εξαιτίας της κίνησης ηλεκτρονίων (τα οποία εκπέμπονται από την άνοδο και απορροφούνται από την κάθοδο), η διάβρωση εκφράζεται και ως ρεύμα διάβρωσης (I) – εκφρασμένο σε A. Επιπλέον για τη διατήρηση της μάζας των ηλεκτροδίων, θα πρέπει η συνεχής ροή προς την καθοδική αντίδραση να ισούται με τη συνεχή ροή από την ανοδική και ισούνται με :

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \quad (4.10)$$

Βλέπουμε πως η κινητική της διάβρωσης εξαρτάται από το ρεύμα διαβρωσης (I_c) μεταξύ των ηλεκτροδίων, το οποίο προκύπτει από το νόμο του Faraday:

$$m = A \cdot I_c \cdot (t / n \cdot F) \quad (4.11)$$

όπου m είναι η απώλεια μάζας ,μετρούμενη σε gr, του μετάλλου της ανόδου

t , ο χρόνος σε sec

F , η σταθερά του Faraday

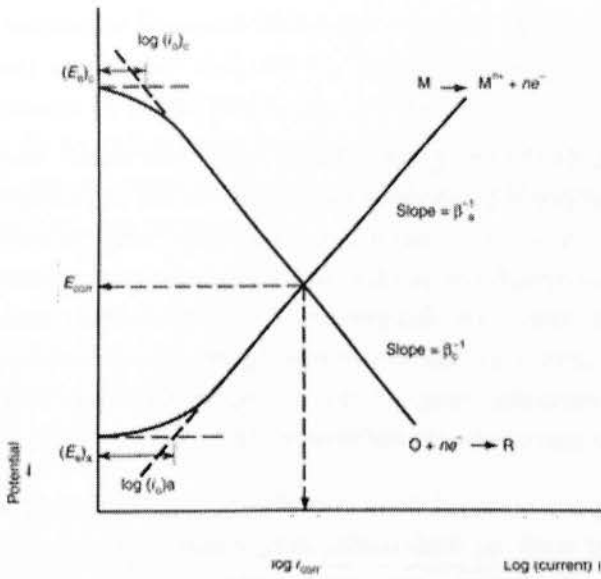
N , ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους

A , το ατομικό βάρος

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί πως εάν σε κάθε ηλεκτρόδιο τα ποσοστά της αναγωγής και της οξειδωσης είναι ίσα, δεν πραγματοποιείται διάβρωση. Για να μελετηθεί η διάβρωση, είναι σημαντικό να γνωρίζεται η μεταβολή του δυναμικού της ανόδου και της καθόδου σε συνάρτηση με το ρεύμα στοιχείου. Για παράδειγμα, εάν το δυναμικό είναι περισσότερο θετικό από το δυναμικό ισορροπίας ανόδου, τότε $I_a > |I_c$ κι η αντίδραση διάχυσης του μετάλλου ξεκινά. Αντίθετα, εάν η τιμή της E είναι αρνητικότερη του δυναμικού ισορροπίας καθόδου.

$I_a > |I_c$, τότε ξεκινά η απορρόφηση κατιόντων μετάλλου.

Το δυναμικό της καθόδου μειώνεται ξεκινώντας από την τιμή ισορροπίας E_{oc} και αυτό της ανόδου αυξάνεται ξεκινώντας από E_{oa} . Για ρεύμα i , παράγεται καθοδική υπέρταση (η_c) και ανοδική υπέρταση (η_a) , όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 5: Καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης ηλεκτροδίων (Πηγή: Corrosion Fundamentals, Testing and Protection, Vol

, 13, ASM Handbook, ASM International, 2003 ,figure 1 p 165)

Η μεταβολή της ανοδικής και της καθοδικής υπέρτασης σε συνάρτηση με το ρεύμα, δίνεται από το νόμο του Tafel:

$$\eta = \beta^* \log(i/i_0) \quad (4.12)$$

όπου β είναι η κλίση των καμπύλων πόλωσης

Γενικά, όταν η αντίσταση R είναι μηδέν, το καθοδικό και το ανοδικό δυναμικό ισορροπούν σε μια τιμή διάβρωσης E_c , στην οποία αντιστοιχεί ρεύμα διάβρωσης I_c , του οποίου η πυκνότητα καθορίζεται από την τομή των καμπύλων πόλωσης (ευθείες Tafel εικόνα 5). Η σημασία των καμπύλων αυτών είναι σημαντική, καθώς με την αύξηση των απολύτων τιμών της κλίσης τους, μειώνεται το ρεύμα διάβρωσης (I_c) και άρα και η ταχύτητα διάβρωσης.

4.2.4: Παθητικοποίηση

Όλα τα μέταλλα και κράματα, εκτός του χρυσού (Au), έχουν ένα λεπτό διαβρωτικό στρώμα στην επιφάνεια τους, απόρροια αντίδρασης του μετάλλου και του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται αυτό. Η μη ύπαρξη αυτού του στρώματος στην επιφάνεια των μετάλλων, θα οδηγούσε στην επιστροφή των μετάλλων ή κραμάτων στην αρχική θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση τους. Τα διαβρωτικά αυτά στρώματα επάνω στην επιφάνεια της πλειοψηφίας των μετάλλων και κραμάτων, όχι σε όλα, ευθύνονται για την εξαιρετική αντιδιαβρωτική προστασία τους. Αυτά τα προστατευτικά "παθητικά" στρώματα είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο της παθητικοποίησης.

Το "αναπάντεχο" αυτό φαινόμενο συντελεί στην κατεύθυνση μιας κεντρικής θέσης ως προς τον έλεγχο της διάβρωσης κατά τις διαδικασίες επεξεργασίας μετάλλων, χρήσιμη για την ανάπτυξη της μεταλλουργίας και κατ' επέκταση της βιομηχανικής δραστηριότητας, στον 20 και 21 αιώνα. Επιπλέον, η διατάραξη του παθητικού στρώματος οδηγεί με τη σειρά της στη δυσκολία των μετάλλων και κραμάτων για τη διαμόρφωση μιας σειράς ταυτοποιημένων λειτουργιών τους, εξαιτίας της κατάστασης του τοπικού διαβρωτικού στρώματος, όπως είναι η ένταση διάβρωσης, η διαβρωτική φθορά, η διάβρωση με "βελονισμούς"

Η συμβολή της παθητικοποίησης την κατασκευή ανθεκτικότερων κατασκευαστικών αποτελεσμάτων είναι δεδομένη.

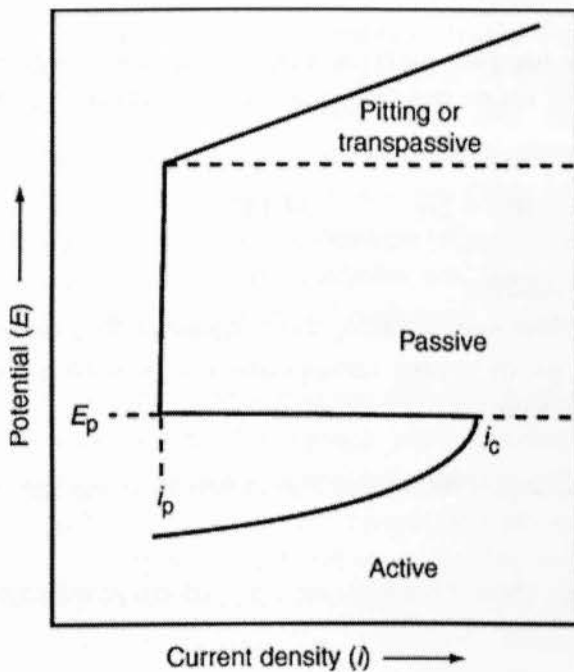
Η παθητικοποίηση γενικά διακρίνεται σε δύο κατηγορίες:

- Ένα ενεργό μέταλλο στην *electromotive force series* παθητικοποιείται όταν η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του σε δεδομένο περιβάλλον μεταβαίνει στο πεδίο *electromotive force* με αποτέλεσμα χαμηλό ρυθμό διάβρωσης.

- Ένα μέταλλο είναι παθητικό παρουσιάζοντας χαμηλό ρυθμό διάβρωσης (ενεργό δυναμικό). Ο τύπος αυτής της διαβρωτικής συμπεριφοράς, καλείται "πρακτική παθητικοποίηση". Στην 1^η κατηγορία εκτιθέμενης παθητικοποίησης συναντάμε τα Ni, Cr, Ti, Fe, σε οξειδωτικό περιβάλλον, ανοξείδωτους χάλυβες. Αντίθετα στη 2^η κατηγορία παθητικοποίησης, έχουμε ως προϊόν θειικό οξύ και σίδηρο(Fe), μέσα σε διάλυμα αλάτων με pH το πολύ 2,5.

Αναφορικά με την 1^η κατηγορία παθητικοποίησης, θα προστεθεί η ύπαρξη ενός πολωμένου δυναμικού (i , είναι η πυκνότητα ηλεκτρικής ροής ή εύρος έντασης ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό E), όπως παρατηρείται και στην εικόνα 6 παρακάτω. Παρουσιάζει την θέση, όπου πρώτος είχε διατυπώσει ο Wagner. Γενικά διατύπωσε τα εξής: όταν το δυναμικό διάβρωσης παίρνει τιμές μεγαλύτερες του δυναμικού E_{oa} αλλά μικρότερες του δυναμικού E_F , που καλείται δυναμικό Flade, η σχέση δυναμικού-έντασης ρεύματος ακολουθεί το νόμο του Tafel, ενώ το ρεύμα διάβρωσης ελέγχεται από τις ανοδικές και τις καθοδικές υπερτάσεις. Για τιμή ρεύματος ίση με i_{crit} τότε η τιμή

που παίρνει το δυναμικό ισούται με την τιμή Flade(E_F). Για εύρος τιμών μεγαλύτερο της E_F και μέχρι μια τιμή E_t , το ρεύμα διάβρωσης σταθεροποιείται στην τιμή i_p που αντιστοιχεί σε ρεύμα διάβρωσης σε κατάσταση παθητικοποίησης. Με την υπέρβαση της τιμής E_t , το κράμα περνά σε υπερπαθητική κατάσταση, το ρεύμα διάβρωσης αυξάνεται εκ νέου και το στρώμα παθητικοποίησης καταστρέφεται. Ακολουθεί η εικόνα 6 όπου παρουσιάζονται τα ανωτέρω:



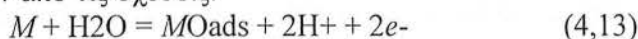
Εικόνα 6: Καμπύλη ανοδικής πόλωσης ενός παθητικοποιημένου κράματος (Πηγή: Corrosion Fundamentals, Testing and Protec

, tion, Vol 13, ASM Handbook, ASM International, 2003 ,figure 1 p 165)

4.2.4.α: Διαμόρφωση παθητικού στρώματος και διαλυτότητα

Η παθητικοποίηση προκύπτει εάν φέρουμε μια μεταλλική επιφάνεια μέσα στην περιοχή κατάστασης παθητικοποίησης ενός συστήματος ανοδικής πόλωσης, εκεί όπου διαμορφώνεται το παθητικό στρώμα. Η δυνατότητα δημιουργίας παθητικών στρωμάτων γίνεται με τρεις τρόπους, σύμφωνα με τους Sato και Okamoto, οι οποίοι είναι οι ακόλουθοι:

• Η απευθείας διαμόρφωση στρώματος, περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ μιας μεταλλικής επιφάνειας με υδατικό διάλυμα για τη διαμόρφωση είτε ενός στρώματος O είτε με ένα συμπιεσμένο τρισδιάστατο στρώμα, συνήθως ένα οξειδίο ή υδροξείδιο του O τα οποία προκύπτουν από τις σχέσεις:



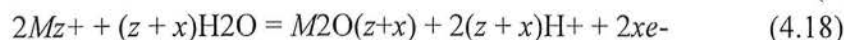
ή



• Η ε την κατακρήμνιση διαλύματος, παράγεται ένα παθητικό στρώμα από τη διαμόρφωση ενός στρώματος οξειδίου ή υδροξειδίου μέσω της κατακρήμνισης εκπεμπόμενων ιόντων μετάλλου και περιγράφεται ως :



• Η ανοδική οξείδωση μεταλλικών ιόντων μέσα σε διάλυμα, διαμορφώνει ένα οξειδωτικό στρώμα που περιλαμβάνει το μεταλλικό ιόν σε ανώτερη οξειδωτική κατάσταση, όπως φαίνεται και παρακάτω:



4.2.4.β: Κατάρρευση του παθητικού στρώματος

Έχουν αναπτυχθεί πολλές απόψεις γύρω από τις αιτίες που οδηγούν σε βελονισμούς. Τα παρακάτω φαινόμενα σχετίζονται με τη χημική κατάρρευση του, που οδηγεί στη συνέχεια σε “τοπικές επιθέσεις” στο στρώμα:

1. Η πιθανότητα ύπαρξης συγκεκριμένου κρίσιμου δυναμικού που επιδρά στην κατάρρευση του στρώματος.
2. Κ ατεστραμμένα στοιχεία, όπως χλωριούχα ιόντα συντελούν στην αρχική και μεταδιδόμενη κατάρρευση.
3. Υ πάρχει επαγωγικός χρόνος, ο οποίος αρχίζει με την αρχική διαδικασία κατάρρευσης όπου υπεισέρχονται οι παράμετροι που οδηγούν σε αυτή και ολοκληρώνεται με το πέρας της διαδικασίας κατάρρευσης του στρώματος.
4. Θ έσεις υψηλής, τοπικής συγκέντρωσης εμφανίζονται εκεί όπου επιφέρεται η κατάρρευση του παθητικού στρώματος.

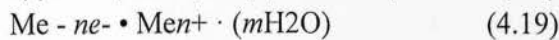
Με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των καταρρεύσεων των παθητικών στρωμάτων αναπτύχθηκε και η θεωρία του Μοντέλου των Μετατόπισμένων Απορροφούμενων Ιόντων όπου αναφέρεται πως το παθητικό στρώμα θεωρείται ως προσροφούμενο στρώμα οξυγόνου (συνήθως μονοστρωματικό). Η κατάρρευση επέρχεται όταν ένα προσροφημένο κατεστραμμένο ανιόν πχ χλωριούχο ανιόν, αντικαθιστά το οξυγόνο διαμορφώνοντας το παθητικό στρώμα. Μετά την απορρόφηση του χλωριούχου ιόντος στην επιφάνεια, αρχίζει

η διαδικασία κατάρρευσης επειδή ο δεσμός μεταξύ των ιόντων του μετάλλου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα εξασθενεί.

4.2.5:Ατμοσφαιρική Διάβρωση

Η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι η μετατροπή και καταστροφή των μετάλλων, της δομής και των ιδιοτήτων τους εξαιτίας της αλληλεπίδρασης τους με την ατμόσφαιρα και τα χαρακτηριστικά αυτής, όπως είναι η θερμοκρασία του αέρα, η υγρασία και οι κλιματικές συνθήκες. Η ατμοσφαιρική διάβρωση διαφοροποιείται από τη διάβρωση εξ αιτίας υψηλών θερμοκρασιών εξαιτίας της έλλειψης υγρασίας στη επιφάνεια του μετάλλου (ξηρή ή υγρή διάβρωση) που δεν ανταποκρίνεται στην αντίστοιχη περιεκτικότητα σε υγρασία που συναντάται στην ατμόσφαιρα. Η ατμοσφαιρική διάβρωση επιβραδύνεται, εμποδίζεται όμως δεν σταματά. Ο λόγος εντοπίζεται στο γεγονός πως τα πλέον εύχρηστα και συνηθισμένα μέταλλα δεν είναι σε καθαρή κατάσταση στο έδαφος, εκτός από μερικά “ευγενή” μέταλλα. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι σε χημική κατάσταση που περιλαμβάνει θείο (Si), οξυγόνο (O) και υδρογόνο (H). Αυτή η συμμετοχή στοιχείων αποτελεί την θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση του μετάλλου, στην οποία η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs (ΔG) έχει μια ελάχιστη τιμή. Με την επαφή των μετάλλων με την ατμόσφαιρα (οξυγόνο κυρίως) με παρουσία διαβρωτικών στοιχείων όπως χλώριο (Cl) και διοξείδιο του θείου (Si_2) αρχίζει η διαδικασία διάβρωσης και παράγονται ως “προϊόντα” διάβρωσης οξείδια, υδροξείδια.

Η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι μια διαδικασία ρευστού και ο μηχανισμός της είναι ηλεκτροχημικός. Δεν έχουμε μόνο μεταφορά μάζας κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης αλλά και ανταλλαγή σωματιδίων (ηλεκτρόνια και ιόντα) στην επιφάνεια του μετάλλου (έναν ηλεκτρικός αγωγός) και του ηλεκτρολύτη (ιοντικός αγωγός). Η μεταφορά των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται εξαιτίας της διαμόρφωσης γαλβανικού διαβρωτικού κελιού στην επιφάνεια του μετάλλου. Τρία στοιχεία είναι απαραίτητα για τη διαδικασία του κελιού: ανοδικές και καθοδικές θέσεις, έναν ηλεκτρολύτη και ένα οξειδωτικό στοιχείο. Στην περίπτωση έχουμε τα εξής: οι ανοδικές είναι οι περιοχές όπου το μέταλλο έχει υψηλότερη ενεργειακή στάθμη εξαιτίας των μηχανισμών της διαδικασίας ομογενοποίησης του μετάλλου, τα όρια των κόκκων, τις τοπικές μεταβολές του μετάλλου. Η οξειδωτική διαβρωτική αντίδραση γίνεται στην ανοδική περιοχή:

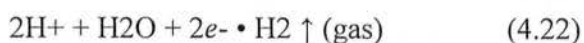


Όπου Me είναι το μέταλλο.

Το μέταλλο διαχέεται στην άνοδο για τη διαμόρφωση κατιόντων. Αυτά εμφανίζονται αρχικά ως μεταλλικά ιόντα ($Me^{n+} \cdot (mH_2O)$), αλλά τελικά μετατρέπονται σε οξείδια και υδροξείδια. Καθοδικές είναι οι περιοχές του μετάλλου με χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη π.χ. χαμηλότερες ενεργές φάσεις μετάλλων. Η καθοδική αντίδραση επιφέρεται στις περιοχές αυτές και περιλαμβάνει τη μείωση ενός οξειδωτικού στοιχείου, όπως το οξυγόνο ή ιόντα υδρογόνου. Αναφορικά με τον ηλεκτρολύτη, όπως η υγρασία, έρχεται σε επαφή

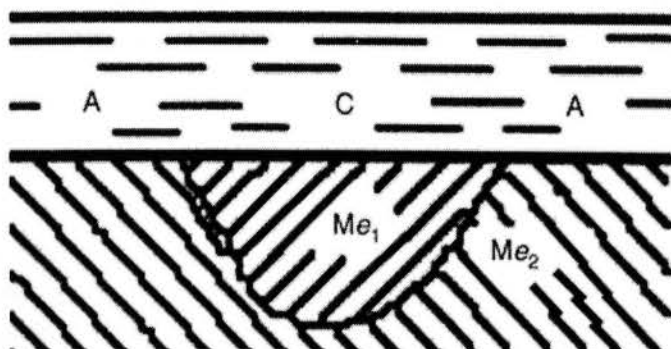
με τον αέρα. Στην υγρασία περιέχονται διαχυόμενα ιοντικά στοιχεία και αποτελεί έναν πολύ καλό ιοντικό αγωγό που μπορεί να επιτελέσει ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Τέλος, ένα οξειδωτικό στοιχείο, όπως τα ιόντα οξυγόνου (O^+) και υδρογόνου (H^+), είναι απαραίτητο για την αποδοχή των ηλεκτρονίων του μετάλλου στην άνοδο:

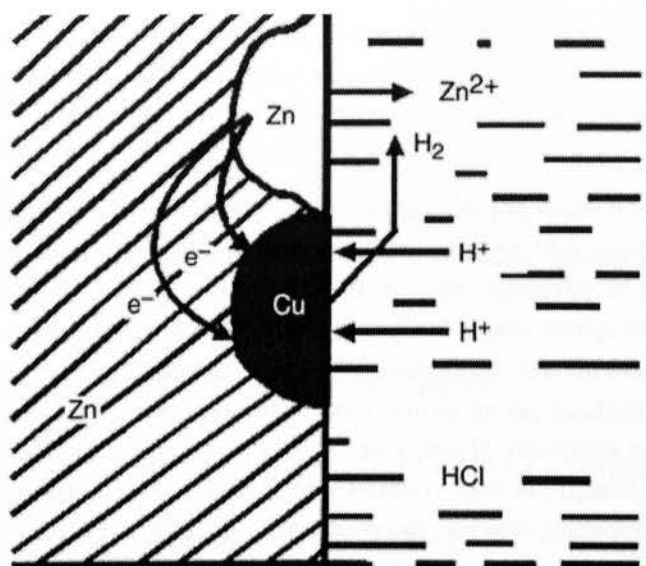


Όπου Oxy είναι το οξειδωτικό στοιχείο και Red τα ελαττωμένα στοιχεία.

Στις ακόλουθες εικόνες φαίνονται οι αντιδράσεις διάβρωσης (οξείδωση και μείωση) που γίνονται στην επιφάνεια του μετάλλου στη διεπαφή του μετάλλου-ηλεκτρολύτη καθώς και η κίνηση των ηλεκτρονίων από τις περιοχές ανόδου προς τις περιοχές καθόδου:



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης μεταλλικού κελιού, διαμορφωμένου από περιοχές ανόδου(α) και καθόδου(β)



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης γαλβανικού κελιού σε κράμα Zinc-Cu, σε όξινο περιβάλλον

4.2.5.1.: Θερμοδυναμική προσέγγιση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης

Την απάντηση στο ερώτημα μας, κάτω από ποιες συνθήκες έχουμε διάβρωση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα, την παίρνουμε από τα διαγράμματα Rourbaix, τα οποία δείχνουν περιοχές μεταλλικής σταθερότητας και διάβρωσης για το ηλεκτροχημικό δυναμικό του μετάλλου όπως η λειτουργία του pH του ηλεκτρολύτη. Είναι γνωστό πως τα μέταλλα επηρεάζονται από τις διαφορετικές συνθήκες, εξαρτώνται κυρίως από το pH του περιβάλλοντος και το ηλεκτροχημικό τους δυναμικό. Τα διαγράμματα Rourbaix δείχνουν τις μορφοποιήσεις του μετάλλου, όπου είναι θερμοδυναμικά σταθερό πάνω από ένα εύρος τιμών pH και ηλεκτροχημικού δυναμικού. Επειδή δεν είχαμε διαθέσιμο διάγραμμα Rourbaix για το Νικέλιο (Ni), δεν θα παρατεθεί σχετικό διάγραμμα.

Τα διαγράμματα Rourbaix επιτρέπουν γενικά τον εντοπισμό ζωνών διάβρωσης, μη προσβολής και παθητικοποίησης του μετάλλου.

4.2.6: Γαλβανική διάβρωση

Η γαλβανική διάβρωση επιφέρεται όταν ένα μέταλλο ή κράμα είναι ηλεκτρικώς συζευγμένο με άλλο μέταλλο ή αγώγιμο αμέταλλο μέσα στον ίδιο ηλεκτρολύτη. Οι τρεις απαραίτητες προϋποθέσεις είναι οι:

- α μέταλλα να έχουν διαφορετικό δυναμικό επιφανείας

T

- νας κοινός ηλεκτρολύτης Έ
- ια κοινή ηλεκτρική δίοδος Μ

Με την ηλεκτρική απομόνωση διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων μέσα σε κοινό ηλεκτρολύτη, του ενός από το άλλο, δεν αναπτύσσεται γαλβανική διάβρωση και έχουμε προσέγγιση των μετάλλων προς το εγγύτερο, προς αυτά, δυναμικό ή μέγεθος. Όταν τα διαφορετικά μέταλλα συζεύγονται ηλεκτρικά, η διάβρωση του μετάλλου με τη μικρότερη αντιδιαβρωτική προστασία αυξάνεται και η επιφάνεια γίνεται ανοδική, ενώ την ίδια στιγμή που η διάβρωση του μετάλλου με τη μεγαλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία, μειώνεται και η επιφάνεια γίνεται καθοδική. Η ενέργεια της διάβρωσης ή της γαλβανικής συνεχούς ροής είναι η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται ανάμεσα στα διαφορετικά μέταλλα. Το αποτέλεσμα της διάβρωσης από τη γαλβανική σύζευξη εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες:

1. διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα μέταλλα ή κράματα Η
2. φύση του περιβάλλοντος Η
3. πολωτική συμπεριφορά των μετάλλων ή κραμάτων Η
4. γεωμετρική σχέση των στοιχείων των μετάλλων ή κραμάτων Η

4.2.7: Συνθήκες λειτουργίας

Ορισμένες λειτουργίες οδηγούν στην επιτάχυνση της διάβρωσης των υλικών, όπως είναι η κόπωση-διάβρωση, η τριβή, οι διαφορετικές θερμοκρασίες, σε δύο τμήματα του ίδιου εξαρτήματος, και τα ρεύματα διαρροής. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή του καθενός.

- όπωση-Διάβρωση Κ
Σε διαβρωτικό περιβάλλον, η αντοχή στην κόπωση μετάλλων ή κραμάτων παρουσιάζει μείωση εξαιτίας ηλεκτροχημικών παραγόντων (διάβρωση στο εσωτερικό της ρωγμής) καθώς και μηχανικών παραγόντων (θραύση του στρώματος οξειδίων στο εσωτερικό της ρωγμής).
- ιάβρωση με τριβή Δ
Στα σημεία επαφής δύο εξαρτημάτων καθώς και σε μικρές σχετικές μετατοπίσεις, επέρχεται διάβρωση λόγω τριβής. Λόγω της επαφής των μη λείων επιφανειών, στις κορυφές των ανωμαλιών τους, προκαλείται φθορά των άκρων των επιφανειακών ανωμαλιών και θραύση του προστατευτικού στρώματος οξειδίου.

• Θ
ερμοκρασιακή διαφορά
Σε μεταλλικό αντικείμενο με διαφορά θερμοκρασίας έχουμε την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού μεταξύ της θερμής και ψυχρής περιοχής.

• Ρ
εύματα διαφυγής
Με τη δημιουργία ανοδικών και καθοδικών ζωνών στους μεταλλικούς αγωγούς έχουμε επιτάχυνση της διάβρωσης.

4.2.8: Προστασία από τη διάβρωση

Αναπτύσσονται ορισμένες από τις μεθόδους προστασίας από τη γαλβανική διάβρωση:

✓ Η

λεκτροχημική προστασία

Στόχος στην περίπτωση αυτή είναι η μεταβολή του δυναμικού διάλυσης του μετάλλου κατά τρόπο ώστε το δυναμικό που εμφανίζει το μέταλλο να βρίσκεται είτε στην περιοχή παθητικοποίησης είτε στη ζώνη της μη προσβολής. Εάν το δυναμικό διάβρωσης είναι χαμηλότερο από το δυναμικό ισορροπίας μετάλλου-διαλύματος, τότε έχουμε καθοδική προστασία. Αντίθετα, εάν το δυναμικό διάβρωσης είναι υψηλότερο του δυναμικού ισορροπίας, τότε έχουμε ανοδική προστασία.

• Κ
αθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους.

Πραγματοποιείται καθοδική προστασία με τη σύνδεση του προστατευμένου μετάλλου με ένα λιγότερο ευγενές μέταλλο. Το δυναμικό διάβρωσης του συνόλου θα πρέπει να είναι μικρότερο του δυναμικού διάβρωσης του προστατευμένου μετάλλου.

• Κ
αθοδική προστασία με εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα

Η διαφορά με το προηγούμενο έγκειται στο γεγονός πως εδώ η άνοδος αποτελείται από αδρανές ηλεκτρόδιο και το δυναμικό διάβρωσης της προς προστασία κατασκευής μειώνεται με τη δράση εξωτερικής πηγής συνεχούς ρεύματος.

• Α
νοδική προστασία

Η αρχή της είναι σε αντιδιαστολή με της καθοδικής προστασίας, καθώς εδώ η τιμή του δυναμικού διάβρωσης αυξάνεται, με σκοπό να εμπεριέχεται στην περιοχή παθητικοποίησης. Εφαρμόζεται μόνο στα μέταλλα τα οποία παθητικοποιούνται. Διασφαλίζεται με ποτενσιοστάτη και σταθερό το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ της κατασκευής και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς.

✓ Π

ροστασία με επιφανειακά επιστρώματα και επιφανειακές κατεργασίες

Ο σκοπός ενός επιστρώματος είναι η προστασία ενός μετάλλου ή κράματος από τη διάβρωση, απομονώνοντάς το από το διαβρωτικό περιβάλλον και για αυτό θα πρέπει να εμφανίζει συνέχεια, συνεκτικότητα και αδράνεια ως προς το διαβρωτικό του περιβάλλον

• Μ
εταλλικά επιστρώματα.

Τα μεταλλικά επιστρώματα ενδέχεται να είναι είτε ανοδικότερα είτε καθοδικότερα του προστατευμένου μετάλλου. Μπορούν να κατασκευαστούν με ηλεκτρολυτική απόθεση, με επιμετάλλωση σε φλόγα, με συγκόλληση.

• Π
ροστασία με δράση επί του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Ο τύπος αυτής της προστασίας εφαρμόζεται σε κλειστά συστήματα, με σκοπό την επιβράδυνση της κινητικής του φαινομένου της διάβρωσης.

• Π
ροσθήκη αναστολέων της διάβρωσης.

Οι αναστολείς δρουν επί της καθοδικής πόλωσης, έτσι το στοιχείο είναι διάβρωσης λειτουργεί υπό καθοδικό έλεγχο και το ρεύμα διάβρωσης είναι μειωμένο.

4.3: Οξειδωση

Η ξηρή διάβρωση των μετάλλων είναι μια δράση μεταξύ των μετάλλων και των αερίων που τα περιβάλλουν. Πρόκειται για δράση οξειδωσης με ταυτόχρονο σχηματισμό στην επιφάνεια του μετάλλου «προϊόντος», το οποίο προκαλεί απώλεια υλικού και υποβάθμιση ιδιοτήτων σε σχέση με το αρχικό υλικό. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, έχουμε την ένωση του O_2 της ατμόσφαιρας με τα άτομα του μετάλλου ώστε να έχουμε σχηματισμό οξειδίων. Σε θειούχες οξειδωτικές ατμόσφαιρες τα προϊόντα είναι σουλφίδια. Τέλος, τα μέταλλα μπορεί να προσβληθούν και από αλογόνα (Cl, Br, I) ή από τα προϊόντα καύσης όπως (CO , CO_2 , H_2O).

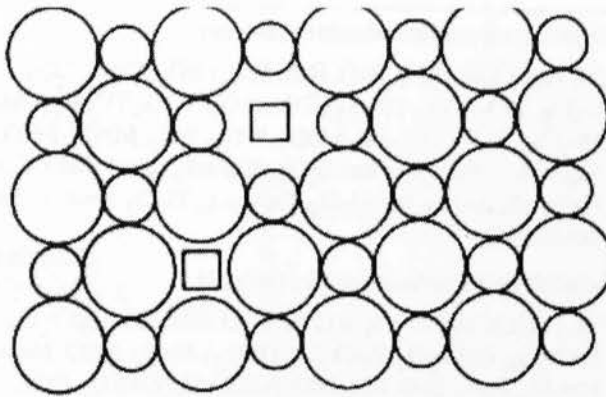
4.3.1: Σχηματισμός στρώματος του οξειδίου.

Πριν αναφερθεί οτιδήποτε για το σχηματισμό του στρώματος οξειδίων, θα πρέπει να γίνει μια σύντομη αναφορά του ρόλου των ιόντων στη δομή του στρώματος όπως και τη συμβολή τους σε ιδιότητες του υλικού κατ' επέκταση.

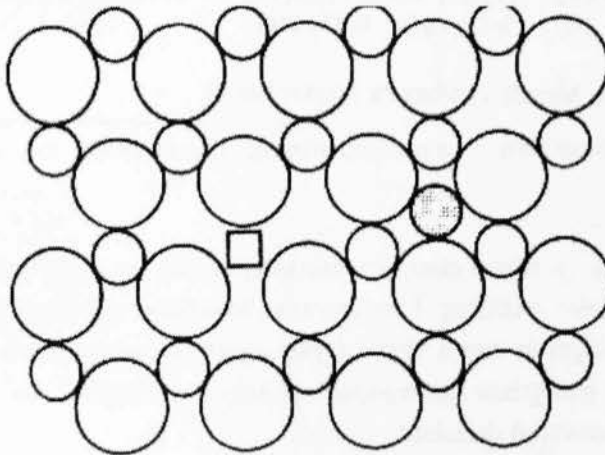
Η σειρά των ιόντων στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού της επιφανείας του μετάλλου, επιδράει στην αγωγιμότητα αυτών εξαιτίας των ατελειών Frenkel και Schottky που έχουν σχηματιστεί στο εσωτερικό αυτού. Οι ατέλειες Schottky είναι συνδυασμός κατιοντικών και ανιοντικών κενών στην κρυσταλλική δομή, έτσι ώστε να επέρχεται ηλεκτρική ουδετερότητα στο εσωτερικό αυτής. Στην περίπτωση αυτής της ατέλειας η διάχυση των ιόντων στις καθορισμένες, από ενεργειακής κατάστασης, θέσεις τους συμβάλει στη μεταφορά μάζας και βοηθά την ιοντική ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Αναφορικά με την ατέλεια Frenkel, η απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα (ισορροπία) και στοιχειομετρία την καθιστά απαραίτητη στα ιοντικά κρυσταλλικά πλέγματα. Το είδος της ατέλειας αυτής αποτελεί συνδυασμό κατιοντικού κρυσταλλικού κενού και παρακρυσταλλικού κατιόντος. Τα μεταλλικά κατιόντα είναι, γενικά, μικρότερα από τα ανιόντα του O_2 , βοηθώντας στην ενδόθετη τοποθέτηση των κατιόντων στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής. Η περιορισμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα επιτυγχάνεται στα κρυσταλλικά πλέγματα μέσω της διάχυσης των κατιόντων παραπλεγματοκώς και διάχυση αυτών στα πλεγματοκικά κένα.

Επιπροσθέτως, και ως σύντομη τοποθέτηση ως συμπλήρωμα των ανωτέρω, τα μεταλλικά οξείδια είναι, συνήθως στοιχειομετρικά και δεν μπορούν να αναπτυχθούν στις ανωτέρω προαναφερθείσες ατέλειες δομής. Για τη συνέχιση της οξειδωσης, όταν ένα μέταλλο προστατεύεται από στρώμα οξειδίου, θα πρέπει τα ηλεκτρόνια να είναι σε θέση να διαχωριστούν από το μέταλλο, διαμέσου του στρώματος οξειδωσης, προκειμένου να απορροφήσουν Ο στην επιφάνεια επαφής μετάλλου-αέρα. Αλλιώς οι ατέλειες αυτές δεν είναι ικανές να παράγουν μηχανισμό έναρξης διάχυσης ιόντων, απαραίτητων για την ανάπτυξη του στρώματος οξειδίου. Ακολουθούν στις εικόνες 9, 10 οι ατέλειες δομής Frenkel και Schotkky:



Εικόνα 9: Ατέλεια δομής Schotkky



Εικόνα 10: Ατέλεια δομής Frenkel

4.3.1.: Επίδραση στο στρώμα οξειδίου από τα ημιαγώγιμα οξείδια

Σε αυτό το σημείο γίνεται μια παρένθεση στην ανωτέρω υποενότητα προκειμένου να σημειωθούν κάποιες χρήσιμες παρατηρήσεις για τα οξειδία και τις επιδράσεις τους στις κρυσταλλικές δομές μετάλλων ή υπερκραμάτων, όπως του νικελίου.

Τα αναπτυσσόμενα οξειδία, που δημιουργούν προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου, είναι ηλεκτρικοί ημιαγωγοί, που επιτρέπουν ωστόσο τη μεταφορά μάζας των ιόντων διαμέσου του στρώματος οξειδίου. Η κατηγοριοποίηση τους διακρίνεται στις κατηγορίες του *p* τύπου (ή θετικής φόρτισης), του *n* τύπου (ή αρνητικής φόρτισης) και οι αμφοτεροί ημιαγωγοί. Στον πίνακα 4.2 παρατίθενται παραδείγματα των τριών κατηγοριών οξειδίων:

Metal-excess semiconductors (*n*-type)

BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, BaS, ScN, CeO₂, ThO₂, UO₃, U₃O₈, TiO₂, TiS₂, (Ti₂S₃), TiN, ZrO₂, V₂O₅, (V₂S₃), VN, Nb₂O₅, Ta₂O₅, (Cr₂S₃), MoO₃, WO₃, WS₂, MnO₂, Fe₂O₃, MgFe₂O₄, ZnFe₂O₄, ZnCo₂O₄, (CuFeS₂), ZnO, CdO, CdS, HgS(red), Al₂O₃, MgAl₂O₄, ZnAl₂O₄, Tl₂O₃, (In₂O₃), SiO₂, SnO₂, PbO₂

Metal-deficit semiconductors (*p*-type)

UO₂, (VS), (CrS), Cr₂O₃ (<1250 °C, or 2280 °F), MgCr₂O₄, FeCr₂O₄, CoCr₂O₄, ZnCr₂O₄, (WO₂), MoS₂, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, ReS₂, FeO, FeS, NiO, NiS, CoO, (Co₃O₄), PdO, Cu₂O, Cu₂S, Ag₂O, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, (Ti₂O), Tl₂S, (GeO), SnS, (PbO), (Sb₂S₃), (Bi₂S₃)

Amphoteric conductors

TiO(a), Ti₂O₃(a), VO(a), Cr₂O₃ (>1250 °C, or 2280 °F), MoO₂, FeS₂, (OsS₂), (IrO₂), RuO₂, PbS

(a) Metallic conductors. Source: Ref 10

Πίνακας 4.2: Παράθεση κατηγοριοποίησης οξειδωτικών και θειούχων ηλεκτρικών αγωγών

Τα οξειδία του *p* τύπου είναι μη στοιχειομετρικά με κατιοντικά πλεγματικά κενά. Επίσης, εμφανίζουν ατέλειες Frenkel και Schottky ως επιπρόσθετες στην ιοντική αγωγιμότητα. Τα οξειδία του *n* τύπου έχουν, αρνητικά φορτισμένα ελεύθερα ηλεκτρόνια ως πλειοψηφία στοιχείων μεταφοράς φορτίου. Ενδέχεται να υπάρχει περισσεια κατιόντων είτε ανιοντική deficient.

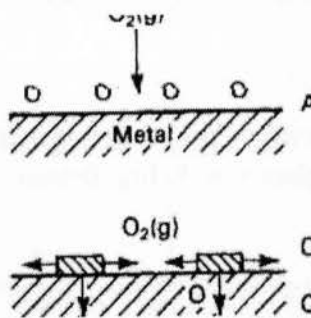
Τέλος, η τελευταία κατηγορία οξειδίων, αμφοτεροί ημιαγωγοί όπου ένας αριθμός πλεγματικών κενών ενδέχεται να είναι μη στοιχειομετρικά εξαιτίας της deficiency είτε των κατιόντων είτε των ανιόντων.

Μετά από αυτή τη μεγάλη παρένθεση στα οξειδία και τις ατέλειες δομής, που ήταν όμως χρήσιμη για την επεξήγηση του φαινομένου της οξειδωσης των μετάλλων ή κραμάτων, ως εξηγήσουμε τη διαδικασία σχηματισμού στρώματος οξειδίου. Αρχικά πραγματοποιείται χημική προσρόφηση του O₂ στην επιφάνεια του μετάλλου. Η

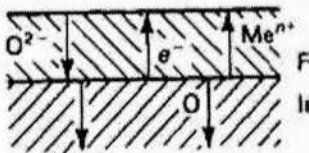
προσρόφηση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ιοντικών δεσμών μεταξύ του O_2 και των μεταλλικών ιόντων (εικόνα 11 α). Το στάδιο αυτό ευνοείται από το γεγονός πως στην επιφάνεια του μετάλλου, οι ιοντικοί δεσμοί δεν είναι κορεσμένοι.

Έπεται η δημιουργία πυρήνων του οξειδίου (εικόνα 11β) και στη συνέχεια πλευρική ανάπτυξη των πυρήνων (εικόνα 11.γ) στάδιο που οδηγεί στην πλήρη κάλυψη της επιφάνειας από ένα λεπτό στρώμα οξειδίου.

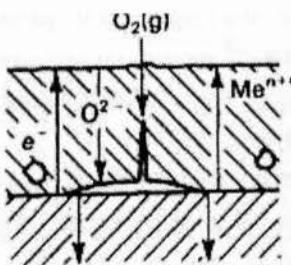
Τέλος, ακολουθεί η ομοιόμορφη ανάπτυξη του στρώματος οξειδίου (εικόνα 11δ), κατά διεύθυνση κάθετη προς τη μεταλλική επιφάνεια. Το τελευταίο στάδιο καθορίζει και την κινητική της οξειδωσης. Ακολουθεί η εικόνα 11 για την επεξήγηση των ανωτέρω:



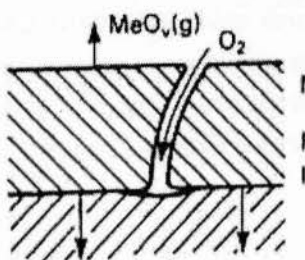
Εικόνα 11 α



Εικόνα 11 β



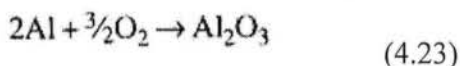
Εικόνα 11 γ



BIBLIΟΘΗΚΗ
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

4.3.2: Κινητική της οξειδωσης

Το 1923 οι N.B.Pilling και R.E.Bedworth προχώρησαν στην κατηγοριοποίηση των οξειδωτικών μετάλλων σε δύο τύπους: σε αυτά που διαμορφώνουν οξειδωτικά στρώματα προστασίας και σε αυτά που δεν κάνουν αυτό. Υπέθεσαν πως τα μη προστατευτικά στρώματα διαμορφώνονται εάν η ένταση του οξειδωτικού στρώματος είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ένταση του μετάλλου αντίδρασης. Για παράδειγμα η οξείδωση του Al είναι:



Η κινητική της οξείδωσης εξαρτάται από το λόγο ισοδύναμου όγκου του παραγόμενου οξειδίου, ως προς εκείνο του οξειδωμένου μέταλλο(σχέση των Pilling-Bedworth) και στην προκειμένη περίπτωση του Al γίνεται:

$$\frac{\text{Volume of 1 mol of Al}_2\text{O}_3}{\text{Volume of 2 mol of Al}} \quad (4.24)$$

όπου στον αριθμητή είναι το (M_o) οξειδίου του μετάλλου(Al) η μοριακή μάζα του οξειδίου, ενώ στον παρονομαστή είναι το (M_o) του μετάλλου(Al εδώ), η μοριακή ή ατομική μάζα του μετάλλου, αντίστοιχα υπάρχουν οι ροξει δίου και ρμετάλλου οι πυκνότητες αυτών.

Εάν ο λόγος είναι μικρότερος της μονάδας (<1) όπως στις περιπτώσεις των αλκαλικών γαιών, το στρώμα οξειδίου δεν καλύπτει και δεν προστατεύει όλη την μεταλλική επιφάνεια, εξαιτίας των πόρων που δημιουργούνται στο στρώμα από την εφελκυστική τάση, ως απόρροια των ενεργειακών μεταβάσεων των στοιχείων του μετάλλου, συντελώντας τελικά στην αδυναμία σχηματισμού “φράγματος” ικανού να εμποδίσει τη διάχυση του O_2 και των άλλων στοιχείων της ατμόσφαιρας προς τη μεταλλική επιφάνεια.

Αντίθετα, εάν ο λόγος είναι μεγαλύτερος της μονάδας(>1) τότε το σχηματιζόμενο στρώμα οξειδίου προστατεύει αποτελεσματικά τη μεταλλική επιφάνεια από τα στοιχεία της ατμόσφαιρας, έτσι ώστε η οξείδωση να επιτυγχάνεται μόνο με διάχυση στερεού διαλύματος το οποίο έχει αργό ρυθμό ακόμη και σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος. Στην περίπτωση όμως που ο λόγος είναι πολύ παραπάνω από 2 και το στρώμα αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια μεταξύ μετάλλου-οξειδίου, οι υψηλές θλιπτικές τάσεις που δημιουργούνται στο οξείδιο, όσο αυτό τείνει να αποκτά λεπτότερο στρώμα, μπορούν να οδηγήσουν σε σχηματισμό ρωγμών στο στρώμα οξείδωσης αφήνοντας το μέταλλο τελικά εκτεθειμένο στις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Γενικά, η κινητική της οξείδωσης εκφράζεται από τον γενικό τύπο της μορφής:

$$m_{\text{οξειδωσης}} = k^* f(t) \quad (4.25)$$

όπου $m_{\text{οξειδωσης}}$ είναι η μάζα του οξειδίου που σχηματίζεται στη μονάδα της επιφάνειας, σε χρόνο t και k μια σταθερά ταχύτητας.

Η κινητική της οξείδωσης εξαρτάται καταρχήν από τη θερμοκρασία στην οποία αυτή πραγματοποιείται. Η σταθερά k δίνεται από το νόμο του Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp(-Q/R \cdot T) \quad (4.26)$$

όπου Q , η ενέργεια ενεργοποίησης

R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Δηλαδή, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης.

Ως συμπλήρωμα των ανωτέρω, για το λόγο του παραγόμενου οξειδίου προς τον λόγο του μετάλλου και τη διαφορετική γραφική προσέγγιση κάθε περίπτωσης έχουμε τα ακόλουθα:

Στην περίπτωση όπου ο λόγος Δ είναι μικρότερος της μονάδας (<1) η μεταλλική επιφάνεια επειδή δεν προστατεύεται από στρώμα οξειδίων, ο ρυθμός οξείδωσης είναι σταθερός στη μεταβολή του χρόνου και ένα από τα βασικά βήματα που συντελούν στην οξειδωτική αντίδραση είναι ο έλεγχος του ρυθμού οξείδωσης από ότι ο έλεγχος της μεταφερόμενης μάζας που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Όπως είχε αναφερθεί και προωτέρω, η περίπτωση αυτή συμβαίνει όταν το οξείδιο είναι ασταθές ή υγρό και το στρώμα έχει ρωγματώσεις από τις αναπτυσσόμενες εσωτερικές τάσεις ή όταν το στρώμα έχει πόρους οι οποίοι με της σειρά τους επιτρέπουν τη διάχυση ατμοσφαιρικών στοιχείων προς τη μεταλλική επιφάνεια. Η κινητική της διάβρωσης του μετάλλου δίνεται από το γραμμικό νόμο:

$$\frac{dx}{dt} = k_L \quad (4.27)$$

όπου x είναι η μάζα ή η λεπτότητα του διαμορφωμένου οξειδίου

t , είναι ο χρόνος οξείδωσης

k_L , είναι η γραμμική σταθερά

Η σχέση (4.27), γράφεται και με τη μορφή:

$$x = K_L \cdot t \quad (4.28)$$

Στην περίπτωση τώρα που το εύρος χαμηλών θερμοκρασιών με τη διαμόρφωση ενός λεπτού στρώματος οξειδίου (κάτω από 100nm) η οξείδωση φαίνεται ν' ακολουθεί λογαριθμική κινητική προσέγγιση. Επιτυγχάνεται έλεγχος της μεταφοράς στοιχείων διαμέσου του στρώματος, ενώ σχηματίζονται στοιχειομετρικές ενώσεις από τα ηλεκτρικά φορτία, που αποτελούν την κινητήρια δύναμη της μεταφοράς αυτής, στο εσωτερικό του οξειδίου με μικρή όμως ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαιτίας της έλλειψης βαθμίδας συγκέντρωσης ιόντων. Η κινητική σε αυτή την περίπτωση προκύπτει από:

$$x = k_e \log (at + 1) \quad (4.29)$$

Όπου k_e και a είναι σταθερές

Τέλος, έχουμε και την μορφή της παραβολικής κινηματικής προσέγγισης. Η περίπτωση αυτή εμφανίζεται όταν ο έλεγχος της οξειδωτικής διαδικασίας επιτυγχάνεται μέσω της διάχυσης ιόντων διαμέσου ενός συμπιεσμένου στρώματος οξειδίου με το χημικό δυναμικό διαβατισμένο ως κινητήρια δύναμη. Όσο το οξείδιο γίνεται λεπτότερο τόσο αυξάνεται η απόσταση διάχυσης και ο ρυθμός οξείδωσης τείνει να επιβραδύνεται. Η σχέση που προσδιορίζει την κινητική της οξείδωσης στην περίπτωση αυτή είναι :

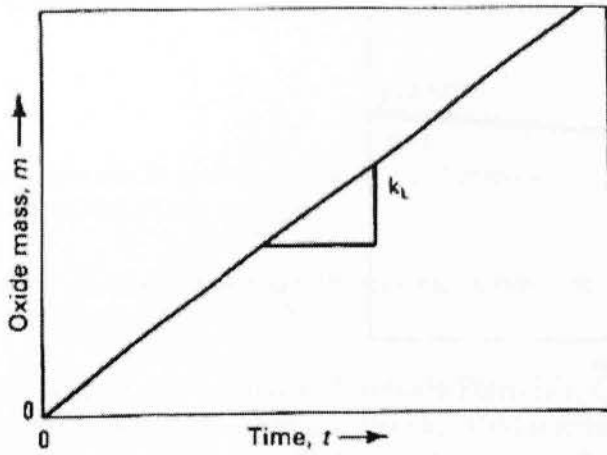
$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (4.30)$$

Ή και αλλιώς

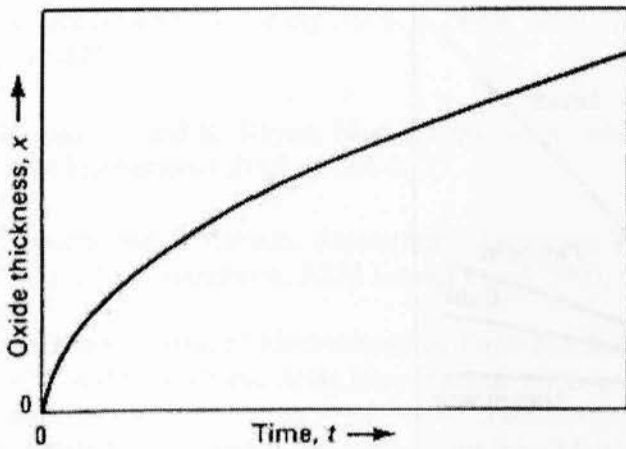
$$x^2 = \frac{k_p}{2} t \quad (4.31)$$

Όπου k_p είναι η παραβολική σταθερά

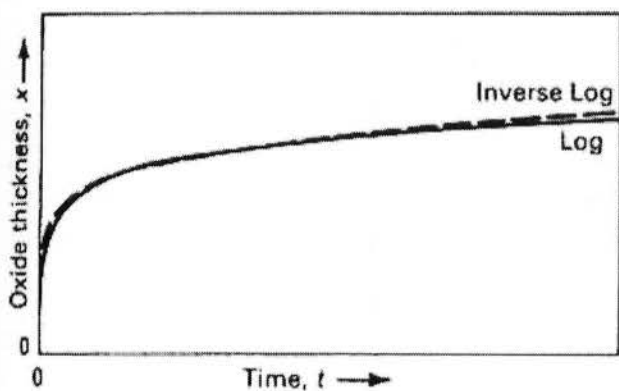
Ακολουθούν οι γραφικές παραστάσεις της κάθε περίπτωσης αλλά και συνδυασμός αυτών:



Εικόνα 12: Αναπαράσταση γραμμικής κινηματικής προσέγγισης διάβρωσης(Πηγή: ASM Handbook Heat Resistant Materials, figure 12, page 40)

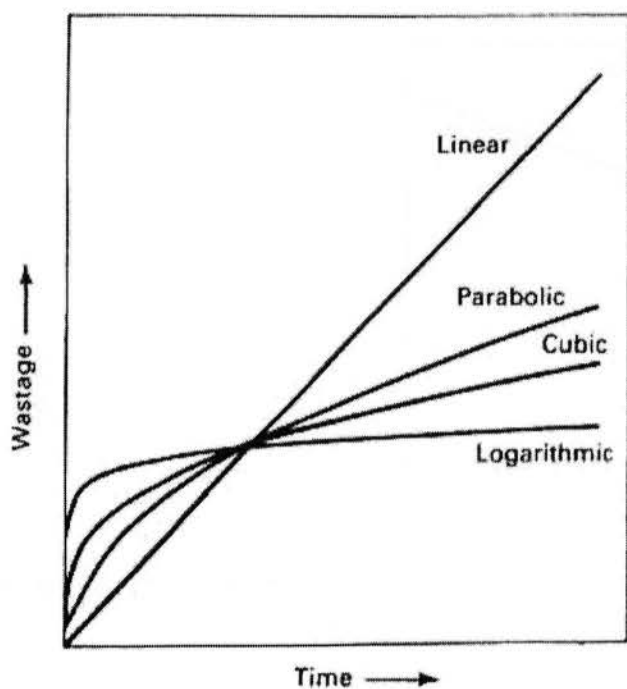


Εικόνα 13: Αναπαράσταση παραβολικής κινηματικής προσέγγισης διάβρωσης(Πηγή: ASM Handbook Heat Resistant Materials, figure 12, page 40)



Εικόνα 14:Αναπαράσταση λογαριθμικής προσέγγισης διάβρωσης

(Πηγή: ASM Handbook Heat Resistant Materials, figure 12, page 40)



Εικόνα 15:Συνδυασμός αναπαράστασης κινητικής προσέγγισης διάβρωσης(Πηγή: ASM Handbook Heat Resistant Materials, figure 12, page 40)

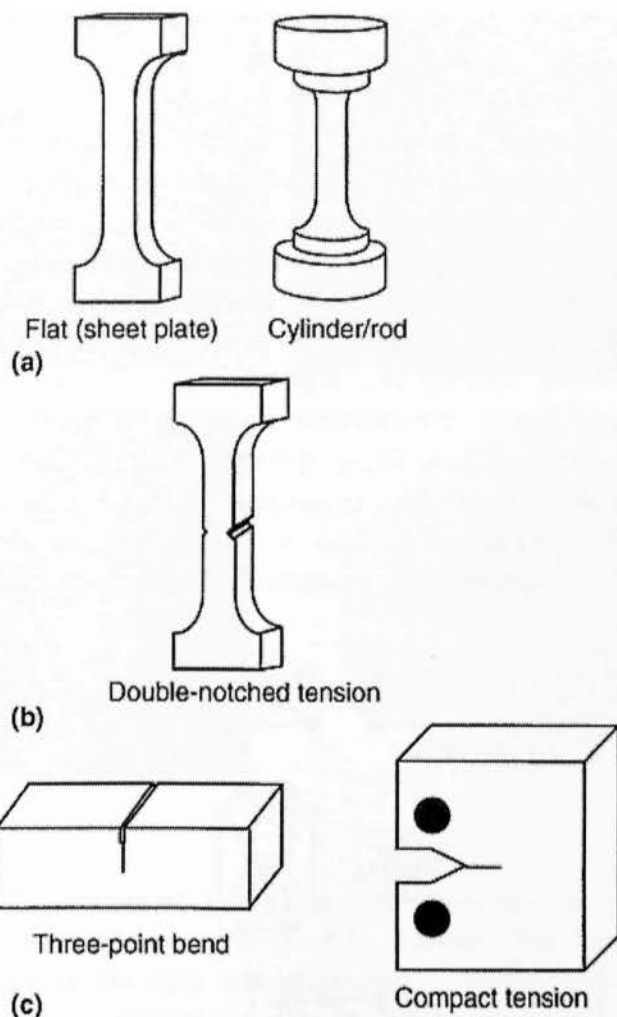
Βιβλιογραφία

- 1) Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”, Ι. Χρυσουλάκη ,Δ.Παντελή, σελ234-244,246-256 “
- 2) Charles Natalie, Electrode Processes, Corrosion Vol.13, ASM Handbook, ASM International, 1987,p 18-19 C
- 3) . Protopopoff and P. Marcus, Electrode Potentials, Corrosion Fundamentals ,Testing and Protection, Vol 13 A, ASM Handbo ok, ASM International, 2003, p.8-12 E
- 4) Kruger. Passivity, Corrosion Fundamentals, Testing and Protection , Vol 13 A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p.61-67 J.
- 5) . Wagner ,Corrosion Sci, Vol 5, 1965, p 751-764, , Vol 13 A, ASM Handbook, ASM International, 2003 C
- 6) . Sato, Passivity of Metals , R.P. Frankenthal and J.Kruger, E D, Electrochemical Society ,1978, p.29-58, ASM Handbook, AS M International, 2003, p172-175. N
- 7) .Kruger and K. Rhyne, Nucl. Chem. Waste Manage, Vol 3, 1982, ASM Handbook, ASM International ,2003 ,p. 205-227 J
- 8) . Kucera and E.Mattson, Atmospheric Corrosion,W.H.Ailor, Ed, John Wiley & Sons, 1981, , ASM Handbook, ASM Interna tional ,2003, p. 495 V
- 9) . Pourbaix ,”Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions NACE- Cebelcor, 1974, ASM Handbook, ASM Inter national ,2003, p. 499 M
- 10) P. kofstad, Oxidation Mechanisms for Pure Metals in Single Oxidant Gases,” High Temperature Corrosion”, R.A. Rapp Ed, NACE International, 1983,, p.123-138, ASM Handbook, ASM Inter national ,2003, p. 244
- 11) . Baboian , Galvanic Corrosion, Corrosion Fundamentals, Te sting and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM Inter national ,2003, p. 210-213 R
- 12) SM Handbook Heat Resistant Materials, p.35 A
- 13) SM Handbook Heat Resistant Materials, p.37 A

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

5.1 :Εισαγωγή

Η επιλογή των κατάλληλων μετάλλων στο πλαίσιο των διάφορων μηχανικών εργασιών καθορίζεται από την ικανότητα αυτών να συνδυάζουν σχεδιαστικές και λειτουργικές απαιτήσεις όπως και ευκολία στο βαθμό διαμόρφωσης τους. Η ικανότητα του μετάλλου να περιλαμβάνει τις προαναφερθείσες απαιτήσεις είναι άμεση συνάρτηση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων αυτών. Τυπικά παραδείγματα φυσικών ιδιοτήτων αποτελούν η πυκνότητα, οι μαγνητικές ιδιότητες (όπως η μαγνητική διαπερατότητα), η θερμική αγωγιμότητα και η θερμική διαχυτότητα, οι ηλεκτρικές ιδιότητες και ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Ενώ οι μηχανικές ιδιότητες, περιγράφονται από τη σχέση μεταξύ δυνάμεων- ή εντάσεων- που ενεργούν σε ένα υλικό και η αντίσταση αυτού στην παραμόρφωσή του και τη ρήξη. Αυτή η παραμόρφωση όμως ενδέχεται να παραμένει και μετά την απομάκρυνση της εφαρμοζόμενης τάσης. Με τη χρήση διαφόρων - διαφορετικών- τύπων εργαστηριακών μεθόδων, μετρούνται μεγέθη όπως το μέτρο ελαστικότητας, το κρίσιμο σημείο ελαστικότητας, η ελαστική και πλαστική παραμόρφωση, η σκληρότητα, την αντίσταση στην τριβή καθώς και την σκληρότητα στη ρήξη. Τυπικά δείγματα δοκιμών που χρησιμοποιούνται σε εργαστηριακά τεστ αντοχής υλικών είναι τα παρακάτω:



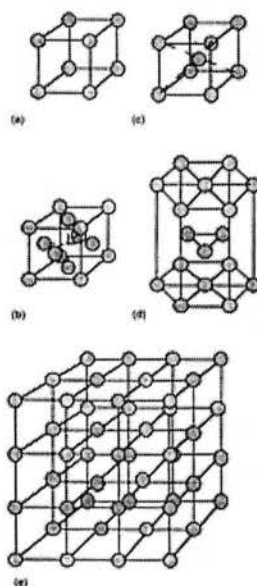
Σχήμα 5.1: Χαρακτηριστικά δείγματα δοκιμών για (a) πείραμα εφελκυσμού, (b) πείραμα εφελκυσμού με εγκοπές, (c) πείραμα μελέτης σκληρότητας της ρήξης

Όπως έχουμε αναφέρει εκτενώς, οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών εξαρτώνται από την μικροδομή (συστατικά φάσεις, μέγεθος κόκκου), τον τύπο της κρυσταλλικής δομής και τη σύνθεση των στοιχείων. Ένα κοινό παράδειγμα της αλληλεξάρτησης μεταξύ της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων αποτελεί η αύξηση της έντασης του σημείου ελαστικότητας με τη μείωση του μεγέθους του κόκκου. Σχέσεις, όπως η προηγούμενη, οι οποίες εκφράζουν την αλληλεξάρτηση μεταξύ μικροδομής και παραμόρφωσης, καθιστούν τον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων βασική παράμετρο σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών στη μεταλλουργία, στη θεωρία αστοχίας υλικού καθώς και στην ανάπτυξη μετάλλων για σύνθετες εφαρμογές.

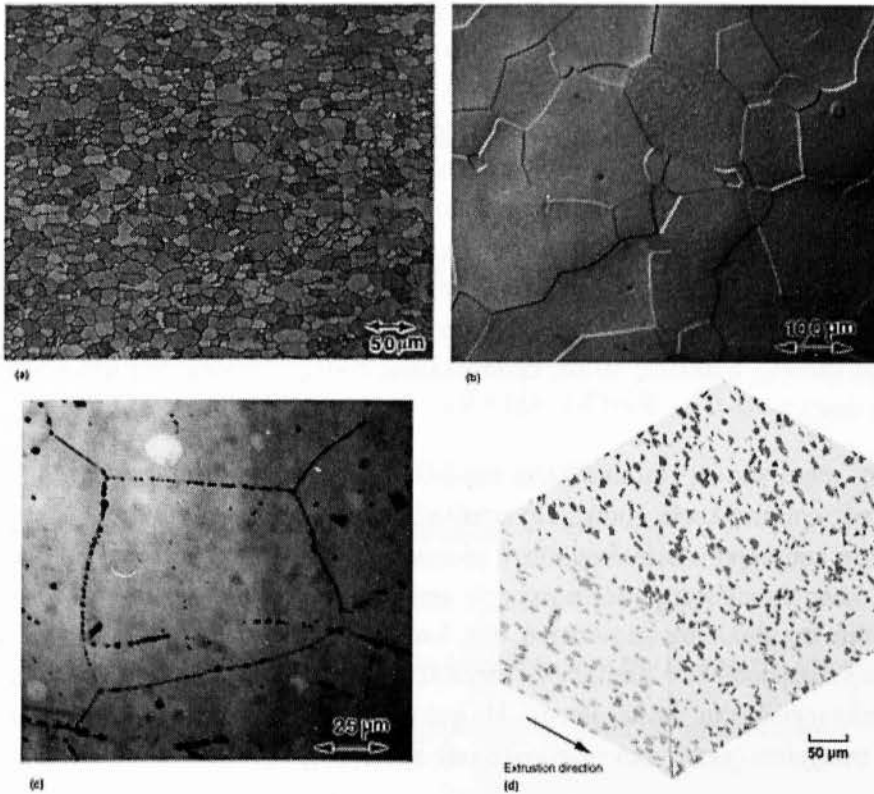
5.2: Κρυσταλλική δομή των μετάλλων

Στην απλούστερη μορφή τους τα μεταλλικά στοιχεία (όπως και πολλά αμέταλλα) είναι κρυσταλλικά διαλύματα ωστόσο είναι πιθανόν να παραχθούν άμορφα μέταλλα σε περιο-

ρισμένο αριθμό. Το βασικό “δομικό” στοιχείο ενός κρυσταλλικού πλέγματος είναι το στοιχειώδες κύτταρο το οποίο επαναλαμβανόμενο στο τρισδιάστατο επίπεδο διαμορφώνει το κρυσταλλικό πλέγμα (βλέπε εικόνα 5.1). Παρ’ όλη τη δυνατότητα διάταξης των ατόμων στο χώρο σε 14 διαφορετικούς είδη (σχήματα Bravais) τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (fcc) όπως το νικέλιο (Ni), το αλουμίνιο (Al), το κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (bcc), ο σίδηρος(Fe), το Νιόβιο(Nb), το μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hcp) και το τιτάνιο(Ti). Σε εξαιρετικές περιπτώσεις εμφανίζεται το φαινόμενο των μονοκρυσταλλικών υλικών (σε περιπτώσεις όπου από την κατασκευή του το μέταλλο έχει οδηγηθεί στη δημιουργία μονοφασικής κατάστασης εξαιτίας των συνθηκών της θερμικής κατεργασίας). Στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων όμως τα μέταλλα αποτελούνται από περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές ή κόκκους (βλέπε εικόνα 5.2). Ανάλογα τη θερμική κατεργασία που ακολουθήθηκε το μέγεθος των κόκκων ποικίλει από 1 έως 1000 μm . Παράλληλα με τα προαναφερθέντα, ενώ η κρυσταλλική δομή στο εσωτερικό ενός κόκκου είναι σταθερή η διεύθυνση τους διαφέρει από κόκκο σε κόκκο.



Εικόνα 5.1: Παραδείγματα κρυσταλλικών δομών. (a) κυβικό, (b) κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα, (c) κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα, (d) μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (e) αναπαράσταση ενός τυπικού κρυσταλλικού πλέγματος



Εικόνα 5.2: Παραδείγματα κρυσταλλικών μικροδομών: α) Αναπαράσταση κόκκων υπερκράματος ανθρακούχου σιδήρου β) Κόκκοι στο εσωτερικό του Νιοβίου γ) Κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων του Νιοβίου δ) Καρβίδια σιλικόνης ενσωματωμένα στο εσωτερικό κρυσταλλικής δομής Αλουμινίου.

Παρ' όλο που στην περίπτωση ορισμένων μη κατασκευαστικών εφαρμογών απαιτείται η χρησιμοποίηση "καθαρών"- μονοφασικών- μετάλλων, στην πλειοψηφία των σύγχρονων τεχνολογικών απαιτήσεων είναι κανόνας η κραμάτωση εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που προσφέρει στην ενίσχυση των μηχανικών –και όχι μόνο- ιδιοτήτων των μετάλλων. Τα μεταλλικά κράματα ενδέχεται να αποτελούνται ακόμη και από δέκα (10) διαφορετικά κραματικά μεταλλικά στοιχεία προκειμένου να αποκτήσει τις δυνατότητες που επιθυμεί ο κατασκευαστής. Βέβαια σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων άλλες φάσεις (ίδια ή διαφορετικής κρυσταλλικής δομής) ενδέχεται να κατακρημνιστούν στα όρια των κόκκων του βασικού μετάλλου, όπως φαίνεται και παραπάνω στην εικόνα 5.2 γ. Είναι δηλαδή βέβαιο πως τα χημικά στοιχεία των στερεών διαλυμάτων όπως και τα κατακρημνίσματα χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία της κραματοποίησης προκειμένου να αυξήσουν την αντοχή του μετάλλου. Αναφορικά με τη μακροσκοπική μελέτη των μετάλλων δεν παραγνωρίζεται το γεγονός πως με μεγέθυνση ($\times 1$), τα περισσότερα εκ των μετάλλων δείχνουν να ακολουθούν μια συνεχή, ομογενής και ισοτροπική κατάσταση. Η συνέχεια που εμφανίζεται δεν επιτρέπει την ύπαρξη κενών στο εσωτερικό των κρυσταλλικών δομών. Επίσης, η ομογενοποίηση οδηγεί στο συμπέρασμα πως η μικροδομή (σε

μεγέθυνση από ~100- 1000 ×) και οι ιδιότητες του υλικού παραμένουν σταθερές σε όλες τις κατευθύνσεις. Η ιστροπική συμπεριφορά επίσης καθορίζει τη σταθερότητα των ιδιοτήτων του υλικού σε όλες τις διευθύνσεις. Ενώ λοιπόν οι τρεις προαναφερθείσες θέσεις χρησιμοποιούνται στους εξελικτικούς μηχανισμούς της μελέτης της αντοχής των υλικών, στην πραγματικότητα τα μηχανικά υλικά είναι ανισότροπα και ανομοιογενή στη σύνθεσή τους. Θα ήταν ιδανική η ελαχιστοποίηση των ανισοτροπιών αυτών ωστόσο είναι αδύνατη η πλήρης απαλοιφή τους. Σε συμπλήρωμα των προηγούμενων, η εξέλιξη τη μελέτης της μικροδομής των μετάλλων, οδηγεί στη υπόθεση με τη σειρά της πως υλικά μονοφασικά (ένας τύπος κρυσταλλικής δομής δηλαδή) συνήθως εμπεριέχουν και δευτερογενείς φάσεις- ή αλλιώς άλλες κρυσταλλικές δομές- διαχυόμενες στο εσωτερικό των κόκκων τους.

Το είδος της κατεργασίας του μετάλλου συμβάλλει με τη σειρά του στη μεταβολή της διεύθυνσης της κρυσταλλικής δομής. Ως κατάληξη των προηγούμενων, αναφέρεται πως η ανταπόκριση του υλικού στην εφαρμογή τάσεων σε αυτό, εξαρτάται από πολλαπλούς παράγοντες όπως το είδος της φόρτισης που ασκείται, τη θερμοκρασία, τη δημιουργία εγχοπών. Αυτά συμβάλλουν ουσιαστικά στη διαδικασία διαμόρφωσης του μετάλλου. Τέλος, η συμπεριφορά των μετάλλων επηρεάζεται και από τη παρουσία φυσικών ή χημικών επιδράσεων και καταλοίπων. Η ανάλυση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεταλλικών στοιχείων ξεκινά από το σύνολο των προαναφερθέντων.

5.3 : Τάσεις των μεταλλικών στοιχείων

Γενικά, οι βασικές αρχές των αναπτυσσόμενων τάσεων και θραύσεων των μετάλλων μπορούν να περιγραφούν μέσω του πειράματος του εφελκυσμού. Το πείραμα του εφελκυσμού εφαρμόζεται σε δοκίμια κυλινδρικού ή παραλληλεπίπεδου σχήματος. Τα δοκίμια φορτίζονται μονοαξονικά κατά μήκος της μάζας της. Τα εφαρμοζόμενα φορτία προκαλούν τάσεις και μεταβολές στο μήκος και τη διατομή των δοκιμίων. Οι τιμές που προκύπτουν από το αποτέλεσμα των εφαρμοζόμενων φορτίων (δυνάμεων) στις διαστάσεις και τις τάσεις που αναπτύσσονται στο εσωτερικό της μάζας του δοκιμίου, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό αφενός μεν των τάσεων και αφετέρου της παραμόρφωσης (ϵ). Στην περίπτωση της τάσης, εάν αυτή προκαλείται από δύναμη κάθετη στην επιφάνεια του δοκιμίου, τότε αυτή ονομάζεται ορθή τάση και υπολογίζεται από τη σχέση 5.1:

$$S = P / A_0 \quad (5.1)$$

όπου S είναι η αναπτυσσόμενη τάση

P είναι η δύναμη που εφαρμόζεται στην επιφάνεια του δοκιμίου

A_0 είναι η διατομή της επιφάνειας

Επίσης, η παραμόρφωση προκύπτει από τη σχέση 5.2:

$$e = \Delta L / L_0 = (L_i - L_0) / L_0 \quad (5.2)$$

όπου ΔL είναι η μεταβολή της διάστασης

L_0 είναι το αρχικό μήκος του δοκιμίου-πριν την εφαρμογή του φορτίου σε αυτό-

L_i είναι το στιγμιαίο αρχικό μήκος ενός τμήματος του δοκιμίου

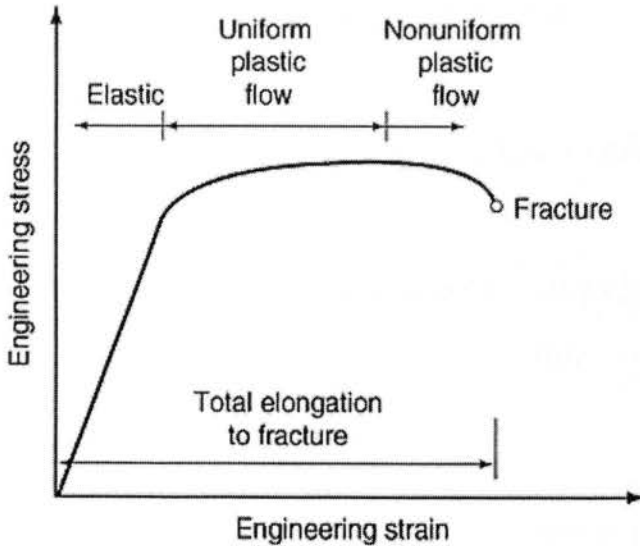
Στην περίπτωση που η ασκούμενη δύναμη τείνει να επιφέρει επιμήκυνση του δοκιμίου η αντίστοιχη τάση καλείται εφελκυστική και έχει θετικό πρόσημο (+), ενώ στην αντίθετη περίπτωση –που επιφέρεται μείωση της διάστασης του δοκιμίου- η τάση καλείται θλιπτική και έχει αρνητικό πρόσημο(-). Βέβαια οι πραγματικές τιμές τάσεις και σχέσεις πραγματικής και ονομαστικής παραμόρφωσης προκύπτουν από τις κατωτέρω σχέσεις:

$$\sigma = P/A_i = S(1 + e) \quad (5.3)$$

$$\varepsilon = \ln (L_i/L_0) = (1 + e) \quad (5.4)$$

Επειδή όμως οι στιγμιαίες διαστασιακές μεταβολές των δοκιμίων δεν είναι πάντοτε εύκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια, οι πραγματικές τιμές τάσεως και παραμορφώσεως γενικά υπολογίζονται από τις σχέσεις 5.1 και 5.2. Έχει επίσης παρατηρηθεί πως αυτές οι εκτιμήσεις αποτελεσμάτων έχουν μεγάλο βαθμό εγκυρότητας μόνο κατά τη διάρκεια της

ομοιόμορφης κλασματικής αύξησης του μήκους του δοκιμίου και δεν παραμένουν σταθερές καθ' όλο το εύρος της καμπύλης τάσεων παραμορφώσεων όπως αυτής που ακολουθεί παρακάτω:



Σχήμα 5.1 : Σχηματική παράσταση θραύσης δοκιμίου κατά τη δοκιμή εφελκυσμού

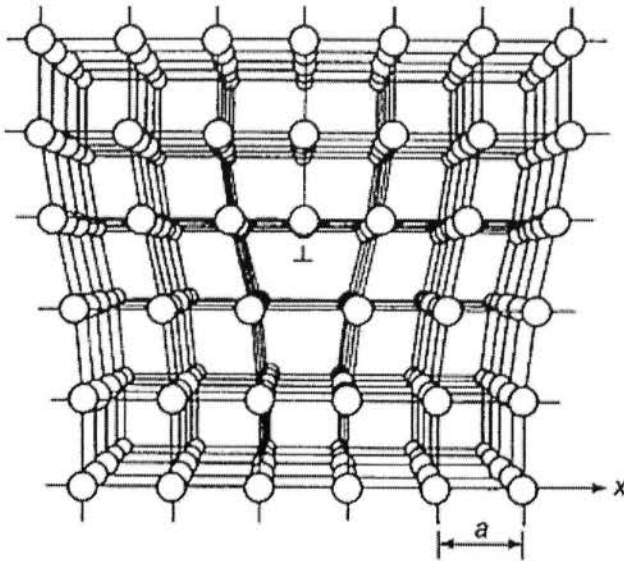
Το παραπάνω σχήμα παραθέτει την τυπική σχηματική αναπαράσταση θραύσης δοκιμίου κατά τη δοκιμή εφελκυσμού. Στα αρχικά στάδια παραμόρφωσης παρατηρείται γραμμική μεταβολή της τάσης συναρτήσει της έντασης. Σε αυτήν την περιοχή οι παραμορφώσεις που εμφανίζονται είναι ελαστικές, διότι το δοκίμιο θα επιστρέψει στην αρχική μορφή και κατάστασή του μετά το πέρας της άσκησης της εφαρμοσθείσας δύναμης η οποία προκάλεσε την αρχική αυτή παραμόρφωση. Εάν όμως το δοκίμιο δεν αποφορτιστεί και η παραμόρφωση συνεχιστεί τότε η μεταβολή της τάσης συναρτήσει της έντασης μεταβάλλεται μη γραμμικά, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.1. Στο σημείο αυτό ξεκινά η πλαστική παραμόρφωση η οποία προκαλεί μια μόνιμη αύξηση του μήκους του δοκιμίου και που με τη σειρά της δεν οδηγεί στην επαναφορά του δοκιμίου στην αρχική κατάσταση και σχήμα μετά το πέρας της αποφόρτισης. Η τάση κάτω από την οποία εμφανίζεται η ελαστική παραμόρφωση του υλικού καλείται όριο ελαστικότητας. Βέβαια η τιμή του κρίσιμου σημείου ελαστικότητας που ισούται με το 0,2% της τιμής χρησιμεύει για τη μέτρηση της τάσης στη οποία το υλικό παρουσιάζει ορισμένη από κλίση την κανονική αναλογία τάσης – έντασης.

Για την περαιτέρω κατανόηση των διαφορετικών καταστάσεων παραμόρφωσης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η κρυσταλλική δομή των μετάλλων. Η ελαστική παραμόρφωση εξηγείται με τη θεώρηση πως οι δεσμοί μεταξύ των σχηματοποιημένων ατόμων με-

τατρέπονται σε "ελατήρια" προκειμένου να διαδίδεται η ενέργεια σε όλη τη μάζα του υλικού. Όπως είχε προαναφερθεί, ένα μέταλλο μπορεί να επιμηκυνθεί κάτω από την επίδραση μιας εφαρμοσμένης δύναμης ή συνισταμένης δυνάμεων ωστόσο επανέρχεται στο αρχικό σχήμα του με την απομάκρυνση της δύναμης ή της συνισταμένης των δυνάμεων μόνο όταν έχει επέλθει η ελαστική παραμόρφωση του. Με τον ίδιο τρόπο που ένα σταθερό ελατήριο συνδέει τη δύναμη με την εφαρμοσμένη μετατόπιση ($F = k \cdot x$), το μέτρο ελαστικότητας (E) συνδέει την ένταση εφελκυσμού με την εφαρμοσμένη εφελκυστική μεταβολή του μήκους ($\sigma = E \epsilon$) και είναι απλώς η κλίση της γραμμικής καμπύλης της έντασης εφελκυσμού προς τη μεταβολή του μήκους η οποία προκύπτει από το πείραμα εφελκυσμού. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στο μέτρο ελαστικότητας μεταξύ διαφορετικών μετάλλων εξηγείται- εν μέρει- από τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής οι οποίοι διαφέρουν με τη σειρά τους.

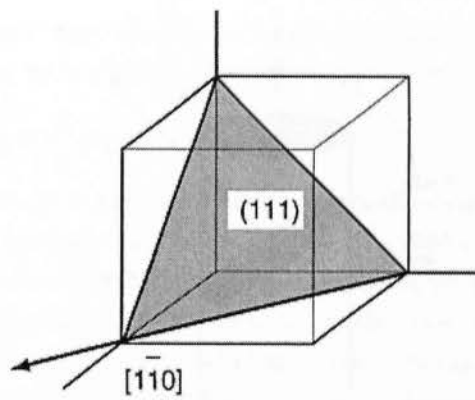
Αντίθετα, η πλαστική παραμόρφωση καταλήγει σε μια μόνιμη αλλαγή του σχήματος του υλικού, εννοώντας πως αυτό δεν επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση με το πέρας της άσκησης του εφαρμοζόμενου φορτίου. Αυτό με τη σειρά του επιφέρει μόνιμη μετατόπιση των ατόμων από τις αρχικές θέσεις ισορροπίας τους. Σε περίπτωση επίτευξης τέλει κρυσταλλικής δομής, η πλαστική παραμόρφωση μπορεί να προκύψει μόνο και από τη διάρρηξη των ατομικών δεσμών της μονομιάς μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων και στη συνέχεια από τη ολίσθηση του ενός επιπέδου πάνω από το άλλο. Βασίζόμενοι σε υπολογισμούς που προκύπτουν από θεωρητικές τιμές των ατομικών δεσμών, καταλήγουμε σε εύρος τιμών από 10^4 έως 10^5 MPa. Αυτού του είδους οι τάσεις είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές που παρατηρούνται στα πραγματικά μέταλλα (10^2 MPa). Ωστόσο, η παραμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί μέσω και μιας ενδιάμεσης διαφορετικής μεθόδου.

Ακόμη όμως και στις πλέον ιδεατές συνθήκες ανάπτυξης της κρυσταλλικής δομής, τα μέταλλα δεν είναι κρυσταλλογραφικά τέλεια, όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.1. Αντίθετα, το κρυσταλλικό πλέγμα εμπεριέχει πολλές "ανωμαλίες". Μια τέτοια "ανωμαλία" ενδέχεται να είναι και η παραμόρφωση ακμής, η οποία σε απλές κυβικές κρυσταλλικές δομές δημιουργεί επιπλέον μισό επίπεδο ατόμων, όπως φαίνεται παρακάτω και στην εικόνα 5.3. Τα κενά που περιβάλλουν την παραμόρφωση αυτή συντελεί στη δημιουργία μιας διάταξης ατόμων. Ωστόσο, ο πυρήνας αυτού του είδους της "ανωμαλίας", εμφανίζεται ως τοπική παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής. Παρ' όλο που θα φανεί πως αυτή η δομή είναι ανεπιθύμητη, τα κενά στο εσωτερικό των δομών είναι χρήσιμα για τα μέταλλα. Για παράδειγμα στα όρια των κόκκων, τα κενά στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής είναι "γεωμετρικώς απαραίτητα" προκειμένου να επιτευχθεί η σύνδεση με κόκκους διαφορετικού προσανατολισμού.

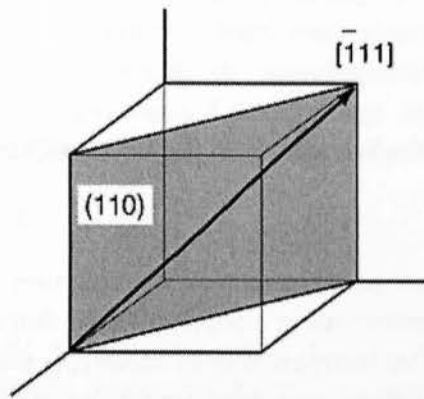


Εικόνα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση παραμόρφωσης ακμής στο εσωτερικό κρυσταλλικής δομής

Η φύση και η ποσότητα αυτού του είδους των κενών έγινε ολοκληρωτικός λόγος δημιουργίας των πλαστικών παραμορφώσεων. Υπάρχουν δύο βασικές μορφές παραμορφώσεων, η παραμόρφωση ακμής και η ελικοειδής παραμόρφωση, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα τον τρόπο εγκάρσιας μετάδοσης στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής. Έχει παρατηρηθεί πως οι μεικτού τύπου παραμορφώσεις, αυτού του είδους, είναι και οι πιο κοινότες. Γενικά και οι δύο τύποι παραμορφώσεων περιέχουν τον ορθό τρόπο μετάδοσης της παραμόρφωσης στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής όπως παρατηρείται και στη μετατόπιση ενός επιπέδου ατόμων επάνω σε άλλο. Αυτό σημαίνει πως μόνο ένα σύστημα δεσμών διασπάται τη φορά, αντιτιθέμενο σε ολόκληρο το επίπεδο ατόμων. Η κίνηση επέρχεται επάνω σε ένα σύστημα μεταξύ ολισθαινόντων επιπέδων, τα οποία είναι συνδυασμός επιπέδων στην ουσία, χαρακτηριζόμενα ως $\{unw\}$ ή (unw) και κατευθύνσεων (χαρακτηριζόμενων ως $\langle hkl \rangle$ ή $[hkl]$ -) βασιζόμενα στην κοντινότερη διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής (βλέπε εικόνα 5.4). Για παράδειγμα, η κίνηση επιτυγχάνεται στα $\{111\} \langle 110 \rangle$ σύστημα τα ολίσθησης για τα μέταλλα που εδράζονται στην κυβική εδροκεντρωμένη μορφή και στα $\{110\} \langle 111 \rangle$, $\{112\} \langle 111 \rangle$ ή $\{123\} \langle 111 \rangle$ επίπεδα ολίσθησης, στα μέταλλα που κρυσταλλώνονται στην κυβική χωροκεντρωμένη μορφή. Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, η πλαστική συμπεριφορά του εκάστοτε μετάλλου μπορεί να μελετηθεί αν αλόγως τα επίπεδα ολίσθησης που είναι ενεργά κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Ως συμπλήρωμα των προηγουμένων, μπορεί να θεωρηθεί πως οι διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ διαφορετικών μετάλλων μπορεί να θεωρηθεί ως απόρροια των επιπέδων ολίσθησης τα οποία είναι ενεργά στο κάθε μέταλλο (τη στιγμή της παραμόρφωσης) καθώς και με τη σχέση μετάδοσης της κίνησης των παραμορφωτικών κενών μέσα στα επίπεδα ολίσθησης.



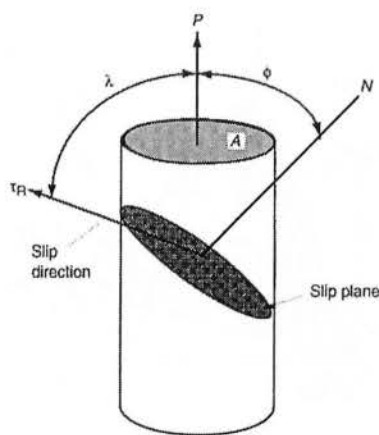
(a)



(b)

Εικόνα 5.4: Παραδείγματα κρυσταλλογραφικών επιπέδων και διευθύνσεων (a) $(111)[1\ 0]$ and (b) $(110)[1\ 1]$

Η κίνηση μέσα σε ένα επίπεδο ολίσθησης καθορίζεται από την κρίσιμη διατμητική τάση (τ_{CRSS}). Όπως φαίνεται και στη σχηματική αναπαράσταση στην εικόνα 5.5, σε μονοκρυσταλλική φάση το μέτρο του τ_{CRSS} ενός δοθέντος επιπέδου ολίσθησης εξαρτάται από τη γεωμετρική σχέση μεταξύ του εφαρμοσμένου φορτίου και του επιπέδου ολίσθησης. Η σχέση αυτή περιγράφεται από το νόμο του Schmid



Εικόνα 5.5: Νόμος του Schmid $\tau_R = (P/A) \cos \phi \cos \lambda$.

Στα πολυκρυσταλλικά μέταλλα τυπικά η πλαστική ροή δεν επιφέρεται με σταθερή ένταση. Αντίθετα, απαιτείται η εφαρμογή ενός διαρκώς αυξανόμενου ποσοστού εντάσεως προκειμένου να πραγματοποιηθεί περαιτέρω παραμόρφωση, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.1. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να συσχετιστεί μέσω της θεώρησης της κίνησης αλληλεπιδρώντας και του πολλαπλασιασμού των παραμορφωτικών κενών. Όσο συνεχίζεται η ροή μετάδοσης της ενέργειας στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής που οφείλεται για την περαιτέρω πλαστική παραμόρφωση του υλικού, αυξάνεται με τη σειρά του και ο αριθμός των κενών παραμόρφωσης με παραβολικό ρυθμό. Αυτά τα κενά αρχίζουν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω διεπαφών όπως και τα όρια των κόκκων. Όταν το κενό συναντήσει όριο κόκκου, τότε συνήθως διακόπτεται. Παρ' όλο που μεταδίδονται οι εσωτερικές τάσεις σε γειτονικό κόκκο [7,8,9] τα περισσότερα κενά παραμορφώσεων αρχίζουν να εμφανίζονται στα όρια των κόκκων. Όσο προχωρά η δημιουργία των κενών αναπτύσσεται μια επανατατική τάση η οποία αντιτίθεται στην περαιτέρω κίνηση των κενών που δημιουργούνται, δίνοντας ανοδικό επίπεδο ικανό για την αύξηση της σκληρότητας του υλικού.

Τυπικά, η διαδικασία σκλήρυνσης ενός μετάλλου υπολογίζεται με την υπόθεση παραβολικής προσαρμογής, όπως φαίνεται και στη σχέση 5.5

$$\sigma = K \cdot \epsilon^n \quad (5.5)$$

όπου K είναι ο συντελεστής έντασης και το n είναι η εκθετική αύξηση της έντασης. Η πραγματική τιμή της έντασης υπολογίζεται από τις σχέσεις (5.1, 5.3, 5.4) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον καθορισμό της εκθετικής αύξησης εντάσεως (n). Αυτή η εκθετική

αύξηση υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης μεταξύ του λογαρίθμου της πραγματικής έντασης προς το λογάριθμο της μετρούμενης έντασης:

$$\log \sigma = n \cdot \log \varepsilon + \log K \quad (5.6)$$

Στην εικόνα 5.5 παρατίθεται η επίδραση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού στην παραμόρφωση των μονοκρυσταλλικών υλικών. Παρ' όλη την πολυπλοκότητα της σχέσης αυτής στα πολυκρυσταλλικά μέταλλα, η παραμόρφωση ακόμη εξαρτάται από τον προσανατολισμό του εφαρμοζόμενου φορτίου σε συνδυασμό με τα ενεργά συστήματα ολίσθησης. Για παράδειγμα, οι ιδιότητες του εφελκυσμού ενός υψηλώς προσανατολισμένου μεταλλικού "φύλλου" είναι διαφορετικές σε περίπτωση υπολογισμού παράλληλα (διαμήκης), κανονικά (εγκάρσια), ή κατά 45⁰ (διαγώνια) ως προς την κυλιόμενη διεύθυνση. Η διαφοροποίηση στην πλαστική παραμόρφωση (για διαφορετικούς προσανατολισμούς) μπορεί να προσδιοριστεί με τις παραμέτρους Lankford. Οι σχηματοποιημένες παράμετροι Lankford στη σχέση 5.7 υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τιμές εντάσεως παραγόμενες από πείραμα εφελκυσμού:

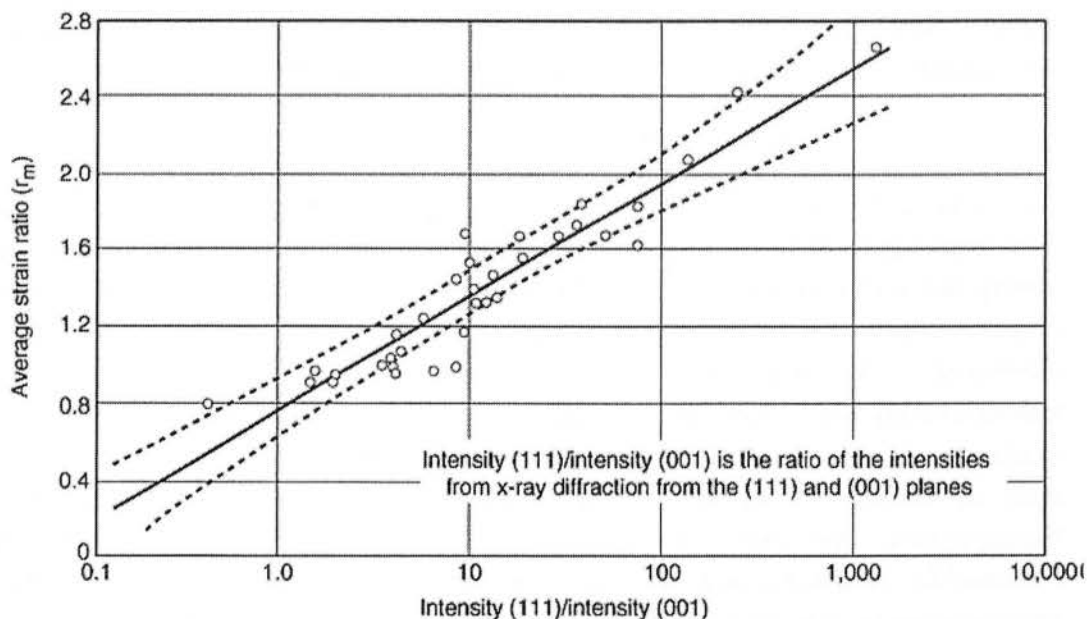
$$r = e_w / e_t = -e_w / (e_l + e_w) \quad (5.7)$$

όπου e_w , e_t , και e_l είναι πραγματικές τιμές εύρους πυκνευτάσεως οι οποίες προέρχονται από παραλληλεπίπεδο δείγμα πειράματος εφελκυσμού. Η κύρια πλαστική ανισοτροπία (r_m) καθώς και η κανονική πλαστική ανισοτροπία (Δr) μπορούν να προκύψουν από τις σχέσεις 5.8 και 5.9:

$$r_m = (r_0 + 2r_{45} + r_{90}) / 4 \quad (5.8)$$

$$\Delta r = (r_0 - 2r_{45} + r_{90}) / 2 \quad (5.9)$$

όπου r_0 , r_{45} , r_{90} αποτελούν τις παραμέτρους $-r$, υπολογιζόμενες από μεταλλικά φύλλα πειραμάτων εφελκυσμού προσανατολισμένα σε 0⁰ (παράλληλα), 45⁰ (διαγώνια) και 90⁰ ως προς τον προσανατολισμό ολίσθησης. Όπως υποφαινεται οι παράμετροι Lankford εξαρτώνται από την κρυσταλλική δομή. Το σχήμα 5.2 παρουσιάζει το συσχετισμό μεταξύ των παραμέτρων Lankford και της κρυσταλλογραφικής σύνθεσης.



Σχήμα 5.2: Σχέση μεταξύ της προβλεπόμενης αναλογικής πλαστικής έντασης και της κρυσταλλογραφικής σύνθεσης.

5.4: Αντοχή των μετάλλων

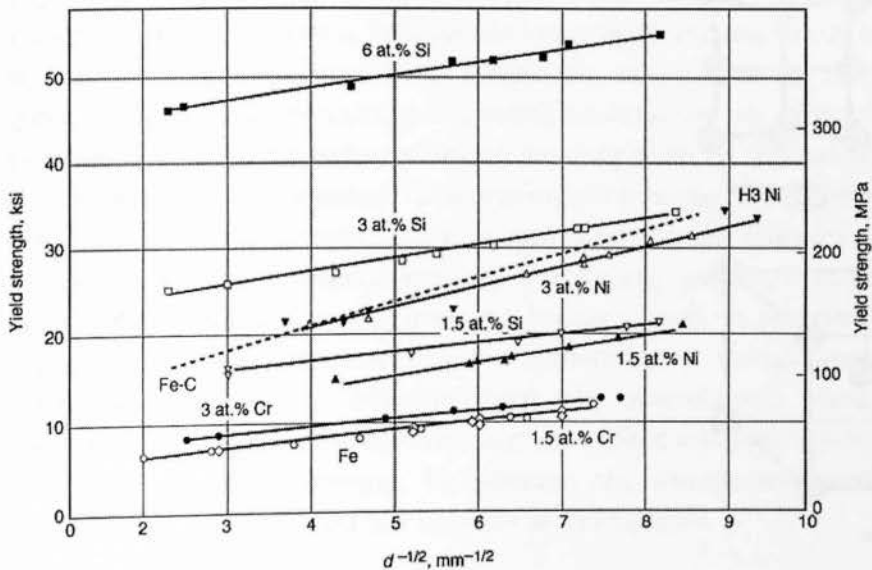
Μέχρι τώρα έχει αναλυθεί η συνάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεταλλικών υλικών με την κρυσταλλική δομή. Επειδή η σύνθεση των περισσότερων μετάλλων είναι από πολλούς κόκκους, ιδιότητες όπως το *κρίσιμο σημείο ελαστικότητας* και η *αγωγιμότητα* εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την μικροδομή του μετάλλου. Για ακόμη μια φορά ας ειπωθεί πως η επίδραση και των δύο αυτών παραγόντων οφείλεται στην κίνηση των διαταραχών της κρυσταλλικής δομής. Η αντοχή ενός μετάλλου άρα είναι άμεση συνάρτηση της κίνησης των διαταραχών. Σε περίπτωση δηλαδή που η κίνηση της διαταραχής είναι χαμηλού ρυθμού τότε η αντοχή του μετάλλου θα είναι αντίστοιχα χαμηλή και θα απαιτείται ελάχιστος χρόνος κατά τη διαδικασία της βαφής (σκλήρυνση του μετάλλου) τελικά. Στην αντίθετη περίπτωση, η παρουσία των συνεχειών στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής συμβάλλει με τη σειρά του στην επιβράδυνση της μετακίνησης των διαταραχών και επομένως οδηγεί στην αύξηση της αντοχής του μετάλλου.

Τα όρια των κόκκων αποτελούν μια συνέχεια και άρα επιβραδύνουν τη μετακίνηση των διαταραχών. Όσο το μέγεθος του κόκκου μειώνεται τόσο αυξάνεται η αντοχή(σ) ενός μεταλλικού στοιχείου σύμφωνα με τη σχέση Hall-Petch η οποία δίνεται παρακάτω (σχέση 5.10-και στο κατωτέρω σχήμα 5.3):

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (5.10)$$

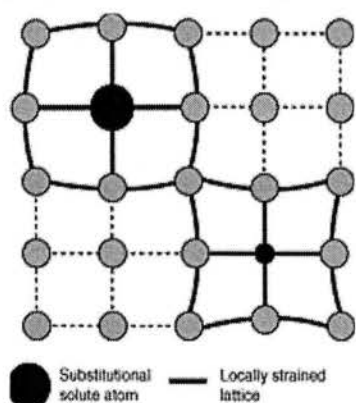
όπου σ_0 είναι η ενδογενής αντοχή του μετάλλου, k είναι ένας συντελεστής και d είναι η διάμετρος κόκκου. Στα μικρά μεγέθη κόκκων, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα η αλληλεπίδραση μεταξύ κενού με κενό να οδηγήσει σε μεγαλύτερη αντίσταση στη μετακίνηση των διαταραχών. Όσο αυξάνει το μέγεθος του κόκκου, η αντίδραση στη μετακίνηση των διαταραχών-εξαιτίας των αναπτυσσόμενων επανατακτικών τάσεων και των α

συνχειών στα όρια των κόκκων- ελαττώνεται εξαιτίας των μεγαλύτερων αποστάσεων ν μεταξύ των ορίων των κόκκων. Ωστόσο, η μικρότερη αντοχή ενός μετάλλου αποτελούμενο από μεγάλους κόκκους όταν συγκριθεί με την αντίστοιχη ενός μετάλλου με μικρούς κόκκους, χαρακτηρίζεται από μείωση στην αντίσταση της μετακίνησης των διαταραχών

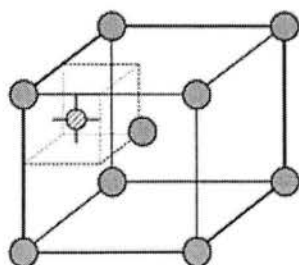


Σχήμα 5.3: Επίδραση της διαμέτρου κόκκου (d) στο κρίσιμο σημείο ελαστικότητας για κράματα σιδήρου - α (φερρίτη)

Η αντοχή ενός μετάλλου σχετίζεται επίσης με το ποσοστό κατακρημνισμάτων της χημικής σύστασης από την οποία αποτελείται. Κάποιες φορές χημικά στοιχεία προστίθενται στη φάση των μετάλλων, όπως το νικέλιο στο χαλκό. Άλλες φορές, η παρουσία των κατακρημνισμάτων, πχ οξειδίων στο χαλκό ή διάλυμα άνθρακα στο σίδηρο, μπορεί να είναι ανεπιθύμητη. Η επίδραση της κάθε περίπτωσης στη μετάδοση της πλαστικής διαταραχής στο εσωτερικό ενός μετάλλου οφείλει να μελετηθεί. Στην εικόνα 5.6 παρατίθεται η σχηματική αναπαράσταση δύο περιπτώσεων παρεμβολής ατόμων στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής. Τα άτομα αντικατάστασης παίρνουν τη θέση ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος (εικόνα 5.6 a). Εξαιτίας της αναντιστοιχίας των ατομικών μεγεθών μεταξύ του ατόμου αντικατάστασης και του αντίστοιχου του κρυσταλλικού πλέγματος, είναι πιθανόν να επέλθει σε αυτό το πλέγμα τοπική αύξηση της έντασης. Αυτή με τη σειρά της ενδέχεται να προκαλέσει αντίσταση στη μετακίνηση της διαταραχής και θεωρείται η πηγή των στερεών διαλυμάτων αντικατάστασης στα μέταλλα. Γενικά, αυτή η διαδικασία ενίσχυσης της αντοχής αυξάνεται αναλογικά με την αναντιστοιχία ατομικών μεγεθών και ιδιοτήτων μεταξύ των διαλυτών και διαλυμένων ατόμων όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.4.



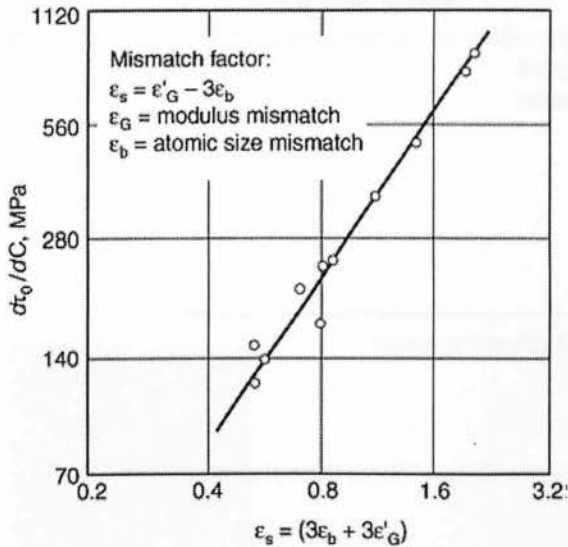
a)



Interstitial solute atom

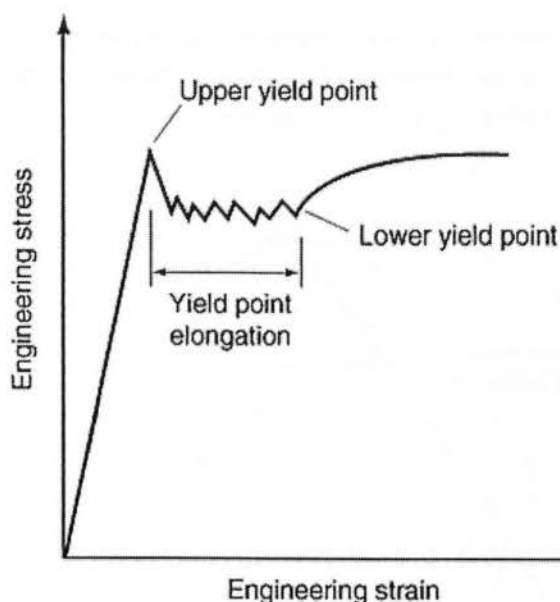
b)

Εικόνα 5.6: Δύο περιπτώσεις ατόμων παρεμβολής στο εσωτερικό κρυσταλλικού πλέγματος (α) άτομο αντικατάστασης (b) άτομο παρεμβολής στο εσωτερικό κρυσταλλικού πλέγματος κυβικού χωροκεντρωμένου



Σχήμα 5.4: Σχέση μεταξύ συντελεστών ασυνέχειας και αύξηση της αντοχής ($\Delta\tau_0/\Delta C$) για άτομα διαλύτες σε κράματα χαλκού.

Άτομα παρεμβολής μπορεί να βρίσκονται και στο εσωτερικό του μετάλλου (εικόνα 5.6b). Στην περίπτωση αυτή τα άτομα είναι πολύ μικρότερα από τα αντίστοιχα του κρυσταλλικού πλέγματος και εντοπίζονται στα κενά αυτού. Ακόμη συχνότερα τα άτομα παρεμβολής μπορεί να διαχέονται στο κέντρο της διαταραχής (βλέπε εικόνα 5.3) εξαιτίας της πιο ανοικτής κατασκευής και των εφελκυστικών τάσεων στη συγκεκριμένη περιοχή του κρυσταλλικού πλέγματος. Η παρουσία της παρεμβολής συμβάλλει στην επιβράδυνση της μετακίνησης της διαταραχής, οδηγώντας τελικά στο κλειδωμα αυτής. Αυτό χρειάζεται ισχυρότερες εφαρμοζόμενες τάσεις προκειμένου να επιτευχθεί η μετακίνηση των διαταραχών και περαιτέρω πλαστική παραμόρφωση. Η παραμόρφωση ωστόσο δεν είναι συνεχής και ένα “κοπτερό” ανώτατο σημείο αντοχής παρατηρείται έπειτα από την σταθερή αύξηση της αντοχής. Εάν η φυσική εμφάνιση του δοκιμίου εφελκυσμού είναι δεδομένη, οι τοπικές παραμορφώσεις, καλούμενες και ως στρώματα Luders, θα μετακινηθούν εγκαρσίως κατά μήκος του δοκιμίου, κατά τη διάρκεια της κλασματικής αύξησης του μήκους κρίσιμου σημείου εντάσεως ενώ συνεχίζεται η μετάδοση της πλαστικής παραμόρφωσης στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής κάτω από την εφαρμογή ενός αυξανόμενου φορτίου, μέχρι που όλος ο τομέας του δοκιμίου να φθάσει στο επιθυμητό σημείο αντοχής. Η επέκταση της κλασματικής αυτής αύξησης θα εξαρτηθεί από την πυκνότητα των κινούμενων διαταραχών.



Σχήμα 5.5: Δυσχερής μετάδοση αντοχής.

5.5: Εύπλαστες ρωγμές

Τυπικά υπάρχει μια αντίστροφη σχέση μεταξύ της αντοχής και της αγωγιμότητας. Γενικά η αστοχία υλικού διακρίνεται σε αγωγή ή εύθραυστη. Η εύπλαστη ρωγμή παράγεται από τάσεις οι οποίες έχουν υπερβεί το κρίσιμο σημείο πίεσης και δείγματα αστοχίας υλικού με υψηλούς περιορισμούς χώρου. Η επεξεργασία των εύπλαστων ρωγμών από τα μικροκενά πληρωτικού υλικού έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας από πολλούς ειδικούς. Τα μικροκενά σχηματίζονται στα σωματίδια και είναι παρών σε όλα τα μέταλλα. Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων η μήτρα της αντίσταστασης διεπαφής όπως και η κίνηση αυτής επιδρούν στο μηχανισμό διαμόρφωσης κενών.

Γενικότερα η διάχυση σωματιδίων στα επεκτεινόμενα κενά, στο εσωτερικό του υλικού, ευνοούνται από την αύξηση του μέγεθους αυτών, την αύξηση της τάσης διεπαφής.

Αντίθετα, η πυρηνοποίηση των κενών από τις παραμορφωτικές τάσεις επιτυγχάνεται ευκολότερα με μικρότερα σωματίδια, με ασθενέστερες αντιστάσεις διεπαφής και χαμηλότερη μετάδοση της έντασης μέσα στην κρυσταλλική δομή. Μετά την πυρηνοποίηση τα κενά θα αναπτυχθούν προς τη διεύθυνση της εφαρμοσμένης εφελκυστικής τάσης και οι δευτερογενείς πυρήνες μπορούν να πυρηνοποιηθούν σε μικρότερα σωματίδια. Κατά τη διάρκεια της συγκέντρωσης, μπορεί να επιτευχθεί η επέκταση των κενών καταλήγοντας σε πληρωτικό κενό μέσω της σχηματισμού επιπέδων

τιμημάτων στα κενά. Μετά την αστοχία υλικού, αναπτύσσεται μια φθαρμένη επιφάνεια αποτελούμενη από κωνικές κοιλότητες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.7 (α).

Ως αποτέλεσμα, η ρωγμάτωση ενός μετάλλου μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού σωματιδίων. Μια αύξηση στην ένταση σωματιδιακής φθοράς καταλήγει σε μεγαλύτερο αριθμό δυνητικών πυρηνοποιημένων κενών. Επιπροσθέτως, εμφανίζεται αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης σύνδεσης με τα γειτονικά κενά.



Εικόνα 5.7: Παραδείγματα φθαρμένων επιφανειών μετάλλων με αστοχία υλικού (α) μικροκενά πληρωτικού υλικού (β) cleavage (γ) διεπιφανειακή φθορά κόκκου.

5.6: Ειδικές συνθήκες στη μετακίνηση διαταραχών: Θερμοκρασία και ρυθμός έντασης.

Πολλά από τα πιο περιζήτητα μέταλλα δομικών εφαρμογών, εδράζονται σε κυβικόεδροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα ή σε κυβικό εδροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα. Η αντοχή των μετάλλων που εδράζονται στο κυβικό εδροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα -fcc- σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία, ωστόσο οι ιδιότητες των μετάλλων που έχουν κυβικό χωροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα είναι αυτές που εξαρτώνται κυρίως από τις εργαστηριακές συνθήκες. Αυτή η ανόμοια συμπεριφορά έχει άμεση σχέση με τη φύση της μετακίνησης των διαταραχών και της διαμορφωμένης κρυσταλλικής δομής. Γενικά τα μέταλλα με fcc κρυσταλλική δομή παρουσιάζουν μικρότερη απόσταση μεταξύ των ατόμων του πλέγματος τους σε σύγκριση με τα αντίστοιχα τα οποία εδράζονται στο bcc κρυσταλλικό πλέγμα. Ένα κοινό επίπεδο ολίσθησης πχ $\{111\} \langle 110 \rangle$, επικρατεί κατά τη διάδοση της θερμοκρασίας μέσα στη μάζα του υλικού στα μέταλλα με fcc κρυσταλλικό πλέγμα. Παρόλα αυτά οι διαταραχές μεταδίδονται σε διαφορετικά επίπεδα ολίσθησης στα μέταλλα με bcc κρυσταλλική δομή π.χ. $\{112\} \langle 111 \rangle$, εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία.

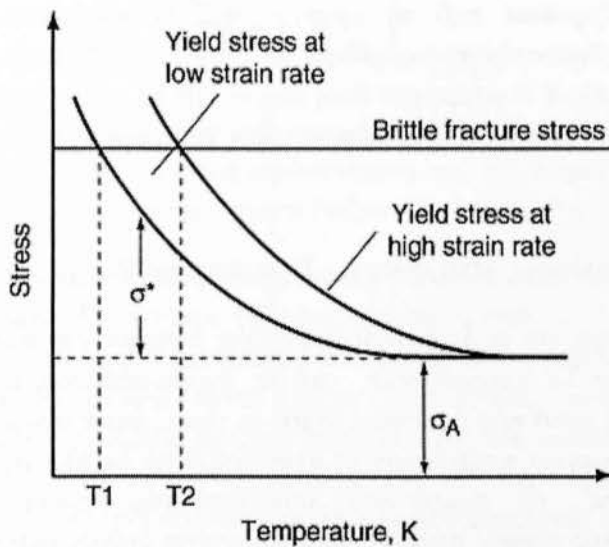
Στα μέταλλα με bcc κρυσταλλική δομή, μια αύξηση στη μετακίνηση της τάσης παρατηρείται σε θερμοκρασίες μικρότερες του 1/5 της θερμοκρασίας τήξης του μετάλλου.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες η εσωτερική αντίσταση στη μετακίνηση των διαταραχών μπορεί να αυξηθεί. Εάν τα εμπόδια, ως προς τη μετακίνηση των διαταραχών, μεταδοθούν περαιτέρω προχωρούν στο διαχωρισμό αυτών σε θερμικά και μη θερμικά συστατικά. Τα μη θερμικά συστατικά τα οποία δημιουργούν εμπόδια -στη μετακίνηση των διαταραχών- είναι αρκετά μεγάλα προκειμένου να παρακαμφθούν από τις διαταραχές. Σε αντίθεση τα θερμικά συστατικά, όπως τα κατακρημνίσματα, επιτρέπουν τη διέλευση των διαταραχών μέσα από τη μάζα τους εξαιτίας της θερμικής ενέργειάς τους και της εφαρμοσμένης τάσης.

Σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών η ενεργοποίηση των διαταραχών είναι η ελάχιστη δυνατή. Η εφαρμογή μιας μεγάλης τάσης είναι ωστόσο χρήσιμη για την παραμόρφωση. Σε υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος η θερμική ενεργοποίηση οδηγεί με τη σειρά της σε κίνηση διαταραχών γύρω από τα θερμικά συστατικά. Η εφαρμοσμένη τάση, απαραίτητη για τη μετάδοση της πλαστικής παραμόρφωσης, είναι μικρότερου μεγέθους και μειώνει τη μετρούμενη αντοχή. Πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, η θερμική ενεργοποίηση παρέχει κινητήρια δύναμη ικανή για παραγωγή κίνησης διαταραχών.

Η προηγούμενη υπόθεση εικάζει πως η μετάδοση της πλαστικής παραμόρφωσης λαμβάνει χώρα και πως υπάρχει μηχανισμός φθοράς που αναπτύσσεται παράλληλα με αυτή.

Η προαναφερθείσα υπόθεση δεν βρίσκει απολύτως εφαρμογή στα μέταλλα με bcc κρυσταλλική δομή. Τα μέταλλα αυτής της κατηγορίας εμφανίζουν κατάσταση μεταφερόμενης φθοράς από τη ρωγμάτωση στην ευθραυστότητα μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας. Η τάση εύθραυστης φθοράς ποικίλει ασθενώς με τη θερμοκρασία και καταλήγει να θεωρείται ανεξάρτητη από αυτή. Το κρίσιμο σημείο ελαστικότητας όμως θα αυξηθεί με τη μείωση των θερμοκρασιών. Η θερμοκρασία στην οποία ενώνονται οι δύο καμπύλες (T1 στο σχήμα 5.6) θεωρείται το θερμοκρασιακό σημείο στο οποίο έχουμε τη με τάβαση από τη ρωγμάτωση στην ευθραυστότητα για το μέταλλο (DBTT). Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία το μέταλλο θα καμφθεί πρωταρχικά και έπειτα θα αρχίσει η φθορά αυτού, ενώ κάτω από τη DBTT επιτυγχάνεται cleavage χωρίς παράλληλη μακροσκοπική κάμψη.



Σχήμα 5.6: Σχηματική αναπαράσταση της μετάβασης από τη ρωγμάτωση στην ευθραυστότητα για την κυβική χωροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή.

Γενικά η αύξηση του ρυθμού έντασης είναι ανάλογη με τη μείωση της θερμοκρασίας. Ο συνδυασμός των δύο φαίνεται στην κατωτέρω σχέση.

$$\dot{\epsilon} = \epsilon_0 \exp \left[\frac{-\Delta G^*(\tau^*)}{kT} \right] \quad (5.11)$$

όπου ΔG^* είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs εξαρτώμενη από την ένταση διάτμησης και ϵ_0 είναι το παράγωγο της μετακίνησης της διαταραχής πυκνοτήτων, η παλμική συχνότητα για την πολυεδρική διαταραχή και το διάνυσμα Burgers για τη διαταραχή. Αυτή η σχέση παρουσιάζει με σαφήνεια πως οι χαμηλές θερμοκρασίες ή το χαμηλό εύρος εντάσεων συμβάλλουν στην αύξηση της πιθανότητας ύπαρξης κίνησης διαταραχών μέσω κατάστασης θερμικής ενεργοποίησης υπό την εφαρμογή φορτίου. Από την άλλη ένα χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος και υψηλό εύρος εντάσεων οδηγούν με τη σειρά τους σε ενίσχυση της αντοχής εξαιτίας των μικρότερων αντιστάσεων από τη θερμική ενεργοποίηση που λαμβάνει χώρα. Στα μέταλλα κυβικής χωροκεντρωμένης δομής στα οποία λαμβάνει χώρα η μετάβαση από το στάδιο της ρωγμάτωσης σε αυτό της ευθραυστότητας, αυξάνει το εύρος των εντάσεων και καταλήγει σε μια επιπλέον επίδραση. Όπως συζητήθηκε προηγουμένως αλλά και με την παράθεση του σχήματος 5.6, το κρίσιμο σημείο ελαστικότητας αυξάνεται σε υψηλότερο εύρος εντάσεων. Η θερμοκρασία εξαρτάται από το κρίσιμο σημείο ελαστικότητας καταλήγοντας σε διατμηματική ευθραυστότητα και φθορά σε υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος (T2 στο σχήμα 5.6). Το τελικό συμπέρασμα είναι πως το DB TT είναι μεγαλύτερο σε υψηλότερο εύρος εντάσεως (T2) από ότι χαμηλότερο εύρος εντάσεων (T1).

5.7:Ειδικές συνθήκες στη φθορά : Εγκοπές και Ρωγμών

Οι παραμορφώσεις και οι διαδικασίες οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό φαινομένων φθοράς στα μέταλλα, επηρεάζονται από τις αναπτυσσόμενες τάσεις και εντάσεις του δοκιμίου. Σε ένα απλό πείραμα εφελκυσμού οι τάσεις παράγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες στην οριζόντια διεύθυνση του δοκιμίου. Με την εφαρμογή τάσης σε σημείο που προδιαγράφεται δημιουργία ρωγμής, εγκοπής ή οποιαδήποτε άλλης μορφής συγκέντρωση παράγεται ρυθμός μεταβολής της έντασης και το αποτέλεσμα τελικά ενδέχεται να είναι εντελώς διαφορετικό από το αντίστοιχο των εφαρμοζόμενων τάσεων. Τα πεδία τάσεων δημιουργούνται γύρω από συγκεντρώσεις τάσεων και έχουν ως ρυθμιστικούς συντελεστές τους ακόλουθους: α) η επέκταση της πρότερης παραμόρφωσης ως προς τη φθορά, β) την κατάσταση φόρτισης, και γ) οι περιορισμοί της εγκάρσιας διαστολής υπό την επίδραση εφελκυστικής τάσης.

Σαν αποτέλεσμα οι μηχανικές ιδιότητες που αναπτύσσονται στα εργαστηριακά δοκίμια με εγκοπές (βλ. 5.7 1β) ή οι ρωγμές (βλ. 5.7 1γ), θα είναι πολύ διαφορετικές από αυτές που παρατηρούνται στα διαξονικά πειράματα εφελκυσμού. Για την περίπτωση των δοκιμίων εφελκυσμού με εγκοπές, το κρίσιμο σημείο ελαστικότητας είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο σε διαξονικές πειραματικές διατάξεις εφελκυσμού. Ωστόσο, η αγωγιμότητα και η φορτοϊκανότητα του δοκιμίου θα μειωθούν. Επιπλέον, οι αναπτυσσόμενες τάσεις δεν είναι πλέον αμιγώς διαξονικές αλλά μετατρέπονται σε τριαξονικές. Στην περίπτωση τώρα που ο ρυθμός μεταβολής της φθοράς εξαιτίας των ρωγμών μεταβληθεί τότε το ανυψωμένο επίπεδο τάσεων και τα επίπεδα έντασης οδηγούν στην επιτάχυνση της πυρηνοποίησης των κενών.

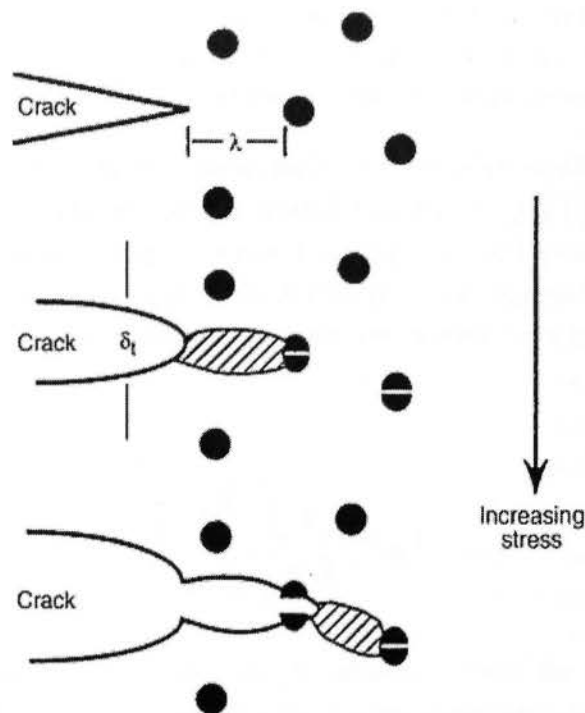
Το εύρος της ανάπτυξης των κενών θα αυξηθεί επίσης μέχρι το επίπεδο των τριαξονικών εφελκυστικών τάσεων, καταλήγοντας σε μειωμένη αγωγιμότητα -σε δείγματα με εγκοπές- σε σύγκριση με τα αντίστοιχα τριαξονικά εφελκυστικά δοκίμια.

Γενικά για την κατανόηση των αποτελεσμάτων των ρωγμών στα αγωγήματα μέταλλα, θα πρέπει να μελετηθούν οι διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ των χαρακτηριστικών των μικροδομικών στοιχείων και του αυξημένου εύρους τάσεων γύρω από το σημείο θραύσης. Η εμβέλεια του υλικού ή πλαστική ζώνη μπορεί να αναπαρασταθεί ως η ακτίνα ενός κύκλου όπως περιγράφεται και στην κατωτέρω σχέση:

$$r_p = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (5.12)$$

όπου r_p είναι η απόσταση μεταξύ της ρωγμής και του ορίου ελαστικής-πλαστικής περιοχής, K_I είναι ευαισθησία τάσεως υπολογισμένη από τη γεωμετρία και τις συνθήκες φόρτισης και το σ_{ys} είναι το κρίσιμο σημείο διαξονικής ελαστικότητας.

Ένα παράδειγμα της διαδικασίας φθοράς μπορεί να φανεί στην περίπτωση της μήτρας μεταλλικών στοιχείων. Η ανάπτυξη της ρωγμής ενός τέτοιου μετάλλου φαίνεται στο σχήμα 5.7. Όταν δημιουργηθεί μια ρωγμή, οι υψηλές τάσεις μπροστά από την εγκοπή ενισχύουν την πυρηνοποίηση κενού μέσω της φθοράς σωματιδίων. Αυτή η πυρηνοποίηση κενών περιορίζει την ικανότητα αντοχής του μετάλλου στο vicinity της κορυφής της ρωγμής. Το υψηλό εύρος εντάσεως επί της κορυφής, επιτρέπει την αναπτυσσόμενη πυρηνοποίηση κενών μέχρι του σημείου αστάθειας. Ο μηχανισμός αυτός προσφέρει στις ρωγματώσεις έναν εύκολο δρόμο για τη μετάδοση αυτών και κατάληξη τη φθορά του υλικού, και δείχνει με τον πλέον εμφανή τρόπο πως η παρουσία ενός τάσεων exacerbates τις διαδικασίες της φθοράς συγκρινόμενες με την περίπτωση του δυαξονικού εφελκυσμού.



Σχήμα 5.7: Μοντέλο των Rice και Johnson για την αστοχία υλικού στη μήτρα αγωγίων στοιχείων

Πρώτη εικόνα: αιχμηρή κοπτική ακμή ρωγμάτωσης

Δευτερη εικόνα : ρωγμάτωση στοιχείου ακολουθείται από αποσυναρμολόγηση της ρωγμής

Τρίτη εικόνα: Μεταδιδόμενη ρωγμάτωση λ είναι η διασωματιδιακή απόσταση, δ_t είναι η μετατόπιση της έναρξης της ρωγμής.

5.8: Εισαγωγή στον ερπυσμό

Το σύγχρονο πεδίο της μελέτης της συμπεριφοράς των μετάλλων -σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος- έχει αναπτυχθεί και περάσει από διάφορα στάδια αναλύσεως. Η αυξανόμενη αυτή τάση αναλύσεων και ενδιαφέροντος είναι απόρροια των ερευνών φυσικών και μηχανικών από όλο τον κόσμο οι οποίοι με τη σειρά τους έχουν προχωρήσει στην ανάπτυξη τεχνολογιών καταλλήλων ώστε να καταστήσουν τα μέταλλα με υψηλό θερμοκρασιακό εύρος εργασιών σκληρότερα και πιο ανθεκτικά συνολικά. Το εύρος χρησιμοποίησης αυτού του είδους των μετάλλων περιλαμβάνει μηχανές αεροσκαφών, εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ηλεκτρονικές διατάξεις. Η δυνητική απόδοση αυτών των συστημάτων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας

λειτουργίας. Αυτή η φυσική τάση προϋποθέτει την ανάγκη ύπαρξης μετάλλων με δυνατότητα υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής. Παραδείγματος χάριν στις εφαρμογές αεροναυπηγικής απαιτείται εκτός από τα προαναφερθέντα και μειωμένο βάρος στην κατασκευή, και ακριβώς αυτό επιτυγχάνεται μέσω των μετάλλων υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές πυκνότητες καλύπτοντας τις προαναφερθείσες ανάγκες. Γενικά, η σημασία ενός αξιόπιστου πειράματος ερπυσμού και φθοράς ερπυσμού αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση της συντηρούμενης έντασης. Η παρουσίαση μετάλλων με υψηλό θερμοκρασιακό εύρος τα οποία έχουν χαμηλό εύρος πυκνοτήτων και με παράλληλη μείωση του βάρους, αποτελούν τον αντικειμενικό στόχο στο πεδίο της αεροναυπηγικής βιομηχανίας.

5.8.1.: Τάσεις και νέες τεχνολογίες στην πειραματική εξέταση των ιδιοτήτων των μεταλλικών στοιχείων.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών έχουν δαπανηθεί μεγάλα ποσά χρηματοδοτήσεων όπως και ανθρώπινη προσπάθεια στην κατεύθυνση της ανάπτυξης νέων μεθόδων αναλύσεως της σύνθεσης των μεταλλικών στοιχείων και με ζητούμενο την ικανοποίηση της -ολοένα και αυξανόμενης- απαίτησης για υλικά με πεδίο επεξεργασίας σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος. Για παράδειγμα, η κραματοποίηση των μετάλλων, οι ποικίλες τεχνολογίες ψεκασμού αναπτύχθηκαν πρόσφατα. Αυτές, όπως και άλλες διαδικασίες επεξεργασίας, έχουν οδηγήσει στην παραγωγή νέων μεταλλικών συστημάτων τα οποία παρέχουν υψηλότερες τιμές αντοχής ερπυσμού, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα παραδοσιακά κράματα. Τα νέα αυτά μέταλλα ελέγχονται σε υψηλή θερμοκρασιακή εργαστηριακή κλίμακα πριν προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο επεξεργασίας. Η ζήτηση για αξιόπιστα αποτελέσματα εργαστηριακών δεδομένων έχει συντελέσει στην αναβάθμιση των τεχνολογιών εργαστηριακής έρευνας και μεθοδολογίας, οι οποίες συνδυάζουν απόκτηση δεδομένων από υπολογιστή και από εργαστηριακό έλεγχο. Η παραμόρφωση λόγω ερπυσμού καθώς και τα πειράματα που σχετίζονται με τη φθορά των μεταλλικών στοιχείων, μελετούνται προκειμένου να καθορίσουν παραμέτρους όπως την αντοχή, τη διάρκεια ζωής ενός μεταλλικού στοιχείου κάτω από συνθήκες ημιστατικές και σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος. Αυτού του είδους η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει εφαρμοζόμενες σταθερές τιμές τάσεως στο δοκίμιο. Προκειμένου να προσομειώσουν ένα ρεαλιστικό περιβάλλον εφαρμογής, αυτές οι ημιστατικές συνθήκες επάγουν μια φυσική συμπεριφορά η οποία είναι περισσότερο κατανοητή από ότι μια θεωρητική προσέγγιση. Πάνω σε αυτή τη βάση ερευνών, έχει υπάρξει πρόοδος και ανάπτυξη αντίστοιχων ερευνών επάνω στο φαινόμενο του ερπυσμού και τη φθορά ερπυσμού, οι οποίες παρέχουν μια προσέγγιση -υπό τη σκοπιά της φυσικής επιστήμης σε επίπεδο μικροδομής -των μηχανισμών που διέπουν τη συμπεριφορά του φαινομένου αυτού. Η κατανόηση του ερπυσμού συμβάλλει με τη σειρά του στον

καθορισμό της εναλλασσόμενης μικρομοριακής μεταβολής ενός μετάλλου και το πώς αυτό διαμορφώνεται καλύτερα στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, η γνώση που προκύπτει από αυτό οδηγεί στη βελτίωση των μεθόδων πρόβλεψης της συμπεριφοράς μεταλλικών στοιχείων σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος. Με μια καλή θεμελιώδη κατανόηση είναι σε θέση κάποιος μηχανικός να αποκτήσει τη δυνατότητα επιλογής του κατάλληλου μεταλλικού στοιχείου σε κάθε εφαρμογή.

Παράλληλα, η μελέτη της φθοράς ερπυσμού δείχνει, συχνά, τον παράγοντα κινδύνου στο πεδίο εφαρμογών υψηλού θερμοκρασιακού εύρους όταν δεν ακολουθείται η ορθή διαδικασία πειραματισμού.

Συνολικά, οι ιδιότητες ερπυσμού έχουν μελετηθεί σε μη αξονικές συνθήκες έντασης στις οποίες το φορτίο εφαρμόζεται παράλληλα στο διαμήκη άξονα ενός κυλινδρικού ή επίπεδου δοκιμίου. Όμως, δεν πρέπει να παραγνωρίζεται το γεγονός πως ενώ τα πειράματα σε μη αξονικές εφαρμοζόμενες τάσεις έχουν οδηγήσει την καλή κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων των μετάλλων, δεν έχουν καταφέρει μέχρι στιγμής να βοηθήσουν στο αντίστοιχο πεδίο της πρόβλεψης της συμπεριφοράς μεταλλικών στοιχείων σε υψηλή θερμοκρασιακή κλίμακα.

5.9: Παραμόρφωση ερπυσμού στα μεταλλικά στοιχεία

Η παραμόρφωση ερπυσμού είναι στην ουσία η οποιαδήποτε μη ελαστική, προσωρινή μεταβολή του μήκους η οποία επιτυγχάνεται με την εφαρμογή συνεχούς τάσεως σε μεταλλικά στοιχεία. Το εύρος της παραμόρφωσης δεν εξαρτάται μόνο από την τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης αλλά επίσης και από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να θεωρηθεί ο ερπυσμός ως κινητική διαδικασία και να γραφθεί ο αντίστοιχος νόμος εύρους του. Η εξάρτηση του φαινομένου αυτού εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρους όπως το μέγεθος, τη διαστασιολόγηση και την κατανομή των μικροδομικών στοιχείων της κρυσταλλικής δομής του μετάλλου. Ο συνδυασμός των προαναφερθέντων μας οδηγεί στη διαπίστωση της εξάρτησης των αλλαγών στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής συναρτήσει της χρονικής μεταβολής και της τάσης.

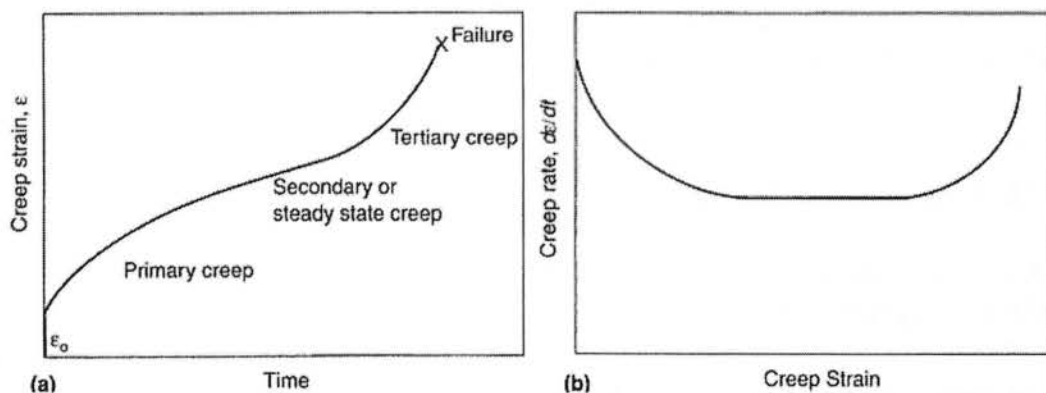
Γενικά ως περιγραφή, ο ερπυσμός αποτελεί ένα φαινόμενο υψηλής θερμοκρασιακής κλίμακας, ωστόσο είναι σημαντικό να τονιστεί η επίδραση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας σε αυτόν. Στα κρυσταλλικά διαλύματα, όπως τα μέταλλα, ο ερπυσμός εξαρτάται από το εάν ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερος ή ίσος από $0,5 T_m$, όπου T_m είναι η απόλυτη θερμοκρασία τήξης του κάθε μετάλλου,

Στον ερπυσμό είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται ο λόγος T / T_m ως ομόλογη θερμοκρασία. Παράλληλα η ομόλογη και όχι η απόλυτη θερμοκρασία είναι απαραίτητη στον προσδιορισμό χαρακτηριστικών όπως στα υπερκράματα νικελίου, όπου στο

υπόστρωμα των λεπίδων στις αεροτουρμπίνες αναπτύσσεται το φαινόμενο του ερπυσμού σε θερμοκρασιακό εύρος 900- 1400 Κ.

5.10: Πειραματική διαδικασία για το φαινόμενο του ερπυσμού

Και τώρα κάποια λόγια για τον τρόπο περιγραφής του ιδιαίτερου αυτού φαινομένου. Η μελέτη του ερπυσμού γίνεται είτε μέσω της εφαρμογής σταθερού φορτίου είτε μέσω σταθερών πραγματικών τιμών τάσεων σε ένα μέταλλο (σε υψηλό θερμοκρασιακό ομολογιακό εύρος). Η πειραματική εφαρμογή μέσω του σταθερού φορτίου, βρίσκει έδαφος σε μηχανικές δραστηριότητες επειδή ακριβώς η διαδικασία αυτή αντιπροσωπεύει στατικές καταστάσεις ενώ η αντίστοιχη με τις σταθερές πραγματικές τιμές τάσεως βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη των μηχανισμών παραμόρφωσης. Σε μικρό εύρος τάσεων και οι δύο μέθοδοι έχουν τα ίδια αποτελέσματα. Λόγω των σύγχρονων απαιτήσεων, ιδιαίτερο προβάδισμα στην κλίμακα σπουδαιότητας συγκεντρώνει η πειραματική διαδικασία με την εφαρμογή σταθερών πραγματικών τιμών τάσεως. Η βασική καταγραφή έγκειται στην αναπαράσταση του λόγου της τιμής εντάσεως προς τη χρονική μεταβολή ό πως φαίνεται και στο σχήμα 5.8 (α), για δεδομένη τάση φόρτισης. Είναι συχνά χρήσιμη η αριθμητική διαφοροποίηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εργαστηριακή εφαρμογή, προκειμένου να καθοριστεί το εύρος του ερπυσμού de/dt , ή ϵ όπως δια φαίνεται και στο σχήμα 5.8.(β). Κανονικά παρατηρείται μικρό, προσωρινό, φορτίο εντάσεως ϵ_0 όταν πρωτοεμφανίζεται η τάση που οδηγεί τον ερπυσμό. Με την αύξηση της έντασης, το εύρος ερπυσμού σταδιακά μειώνεται. Η παρατηρούμενη απόκλιση της αύξησης της αντοχής, καλείται πρωτογενής ερπυσμός. Σταδιακά, το εύρος ερπυσμού φτάνει μέχρι μια σταθερή κατάσταση γνωστή ως σταθερή κατάσταση εύρους ερπυσμού ϵ_{ss} , ή ελάχιστο εύρος ερπυσμού στη δευτερογενή κατάσταση. Η εκτίμηση της κατάστασης αυτής βοηθά στον χαρακτηρισμό της αντοχής ερπυσμού ενός μετάλλου καθώς και στο είδος του μηχανισμού που διέπει τη διαδικασία του ερπυσμού. Συμπληρωματικά, η σταθερή κατάσταση αναπαραστέλλει τη μεγαλύτερη χρονική απόκλιση, κατά τη διάρκεια του πειράματος του ερπυσμού, ακριβώς επειδή το εύρος εντάσεως είναι το χαμηλότερο. Όσο συνεχίζεται η επίτευξη εντάσεως, τόσο το εύρος ερπυσμού αυξάνεται, μέσω της συσσωρευμένης καταστροφής της κρυσταλλική δομής που λαμβάνει χώρα. Η τελική κατάσταση, γνωστή ως τριτογενής ερπυσμός, καταλήγει είτε σε αστοχία υλικού είτε σε φθορά ερπυσμού του εργαστηριακού δοκιμίου. Οι αναπτυσσόμενες τάσεις του τριτογενούς ερπυσμού ενδέχεται να είναι μεγάλου μεγέθους, ειδικά εάν παράγονται από υψηλές τιμές φορτίσεως.



Σχήμα 5.8: Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης για μεταλλικά στοιχεία της

(α) τάσης ερπυσμού συναρτήσει της χρονικής μεταβολής και (β) του εύρους ερπυσμού συναρτήσει της τάσεως ερπυσμού

Η ποικιλία των εμπειρικών σχέσεων για την περιγραφή της μορφής της καμπύλης που αναπαριστάται στο ανωτέρω σχήμα 5.8(α) είναι μεγάλη. Σε χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος ($T < 0.3 T_m$) ο πρωτογενής ερπυσμός μεταβάλλεται λογαριθμικά συναρτήσει του χρόνου, χωρίς ενδεχομένως να επιτευχθεί σταθερή κατάσταση. Η τελική μορφή ερπυσμού μπορεί να αναπαρασταθεί μέσω μιας λογαριθμικής εξάρτησης τάσεως συναρτήσει του χρόνου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η μετάβαση από τον πρωτογενή στο δευτερογενή ερπυσμό περιγράφεται από την εξίσωση 5.13.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \beta t m + \varepsilon s s t \quad (5.13)$$

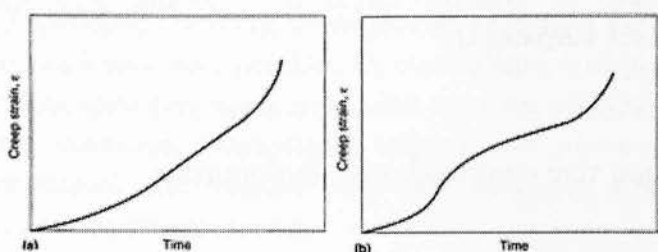
όπου m είναι μια τυπική μεταβλητή και το β είναι σταθερά. Μια πιο σύγχρονη προσέγγιση βασίζεται σε μια εμπειρική διαδικασία προσαρμογής για να περιγραφούν τρεις παράμετροι :

$$\varepsilon = \theta_1(1 - e^{-\theta_2 t}) + \theta_3(\varepsilon^{-\theta_4 t} - 1) \quad (5.14)$$

όπου οι παράμετροι θ εμπεριέχουν ταυτόχρονα την εξάρτηση τάσεως- θερμοκρασίας της διαδικασίας ερπυσμού [36]. Θα πρέπει να αναφερθεί πως αυτή η προσέγγιση βασίζεται σε διαπίστωση κατά την οποία το ελάχιστο εύρος ερπυσμού αναπαριστά τη μετάβαση από τον πρωταρχικό στο δευτερογενή ερπυσμό χωρίς την παρουσία καμιάς σταθερής κατάστασης εύρους ερπυσμού, και η σημασία της είναι μεγάλη ειδικά σε

μέταλλα υψηλής αντοχής για τα οποία η σταθερή κατάσταση δεν υπερβαίνει μεγάλες τιμές τάσεως για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συζήτηση η οποία έχει αναπαραχθεί επάνω σ το θέμα των μηχανισμών ερπυσμού βασίζεται σε δεδομένα παραγόμενα από πραγματικές πειραματικές διατάξεις σταθερής πίεσης. Ωστόσο, η μορφή της καμπύλης ερπυσμού εμφανίζει ομοιότητες με την αντίστοιχη της πειραματικής διάταξης εφαρμογής σταθερού φορτίου. Εφ' όσον η παραμόρφωση ερπυσμού επιφέρεται υπό συνθήκες σταθερής έντασης, η εγκάρσια τμηματική περιοχή πρέπει να μειωθεί όσο αυξάνεται το μήκος του δοκιμίου κάτω από την εφαρμογή εφελκυστικής τάσης. Σαν συνέπεια, δεν αναμένεται σταθερή κατάσταση κάτω από συνθήκες εφαρμογής σταθερού φορτίου, και η τριτογενής "κατάσταση" περιλαμβάνει τις γεωμετρικές –στο σχήμα και τη διατομή- επιδράσεις και τις μεταβολές μικροδομής- στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής- εξ αιτίας της ανόπτησης. Είναι ωστόσο σημαντικό να τονιστεί πως η σύνδεση μεταξύ των δύο καταστάσεων φόρτισης είναι φαινόμενη σε εύρος μεγάλων εντάσεων. Ενώ η χαρακτηριστική απόκριση ερπυσμού ,που αναπαρίσταται στο σχήμα 5.8, αντιπροσωπεύει τη συμπεριφορά ενός μεγάλου αριθμού μετάλλων, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η συμπεριφορά του φαινομένου αυτού (ερπυσμού) είναι εντελώς διαφορετική. Για παράδειγμα, ορισμένα κρυσταλλικά διαλύματα κραμάτων παρουσιάζουν πρωτογενή αναστροφή μεταφοράς όταν οι διατομικές δυνάμεις, ανάμεσα στα άτομα του διαλύματος και τις παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, εξισορροπούνται. Η παρατήρηση αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 5.9(α) που ακολουθεί . Ορισμένα μεταλλικά στοιχεία ενδέχεται να παρουσιάζουν συνδυασμό συμπεριφοράς ορθής και ανεστραμμένης μεταφοράς, καταλήγοντας σε μια "σιγμοειδούς" σχήματος πρωτογενής μορφή. Η συμπεριφορά αυτή αναπαριστάται στο σχήμα 5.9 (β).



Σχήμα 5.9:Σχηματικές αναπαραστάσεις της μεταβολής εντάσεως ερπυσμού συναρτήσει της χρονικής μεταβολής (α) Συμπεριφορά που παρατηρείται από ορισμένα κρυσταλλικά διαλύματα μετάλλων χαρακτηριζόμενα από πρωτογενή ανεστραμμένη μεταφορά (β) Συμπεριφορά ορισμένων άλλων μεταλλικών στοιχείων ,η οποία συνδυάζει ορθή και ανεστραμμένη μεταφορά

5.11: Φαινομενικές περιγραφές του ερπυσμού

Η παρούσα δομή γνώσεων που περιγράφει τους μηχανισμούς ελέγχου του ερπυσμού, βασίζεται σε συνδυασμό εμπειρικών συσχετισμών αποτελεσμάτων πειραμάτων και μοντέλων μικρομηχανολογικής κλίμακας. Παρ' όλο που έχει εκτεθεί ένας μεγάλος αριθμός θεωρητικών προσεγγίσεων του φαινομένου του ερπυσμού, η παρούσα κατανόηση αυτού στηρίζεται πρωταρχικά στην εξαγωγή συσχετισμών από εκατοντάδες ανεξάρτητες έρευνες. Στην απλούστερη μορφή, τα αποτελέσματα από πειράματα ερπυσμού επάνω σε μια ποικιλία μεταλλικών στοιχείων παρουσιάζει την ποικιλία των ίδιων των μηχανισμών η οποία περιγράφεται από την εξίσωση της μορφής:

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(\frac{-Q_c}{kT} \right) \quad (5.15)$$

όπου A είναι σταθερά χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο, n είναι η εκθετική σταθερά, G είναι το μέτρο ελαστικής διάτμησης και Q_c είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για τον ερπυσμό. Η εξίσωση αυτή περιγράφει την αλληλεπίδραση του εύρους ερπυσμού με δύο βασικές μεταβλητές, τον χρόνο και την τάση. Συγκεκριμένες σταθερές, όπως οι n , Q_c σχετίζονται με συγκεκριμένους μηχανισμούς ερπυσμού. Επιπλέον, μέσω του χαρακτηρισμού της εξάρτησης τάσεως και θερμοκρασίας συναρτήσει του εύρους ερπυσμού, ενέχεται η πιθανότητα αναγνώρισης και κατανόησης του εύρους του μηχανισμού ελέγχου για συγκεκριμένο μέταλλο. Κοινώς, παρατηρείται ότι η απαιτούμενη ενέργεια για την έναρξη του φαινομένου του ερπυσμού είναι η ίδια με την αντίστοιχη της διάχυσης γι' αυτό το εκθετικό τμήμα της εξίσωσης 5.15 $-Q_c/kT$ αντικαθίσταται από το συντελεστή διάχυσης D

5.12: Συμπεριφορά ερπυσμού των κρυσταλλικών διαλυμάτων

Οι μηχανισμοί του ερπυσμού στα κρυσταλλικά διαλύματα περιλαμβάνουν πρωταρχικά τη μετακίνηση των διαταραχών και τη διάχυση ατόμων στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού στοιχείου. Κάθε διαδικασία αναπτύσσεται σε συγκεκριμένο εύρος τιμών θερμοκρασίας και τάσεως για κάθε δοθέν μέταλλο. Τελικά, οι εξαρτήσεις θερμοκρασίας και τάσεως σε δεδομένο εύρος ερπυσμού, συντελούν στην κατανόηση των μηχανισμών ερπυσμού.

Ερπυσμός διάχυσης.

Μηχανιστικά ο ερπυσμός που αναπτύσσεται μέσω της διάχυσης ατόμων στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής καταλήγει στην παραμόρφωση των κόκκων μέσω της μετακίνησης των ατομικών διακένων (τα οποία προκύπτουν από τη μετάβαση των ίδιων των ατόμων σε σταθερότερη ενεργειακή κατάσταση), υπό την εφαρμογή τάσεως. Σαν αποτέλεσμα των προαναφερθέντων, θα πρέπει να συμπεριληφθεί η εξάρτηση του μεγέθους των κόκκων στην προηγούμενη (5.15) εξίσωση καταλήγοντας τελικά σε μια εξίσωση της μορφής:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{DGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{G}\right) \quad (5.16)$$

όπου d είναι το μέγεθος κόκκου, b είναι το διάνυσμα Burgers. Αυτή η εξάρτηση του μεγέθους κόκκου παρατίθεται διότι τα όρια των κόκκων συμπεριφέρονται ως "πηγές" και ως "καθιζήσεις" για τα κενά διάχυσης. Όταν η διάχυση διαμέσου του εσωτερικού των κόκκων παρέχει το γρηγορότερο "μονοπάτι", τότε η διαχυσιμότητα D είναι ίση και καλύπτει το σύνολο του κρυσταλλίου πλέγματος. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ερπυσμός Nabarro- Herring. Εναλλακτικά, η διάχυση μπορεί να είναι γρηγορότερη διαμέσου των ορίων των κόκκων, στην περίπτωση αυτή αντικαθίσταται η D από τη σχέση 5.16 με το λόγο $\delta Dgb/d$, όπου δ είναι το μέγεθος του ορίου του κόκκου και το Dgb εκφράζει τη διαχυσιμότητα του ορίου του κόκκου. Σαν συνέπεια των προαναφερθέντων, το εύρος του ερπυσμού ποικίλει κατά d^{-3} όσο η διάχυση ατόμων επιφέρεται στα όρια των κόκκων. Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως ερπυσμός Coble.

Ο ερπυσμός διάχυσης αναπτύσσεται σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλές τάσεις καθώς και σε λεπτόκοκκα μέταλλα. Ως συμπέρασμα, η αύξηση της αντοχής του συγκεκριμένου είδους ερπυσμού πραγματοποιείται μέσω της αύξησης του μεγέθους των κόκκων ή μέσω της ανάπτυξης κλασματικής αύξησης του μήκους των κρυσταλλικών δομών στο εσωτερικό των κόκκων –υπό την εφαρμογή εφελκυστικής τάσης- διαμέσου της απευθείας στερεοποίησης.

Ερπυσμός διαταραχών.

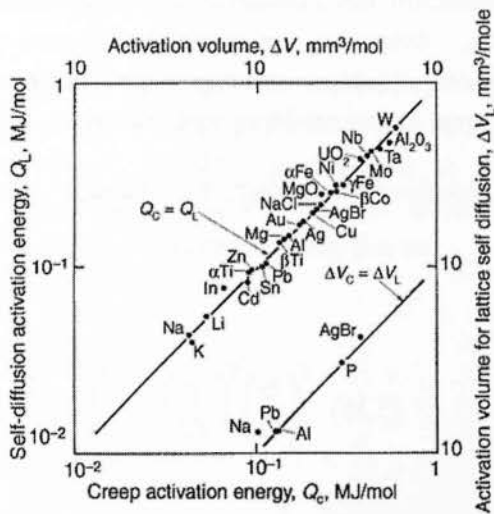
Στην περίπτωση που πολλά κρυσταλλικά μεταλλικά στοιχεία υποβάλλονται σε πειράματα με ενδιάμεσες θερμοκρασίες, ο μηχανισμός παραμόρφωσης περιλαμβάνει τη μετακίνηση των διαταραχών. Κάτω από την εφαρμογή τάσεως σε μέταλλο με καλή ανόπτηση, οι διαταραχές στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής μεταδίδονται εγκαρσίως καθώς υπάρχουν λίγες ασυνέχειες που αντιτίθενται στην κίνησή τους. Η αναπτυσσόμενη ένταση σκλήρυνσης (η οποία συμβάλλει τη δραματική μείωση του εύρους ερπυσμού κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς μετάβασης) αυξάνεται με την

παράλληλη αύξηση του αριθμού διαταραχών και αρχίζουν να λειτουργούν ως "φράγματα" ή ασυνέχειες επιβραδύνοντας τη μετακίνηση αυτών. Κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς μετάβασης ερπυσμού, η δομή των διαταραχών σταδιακά μετατρέπεται σε μικρής γωνίας ασυνέχειες οι οποίες καθορίζουν τελικά τους κόκκους μικρότερης διατομής που βρίσκονται μεσα σε μεγαλύτερους κόκκους. Αυτού του είδους η υποδομή γίνεται σταθερότερη όσο η παραμόρφωση φθάνει σε σταθερό επίπεδο. Παράλληλα, μέσω της προσεκτικής μελέτης των παραμορφωμένων μεταλλικών στοιχείων, υπάρχει η πιθανότητα να εξαχθεί ως συμπέρασμα πως το μέγεθος της κλίμακας ορισμένων χαρακτηριστικών μικροδομής σε συνδυασμό με την εφαρμοζόμενη τάση διαφέρουν μέσα στην περιοχή της σταθερής κατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, το μέγεθος των μικρότερων κόκκων (στο εσωτερικό μεγαλύτερων αντίστοιχων) το εύρος μετάδοσης των διαταραχών γύρω από αυτούς το υς εσωτερικούς μικρόκοκκους καθώς και το εύρος μετάδοσης των διαταραχών εντός των πλαισίων αυτών, διαφέρουν κατά σ^{-1} . Αυτά τα χαρακτηριστικά μικροδομής που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος, παραμένουν σε δυναμική ισορροπία κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης σταθερής κατάστασης όσο οι διαταραχές συνεχίζουν να αναπαράγονται.

Μια από τις πιο άμεσα συσχετιζόμενες επιδράσεις σχετικά με τον ερπυσμό των μονοφασικών μεταλλικών στοιχείων είναι το σταθερό επίπεδο θερμοκρασιακής εξάρτησης στο σύνολο του κρυσταλλικού πλέγματος που προέκυψε από αυτόματη διάχυση. Αυτό το στοιχείο υποστηρίζει τη θέση του ελέγχου ερπυσμού μικρής δύναμης, μέσω της διάχυσης. Η διάχυση είναι απαραίτητη προκειμένου να ενεργοποιείται ο μηχανισμός μετακίνησης των διαταραχών και να υπερκεράζονται ασυνέχειες στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής. Όσο πιο αργό είναι το "άλμα" υπερκέρρασης της ασυνέχειας τόσο ευκολότερα ελέγχεται το χρονικό και χωρικό εύρος διάδοσης του ερπυσμού. Η απαιτούμενη ποσότητα ενέργειας (Q_c) για την έναρξη του φαινομένου (ερπυσμού), για μια ευρεία ποικιλία μετάλλων, φαίνεται πως είναι ίση με το ποσό της ενέργειας έναρξης της αυτόματης διάχυσης (Q_L), όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 5.10. Ενώ όμως υπάρχουν ελάχιστες εξαιρέσεις της αναπτυσσόμενης παρατήρησης $Q_c = Q_L$, η έκθεση περαιτέρω στοιχείων υποστηρίζει τη σταθεροποίηση του ερπυσμού χαμηλής ενεργειακής κατάστασης μέσω του αναπτυσσόμενου κρυσταλλικού πλέγματος που προκύπτει από την αυτόματη διάχυση χημικών στοιχείων, σε εύρος ομόλογων θερμοκρασιών μεγαλύτερων του 0.5. Σε χαμηλότερο εύρος θερμοκρασιών η ενέργεια έναρξης πέφτει σε αντίστοιχα χαμηλότερα επίπεδα. Το χαμηλότερο επίπεδο, εύρους $0.25 < T_H < 0.5$, γενικότερα ανταποκρίνεται στην ενέργεια έναρξης διάχυσης κενών κατά μήκος θέσεων ασυνεχειών στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος. Σε αυτή την κλίμακα θερμοκρασιών το εύρος ερπυσμού εξαρτάται επίσης από την πυκνότητα των ασυνεχειών, που λειτουργούν ως δίοδοι διάχυσης ατόμων χημικών στοιχείων. Η μεταβολή της πυκνότητας των διαταραχών συναρτήσει της μεταβολής των εφαρμοζόμενων τάσεων, καταλήγει με τη σειρά του σε ένα ποσό ενεργούς διαχυσιμότητας $Deff$, το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$D_{\text{eff}} = D_L + \beta \left(\frac{\sigma}{G} \right)^2 D_c \quad (5.17)$$

όπου D_c είναι ο συντελεστής αυτόματης διάχυσης στη θέση διαταραχής της κρυσταλλικής δομής και β είναι μια σταθερά ίση σχεδόν με το 10. Ως συνέπεια αυτής της επιπρόσθετης σχέσης εξάρτησης αναπτυσσόμενων τάσεων, η εκθετική αύξηση αντιστοιχεί σε $n=7$ σε αυτή τη θερμοκρασιακή κλίμακα.



Σχήμα 5.10: Σύγκριση των ενεργειών ενεργοποίησης και εντάσεων ενεργοποίησης για σταθερή κατάσταση ερπυσμού και κρυσταλλικό πλέγμα αυτόματης διάχυσης για σπάνια μέταλλα πάνω από $0.5 T_m$ [41]

Η παρατήρηση σύμφωνα με την οποία ο ερπυσμός υψηλού θερμοκρασιακού εύρους σταθεροποιείται από κρυσταλλικό πλέγμα (αναπτυσσόμενο μέσω της αυτόματης διάχυσης), μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσω της παρουσίας της εξάρτησης της υδροστατικής πίεσης συναρτήσει του ερπυσμού. Η αναφερόμενη ποσότητα είναι η ένταση ενεργοποίησης ΔV , όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.10, όπου για ένα περιορισμένο εύρος διαθέσιμων δεδομένων, η ένταση ενεργοποίησης ερπυσμού ΔV_c , είναι ίση με την αντίστοιχη ένταση της κρυσταλλική δομής προερχόμενης από αυτόματη διάχυση ΔV_L .

Ο ερπυσμός των μονοφασικών μετάλλων παρουσιάζει εξάρτηση στις τάσεις χαμηλής ενέργειας, όπως διαφαίνεται και στην εξίσωση 5.15, όπου η τιμή του n ποικίλει μεταξύ των τιμών 4.5 και 5. Αυτός συχνά αποκαλείται ερπυσμός μικρής ενέργειας. Παρ' όλο

που παρατηρείται τιμή $n=5$ στην περιοχή χαμηλής ενεργειακής στάθμης σε μια μεγάλη ποικιλία μετάλλων, είναι εξίσου σημαντική η θέση πως το εύρος των θεωρητικών προσεγγίσεων χαρακτηρίζεται μόνο από τις τιμές 3 ή 4. Αυτού του είδους η θέση ονομάζεται ως φυσικός μικρός ερπυσμός.

Ο ερπυσμός διαταραχών περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση των πεδίων τάσεως των μετακινούμενων διαταραχών με τις αντίστοιχες στατικές διαταραχές. Από τη στιγμή που η ανάπτυξη των περικρυσταλλικών τάσεων εξαρτάται από το μέτρο ελαστικότητας του στερεού, αναμένεται το ίδιο και για το εύρος ερπυσμού (εφόσον αναπτύσσεται σε στερεά υλικά). Η εισαγωγή του μέτρου ελαστικότητας, ως παράγοντα επίδρασης του εύρους ερπυσμού και τη περαιτέρω κατανόησης των μηχανισμών που τον διέπουν, έχει ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη εισαγωγή μιας επιπλέον θερμοκρασιακής εξάρτησης στην έκφραση του φαινομένου. Για το λόγο αυτό δεν είναι τόσο σημαντική η θεώρηση των μέτρων ελαστικότητας και διάτμησης, όσο το να λαμβάνονται οι σωστές θερμοκρασιακές μεταβολές. Η ανάλυση των δεδομένων από πειράματα ερπυσμού στην κατεύθυνση του καθορισμού της ενέργειας ενεργοποίησης πρέπει να βασίζεται σε συνδυασμό των παρουσιαζόμενων κλιμάκων ερπυσμού υπό σταθερές τιμές τάσεων κανονισμένες από την ελαστικότητα, όχι σε σταθερές τιμές τάσεων.

Όταν οι ανωτέρω παράγοντες λαμβάνονται υπόψη, η εμπειρική εξίσωση ερπυσμού είναι η εξής:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{DGb}{kT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (5.18)$$

όπου το A είναι εφαρμοσμένη παράμετρος η οποία περιλαμβάνει επιπλέον επιδράσεις στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής, όπως η ενέργεια ένωσης φθορών [43]. Η παράμετρος A πρέπει να καθορίζεται από τα δεδομένα προκειμένου να υπολογίζονται οι απόλυτες τιμές του εύρους ερπυσμού. Σε προηγούμενη τοποθέτηση, τα περισσότερα σπάνια μέταλλα και τα κρυσταλλικά διαλύματα που παρουσιάζουν συμπεριφορά σπανίων μετάλλων, χαρακτηρίζονται από εύρος τιμών που κυμαίνεται από 4 έως 8. Ως συμπέρασμα εκλαμβάνεται πως η μέτρηση των τιμών σε αυτό το εύρος, μπορεί να θεωρηθεί στοιχείο συμμετοχής στους μηχανισμούς ερπυσμού της υπέρβασης των ελεγχόμενων μετακινήσεων διαταραχών [43,44].

Ερπυσμός κραμάτων

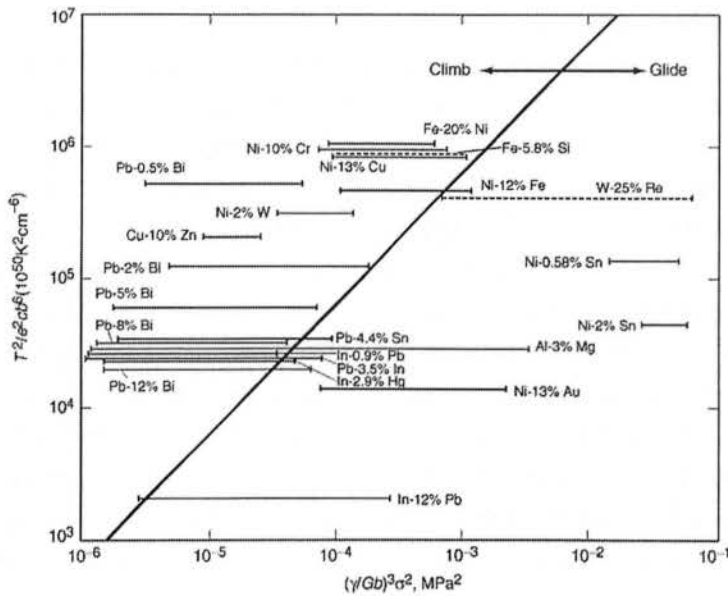
Σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε η καμπύλη ερπυσμού κρυσταλλικά διαλύματα κραμάτων έχει διαφορετική μορφή από αυτή που παρατηρείται στα σπάνια μέταλλα [43, 45]. Σε αυτά τα υλικά, η αντίδραση των ατόμων του κρυσταλλικού διαλύματος με την αναπτυσσόμενη τάση των διαταραχών αποτελεί την κύρια διαδικασία σταθεροποίησης και ελέγχου αυτών. Οι πρωταρχικοί διαδραστικοί μηχανισμοί οι οποίοι

αντιδρούν στην περαιτέρω διάδοση των διαταραχών περιλαμβάνουν διαχωρισμό των ατόμων του κρυσταλλικού διαλύματος ως προς τις διαταραχές, την καταστροφή των μικρής απόστασης ατομικών σειρών από τη διάδοση των διαταραχών, και η χημική αλληλεπίδραση των ατόμων του διαλύματος με μερικό αριθμό διαταραχών. Σε συμπλήρωμα της χαρακτηριστικής μορφής της καμπύλης ερπυσμού, η συμπεριφορά αυτών των κραμάτων διαφέρει από την αντίστοιχη των σπάνιων μετάλλων στο γεγονός πως η εκθετική αύξηση της τάσεως έχει τιμή 3, και οι διαταραχές δεν διαμορφώνουν εκτεταμένες κρυσταλλικές δομές μικρότερων κόκκων- στο εσωτερικό μεγαλύτερων- κατά τη διάρκεια της διαμόρφωσης. Τελικά η ενέργεια ενεργοποίησης του ερπυσμού εξισορροπείται εξαιτίας της αυτόματης διάχυσης των ατόμων στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος. Μαζί ,αυτά τα χαρακτηριστικά καθορίζουν την ένα μέταλλο που εμφανίζει συμπεριφορά κατηγορίας A(για τα κράματα), η οποία μπορεί να συγκριθεί με την κατηγορία M (για τα σπάνια μέταλλα) στην οποία οι διαταραχές ή αλλιώς οι περικρυσταλλικές αντιδράσεις είναι ασθενέστερες και η τιμή του n είναι περίπου 5.

Μια εμπειρική ανάλυση της συμπεριφοράς ερπυσμού για μια σειρά από κρυσταλλικά διαλύματα κραμάτων δείχνει τη δυνατότητα καθορισμού της κατηγορίας την οποία θα εμφανίσει το κράμα, δηλαδή εάν θα είναι A ή M, βασιζόμενη στη γνώση των θεμελιωδών φυσικών ποσοτήτων[46]. Πιο συγκεκριμένα, η παραμόρφωση από πυκνό στρώμα διαταραχών αναμένεται να είναι ίση με :

$$\left(\frac{kT}{ec^{1/2}Gb^3} \right)^2 < B \left(\frac{\gamma}{Gb} \right)^3 \left(\frac{\sigma}{G} \right)^2 \quad (5.19)$$

όπου e είναι η διαφορετική ταξινόμηση των διαλυμένων ατόμων στο κρυσταλλικό διάλυμα, το c εκφράζει τη συγκέντρωση του διαλύτη, το γ είναι η συσσωρευμένη ανεπιθύμητη ενέργεια του κράματος και B είναι μια σταθερά η οποία προκύπτει βασιζόμενη σε δεδομένα ερπυσμού από πειραματική διάταξη του κράματος Al-3%Mg. Ακριβέστερα, η σχέση αυτή υπολογίζει τη συμπεριφορά ερπυσμού στο σύνολο των κραμάτων στα οποία έχει εφαρμοστεί. Ως παράδειγμα μπορεί να εκληφθεί από αριθμό κρυσταλλικών διαλυμάτων κραμάτων, στο παρακάτω σχήμα. Εκεί παρουσιάζονται δεδομένα, όπου φαίνεται η εξισορρόπηση της συμπεριφοράς ερπυσμού, ορισμένων κραμάτων, εξαιτίας του εύρους των κενών των διαταραχών ενώ άλλα κράματα παρουσιάζουν εξισορρόπηση περικρυσταλλικής παραμόρφωσης κόκκων.



Σχήμα 5.11: Κριτήριο για την πυκνότητα του εξισορροπημένου ερπυσμού και του εξισορροπημένου περικρυσταλλικού ερπυσμού στα κρυσταλλικά διάλυμα τα κραμάτων[46]

Ερπυσμός συσσωμάτωσης στερεών στοιχείων

Μια ακόμη μέθοδος αύξησης της αντοχής ερπυσμού σε υψηλό θερμοκρασιακό εύρος, γίνεται μέσω της εισαγωγής χημικών στοιχείων στο εσωτερικό της κρυσταλλική δομής ως μέσο επιβράδυνσης ή αποτροπής της μετάδοσης των διαταραχών στο εσωτερικό αυτής. Σειρά πειραμάτων ερπυσμού σε αυτό το είδος, καταδεικνύουν υψηλές εκθετικές αυξήσεις των τάσεων(της τάξεως από 20 έως 100) και ενέργειες ενεργοποίησης τιμών διπλάσιων από τις αντίστοιχες για τη διάχυση στο εσωτερικό κρυσταλλικού πλέγματος [47]. Φαινομενικά, η αύξηση της αντοχής μετάλλων μέσω της συσσωμάτωσης στοιχείων στο εσωτερικό της κρυσταλλικής δομής, μπορεί υπολογιστεί εάν στην εξίσωση 5.15 εισαχθεί μια τελευταία τιμή τάσεως (ώστε να παραχθεί η μικρότερη δυνατή απόκριση) γνωστή ως σ_0 προκειμένου να υπολογιστούν οι επιδράσεις των χημικών στοιχείων στη μετακίνηση διαταραχών. Η μορφή της εξίσωσης 5.15 γίνεται τελικά:

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right)^n \exp \left(\frac{-Q_c}{RT} \right) \quad (5.20)$$

Όταν υπολογίζεται η τιμή σ_0 από τα δεδομένα ερπυσμού και περιλαμβάνεται στην εξίσωση ερπυσμού, οι εξαγόμενες τιμές τάσεως που προκύπτουν είναι ίσες περίπου με 5

και εμφανίζεται ταύτιση των τιμών ενεργειών ενεργοποίησης με τις αντίστοιχες της αυτόματης διάχυσης.

Σε υψηλό εύρος τάσεων, οι διαταραχές μπορούν να περάσουν τας συσσωματωμένα στοιχεία μέσω της ελικοειδούς διαδικασίας του Orowan. Ωστόσο σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερες τάσεις, αυτό που χαρακτηρίζει την παραμόρφωση λόγω ερπυσμού είναι περισσότερο η τάση των διαταραχών να κινούνται εκτός της δεδομένης τροχιάς τους (μέσω της μετάβασης των ατόμων σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση) προκειμένου να "παρακάμψουν" τα συσσωρευμένα χημικά στοιχεία. Ενώ όμως, η διαδικασία υπερπήδησης (του στοιχείου) ενδέχεται να οδηγήσει σε τιμή σ_0 , όπως υπολογίζεται από ποικιλία μοντέλων, είναι τόσο μικρή ώστε να εξηγηθούν οι πειραματικές παρατηρήσεις. Επιπρόσθετα, η ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της τιμής σ_0 αδυνατεί να εξηγηθεί μέσω αυτών των μεθόδων. Τέλος, η προσέγγιση της τιμής σ_0 παρέχει μια ισχυρή μέθοδο συσχετισμού των δεδομένων ερπυσμού για την αύξηση αντοχής μετάλλων μέσω των συσσωρευμένων στερεών σωματιδίων, αλλά δεν μπορεί να αιτιολογηθεί πλήρως πάνω σε θεωρητικές βάσεις.

Βιβλιογραφία

- 1) T.M. Osman, J.J. Lewandowski, and W.H. Hunt, Jr., *Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites*, ASM International, 1990, p 209
- 2) Alloy Phase Diagrams, Vol 3, *ASM Handbook*, ASM International, 1992
- 3) D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, 1975
- 4) R.W.K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals*, 2nd ed., Edward Arnold, London, 1984
- 5) D. Hull and D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, Pergamon Press, London, 1984
- 6) A.S. Keh, *Direct Observations of Imperfections in Crystals*, J.B. Newbrick and J.H. Wernick, Ed., Interscience Publishers, New York, 1962, p 213–238
- 7) A.N. Stroh, *Proc. R. Soc. (London)*, Vol 223, 1954, p 404
- 8) Z. Shen, R.H. Wagoner, and W.A.T. Clark, *Acta Metall.*, Vol 36, 1988, p 3231
- 9) T.C. Lee, I.M. Robertson, and H.K. Birnbaum, *Metall. Trans. A*, Vol 21, 1990, p 2437
- 10) W.T. Lankford, S.C. Snyder, and J.A. Bauscher, *Trans. ASM*, Vol 42, 1950, p 1197–1228
- 11) J.F. Held, *Proc. Mechanical Working and Steel Processing Conference*, Vol 4, AIME, New York, 1965, p 3
- 12) W.B. Morrison and W.C. Leslie, *Metall. Trans.*, Vol 4, 1973, p 379
- 13) N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, Vol 173, 1953, p 25
- 14) Fleischer, *Acta Metall.*, Vol 11, 1963, p 203
- 15) J. Heslop and N.J. Petch, *Philos. Mag.*, Vol 2, 1958, p 649
- 16) G.T. Hahn, *Acta Metall.*, Vol 10, 1962, p 727
- 17) I. Kirman, *Metall. Trans.*, Vol 2, 1971, p 1761
- 18) R.H. Van Stone, T.B. Cox, J.R. Low, and J.A. Psioda, *Int. Met. Rev.*, Vol 30, 1985, p 157
- 19) W.M. Garrison, Jr. and N.R. Moody, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol 48, 1987, p 1035
- 20) G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3rd ed., McGraw-Hill, 1986
- 21) U.F. Kocks, A.S. Argon, and M.F. Ashby, *Thermodynamics of Slip*, Pergamon Press, New York, 1975

- 22) J.F. Knott, *Fundamentals of Fracture Mechanics*, Butterworths, London, 1981
- 23) D.J.F. Ewing and R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol 5, 1957, p 115
- 24) W.D. Pilkey, *Peterson's Stress Concentration Factors*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997
- 25) J.R. Rice and D.M. Tracey, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol 17, 1969, p 201
- 26) P.F. Thomason, *Ductile Fracture of Metals*, Pergamon Press, Oxford, 1990
- 27) J.R. Rice and M.A. Johnson, *Inelastic Behavior of Solids*, M.F. Kanninen, Ed., McGraw-Hill, New York, 1970, p 641
- 28) *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures: Proc. of the Seventh International Conf. in honor of Prof. Oleg D. Sherby*, (University of California, Irvine), 10–15 Aug 1997, J.C. Earthman and F.A. Mohamed, Ed., Minerals, Metals and Materials Society/AIME, 1997
- 29) *Creep Behavior of Advanced Materials for the 21st Century*, proc. from 1999 TMS annual meeting (San Diego, CA), 28 Feb to 4 March 1999, R.S. Mishra, A.K. Mukherjee, and K.L. Murty, Ed., Minerals, Metals and Materials Society/ AIME, 1999
- 30) *Advanced Materials for the 21st Century: The 1999 Julia R. Weertman Symposium*, proc. from 1999 TMS fall meeting (Cincinnati, OH), 31 Oct to 4 Nov 1999, Y-W. Chung, D.C. Dunand, P.K. Liaw, and G.B. Olson, Ed., Minerals, Metals and Materials Society/AIME, 1999
- 31) H.T. Lin, P.F. Becher, M.K. Ferber, and V. Parthasarathy, “Verification of Creep Performance of a Ceramic Gas Turbine Blade,” paper presented at the Science of Engineering Ceramics II, an International Symposium, (Osaka, Japan), 1998
- 32) *Frontiers in Electronics: High Temperature and Large Area Applications*, proc. of Symposium A on High Temperature Electronics, Materials, Devices, and Applications, and proc. of Symposium B on Thin Film Materials for Large Area Electronics of the 1996 E-MRS Spring Conference (Strasbourg, France), 4–7 June 1996, J. Camassel et al., Ed., Elsevier, Amsterdam, 1997
- 33) *Non-Equilibrium Processing of Materials*, C. Suryanarayana, Ed, *Pergamon Materials Series*, Vol 2, Pergamon, 1998
- 34) W.D. Nix and J.C. Gibeling, Mechanisms of Time-Dependent Flow and Fracture of Metals, *Flow and Fracture at Elevated Temperatures*, R. Raj, Ed.,

American Society for Metals, 1985, p 1–63

35) O.D. Sherby and P.M. Burke, Mechanical Behavior of Crystalline Solids at Elevated Temperature, *Prog. Mater. Sci.*, Vol 13 (No. 7), 1967, p 325–390

36) R.W. Evans and B. Wilshire, A New Theoretical and Practical Approach to Creep and Creep Fracture, *Proc. Seventh International Conf. Strength of Metals*

and Alloys, H.J. McQueen, J.-P. Bailon, J.I. Dickson, J.J. Jonas, and M.G. Akben, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1986, p 1807–1830)

37) W.D. Nix and J.C. Gibeling, Mechanisms of Time-Dependent Flow and Fracture of Metals, *Flow and Fracture at Elevated Temperatures*, R. Raj, Ed., American Society for Metals, 1985, p 1–63

38) B. Ilshner and W.D. Nix, Mechanisms Controlling Creep of Single Phase Metals and Alloys, *Strength of Metals and Alloys*, Vol 3, P. Haasen et al., Ed., Pergamon Press, New York, 1980, p 1503–1530

39) O.D. Sherby and P.M. Burke, Mechanical Behavior of Crystalline Solids at Elevated Temperature, *Prog. Mater. Sci.*, Vol 13 (No. 7), 1967, p 325–390

40) A.K. Mukherjee, J.E. Bird, and D.E. Dorn, Experimental Correlations for High Temperature Creep, *ASM Trans. Quart.*, Vol 62, 1969, p 155–179

41) O.D. Sherby and P.M. Burke, Mechanical Behavior of Crystalline Solids at Elevated Temperature, *Prog. Mater. Sci.*, Vol 13 (No. 7), 1967, p 325–390

42) A.K. Mukherjee, J.E. Bird, and D.E. Dorn, Experimental Correlations for High Temperature Creep, *ASM Trans. Quart.*, Vol 62, 1969, p 155–179

43) W. Blum, High-Temperature Deformation and Creep of Crystalline Solids, *Plastic Deformation and Fracture of Materials*, H. Mughrabi., Ed., VCH, 1993, p 359–405

44) F.A. Mohamed and T.G. Langdon, The Transition from Dislocation Climb to Viscous Glide in Creep of Solid Solution Alloys, *Acta Metall.*, Vol 22 (No. 6), 1974, p 779–788

45) E. Arzt, Creep of Dispersion Strengthened Materials: A Critical Assessment, *Res Mech.*, Vol. 31, 1991, p 399–453

46) R.W. Lund and W.D. Nix, High Temperature Creep of Ni-20Cr-2ThO₂ Single Crystals, *Acta Metall.*, Vol 24, 1976, p 469–481

47) H.J. Frost and M.F. Ashby, *Deformation Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, Pergamon Press, Oxford, 1982

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η εργασία αυτή συνόψισε τις βασικές παραμέτρους που καθιστούν το Ni βασικό μέταλλο σε πλήθος κατασκευών. Το σύνολο των ιδιοτήτων που το καθιστούν τόσο εύχρηστο (υψηλή μηχανική αντοχή, υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή, ελαστικότητα) οφείλονται στη μορφή της κρυσταλλικής του δομής απέναντι σε φαινόμενα, όπως η διάβρωση, η οξειδωση αλλά και ο ερπυσμός, και οι παράμετροι λειτουργίας, οι μηχανισμοί αύξησης αντοχής του και επεξεργασίας του καθορίζονται από αυτή. Η αναφορά της εργασίας υπήρξε λεπτομερής σε θέματα συνάρτησης και συνάφειας κρυσταλλικής δομής και μηχανικών ιδιοτήτων, και στάθηκε λιγότερο λεπτομερής από πλευράς αναλύσεως θερμοδυναμικών προσεγγίσεων, χωρίς να αναιρείται η σημασία αυτών ειδικά σε ζητήματα ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας που συντελούσαν τελικά στη διαμόρφωση της μορφής της κρυσταλλικής δομής και κατ' επέκταση στο σύνολο των μηχανικών ιδιοτήτων του μεταλλικού αυτού στοιχείου. Η ξεχωριστή μελέτη του ερπυσμού κρίθηκε σημαντική καθώς το εν λόγω φαινόμενο απαντάται σε πληθώρα εφαρμογών μεταλλικών κατασκευών και η κατανόηση του, σε θεωρητικό επίπεδο, κατέδειξε τη μορφή που λαμβάνει αυτός, ανάλογα τις εφαρμοσθείσες τάσεις εργασίας, το απαιτούμενο είδος εφαρμογής και τελικά το εύρος δραστηριοτήτων που μπορούν να αναληφθούν σε κάθε ξεχωριστή περίπτωση εφαρμογής. Κατέσται δυνατή, μέσω της αναφοράς στον ερπυσμό, η μηχανολογική κατανόηση πολλών εφαρμογών στο πεδίο των κατασκευών και γιατί κάθε περίπτωση συναντά ιδιαιτερότητες κατά τη φάση υλοποίησής της, αφού ο ερπυσμός και κατ' επέκταση οι μηχανικές ιδιότητες του Ni αποτελούν άμεση συνισταμένη της βασικής μελέτης αυτού σε επίπεδο μικροσκοπικής κλίμακας και μεταβάλλονται αναλόγως τη μεταβολή αυτών των βασικών παραμέτρων των μεταλλικών στοιχείων. Εν κατακλείδι, τα εξαγόμενα συμπεράσματα κρίνονται ανοικτά προς βάση περαιτέρω μελέτης καθώς η περαιτέρω ενδοσκοπήση στη μελέτη του πεδίου των κρυσταλλικών δομών των μετάλλων θα κάνει πιο άμεση την κατανόηση φαινομένων όπως του ερπυσμού και τη σημασία τους στον τομέα των κατασκευών.