



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Μελέτη της τάσης για διάβρωση συγκολλήσεων  
ανοξείδωτου χάλυβα 316L με χρήση ηλεκτροχημικών  
μεθόδων**



**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΤΑΪΚΟΥΡΑΣ**

**Καθηγητής Δ.Ι.ΠΑΝΤΕΛΗΣ, Επιβλέπων**  
**Καθηγητής Β. ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ**  
**Αν. Καθηγητής Ν. ΤΣΟΥΒΑΛΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2009**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Μελέτη της τάσης για διάβρωση συγκολλήσεων ανοξείδωτου χάλυβα 316L με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων» εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2007-2008 στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα, κ. Δ. Παντελή, Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης θερμά τον κ. Β. Παπάζογλου, Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών και τον κ. Ν. Τσούβαλη, Αναπλ. Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κ. Θ. Τσιούρβα, Χημικό Μηχανικό, επιστημονικό προσωπικό του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για την πολύτιμη και σημαντική βοήθειά της, τόσο κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, όσο και κατά τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας. Για τα πειράματα, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Σ. Χιονόπουλο, Τμηματάρχη Συγκολλήσεων των Ναυπηγείων της Ελευσίνας για τις συγκολλήσεις των ελασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην διπλωματική εργασία, τον Δρ. Ι. Καρατάσιο από το Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Δημόκριτου, για την υποστήριξη σε θέματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ν. Δανιόλο για την καθοδήγηση στις μετρήσεις της Μικροσκληρομετρίας.

Τέλος, θα ήθελα να κάνω ιδιαίτερη μνεία στην μητέρα μου, για την αμέριστη συμπαράστασή της, τόσο κατά τη διάρκεια της διπλωματικής αυτής εργασίας, όσο και καθ'όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<b>Σελ.</b>
Πρόλογος	i
Περιεχόμενα	iii
Εισαγωγή	ix
Summary	x
 <b>A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
 <b>1 ΧΑΛΥΒΕΣ</b>	 <b>1</b>
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ταξινόμηση των χαλύβων	2
1.3 Μέθοδοι παραγωγής χαλύβων	3
1.4 Ανοξειδωτοι χάλυβες	5
1.4.1 Εισαγωγή	5
1.4.2 Κραματικά στοιχεία των ανοξειδωτων χαλύβων	6
1.4.3 Ταξινόμηση των ανοξειδωτων χαλύβων	9
1.4.4 Διμερές διάγραμμα Fe – Cr	11
1.4.5 Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	13
1.4.5.1 Εισαγωγή	13
1.4.5.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των μαρτενσιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	14
1.4.6 Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	18
1.4.6.1 Εισαγωγή	18
1.4.6.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των φερριτικών ανοξειδωτων χαλύβων	20
1.4.7 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	22
1.4.7.1 Εισαγωγή	22
1.4.7.2 Μηχανικές Ιδιότητες των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	23
1.4.7.3 Αντοχή σε διάβρωση	25
1.4.7.4 Μειονεκτήματα των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	26
1.4.8 Άλλες ειδικές κατηγορίες	29
1.4.8.1 Ωστενιτοφερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (duplex)	29
1.4.8.2 Ανοξειδωτοι χάλυβες με σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης	31
 <b>2 ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</b>	 <b>33</b>
2.1 Εισαγωγή	33
2.2 Τύποι Σύνδεσης	34



2.3	Μέθοδοι Συγκόλλησης	37
2.3.1	Συγκόλληση με αέριο (Oxyfuel gas welding)	37
2.3.2	Συγκόλληση με επενδεδυμένα ηλεκτρόδια (Shielded metal arc welding, SMAW)	37
2.3.3	Συγκόλληση με ηλεκτρόδιο βολφραμίου και προστασία αερίου (Gas Tungsten Arc Welding-GTAW)	37
2.3.4	Συγκόλληση βυθισμένου τόξου (Submerged arc welding-SAW)	38
2.3.5	Αυτόματες μέθοδοι κατακόρυφης συγκόλλησης (Vertical automatic welding processes)	38
2.3.6	Συγκόλληση με τόξο πλάσματος (Plasma arc welding-PAW)	39
2.3.7	Συγκόλληση με Laser	39
2.3.8	Συγκόλληση με τηκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (Gas metal arc welding-GMAW)	40
2.3.8.1	Χαρακτηριστικά τόξου GMAW, τάση και ένταση ρεύματος	41
2.3.8.2	Ρυθμός τήξης ηλεκτροδίου	42
2.3.8.3	Αέρια προστασίας	43
2.3.8.4	Τύποι ηλεκτροδίων και κλίση κατά τη συγκόλληση	44
2.3.8.5	Πιστόλι συγκόλλησης	45
2.3.8.6	Τρόποι μεταφοράς υλικού	46
2.4	Σύγκριση των διαφόρων μεθόδων συγκόλλησης	47
2.5	Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων	48
2.6	Στοιχεία μεταλλουργίας συγκολλήσεων	49
<b>3</b>	<b>ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ ΣΤΗ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗ</b>	<b>53</b>
3.1	Εισαγωγή	53
3.2	Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες στα πλοία	53
<b>4</b>	<b>Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ</b>	<b>65</b>
4.1	Γενικά	65
4.2	Μηχανισμός διάβρωσης των ανοξείδωτων χαλύβων	66
4.3	Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων στην αντοχή σε διάβρωση των ανοξείδωτων χαλύβων	68
4.3.1	Το χρώμιο Cr	68
4.3.2	Το νικέλιο Ni	69
4.3.3	Το μαγγάνιο Mn	69
4.3.4	Το μολυβδαίνιο Mo	69
4.3.5	Το άζωτο N	70
4.3.6	Άλλα κραματικά στοιχεία	71
4.4	Μορφές διάβρωσης των ανοξείδωτων χαλύβων	72
4.4.1	Διάβρωση με βελονισμούς	72

4.4.2	Διάβρωση χαραγής	73
4.4.3	Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση	74
4.4.4	Περικρυσταλλική διάβρωση	77
4.4.5	Διάβρωση με κόπωση	80
4.4.6	Ομοιόμορφη διάβρωση	80
4.4.7	Διάβρωση λόγω ερπυσμού	80
<b>5</b>	<b>ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ</b>	<b>83</b>
5.1	Εισαγωγή	83
5.2	Μεταλλουργικοί παράγοντες	83
5.2.1	Γενικά	83
5.2.2	Στερεοποίηση της συγκόλλησης	84
5.2.3	Ευαισθητοποίηση	86
5.3	Διάβρωση των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	87
5.3.1	Γενικά	87
5.3.2	Περικρυσταλλική διάβρωση	87
5.3.2.1	Ο μηχανισμός της περικρυσταλλικής διάβρωσης	87
5.3.2.2	Μέτρα για την αποφυγή της περικρυσταλλικής διάβρωσης	89
5.3.3	Εκλεκτική διάβρωση που σχετίζεται με κατακρημνίσματα μετάλλου συγκόλλησης	89
5.3.4	Διάβρωση με βελονισμούς και διάβρωση χαραγής	93
5.3.4.1	Διάβρωση με βελονισμούς	93
5.3.4.2	Διάβρωση Χαραγής	97
5.3.5	Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)	100
5.3.5.1	SCC εξαιτίας των χλωριόντων	101
5.3.5.2	Ψαθυροποίηση λόγω καυστικών ουσιών	102
5.3.6	Άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τη διάβρωση των συγκολλήσεων	103
5.3.6.1	Κατακρήμιση σ- φάσης σε ΘΕΖ	103
5.3.6.2	Διάβρωση που σχετίζεται με τον καθαρισμό μετά τη συγκόλληση	104
5.3.6.3	Διάβρωση που σχετίζεται με συγκόλληση με δακτυλίους υποστηρίξεως	105
5.3.6.4	Επιδράσεις της σύνθεσης αερίων για την προστασία συγκόλλησης GTA	105
5.3.6.5	Επιδράσεις των οξειδίων της επιφάνειας στην αντίσταση στη διάβρωση	107

5.3.6.6	Μη αναμεμειγμένες ζώνες	108
<b>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>		<b>111</b>
<b>1</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b>	<b>113</b>
1.1	Στόχος – Πειραματικές μέθοδοι	113
1.2	Συνοπτική περιγραφή της όλης πειραματικής διαδικασίας	114
1.3	Υλικό – Ανοξείδωτος χάλυβας 316L	114
1.4	Συγκολλήσεις	116
1.5	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις	119
1.5.1	Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων	119
1.5.2	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο συγκολλημένο έλασμα του χάλυβα 316L	124
1.5.3	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δοκίμια του χάλυβα 316L στο κελί	129
1.5.3.1	Προετοιμασία των δοκιμίων	129
1.5.3.2	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο κελί	131
1.5.4	Ηλεκτροχημικές μέθοδοι	132
1.5.4.1	Γενικά	132
1.5.4.2	Μέθοδος Γραμμικής Πόλωσης ή Αντίστασης Πόλωσης (Linear Polarization ή Polarization Resistance)	133
1.5.4.3	Μέθοδος ανοδικής πόλωσης	138
1.5.5	Επεξεργασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων	141
1.5.5.1	Λήψη καμπυλών πόλωσης	141
1.6	Χημική Προσβολή και Οπτική Μικροσκοπία	149
1.6.1	Χημική Προσβολή	149
1.6.2	Οπτική Μικροσκοπία	150
1.7	Μικροσκληρότητα	151
1.8	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	155
1.8.1	Πειραματική διαδικασία	155
1.8.2	Αρχή της μεθόδου	156
1.8.2.1	Γενικά	156
1.8.2.2	Λειτουργία του οργάνου	156
1.8.3	Τα βασικά μέρη του SEM	157
<b>2</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>159</b>
2.1	Εισαγωγή	159
2.2	Μεταλλογραφική μελέτη δοκιμίων	159
2.2.1	Μέταλλο βάσης	159

2.2.2	Ζώνη τήξης	164
2.2.3	Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη	170
2.3	Μετρήσεις μικροσκληρότητας	174
2.4	Πειραματικά Αποτελέσματα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων	177
2.4.1	Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο συγκολλημένο έλασμα	178
2.4.2	Αποτελέσματα Μετρήσεων ηλεκτροχημικού κελιού	190
2.4.3	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα γραφικών παραστάσεων	202
2.4.4	Συζήτηση αποτελεσμάτων	205
2.5	Παρατήρηση των επιφανειών των δοκιμίων μετά την πόλωση	214
2.5.1	Εισαγωγή	214
2.5.2	Μακροσκοπικές παρατηρήσεις	214
<b>3</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>223</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>227</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	<b>231</b>



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρήθηκε η μελέτη της προδιάθεσης για διάβρωση των συγκολλήσεων ανοξειδωτων χαλύβων 316L. Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών.

Για την αποτίμηση της προδιάθεσης εφαρμόστηκαν ηλεκτροχημικές μέθοδοι, Γραμμική Πόλωση (Linear Polarization) και Ανοδική Πόλωση (Anodic Polarization) με ηλεκτρολύτη 3,5% κ.ό. NaCl. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις εφαρμόστηκαν αρχικά σε συγκολλημένο έλασμα ανοξειδωτου χάλυβα 316L, πάνω στο οποίο επικολλήθηκαν ηλεκτροχημικά κελιά από πλαστικό, επιφάνειας  $\sim 12\text{cm}^2$ , στις διαφορετικές περιοχές του ελάσματος : ζώνη τήξης, μέταλλο βάσης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη. Όταν ολοκληρώθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις, από τα ίδια ακριβώς σημεία διαμορφώθηκαν, κόπηκαν και λειάνθηκαν δοκίμια και πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με τις ίδιες μεθόδους σε ηλεκτροχημικό κελί τύπου Flat Cell, για επιφάνεια δοκιμίου  $1\text{cm}^2$ , στον ίδιο ηλεκτρολύτη. Παράλληλα μελετήθηκε μεταλλογραφικά η δομή του υλικού, με τις μεθόδους της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και της μικροσκληρότητας, ενώ μετά την ολοκλήρωση όλων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων μελετήθηκε η μορφολογία της διάβρωσης με οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Από τα πειράματα προέκυψε ότι η ζώνη τήξης εμφανίζει στις συγκολλήσεις αυτές τον υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης, με τη μορφή περικρυσταλλικής διάβρωσης. Οι καμπύλες της ζώνης τήξης είναι τυπικές καμπύλες ανοδικής διάλυσης μετάλλου. Το μέταλλο βάσης παθητικοποιείται, ενώ όταν το παθητικό στρώμα αστοχήσει η διάβρωση που εμφανίζεται είναι διάβρωση με βελονισμούς. Σε κάθε περίπτωση το έλασμα παρουσιάζει υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης από τα πειράματα στα μεμονωμένα δοκίμια.

Η παρούσα εργασία αποτελείται από δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Στο θεωρητικό μέρος γίνεται αναφορά στο φαινόμενο της διάβρωσης και της διάβρωσης των συγκολλήσεων ανοξειδωτων χαλύβων, ενώ στο πειραματικό μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων. Στο παράρτημα παρατίθενται επίσης, όλα τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεθόδων.

## SUMMARY

The aim of this dissertation is the study of corrosion's tendency of stainless steel's welds (316L) in NaCl 3,5% solution. The dissertation was accomplished in the Shipping Technology Laboratory of the Department of Naval Architecture and Marine Engineering, NTUA.

For the evaluation of the corrosion behavior two electrochemical methods were employed: Linear Polarization and Anodic Polarization with 3,5% NaCl as electrolyte. Initially the electrochemical experiments were conducted on the welded plate, using plastic tubes (surface  $\sim 12\text{cm}^2$ ) as electrochemical cells, fitted on the different areas of the plate : fusion zone, heat affected zone, base metal. When these experiments were completed, the same electrochemical experiments were performed on specimens, cut from the same spots of the plate, using flat cell type,  $1\text{cm}^2$  surface, in the same electrolyte. Except for the electrochemical experiments, the specimens were examined concerning the microstructure and the microhardness in the different welding zones, as well as the corrosion morphology employing scanning electron microscopy.

The experiments proved that the fusion zone presents the higher corrosion rate, as intergranular corrosion. The curves in the fusion zone are typical of anodic dissolution. The parent metal presents passive behavior, and when the passive layer fails we can observe typical pitting corrosion. Comparing the experiments on the plate with the experiments in the cell, we concluded that in the plate the corrosion rate is much higher.

The dissertation consists of two parts : in the first part issues like the corrosion of stainless steel and their weldments are presented, while in the second part one can find the experimental methods, the results and discussion and the conclusions.





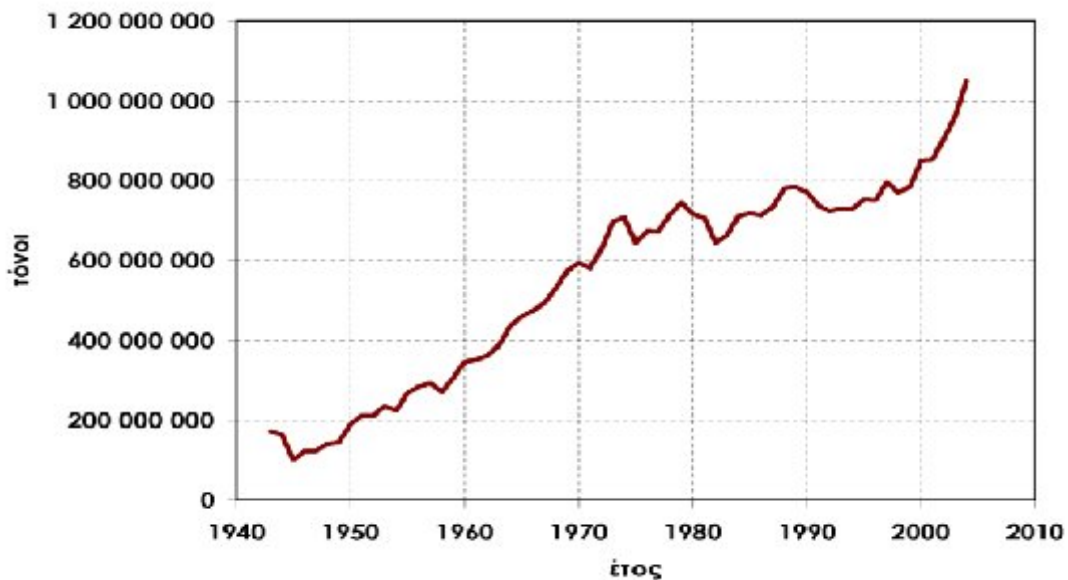
# **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΧΑΛΥΒΕΣ

### 1.1 Εισαγωγή [31]

Οι χάλυβες, όπως είναι γνωστό, αποτελούν κράματα σιδήρου - άνθρακα (Fe – C), με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη ή ίση του 1,5% κ.β., και αποτελούν βασικό και αναπόσπαστο κομμάτι της παγκόσμιας βιομηχανίας. Η Παγκόσμια παραγωγή χάλυβα είναι αύξουσα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Αποτελεί το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά την πέτρα και το ξύλο και χρησιμοποιείται από την αρχιτεκτονική και τη ναυπηγική μέχρι την κατασκευή χειρουργικών εργαλείων. Ο χάλυβας αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βιομηχανικά υλικά και οι χαλυβουργίες (εργοστάσια παραγωγής χάλυβα) ανήκουν στη «βαριά βιομηχανία». Σε παλαιότερες εποχές, η βιομηχανική παραγωγή μιας χώρας αξιολογούνταν από την παραγωγή της σε χάλυβα. Μια από τις τρεις Ευρωπαϊκές Κοινότητες που ιδρύθηκαν το 1957 ήταν και η Ευρωπαϊκή Κοινότητα Άνθρακα και Χάλυβα.

Ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται, οι χάλυβες περιέχουν σε μικρές ποσότητες και άλλα στοιχεία κραμάτωσης τα οποία τροποποιούν τις φυσικοχημικές ή ακόμα και τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Το ποσοστό δηλαδή των στοιχείων αυτών είναι τέτοιο σε κάθε χάλυβα, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες για την προβλεπόμενη εφαρμογή.



Σχήμα 1.1. Η εξέλιξη της παραγωγής χάλυβα από το 1940 και μετέπειτα.

## 1.2 Ταξινόμηση των χαλύβων [1]

Οι χάλυβες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες (Grades) ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, την περαιτέρω κατεργασία τους, την κρυσταλλική τους δομή ή και την τελική τους χρήση.

Ως προς την χημική τους σύσταση, οι χάλυβες ταξινομούνται ως εξής:

- Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες (αγγλ. carbon steels). Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%). Χρησιμοποιούνται πολύ και συγκολλούνται εύκολα. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:
  - χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (αγγλ. mild steels·  $C < 0,30\%$ )
  - χάλυβες μέτριας περιεκτικότητας σε άνθρακα (αγγλ. medium carbon steels·  $0,30\% < C < 0,60\%$ )
  - χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (αγγλ. high carbon steels·  $0,60\% < C < 1,00\%$ )
  - χάλυβες πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (αγγλ. ultra-high carbon steels·  $1,00\% < C < 2,00\%$ )
- Κραματωμένοι χάλυβες (αγγλ. alloy steels), δηλ. κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι:
  - ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, νικέλιο κ.ά., σε ποσοστό που δεν ξεπερνά συνολικά το 10 % κ.β., όπως π.χ. οι εργαλειοχάλυβες ( $0,7\% < C < 1,4\%$ ,  $Mn < 0,3\%$ )
  - ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης, όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες ( $Cr > 10,5\%$ ), οι ταχυχάλυβες ( $C \sim 0,7\%$ ,  $Cr \sim 4,0\%$ ,  $5,0\% < Mo < 10\%$ ,  $1,5\% < W < 18,0\%$ ,  $0\% < Co < 8,0\%$ ), κλπ

Ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους, οι χάλυβες διακρίνονται σε:

- Χάλυβες διαμόρφωσης, που υφίστανται περαιτέρω μηχανική κατεργασία (έλαση, διέλαση, κ.λπ.)
- Χυτοχάλυβες, που παράγονται απευθείας με χύτευση υπό μορφή πλινθωμάτων («χελωνών») και επαναχυτεύονται για την κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων

Ανάλογα με τις χρήσεις τους διακρίνονται σε:

- Χάλυβες κατασκευών
- Εργαλειοχάλυβες
- Ανοξείδωτους ή πυρίμαχους χάλυβες
- Χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών.

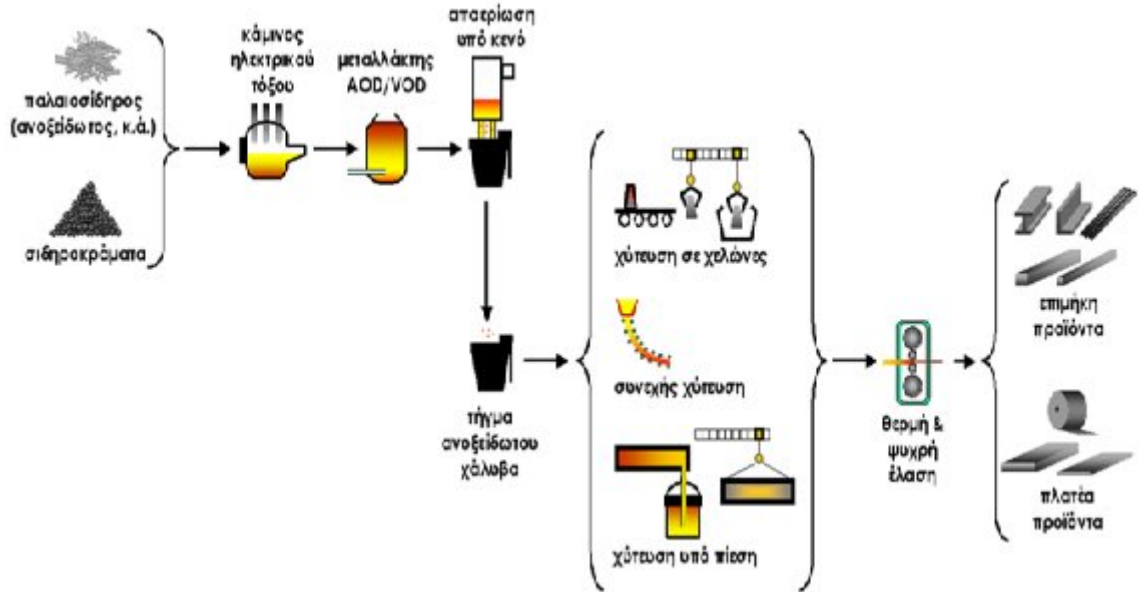
Η ονοματολογία των χαλύβων γίνεται σύμφωνα με διάφορα συστήματα τυποποίησης όπως DIN, ASTM, ΕΛΟΤ κ.λπ. Συχνά υπάρχει αντιστοιχία ανάμεσα στο όνομα μιας κατηγορίας χάλυβα και την αντοχή της συγκεκριμένης κατηγορίας χάλυβα σε εφελκυσμό. Για παράδειγμα, το πρότυπο ΕΛΟΤ 1421-3 ορίζει ότι ο χάλυβας Β500C πρέπει να έχει όριο διαρροής μεγαλύτερο από 500 MPa (500 N/mm<sup>2</sup>).

### 1.3 Μέθοδοι παραγωγής χαλύβων [30]

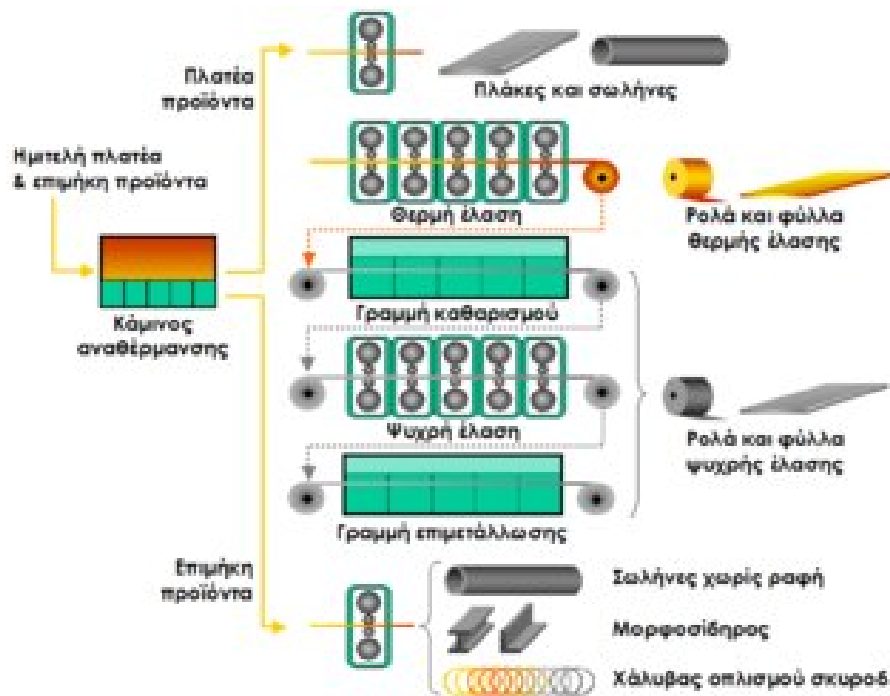
Οι σημαντικότερες μέθοδοι παραγωγής χάλυβα είναι οι ακόλουθες :

- Με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο για την παραγωγή χυτοσιδήρου, και την μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα, μέσα σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου.
- Με την άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (δηλ. αναγωγή σε στερεά κατάσταση) σε φρεατώδη κάμινο για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου (αγγλ., Direct Reduced Iron ή DRI), και τη μετατροπή του σπογγώδους σιδήρου σε χάλυβα μέσα σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου.
- Με την ανάτηξη παλαιοσιδήρου (scrap) σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF)

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής χυτοσιδήρου και ημιτελών προϊόντων χάλυβα και στο Σχήμα 1.3 το σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής τελικών προϊόντων χάλυβα.



Σχήμα 1.2. Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής χυτοσιδήρου και ημιτελών προϊόντων χάλυβα.



Σχήμα 1.3. Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής τελικών προϊόντων χάλυβα.

Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία του 2005, το 65,4% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα προέρχεται από τις δύο πρώτες καθετοποιημένες μεθόδους και το 31,7%

από την ανάτξη παλαιοσιδήρων και σπογγώδους σιδήρου σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου. Ένα μικρό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα (2,9% για το 2005) προέρχεται από την μετατροπή χυτοσιδήρου σε κάμινους ανοικτής εστίας ή άλλες μεθόδους.

Στην Ελλάδα, όλη η παραγωγή χάλυβα (περίπου 2,5 εκατ. τόνοι ετησίως) προέρχεται από την ανάτξη παλαιοσιδήρου και προορίζεται κυρίως για την παραγωγή μπετόβεργας. Η ελληνική παραγωγή χάλυβα σημείωσε πολύ σημαντική άνοδο μετά το 2000.

## **1.4 Ανοξειδωτοι χάλυβες**

### **1.4.1 Εισαγωγή [10]**

Ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι το πιο γνωστό και ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό κατασκευών για εφαρμογές όπου απαιτείται ιδιαίτερη αντοχή σε διάβρωση. Μέχρι την παρασκευή φθηνού τιτανίου και κραμάτων του, ο ανοξειδωτος χάλυβας αποτελεί το μοναδικό υλικό που παρέχει μεγάλο βαθμό προστασίας από τη διάβρωση.

Η ονομασία «ανοξειδωτος χάλυβας» δεν αποδίδεται σε ένα συγκεκριμένο υλικό, αλλά σε μια ομάδα κραμάτων, που παρουσιάζουν αντοχή σε διάβρωση. Υπάρχουν πάνω από 70 περίπου είδη ανοξειδωτων χαλύβων και πολλά κράματα. Όλα τα κράματα έχουν ως βάση το σίδηρο με προσθήκες κραματικών στοιχείων όπως χρώμιο, νικέλιο και μικρές προσθήκες άνθρακα, χαλκού, μολυβδαίνιου, σεληνίου και τιτανίου. Εκτός από την καλή αντοχή τους σε διάβρωση, σε γενικές γραμμές, οι ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, καλή κατεργασιμότητα και δε μολύνουν το περιβάλλον. Τα κραματικά στοιχεία είναι εκείνα που αποδίδουν τις ιδιότητες στους ανοξειδωτους χάλυβες. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα σημαντικότερα κραματικά στοιχεία των ανοξειδωτων χαλύβων καθώς και οι ιδιότητες που προσδίδουν στους χάλυβες.

### 1.4.2 Κραματικά στοιχεία των ανοξειδωτων χαλύβων [3]

Τα σημαντικότερα κραματικά στοιχεία των ανοξειδωτων χαλύβων, δηλαδή το χρώμιο Cr, το νικέλιο Ni και ο άνθρακας C, καθώς και ο ρόλος τους στις ιδιότητες των χαλύβων αυτών παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους. Άλλα κραματικά στοιχεία των ανοξειδωτων χαλύβων εξετάζονται σε επόμενα κεφάλαια με έμφαση στο ρόλο τους στη διάβρωση.

#### **Χρώμιο, Cr**

Το χρώμιο είναι λιγότερο ευγενές στοιχείο σε σχέση με το σίδηρο. Το χρώμιο σαν κραματικό στοιχείο των χαλύβων, είναι πολύ συνηθισμένο και χρησιμοποιείται σε όλες τις περιεκτικότητες από 0,5% και πάνω. Ενώ στους κοινούς χάλυβες προστίθεται με σκοπό την αύξηση της εμβαιπτότητας και της αντοχής σε ερπυσμό, στους ανοξειδωτους χάλυβες χρησιμοποιείται κυρίως για τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες που προσφέρει μέσω του οξειδίου που σχηματίζεται.

Οι αντιδιαβρωτικές αυτές ιδιότητες εμφανίζονται όταν η περιεκτικότητα (%) σε Cr είναι μεγαλύτερη από 5%. Ωστόσο, οι ανοξειδωτοι χάλυβες περιέχουν Cr σε ποσοστό μεγαλύτερο του 12% και αυτός είναι ο κύριος λόγος που δεν σκουριάζουν με την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα και διατηρούν τη μεταλλική τους λάμψη. Συνέπεια αυτών των ιδιοτήτων είναι η ευρεία χρήση τους στη διακόσμηση και την οικοδομική, ακόμα και σε περιπτώσεις που οι απαιτήσεις για αντιδιαβρωτικές ιδιότητες είναι μειωμένες.

Η αντοχή των ανοξειδωτων χαλύβων στη διάβρωση βασίζεται στο γεγονός ότι υπό διαβρωτικές συνθήκες το Cr σχηματίζει έναν προστατευτικό στρώμα οξειδίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) πολύ ανθεκτικό, συμπαγές και με καλή συνάφεια με το υπόστρωμα. Επίσης, η στοιβάδα αυτή είναι συνεχής και αδιάβροχη σε υγρά και αέρια και δεν προσβάλλεται από τα περισσότερα αντιδραστήρια. Η επιφανειακή αυτή ιδιότητα ονομάζεται παθητικοποίηση. Έτσι ο σχηματισμός του οξειδίου στην επιφάνεια του χάλυβα οδηγεί σε "παθητική κατάσταση" σε αντιδιαστολή με τη "δραστική κατάσταση" όπου το μέταλλο είναι γυμνό. Ο σχηματισμός του οξειδίου συμβαίνει αυτόματα και ταχύτατα με μια απλή έκθεση του γυμνού μετάλλου στον αέρα. Εναλλακτικός τρόπος και αποδοτικότερος, ίσως, είναι μέσω εξαναγκασμένης παθητικοποίησης, που πραγματοποιείται με βύθιση του μετάλλου μέσα σε ισχυρά οξειδωτικό μέσο για μερικά λεπτά. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το πάχος του προστατευτικού στρώματος οξειδίου δεν υπερβαίνει τα 100 με 300Å (0,01 έως 0,03 μm). Σε τόσο μικρά πάχη το οξείδιο διατηρεί τη διαφάνεια του και έτσι το μέταλλο δε χάνει την στιλπνότητα και τη μεταλλική του λάμψη.

Σε αναγωγική ατμόσφαιρα το οξειδίο καταστρέφεται και έτσι ο χάλυβας μεταπίπτει στη “δραστική” του κατάσταση, επομένως, δεν μπορεί να αντέξει στη διάβρωση. Για το λόγο αυτό οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι κατά κανόνα ακατάλληλοι για χρήση σε αναγωγικά περιβάλλοντα.

Αξιοσημείωτη και μοναδική είναι η δράση του χρωμίου και στους πυρίμαχους χάλυβες, δηλαδή σε ανοξειδωτους χάλυβες ανθεκτικούς στην οξειδωση υψηλής θερμοκρασίας. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Cr, τόσο μεγαλώνει και η πυρίμαχη αντοχή τους.

### **Νικέλιο, Ni**

Το νικέλιο είναι πιο ευγενές στοιχείο από το σίδηρο, σε αντίθεση με το χρώμιο, οπότε η προστατευτική του δράση δεν προκύπτει από το σχηματισμό στρώματος οξειδίου, αλλά από το γεγονός ότι το κράμα γίνεται πιο ευγενές, γεγονός που το καθιστά ανθεκτικό όχι μόνο σε οξειδωτικό περιβάλλον, αλλά και σε ελαφρώς οξειδωτικό ή και αναγωγικό, επεκτείνοντας έτσι τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και τις εφαρμογές του και σε άλλα περιβάλλοντα.

Γνωρίζοντας ότι το Ni είναι ισχυρά γ-φερρογόνο στοιχείο, το οποίο προκαλεί δομικούς μετασχηματισμούς και σταθεροποιεί τον ωστενίτη (δηλαδή τη γ – φάση), αποτελεί τη βασική κραματική πρόσμιξη για την παραγωγή των ανοξειδωτων ωστενιτικών χαλύβων. Συνεπώς, το Ni δε βελτιώνει μόνο τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του κράματος, μέσω του εξευγενισμού του, αλλά μεταβάλλει σημαντικά και τις τελικές ιδιότητες του κράματος.

Έτσι, η προσθήκη Ni αυξάνει σε σημαντικό βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αύξηση της δυσθραυστότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες, που επιτυγχάνεται μέσω της μετατόπισης της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή περιοχή έως και κατά  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Το γεγονός αυτό καθιστά τους χάλυβες αυτούς κατάλληλους για κρυογονικές εφαρμογές, ενώ παράλληλα βελτιώνει την αντοχή σε ερπυσμό σε υψηλές θερμοκρασίες και αυξάνει τη συγκολλησιμότητα κατά ένα πολύ σημαντικό βαθμό.

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι οι νικελιούχοι ανοξειδωτοι χάλυβες μπορούν να θεωρηθούν ως η βέλτιστη λύση στο πρόβλημα της διάβρωσης. Το κόστος του Ni ωστόσο κρίνεται αρκετά μεγάλο για να επιτρέψει την ευρεία χρήση του στοιχείου αυτού σε πληθώρα εφαρμογών, με αποτέλεσμα να περιορίζει την επιλογή του τόσο από τους μηχανικούς, όσο και από τους πλοιοκτήτες λόγω υψηλού κόστους ναυπήγησης.



## **Άνθρακας, C**

Ο ρόλος του άνθρακα C κρίνεται πολυσύνθετος κατά την προσθήκη του στα κράματα χάλυβα, καθώς αλληλεπιδρά με τα βασικά κραματικά στοιχεία, χρώμιο και νικέλιο.

Το νικέλιο δεν σχηματίζει καρβίδια, ούτε συμμετέχει στο σχηματισμό καρβιδίων άλλων στοιχείων. Από την άλλη, το χρώμιο είναι πολύ ισχυρό καρβιδιογόνο στοιχείο, ισχυρότερο του μαγγανίου και του σιδήρου. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που αντικαθιστά το σίδηρο στη δημιουργία του σεμεντίτη μέχρι περιεκτικότητας 15% Cr, σχηματίζοντας έτσι μικτά καρβίδια Fe - Cr.

Γενικά, αν και η προσθήκη του άνθρακα εξυπηρετεί ορισμένες σκοπιμότητες, όπως είναι η αύξηση της αντοχής του κράματος, εντούτοις, αποτελεί αρνητικό στοιχείο για την αντοχή του κράματος στη διάβρωση. Αυτό συμβαίνει γιατί ο άνθρακας δεσμεύει χρώμιο υπό μορφή καρβιδίων, με αποτέλεσμα η μήτρα του κράματος να γίνει φτωχότερη σε χρώμιο και κατά συνέπεια πιο ευαίσθητη σε διάβρωση. Επιπρόσθετα, δημιουργεί στο κράμα καρβίδια και με αυτόν τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιταχύνουν τη διάβρωση.

Οι μηχανικοί, στην προσπάθειά τους να υπολογίσουν το ποσοστό δέσμευσης χρωμίου κατά την προσθήκη του άνθρακα στο κράμα, θεωρούν ότι η αναλογία είναι 1/4 κατ' άτομο, που αντιστοιχεί σε καρβίδιο τύπου Cr<sub>4</sub>C. Τέτοιο καρβίδιο στην πραγματικότητα δεν υπάρχει, αλλά χρησιμοποιείται ως μνημονικός κανόνας για τον υπολογισμό του δεσμευόμενου χρωμίου από τον άνθρακα, που στην ουσία αχρηστεύεται. Επομένως, γίνεται εύκολα κατανοητός ο λόγος για τον οποίο το ποσοστό του άνθρακα στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι εξαιρετικά χαμηλό.

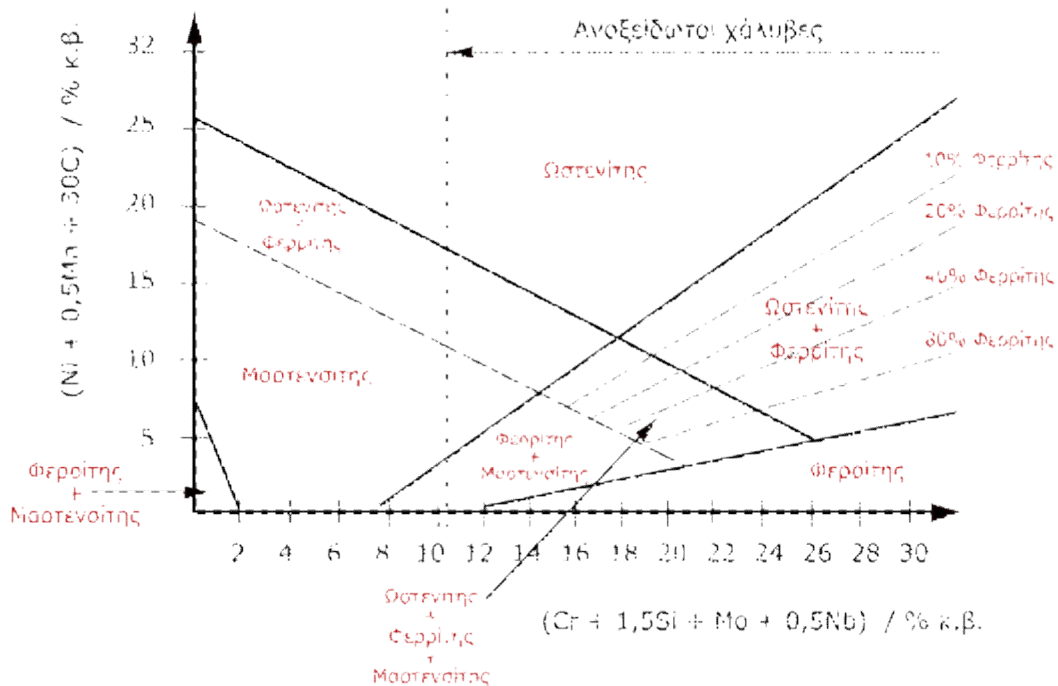
**1.4.3 Ταξινόμηση των ανοξειδωτων χαλύβων [1], [8]**

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και το ποσοστό των περιεχομένων κραματικών στοιχείων (κυρίως ως προς το Cr και το Ni), (Διάγραμμα 1.1) διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες και μία ακόμη συμπληρωματική που προκύπτει από τον συνδυασμό των βασικών. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

1. Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες
2. Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες
3. Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες
4. Άλλες ειδικές κατηγορίες

Οι δύο πρώτες κατηγορίες στηρίζονται αποκλειστικά και μόνο στο Cr σαν κραματικό στοιχείο, ενώ οι δύο τελευταίες περιέχουν πάντοτε και Ni επιπλέον του Cr.

Στις ναυπηγικές εφαρμογές γίνεται ευρεία χρήση ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, με σημαντικότερο αντιπρόσωπο της κατηγορίας αυτής τον ανοξειδωτο χάλυβα 18/8, ο οποίος περιέχει 18% Cr και 8% Ni (ή αλλιώς 304 κατά ASTM).



Διάγραμμα 1.1. Η κατάταξη ακατέρραστων ανοξειδωτων χαλύβων κατά Schäffler.

Παρά την ευρεία χρήση του όμως ο συγκεκριμένος χάλυβας παρουσιάζει δύο σημαντικότερα προβλήματα :

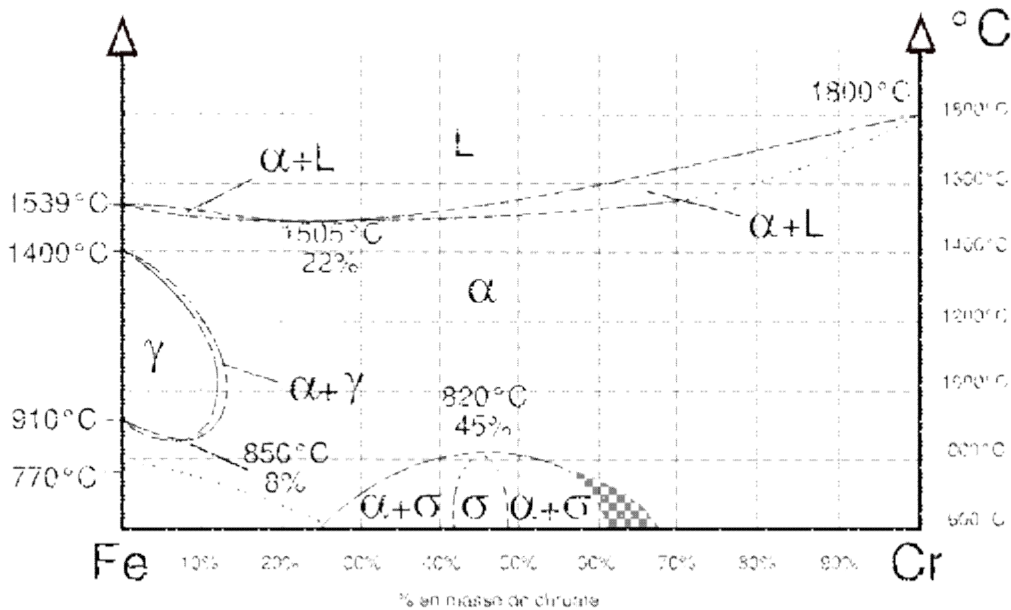
1. Διάβρωση της συγκόλλησης : Πρόκειται στην ουσία για μείωση της αντίστασης ενάντια στη διάβρωση στην περιοχή της συγκόλλησης. Η ελάττωση αυτή οφείλεται στο ότι οι περιοχές του μετάλλου κοντά στη συγκόλληση, περίπου 1-3 mm, γίνονται φτωχότερες σε Cr και έτσι καθιστούν το μέταλλο περισσότερο ευάλωτο στη διάβρωση. Το πρόβλημα αυτό δεν μπορεί να παρατηρηθεί δια γυμνού οφθαλμού, αλλά εντοπίζεται μέσω εφαρμογής μιας εξέτασης αντοχής.
2. Διάβρωση με βελονισμούς : Το ισχυρό οξειδίο που δημιουργεί το Cr συντηρείται από το οξυγόνο, το οποίο προέρχεται είτε από τον αέρα, είτε από το νερό, εφόσον ο χάλυβας είναι εμβαπτισμένος. Το πρόβλημα προκύπτει όταν το οξυγόνο δεν είναι αρκετό έτσι ώστε να διατηρήσει το δημιουργημένο οξειδίο προστασίας. Έτσι κάποιες μικρές σχετικά επιφάνειες χάνουν το προστατευτικό στρώμα οξειδίου και το γυμνό πια σε εκείνο σημείο μέταλλο βρίσκεται εκτεθειμένο. Αποτέλεσμα είναι οι μικρές αυτές απροστάτευτες επιφάνειες να διαβρώνονται πολύ γρήγορα, λόγω γαλβανικής διάβρωσης, και, τελικά, να δημιουργούνται βελονισμοί. Οι βελονισμοί αυτοί μπορούν να διατρήσουν ένα λεπτό έλασμα σε θαλάσσιο περιβάλλον μέσα σε χρονικό διάστημα λίγων μηνών. Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό πως μπορεί να δημιουργηθεί μεγάλο πρόβλημα στα ελάσματα του πλοίου από ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα από διάβρωση με βελονισμούς.

Τα δύο παραπάνω προβλήματα καθιστούν τον ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα ακατάλληλο για χρήση κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές στο κατάστρωμα και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση και προσοχή στις περιπτώσεις που πρόκειται να λάβει χώρα συγκόλληση, όπου αποφεύγεται η χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα ή λαμβάνονται προληπτικά μέτρα για την θερμότητα εξαιτίας της συγκόλλησης.

Τόσο το θέμα της διάβρωσης των συγκολλήσεων, όσο και η διάβρωση με βελονισμούς των ανοξειδωτων χαλύβων, εξετάζονται αναλυτικότερα στα επόμενα κεφάλαια.

#### 1.4.4 Διμερές διάγραμμα Fe – Cr [1], [3]

Για να κατανοήσουμε όμως σε βάθος την παραπάνω ταξινόμηση αλλά και τον τρόπο που αυτή προκύπτει κρίνεται απαραίτητο να ανατρέξουμε στο διμερές διάγραμμα σιδήρου - χρωμίου (Fe - Cr), όπως αυτό εικονίζεται στο Διάγραμμα 1.2, και να παρατηρήσουμε πώς διαφοροποιείται με την προσθήκη του άνθρακα.

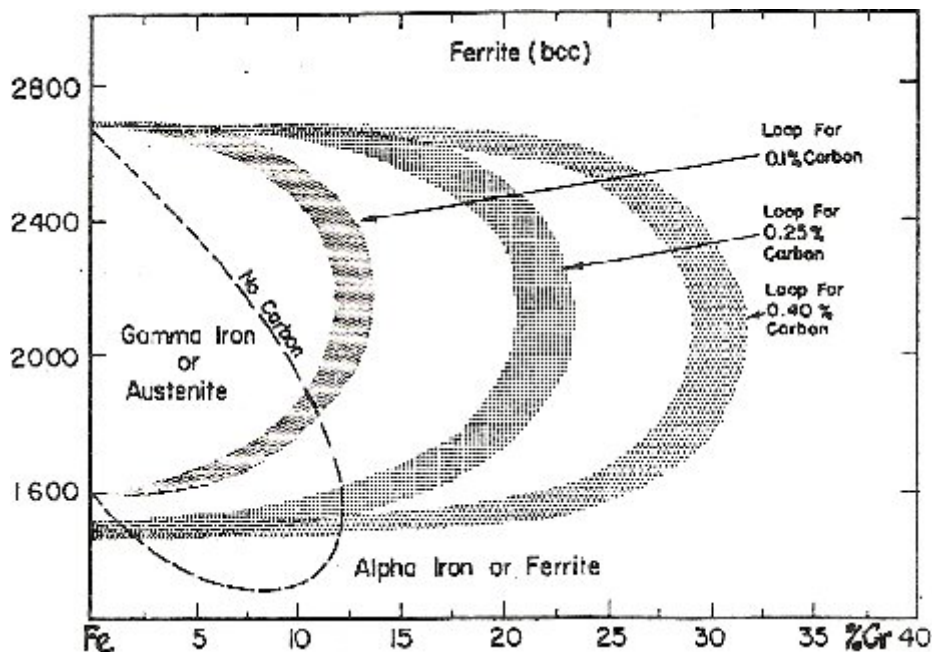


Διάγραμμα 1.2. Διμερές διάγραμμα σιδήρου – χρωμίου.

Από το διάγραμμα προκύπτουν οι ακόλουθες θεμελιώδεις παρατηρήσεις:

- Το Cr και ο Fe έχουν αμοιβαία απεριόριστη διαλυτότητα, τόσο στην υγρή όσο και στη στερεή τους κατάσταση. Αυτό είναι φυσικό επειδή τα στοιχεία αυτά έχουν το ίδιο σθένος, την ίδια κρυσταλλική δομή και παραπλήσιο ατομικό αριθμό.
- Το Cr, σε αντίθεση με το Fe, δεν έχει εδροκεντρωμένη αλλοτροπική μορφή και έτσι περιορίζει την περιοχή γ του διαγράμματος σε έναν "βρόγχο", ο οποίος περιβάλλεται από τη διφασική περιοχή α+γ. Στην υπόλοιπη έκταση του διαγράμματος επικρατεί η χωροκεντρομένη κυβική δομή α, όπως φαίνεται άλλωστε χαρακτηριστικά και στο ακόλουθο Διάγραμμα 1.2.
- Η μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα σε Cr που μπορεί να εντοπιστεί στο "βρόγχο" αυτό είναι περίπου 12-13%. Αυτό συνεπάγεται άμεσα ότι η ωστενιτική φάση δεν υπάρχει σε καμία θερμοκρασία για τα κράματα εκείνα που περιέχουν χρώμιο (Cr) άνω της οριακής αυτής περιεκτικότητας.

- Γύρω από την ισοατομική αναλογία Fe και Cr εμφανίζεται η "φάση σ", που αντιστοιχεί σε ποσοστό 45%κ.β Cr. Η φάση αυτή εμφανίζεται μόνο σε θερμοκρασίες μικρότερες των 820°C, ενώ σε υψηλότερες τιμές διαλύεται. Αριστερά και δεξιά της υπάρχουν οι διφασικές περιοχές α+σ, των οποίων η έκταση δεν είναι σαφώς καθορισμένη. Αποτέλεσμα αυτού είναι η εμφάνιση της φάσεως σ ακόμη και σε κράματα με περιεκτικότητα 20% σε Cr, υπό ορισμένες βέβαια συνθήκες.
- Η παρουσία κραματικών στοιχείων, ο μακροδιαφορισμός ή ο μικροδιαφορισμός του κράματος αποτελούν μερικούς από τους παράγοντες που ευνοούν την δημιουργία φάσεως σ. Ακόμα, η παρατεταμένη θέρμανση του κράματος σε θερμοκρασίες που η φάση είναι σταθερή, όπως για παράδειγμα αυτή των 500 °C, συμβάλει στην εμφάνισή της.
- Η δημιουργία της φάσεως σ έχει σαν αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση της δυσθραυστότητας του κράματος, σε τέτοιο βαθμό που μπορεί να παρομοιαστεί με εκείνη του γυαλιού. Έτσι η εμφάνιση της κρίνεται απαγορευμένη και αποτελεί θα λέγαμε τον μεγαλύτερο κανόνα αποφυγής για τις εφαρμογές συγκολλήσεων στο πεδίο των ανοξείδωτων χαλύβων.
- Η περιεκτικότητα του κράματος σε άνθρακα καθορίζει τη μορφή και την έκταση του "βρόγχου", δηλαδή η προσθήκη του διαστέλλει το "βρόγχο", (Διάγραμμα 1.2).



Διάγραμμα 1.3. Επίδραση αυξανόμενης περιεκτικότητας σε άνθρακα στην μορφή και την έκταση του βρόγχου γ.

## 1.4.5 Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες [1], [3], [12]

### 1.4.5.1 Εισαγωγή

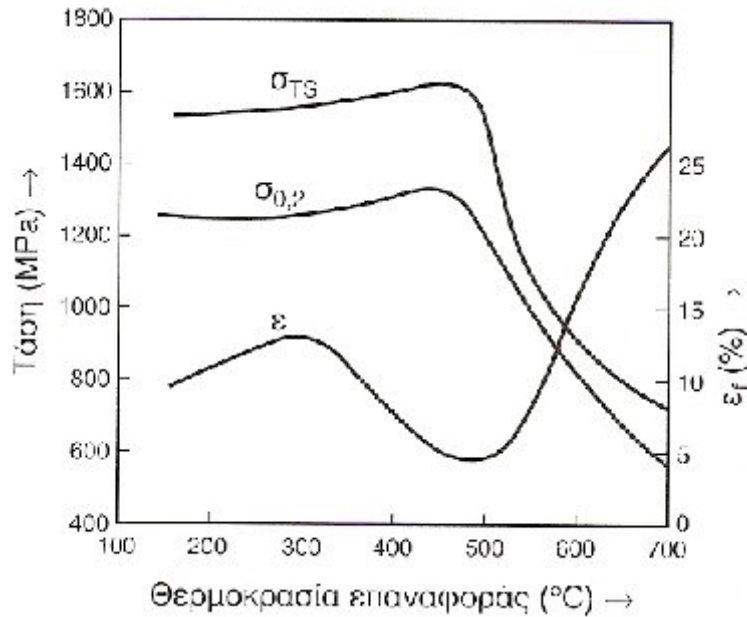
Στην κατηγορία αυτή των ανοξειδωτων χαλύβων ανήκουν εκείνοι οι χάλυβες που επιδέχονται ωστενιτοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες και κατά την βαφή τους αποκτούν μαρτενσιτική δομή. Είναι δηλαδή φανερό πως οι μαρτενσιτικοί χάλυβες μπορούν να ληφθούν μόνο όταν το κράμα περνάει από τη φάση του ωστενίτη.

Η περιεκτικότητα τους σε Cr είναι μικρότερη από 17% κ.β και σε άνθρακα έως 0,5%. Στην περίπτωση που το ποσοστό του άνθρακα είναι υψηλότερο, μέχρι και 1,1%, σχηματίζονται καρβίδια, που όπως αναφέραμε και παραπάνω δεσμεύουν κάποια ποσότητα χρωμίου, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την αντοχή του κράματος σε διάβρωση. Ταυτόχρονα η έκταση του "βρόγχου"  $\gamma$  επεκτείνεται και έτσι λαμβάνουμε μαρτενσιτικούς χάλυβες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χρώμιο. Τυπική κατηγορία μαρτενσιτικού χάλυβα με υψηλό ποσοστό Cr είναι ο "440" με περιεκτικότητες Cr 16 - 18% και C 0.6 - 1.2%. Όταν όμως η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι μηδενική, τότε θα πρέπει το ποσοστό του χρωμίου να είναι μικρότερο του 13%, έτσι ώστε να επιδέχεται το κράμα ωστενιτοποίηση.

Ανάλογη δράση προς αυτή του C έχουν και άλλες  $\gamma$ -φερρογόνες κραματικές προσθήκες, όπως είναι το νικέλιο, το οποίο διαστέλλει την έκταση του "βρόγχου"  $\gamma$ . Οι συνθέσεις συνήθως αυτές περιέχουν 0 - 4% νικέλιο σε αντικατάσταση του άνθρακα, όπως για παράδειγμα 20%Cr, 4% Ni και <0,15%C. Η τελευταία αυτή σύνθεση ευνοεί την αντοχή σε διάβρωση λόγω του υψηλού ποσοστού χρωμίου και του χαμηλού άνθρακα, ενώ εξασφαλίζει τη μαρτενσιτική δομή που έχει το βασικό πλεονέκτημα της υψηλής μηχανική αντοχής.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα μαρτενσιτικού χάλυβα αποτελεί ο "410" (κατά ASTM), με ποσοστό χρωμίου 11,5 - 13,5% και άνθρακα κάτω από 0,15%.

Οι χάλυβες αυτοί είναι μαγνητικοί και ωστενιτοποιούνται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 950 έως και 1100 °C, βάζονται στον αέρα ή στο λάδι και στη συνέχεια επαναφέρονται. Οι τελικές τιμές των ιδιοτήτων εξαρτώνται άμεσα από τη θερμοκρασία επαναφοράς. Το συμπέρασμα αυτό επαληθεύεται εύκολα με τη μελέτη του Διάγραμμα 1., που ακολουθεί.

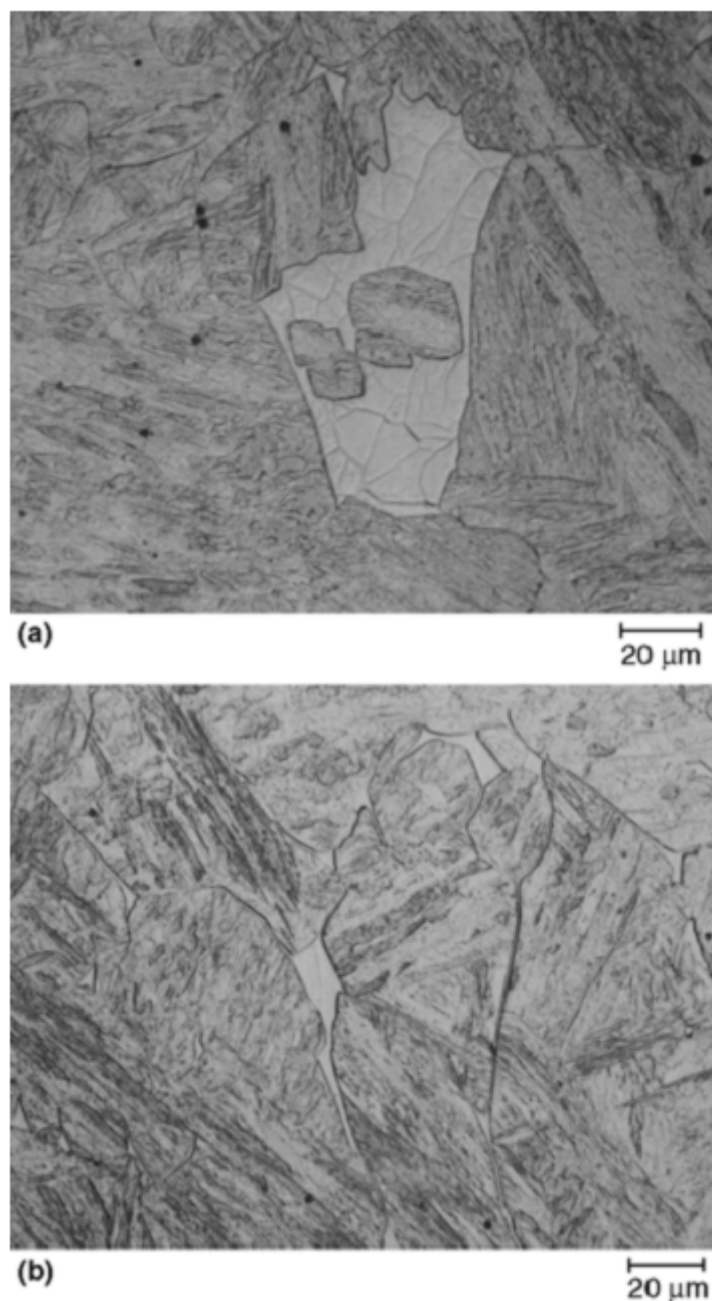


Διάγραμμα 1.4. Οι μηχανικές ιδιότητες των μαρτενσιτικών ανοξειδωτων χαλύβων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία επαναφοράς.

#### 1.4.5.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των μαρτενσιτικών ανοξειδωτων χαλύβων

Οι μαρτενσιτικοί χάλυβες (Εικόνα 1.1) είναι αυτόβαπτοι, που σημαίνει ότι βάζονται με απλή απόψυξη στον αέρα ακόμα και για πάχη 15 cm. Οι χρήσεις και οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με εκείνες των συνήθων ελαφρά κραματωμένων χαλύβων επιβελτίωσης, επειδή όπως και εκείνοι, μπορούν να υποστούν διάφορους συνδυασμούς θερμικών κατεργασιών και να αποκτήσουν έτσι ένα ευρύ φάσμα μηχανικών ιδιοτήτων. Άλλωστε οι μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες σκληραίνονται και διαμορφώνονται ακριβώς όπως και τα απλά κράματα χάλυβα. Όμως, έναντι αυτών έχουν το σημαντικό μειονέκτημα του μεγαλύτερου κόστους και έτσι περιορίζεται η χρήση τους. Αντίθετα έχουν το πλεονέκτημα της καλύτερης αντοχής σε διάβρωση. Από πλευράς μηχανικής αντοχής μπορούν να φτάσουν τιμές της τάξεως των 160 kP/mm<sup>2</sup> ή και περισσότερο.

Σε σύγκριση με όλους τους ανοξειδωτους χάλυβες έχουν τη μικρότερη αντοχή σε διάβρωση. Η εν ψυχρώ διαμόρφωσή τους είναι σχετικά δύσκολη και έχουν χαμηλή κατεργασιμότητα και συγκολλησιμότητα. Αυτός είναι και ο λόγος που συνήθως διαμορφώνονται με θερμή έλαση και θερμή σφυρηλασία.



Εικόνα 1.1. Μικροδομή μαρτενσιτικού ανοξειδωτού χάλυβα, σε δύο χάλυβες τύπου 410 (a,b). Χημική προσβολή με αντιδραστήριο Vilella. [12]

Σε λίγες μόνο περιπτώσεις παράγονται σαν προϊόντα μεγάλου πλάτους, όπως ελάσματα, φύλλα και ταινίες. Συνηθέστερα χρησιμοποιούνται σαν χυτά ή σφυρήλατα. Οι κυριότερες εφαρμογές τους είναι σε εγκαταστάσεις χημικών και πετροχημικών βιομηχανιών σε συνθήκες χαμηλής διαβρωτικότητας, αεροστροβίλους και υδροστροβίλους, ή και σε εξαρτήματα αεροσυμπιεστών. Οι χάλυβες με υψηλή και



μέση περιεκτικότητα σε άνθρακα χρησιμοποιούνται σε σκληρά σφυρήλατα εργαλεία, όπως είναι τα μαχαίρια των μηχανών και εκείνα του νοικοκυριού, και σε εργαλεία χειρουργικής και οδοντιατρικής, τα οποία απαιτούν καθαρή και απρόσβλητη επιφάνεια και μεγάλη αντοχή. Συμπερασματικά λοιπόν, θα λέγαμε ότι χρησιμοποιούνται κυρίως όπου απαιτείται σκληρότητα, αντοχή και θερμική αντίσταση. Συνδυασμός στον οποίο και ανταποκρίνονται λόγω της μαρτενσιτικής δομής τους. Στον Πίνακα 1.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διαφορετικές κατηγορίες των μαρτενσιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, τα κραματικά τους στοιχεία και κάποια χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 1.1. Χαρακτηριστικοί Μαρτενσιτικοί Ανοξειδωτοί Χάλυβες

Grade	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Πεδίο εφαρμογής / Χαρακτηριστικά
<b>410</b>	0.15	1.0	0.5	11.5 - 13.0	-	-	0.04	0.03	Χρησιμοποιείται σαν στοιχείο κατασκευής πτερυγίων τουρμπινών
<b>416</b>	0.15	1.25	1.0	12.0 - 14.0	-	0.60	0.04	0.15	Χρησιμοποιείται στην κατασκευή γραναζιών, καταβαθιδιών
<b>420</b>	0.15 - 0.40	1.0	1.0	12.0 - 14.0	-	-	0.04	0.03	Χρησιμοποιείται στην κατασκευή χειρουργικών και οδοντικών εργαλείων
<b>431</b>	0.20	1.0	1.0	15.0 - 17.0	-	1.25 - 2.0	0.04	0.03	Αυξημένη αντίσταση στην διάβρωση, αυξημένη αντοχή
<b>440A</b>	0.60 - 0.75	1.0	1.0	16.0 - 18.0	-	0.75	0.04	0.03	Σκληρότερος από τον 420. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή χειρουργικών και οδοντικών εργαλείων
<b>440B</b>	0.75 - 0.95	1.0	1.0	16.0 - 18.0	-	0.75	0.04	0.03	Σαν τον 440A, μεγαλύτερη σκληρότητα
<b>440C</b>	0.95 - 1.20	1.0	1.0	16.0 - 18.0	-	0.75	0.04	0.03	Σαν τον 440B, μεγαλύτερη σκληρότητα

## 1.4.6. Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες [1], [3], [12]

### 1.4.6.1 Εισαγωγή

Όταν ένα κράμα σιδήρου - χρωμίου περιέχει Cr σε ποσοστό μεγαλύτερο του 12%, τότε κατά την απόψυξή του θα στερεοποιηθεί και θα δώσει φερρίτη, χωρίς να συμβεί κανένας άλλος μετασχηματισμός μέχρι το κράμα να αποκτήσει θερμοκρασία ίδια με εκείνη του περιβάλλοντος. Έτσι ο χάλυβας παραμένει φερριτικός και σε κάθε ενδεχόμενη αναθέρμανση ή ανόπτηση. Ένας τέτοιος χάλυβας ονομάζεται φερριτικός, διότι η μήτρα του αποτελείται από φερρίτη. Κάθε τέτοιος χάλυβας δεν επιδέχεται μαρτενσιπική βαφή, σε αντίθεση με τους μαρτενσιπικούς, αφού σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και αν βρίσκεται δεν "διέρχεται" από την ωστενιτική κατάσταση.

Συμβατικά, οι φερριτικοί χάλυβες ορίζονται ως εκείνοι οι χρωμιούχοι χάλυβες που περιέχουν χρώμιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 13%. Ένα τέτοιο κράμα θα περιέχει και C, οπότε απαιτείται αντίστοιχη αύξηση της περιεκτικότητας σε Cr έτσι ώστε αυτός να παραμείνει στην φερριτική περιοχή και να μη μειωθεί το ποσοστό του χρωμίου από την δέσμευση του C. Στην πράξη οι φερριτικοί χάλυβες περιέχουν χρώμιο σε ποσοστό 16 - 17% και χαμηλές περιεκτικότητες σε άνθρακα (0,05 - 0,1% ) που τους προσδίδουν δομή φερρίτη και καρβιδίων.

Οι φερριτικοί χάλυβες έχουν κυβική χωροκεντρωμένη δομή, μέχρι τη θερμοκρασία τήξης τους. Κατά τη θέρμανσή τους, επειδή δεν υφίστανται αλλοτροπικό μετασχηματισμό, ευνοείται η αύξηση του μεγέθους των κόκκων και έτσι άμεσο αποτέλεσμα είναι η μείωση της μηχανικής τους αντοχής και της δυσθραυστότητάς τους. Η μεγέθυνση των κόκκων μπορεί να επέλθει κατά τη χρήση του σε υψηλές θερμοκρασίες ή και κατά τη διαδικασία θερμής έλασης στο στάδιο της παραγωγής τους. Στις συγκολλήσεις το φαινόμενο αυτό παρατηρείται έντονα στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη. Η μεγέθυνση του κόκκου συνεχίζεται με κάθε επόμενη αναθέρμανση, χωρίς βέβαια να υπάρχει το ενδεχόμενο μετασχηματισμού που θα εκλέπνυε τον κόκκο και θα αποκαθιστούσε ικανοποιητική δυσθραυστότητα, όπως συμβαίνει στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες μέσω της διαδικασίας της εξομάλυνσης. Μοναδική δυνατότητα εκλέπνυσης του κόκκου είναι η ανακρυστάλλωση μετά από ενδοτράχυνση, που εφαρμόζεται στο στάδιο της μορφοποίησης ενός αντικειμένου.

Εξαιτίας του κινδύνου αυτού οι φερριτικοί χάλυβες χρησιμοποιούνται μόνο σε ελάσματα μικρού πάχους, ώστε αυτό να αποτελεί εμπόδιο στην υπερβολική ανάπτυξη του μεγέθους των κόκκων. Εναλλακτική αντιμετώπιση του προβλήματος

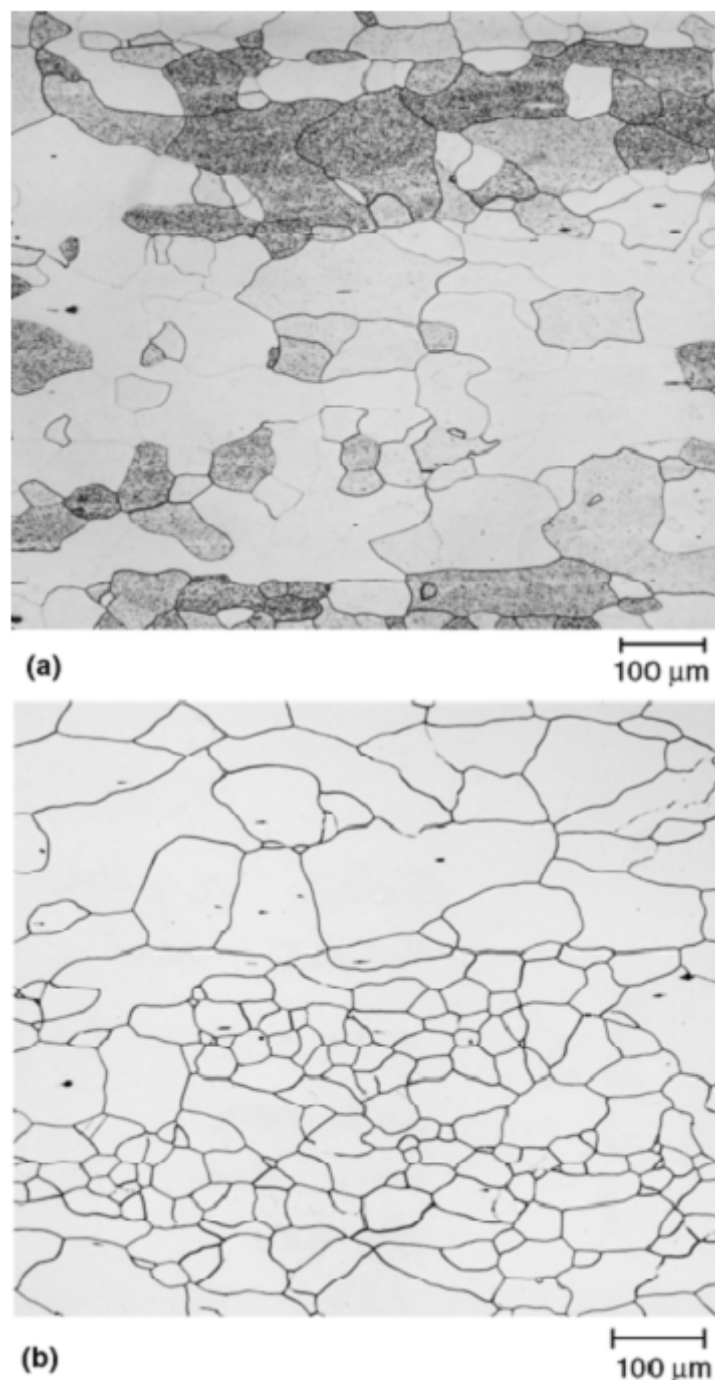
αυτού είναι η προσθήκη άνθρακα, που δημιουργεί καρβίδια στα όρια των κόκκων και εμποδίζει την μετακίνησή τους, αλλά μειώνει την αντοχή σε διάβρωση.

Οι φερριτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες (Εικόνα 1.2) είναι μαγνητικοί και σε σύγκριση με τους μαρτενσιτικούς παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση, αλλά μικρότερη μηχανική αντοχή. Παρουσιάζουν πολύ υψηλή αντοχή σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και δεν μπορούν να σκληρυνθούν μέσω θερμικής κατεργασίας. Γενικά θα λέγαμε ότι περιέχουν Cr σε ποσοστό από 13% έως και 30%. Ανάλογα όμως με την ακριβή τιμή του, διαχωρίζονται σε τρεις υποκατηγορίες. Αυτές είναι:

- Αυτοί που περιέχουν περίπου 12% χρώμιο (Cr) και άνθρακα (C) μικρότερο του 0,08%. Σε αυτούς η προσθήκη αλουμινίου (Al) ευνοεί τη σταθεροποίηση της φάσης του  $\alpha$ -Fe, παρεμποδίζοντας το σχηματισμό ωστενίτη και αυξάνοντας τη συγκολλησιμότητά τους.
- Αυτούς που περιέχουν 17% χρώμιο και 0,1% άνθρακα. Είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι φερριτικοί χάλυβες. Χαρακτηριστικό τους είναι η φτηνή τιμή τους και η δυσκολία συγκόλλησής τους.
- Αυτοί που περιέχουν 20 - 30% Cr. Παρουσιάζουν πολύ υψηλή αντοχή σε διάβρωση, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παρουσία Mo σε ποσοστό 2% βελτιώνει την αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς, επιτρέποντας έτσι τη χρήση του χάλυβα στη θάλασσα ή σε όξινο περιβάλλον.

Γνωστός και ευρύτατα χρησιμοποιούμενος φερριτικός χάλυβας είναι ο "430" με 14 - 18% χρώμιο και μέγιστη περιεκτικότητα σε άνθρακα 0,12%.

Μια άλλη κατηγορία φερριτικών χαλύβων είναι οι πυρίμαχοι με ποσοστό Cr 22 - 30%. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και ο "446" με 23 - 27% χρώμιο και 0,20% άνθρακα, που μπορεί να περιέχει μέχρι και 0,25% άζωτο.



Εικόνα 1.2. Μικροδομή φερριτικού ανοξειδωτού χάλυβα τύπου 26Cr-1Mo E-Brite. (a) Χημική προσβολή με αντιδραστήριο gluceregia, (b) Χημική προσβολή με αντιδραστήριο 60% HNO<sub>3</sub> σε 1.2 V dc για 120 δευτ. [12]

#### 1.4.6.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των φερριτικών ανοξειδωτων χαλύβων

Οι φερριτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες έχουν πολύ αξιόλογες ιδιότητες και εφαρμογές, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου απαιτείται εγγυημένη αντοχή, η χρήση τους

απαγορεύεται. Είναι ανθεκτικότεροι στη διάβρωση από τους μαρτενσιτικούς, αν και υστερούν έναντι των ωστενιτικών, από τους οποίους όμως είναι πολύ οικονομικότεροι. Διαμορφώνονται καλά με κοίλανση και με ψυχρή εξέλαση, επειδή έχουν καλή ολκιμότητα και δεν ενδοτραχύνονται εύκολα. Για το λόγο αυτό διατίθενται στο εμπόριο σε μορφή ελασμάτων και φύλλων.

Βασικό τους μειονέκτημα είναι η δυσθραυστότητα. Έχουν πολύ χαμηλή δυσθραυστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κρουγονικές εφαρμογές, σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς. Η θερμοκρασία μετάπτωσης από την όλκιμη στην ψαθυρή θραύση είναι πολύ υψηλή, κατά περίπτωση μεταξύ 50 και 200 °C. Στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος η δυσθραυστότητά τους είναι κάτω των 3 daJ/cm<sup>2</sup>, και για το λόγο αυτό δεν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως είναι τα δοχεία πίεσης. Συνηθισμένες εφαρμογές τους είναι στη βιομηχανία οχημάτων, στις οικιακές ηλεκτρικές συσκευές, στην παραγωγή μεταλλικών επίπλων, στην οικοδομική και τη διακοσμητική. Δηλαδή σε περιπτώσεις όπου απαιτείται η ύπαρξη σιλιπνών ελασμάτων με μεταλλική λάμψη που δεν σκουριάζουν. Τέλος, να αναφέρουμε τις πυρίμαχες εφαρμογές τους, όπως είναι οι εσχάρες καύσης, οι καυστήρες, οι φούρνοι και οι ψησιέρες. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες σειρές φερριτικών ανοξειδωτων χαλύβων.

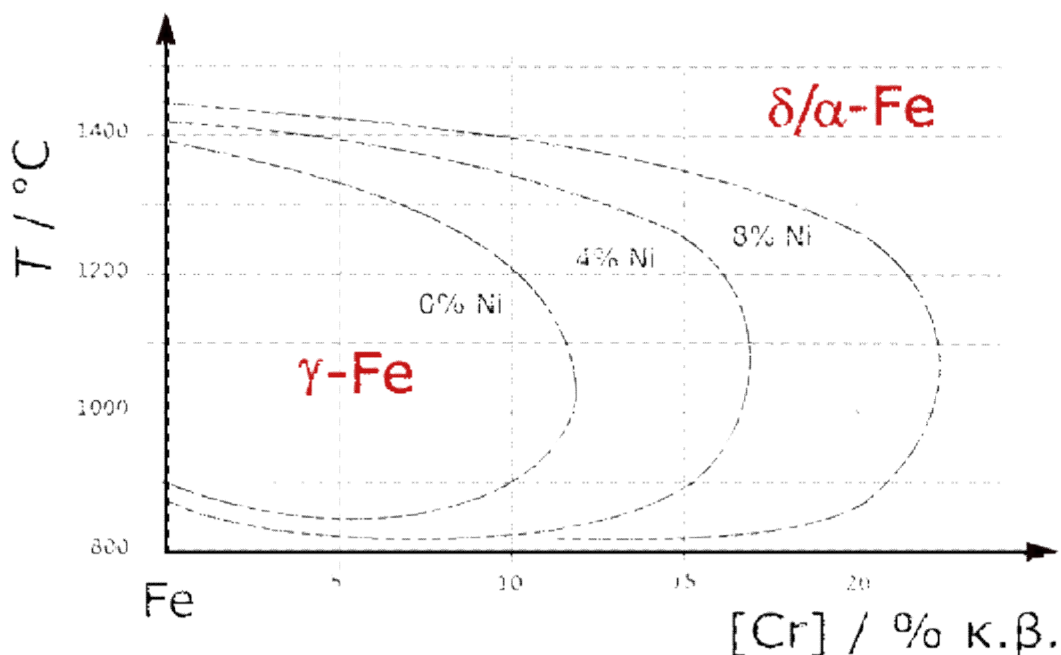
Πίνακας 1.2. Χαρακτηριστικοί Φερριτικοί Ανοξειδωτοι Χάλυβες

Grade	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S	Χαρακτηριστικά
405	0.08	1.0	1.0	11.5 - 14.5	-	0.04	0.03	0.1-0.3 Al
409	0.08	1.0	1.0	10.5 - 11.75	-	0.045	0.045	(6xC) Ti min
429	0.12	1.0	1.0	14.0 - 16.0	-	0.04	0.03	
430	0.12	1.0	1.0	16.0 - 18.0	-	0.04	0.03	
446	0.20	1.5	1.0	23.0 - 27.0	-	0.04	0.03	0.25 N

### 1.4.7. Ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες [1], [3], [10], [12]

#### 1.4.7.1. Εισαγωγή

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες έχουν ως στοιχεία κραμάτωσης το Ni και το Cr, ενώ έχουν κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (f.c.c.). Η προσθήκη σημαντικής ποσότητας νικελίου σε κράματα του χρωμίου σταθεροποιεί την ωστενιτική φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1. Η ομάδα αυτή των χαλύβων περιέχει 16 - 26% χρώμιο και 6 - 22% νικέλιο. Ο άνθρακας παραμένει σε χαμηλά ποσοστά (περίπου στο 0.08%), για να ελαχιστοποιεί την κατακρήμνιση καρβιδίων του χρωμίου. Η πιο κοινή σύσταση ωστενιτικών χαλύβων είναι με 18% Cr και 8% Ni. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί και πολλές άλλες συστάσεις για να αντιμετωπισθούν ειδικές συνθήκες και εφαρμογές.



Διάγραμμα 1.5. Η προσθήκη νικελίου αυξάνει την σταθερότητα του ωστενίτη, σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων Fe - Cr.

#### 1.4.7.2. Μηχανικές Ιδιότητες των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες δε σκληραίνονται παρά μόνο με ψυχρή κατεργασία. Η θερμική κατεργασία δεν προκαλεί τη σκλήρυνση. Μετά τη φάση της ανόπτησης, η αντοχή σε εφελκυσμό είναι περίπου 85000 psi. Οι ωστενιτικοί είναι σκληροί και ελατοί. Όλοι οι απλοί ανθρακούχοι χάλυβες γίνονται εύθραυστοι με τη μείωση της θερμοκρασίας και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή σε περιπτώσεις που οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι μικρότερες από -18° C. Όμως, οι ανοξειδωτοι χάλυβες δεν γίνονται εύθραυστοι με τη μείωση της θερμοκρασίας και έτσι χρησιμοποιούνται συστηματικά, όπου απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία. Επίσης, η αύξηση του ποσοστού Ni μειώνει την επιτρεπόμενη θερμοκρασία λειτουργίας.

Γενικά, σχηματοποιούνται με τις συνηθισμένες μεθόδους, αλλά κατεργάζονται δύσκολα στον τόρνο, γιατί σκληραίνουν κατά τη διεργασία. Απαιτούνται μεγάλες ταχύτητες και στιβαρός μηχανουργικός εξοπλισμός.

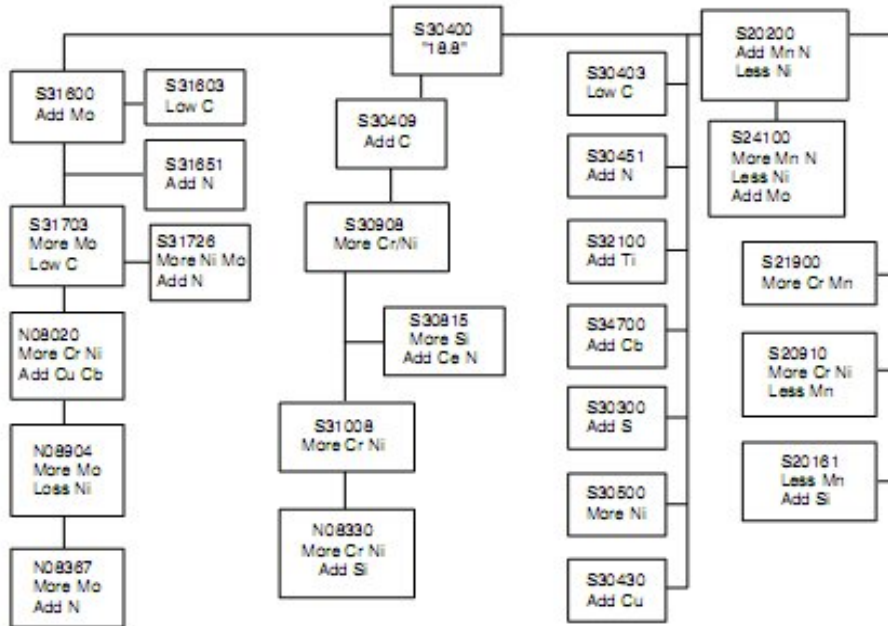
Η συγκόλληση γίνεται εύκολα, αν και η θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε κατακρήμνιση καρβιδίων του χρωμίου, που μειώνουν την περιεκτικότητα του κράματος σε χρώμιο στην περιοχή της συγκόλλησης και γι' αυτό μειώνουν και την αντοχή σε διάβρωση σε υγρό περιβάλλον. Οι μηχανικές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες δεν επηρεάζονται για συνηθισμένες καταστάσεις, αλλά όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί χάλυβας σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον, τα καρβίδια πρέπει να επιστρέψουν στο στερεό διάλυμα με θερμική κατεργασία που δεν είναι εύκολο να γίνει στην πράξη. Για να γίνει αυτό στον ανοξειδωτο χάλυβα 304 πρέπει να ανοπτηθεί (από 980°C στους 1180°C - πάνω από την περιοχή ευαισθητοποίησης), ακολουθώντας ταχεία ψύξη. Η χαλάρωση των τάσεων της συγκόλλησης σε 815 - 926°C δε μπορεί να επαναφέρει την αντοχή σε διάβρωση και μπορεί να προκαλέσει κατακρήμνιση καρβιδίων σε ανοξειδωτους που δεν έχουν μικρό ποσοστό άνθρακα και δεν είναι μετασχηματισμένοι στον τύπο  $Cr_{23}C_6$  στην περικρυσταλλική περιοχή. Για να αποφεύγεται αυτό το πρόβλημα έχουν δημιουργηθεί ειδικοί ανοξειδωτοι χάλυβες με πρόσθεση κυρίως τιτανίου ή τανταλίου για να σταθεροποιηθεί ο άνθρακας και να προλαμβάνεται η κατακρήμνιση (τύποι 321, 347). Σε αυτή την περίπτωση, καλή συμπεριφορά έχουν και οι φτωχοί σε άνθρακα 304L και 316L, με μέγιστη περιεκτικότητα άνθρακα 0.03%.

Οι σημαντικότερες σειρές των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί, ενώ στο διάγραμμα 1.4 παρουσιάζεται η κατάταξη των ωστενιτικών με βάση τα στοιχεία κραμάτωσης.



Πίνακας 1.3. Χαρακτηριστικοί Ωστενιτικοί Ανοξειδωτοί Χάλυβες

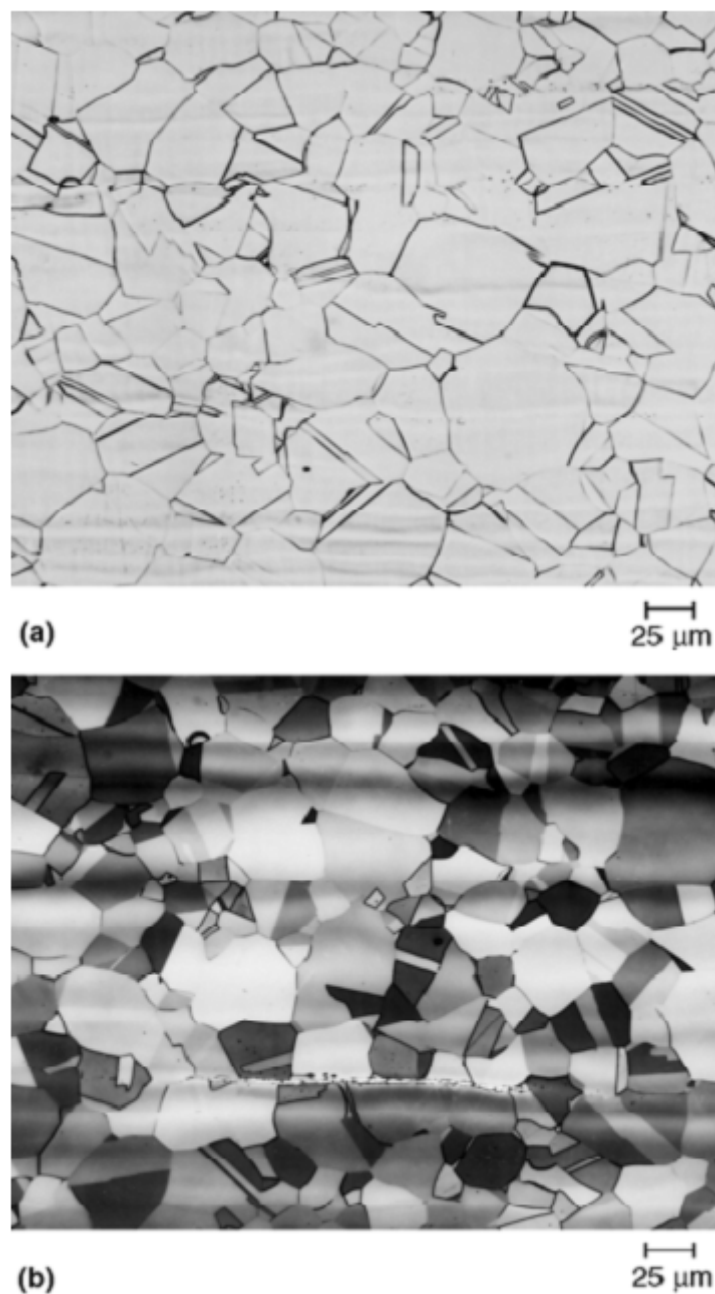
<b>AISI</b>	<b>C max</b>	<b>Mn max</b>	<b>Si max</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Άλλα</b>
<b>201</b>	0.15	7.5	1	16.00–18.00	3.50–5.50	0.25 max N
<b>202</b>	0.15	10	1	17.00–19.00	4.00–6.00	0.25 max N
<b>205</b>	0.25	15.5	0.5	16.50–18.00	1.00–1.75	0.32/0.4 max N
<b>301</b>	0.15	2	1	16.00–18.00	6.00–8.00	-
<b>302</b>	0.15	2	1	17.00–19.00	8.00–10.00	-
<b>302B</b>	0.15	2	3	17.00–19.00	8.00–10.00	-
<b>303</b>	0.15	2	1	17.00–19.00	8.00–10.00	0.15 min S
<b>303(Se)</b>	0.15	2	1	17.00–19.00	8.00–10.00	0.15 min Se
<b>304</b>	0.08	2	1	18.00–20.00	8.00–12.00	-
<b>304L</b>	0.03	2	1	18.00–20.00	8.00–12.00	-
<b>304N</b>	0.08	2	1	18.00–20.00	8.00–10.50	0.1/0.16 N
<b>305</b>	0.12	2	1	17.00–19.00	10.00–13.00	-
<b>308</b>	0.08	2	1	19.00–21.00	10.00–12.00	-
<b>309</b>	0.2	2	1	22.00–24.00	12.00–15.00	-
<b>309S</b>	0.08	2	1	22.00–24.00	12.00–15.00	-
<b>310</b>	0.25	2	1.5	24.00–26.00	19.00–22.00	-
<b>310S</b>	0.08	2	1.5	24.00–26.00	19.00–22.00	-
<b>314</b>	0.25	2	3	23.00–26.00	19.00–22.00	-
<b>316</b>	0.08	2	1	16.00–18.00	10.00–14.00	2.00–3.00 Mo
<b>316F</b>	0.08	2	1	16.00–18.00	10.00–14.00	1.75–2.50 Mo
<b>316L</b>	0.03	2	1	16.00–18.00	10.00–14.00	2.00/3.00 Mo
<b>316N</b>	0.08	2	1	16.00–18.00	10.00–14.00	2.00–3.00 Mo
<b>317</b>	0.08	2	1	18.00–20.00	11.00–15.00	3.00–4.00 Mo
<b>317L</b>	0.03	2	1	18.00–20.00	11.00–15.00	3.00–4.00 Mo
<b>321</b>	0.08	2	1	17.00–19.00	9.00–12.00	5 x Cmin Cb–Ta
<b>330</b>	0.08	2	1.5	17.00–20.00	34.00–37.00	0.10 TA, 0.20 Cb
<b>347</b>	0.08	2	1	17.00–19.00	9.00–13.00	10 x Cmin Cb–Ta
<b>348</b>	0.08	2	1	17.00–19.00	9.00–13.00	10C min Cb–Ta, 2.0 Mo, 3.0 Cu
<b>20C</b>	0.07	0.75	1	20	29	8 x Cmin Cb–Ta
<b>904L</b>	0.02	-	-	21	25.5	4.7 Mo, 1.5 Cu



Σχήμα 1.4. Σχηματικό διάγραμμα κατάταξης των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων.  
[24]

### 1.4.7.3 Αντοχή σε διάβρωση

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (Εικόνα 1.3) είναι οι καλύτεροι σε συνθήκες διάβρωσης, αφού η προστασία τους εξαρτάται από την ποιότητα του οξειδίου που δημιουργείται στην επιφάνειά τους. Αναγωγικές συνθήκες και η παρουσία χλωριόντων καταστρέφουν το στρώμα του οξειδίου και προκαλούν γρήγορη προσβολή. Η παρουσία τάσεων σε συνδυασμό με την παρουσία χλωριόντων προκαλεί S.C.C. (διάβρωση υπό τάση με μηχανική καταπόνηση). Παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε νιτρικό οξύ σε συγκεντρώσεις κάτω από 5% και πάνω από 85% μόνο σε θερμοκρασίες κάτω του σημείου βρασμού. Από ανοξειδωτο χάλυβα 304 είναι κατασκευασμένος ο εξοπλισμός σε όλα τα εργοστάσια που επεξεργάζονται τρόφιμα και ποτά.



Εικόνα 1.3. Μικροδομή ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα τύπου 316L στους 954 °C.

(a) Χημική προσβολή με αντιδραστήριο Kalling, χωρίς την παρουσία νερού, (b) Χημική προσβολή με αντιδραστήριο Beraha. [12]

#### 1.4.7.4 Μειονεκτήματα των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά τα σημαντικότερα από τα μειονεκτήματα των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων.

**Ευαισθητοποίηση:** Σε κράματα που το ποσοστό του C είναι πολύ υψηλό και το μέταλλο έχει υποστεί θερμική κατεργασία στην περιοχή της θερμοκρασίας ευαισθητοποίησης, τότε το μέταλλο θα διαβρωθεί περικρυσταλλικά σε όποιο περιβάλλον και αν βρεθεί.

**Ενανθράκωση :** Η ενανθράκωση παρατηρείται σε σωλήνες με λεπτά τοιχώματα όπου το εσωτερικό τοίχωμα μπορεί να ανθρακωθεί. Συνήθως, αυτό προκαλείται από υλικά που ενώνονται με τον άνθρακα και μετέπειτα υπόκεινται σε ανόπτηση πριν το υλικό απομακρυνθεί.

**Διάβρωση συγκόλλησης (Weld Decay) :** Είναι η συγκεκριμένη μικρή περιοχή που βρίσκεται περίπου 6mm από την συγκόλληση όπου το υλικό έμεινε για αρκετή ώρα στην περιοχή της ευαισθητοποίησης (500 – 800 °C) και στην οποία συμβαίνει ταχεία περικρυσταλλική διάβρωση με την έκθεση σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Το θέμα αυτό ωστόσο θα εξεταστεί αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

**Κακή Ανόπτηση :** Αν το υλικό παραδίδεται αμέσως μετά την ανόπτυσή του, χωρίς θέρμανσή του στην περιοχή της θερμοκρασίας ευαισθητοποίησης και χωρίς αρκετά ταχεία βαφή, μπορεί να προκληθεί πλήρης ή μερική ευαισθητοποίηση.

**δ – Φερρίτες :** Η διάβρωση του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα, που περιέχει δ - φερρίτες αυξάνεται λόγω της εκλεκτικής προσβολής του δ - φερρίτη από οξειδωτικά στοιχεία. Η επίδραση του μολυβδαίνιου στους ανοξειδωτους χάλυβες (316) δημιουργεί μεγάλες ποσότητες δ - φερρίτη, με αποτέλεσμα αυτός ο τύπος να διαβρώνεται πολύ από νιτρικό οξύ.

**Κόπωση :** Όταν ένα μέρος της κατασκευής με σκλήρυνση από κατεργασία έχει ενσωματωθεί σε μεγάλη ανοπτημένη κατασκευή (π.χ. σε στήλη απόσταξης, στα στηρίγματα στήριξης των δίσκων κατασκευών κλπ) μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα λόγω κόπωσης. Οι δονήσεις των δίσκων μπορούν, να καταστρέψουν την κατασκευή από κόπωση στη μετάβαση από τη σκληρή ή υπό τάση, στην ανοπτημένη ή μαλακή κατάσταση.

**Διάβρωση χαραγής :** Ο ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας είναι ένα από τα πολλά κράματα που υφίστανται διάβρωση χαραγής. Η τοπική αστοχία της παθητικοποίησης στη χαραγή (π.χ. εξ' αιτίας έλλειψης οξυγόνου) δημιουργεί ένα

δραστικό γαλβανικό στοιχείο και επιταχύνεται από την αύξηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων ή των ιόντων πολυσθενών μετάλλων μέσα στη χαραγή.

**Βελονισμοί :** Η προστασία των ανοξειδωτων χαλύβων οφείλεται στο παθητικό στρώμα που δημιουργείται. Αυτό όμως έχει ως αποτέλεσμα το μέταλλο να υπόκειται σε βελονισμούς όταν το στρώμα της παθητικοποίησης αστοχεί. Τότε ένα μικρό μέρος της επιφάνειας γίνεται δραστικό και δημιουργούνται βελονισμοί, αφού ο πυθμένας του βελονισμού δεν επαναπαθητικοποιείται και η διάβρωση εξελίσσεται κανονικά.

**Προσβολή στα άκρα:** Αυτή οφείλεται στην προσβολή των προσμίξεων που είναι ευθυγραμμισμένες προς την κατεύθυνση της εξέλασης στην εγκάρσια πλευρά. Αυτό προκαλείται από τις διαλυόμενες βελονοειδείς προσμίξεις, με αποτέλεσμα τη δημιουργία βελονισμών και ρωγμών. Αυτού του είδους η διάβρωση μπορεί να είναι καταστροφική γιατί προχωράει πολύ γρήγορα. Ορισμένοι τύποι ανοξειδωτου χάλυβα με αυξημένο περιεχόμενο από σελήνιο ή με θειούχες προσμίξεις στην επιφάνεια είναι πολύ επιρρεπείς σε αυτού του είδους την προσβολή. Στην πράξη, το πρόβλημα προλαμβάνεται με σφραγιστική συγκόλληση στα άκρα του μετάλλου.

**Παρουσία της σ – φάσης :** Αυτή η σκληρή ενδομεταλλική ένωση (τετραγωνικό FeCr) βρίσκεται συνήθως στους ανοξειδωτους χάλυβες, ειδικά σε αυτούς με μεγάλη περιεκτικότητα μολυβδαίνιου. Αυτό μειώνει αρκετά την αντοχή των ανοξειδωτων χαλύβων σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.

**Προσβολή από υγρό μέταλλο :** Αν ο ανοξειδωτος χάλυβας συγκολλείται παρουσία Zn, Pb, Cd, Al, Cu, γίνεται διείσδυση από μέταλλα, που είναι σε υγρή φάση, και προκαλείται θραύση περικρυσταλλικά.

**Επίδραση του άνθρακα στον ανοξειδωτο χάλυβα :** Αν ο κοινός ανθρακούχος χάλυβας συγκολλείται σε λεπτή ανοξειδωτη κατασκευή ο άνθρακας από τον κοινό ανθρακούχο διεισδύει στον ανοξειδωτο. Η εμπειρία δείχνει, ότι ο ανθρακούχος δεν πρέπει να διεισδύει κατ' ευθείαν στον ανοξειδωτο αν ο τελευταίος είναι λιγότερο από  $\frac{1}{4}$  της ίντσας, γι' αυτό πρέπει να μεσολαβούν θυσιαζόμενα τμήματα ανοξειδωτου χάλυβα.

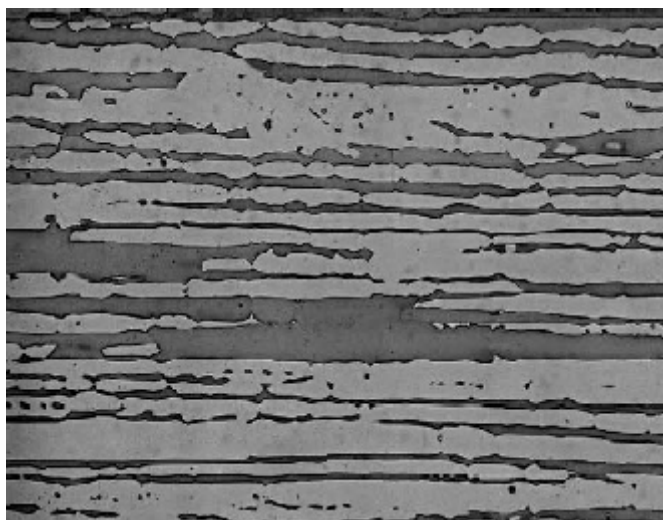
**Θραύσεις με τάσεις και χλωριόντα :** Αυτή είναι ειδική περίπτωση θραύσης, όπου τα χλωριόντα είναι κυρίως υπεύθυνα. Ακόμα και σε ppm τα χλωριόντα είναι υπεύθυνα για θραύση π.χ. και στους 70 °C και πρέπει στην επιλογή των μετάλλων

να λαμβάνεται υπόψη το πρόβλημα αυτό. Επίσης, σωλήνες με μόνωση που λειτουργούν γύρω στους 70 °C δεν πρέπει να εκτίθενται στο νερό της βροχής, παρά μόνο όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 100 °C, ώστε να εξατμίζεται οτιδήποτε πέφτει πάνω στη μόνωση.

#### 1.4.8 Άλλες ειδικές κατηγορίες [1], [3], [12]

##### 1.4.8.1 Ωστενιτοφερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες (duplex)

Οι duplex ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν φερριτική / ωστενιτική δομή, αν και ο όρος duplex σημαίνει οποιοδήποτε συνδυασμό δύο φάσεων. Η μικτή φερριτική / ωστενιτική δομή αποτελείται από φερριτική μήτρα με ωστενιτικές περιοχές, η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη στη σύσταση στοιχείων που σταθεροποιούν την ωστενιτική δομή (π.χ. νικέλιο και άζωτο) και στοιχείων που σταθεροποιούν τη φερριτική μήτρα (π.χ. χρώμιο και μολυβδαίνιο) (Εικόνα 1.4).



Εικόνα 1.4. Τυπική μικροδομή duplex ανοξείδωτου χάλυβα. Οι κόκκοι είναι επιμηκυμένοι κατά τη διεύθυνση της έλασης. [12]

Οι σημαντικότερες σειρές των Duplex ανοξείδωτων χαλύβων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.4. Χαρακτηριστικοί Duplex ανοξειδωτοι χάλυβες.

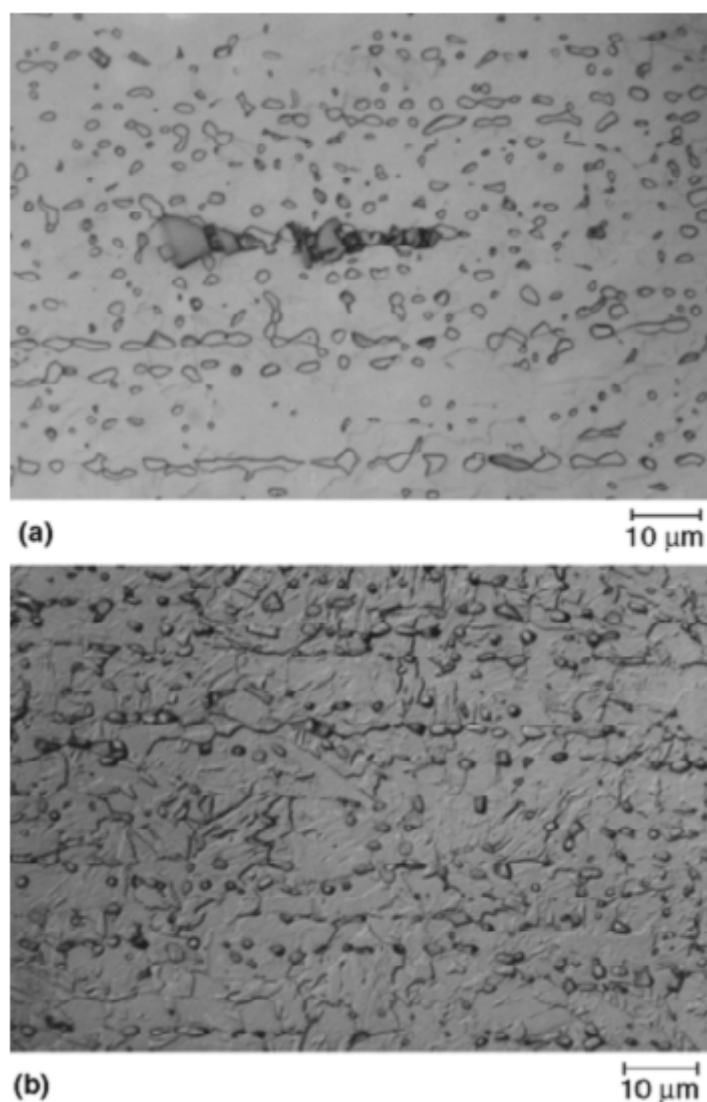
Grade	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Άλλα
<b>329</b>	28.0	6.0	0.10	2.0	1.0	0.04	0.03	1.5 Mo
<b>326</b>	26.0	6.5	0.05	1.0	0.6	0.01	0.01	0.25 Ti
<b>2RE60</b>	18.5	4.5	0.02	1.5	1.6	0.01	0.01	2.5 Mo
<b>IC378</b>	21.8	5.5	0.03	1.38	0.40	0.03	0.01	3.0 Mo,
								0.18 Cu,
								0.07 V,
								0.14 N

Γενικά οι χάλυβες αυτοί συνδυάζουν τη δυσθραυστότητα και τη συγκολλησιμότητα των ωστενιτικών χαλύβων, με τις υψηλές μηχανικές αντοχές και την αντοχή σε διάβρωση και αντοχή σε SCC των φερριτικών χαλύβων. Η τιμή του ορίου διαρροής των ωστενιτοφερριτικών χαλύβων είναι τριπλάσια εκείνης των αντίστοιχων ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. Η διαλυτότητα των διαφόρων κραματικών στοιχείων διαφέρει για τις δύο φάσεις και αυτό συνεπάγεται διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες και την αντοχή σε διάβρωση ως επακόλουθο των μεταβολών της θερμοκρασίας κατά τη συγκόλληση.

Η συνήθης σύσταση είναι 22Cr - 5.4Ni – 2.9Mo -0.02C -0.19N (PREN 34), ωστόσο έχουν αναπτυχθεί και άλλα κράματα όπως Ferralium 255 ή το πιο πρόσφατο SD40 τα οποία διαθέτουν υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση με PREN 36 και 40 αντίστοιχα. Εξαιτίας των καλών μηχανικών ιδιοτήτων την υψηλή αντοχή σε SCC, την καλή αντοχή σε τριβή και το χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής οι duplex ανοξειδωτοι χάλυβες χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών όπως δοχεία πίεσης, δεξαμενές αποθήκευσης (π.χ. φωσφορικό οξύ) και εναλλάκτες θερμότητας. Για τη λειτουργία σε θαλασσινό περιβάλλον έχουν αναπτυχθεί duplex ανοξειδωτοι χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε μολυβδαίνιο (π.χ. Zeron 100).

### 1.4.8.2 Ανοξειδωτοι χάλυβες με σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες με σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης (Εικόνα 1.5), υφίστανται σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης. Πρόκειται για χάλυβες μικρού ποσοστού σε άνθρακα (~1%), με ~17% Cr, ~8% Ni και ~1% Al. Αποτελούν μεταβατική κατάσταση ανάμεσα στους μαρτενσιτικούς και τους ωστενιτικούς χάλυβες, συνδυάζοντας την μηχανική αντοχή των πρώτων με την άριστη αντοχή στην διάβρωση των δευτέρων. Για την απόκτηση της μεγάλης αντοχής υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία γήρανσης με αφετηρία την μαρτενσιτική κατάσταση, οπότε κατακρημνίζονται λεπτότατα καρβίδια ή ενδομεταλλικές ενώσεις. Ακολουθεί ο πίνακας 1.5 με χαρακτηριστικούς ανοξειδωτους χάλυβες με σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης.



Εικόνα 1.5. Μικροδομή ανοξειδωτου χάλυβα με σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης τύπου 15-7 με χημική προσβολή με αντιδραστήριο Kalling, χωρίς την παρουσία νερού, (a) δ-φερρίτης (b) μαρτενσίτης. [12]



Πίνακας 1.5. Χαρακτηριστικοί ανοξειδωτοί χάλυβες με σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης

Grade	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Άλλα
<b>PH 13-8 Mo</b>	0.05	0.20	0.10	12.25 - 13.25	7.5 - 8.5	0.01	0.008	2.0 - 2.5 Mo, 0.90 - 1.35 Al, 0.01 N
<b>15-5 PH</b>	0.07	1.00	1.00	14.0 - 15.5	3.5 - 5.5	0.04	0.03	2.5 - 4.5 Cu, 0.15 - 0.45 Nb
<b>17-4 PH</b>	0.07	1.00	1.00	15.5 - 17.5	3.0 - 5.0	0.04	0.03	3.0 - 5.0 Cu, 0.15 - 0.45 Nb
<b>17-7 PH</b>	0.09	1.00	1.00	16.0 - 18.0	6.5 - 7.75	0.04	0.04	0.75 - 1.5 Al

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 2.1 Εισαγωγή [4]

Η εμφάνιση της τεχνικής της συγκόλλησης έλυσε πολλά προβλήματα που αφορούσαν στη σύνδεση των μελών μιας κατασκευής. Με τη χρήση συγκόλλησης μπορούμε να φτάσουμε στο 100% της αντοχής του βασικού μετάλλου, να εξασφαλίσουμε πλήρη στεγανότητα της σύνδεσης, ενώ δεν υπάρχει κανένας περιορισμός πάχους στα υπό σύνδεση ελάσματα. Μέσω της συγκόλλησης μεταφέρονται τα φορτία από το ένα μέλος της κατασκευής στο άλλο.

Διακρίνονται πέντε μεγάλες κατηγορίες μεθόδων ένωσης μετάλλων :

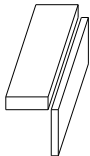
1. **Συγκόλληση με τήξη (fusion welding)**, όπου προσδίδεται θερμότητα στα υπό ένωση μέταλλα μέχρι να συμβεί σύντηξη. Δεν απαιτείται η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης.
2. **Συγκόλληση με ηλεκτρική αντίσταση (electric- resistance welding)**, όπου πρώτα προσδίδεται θερμότητα με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος που περνάει από τα υπό ένωση μέταλλα και μετά εφαρμόζεται εξωτερική πίεση.
3. **Συγκόλληση σε στερεά φάση (solid-phase welding)**, όπου εφαρμόζεται εξωτερική πίεση, χωρίς προηγουμένως να έχει γίνει σύντηξη των μετάλλων.
4. **Ετερογενής συγκόλληση ή ένωση σε υγρή-στερεή φάση (liquid-solid phase joining)**, όπου τα υπό ένωση μέταλλα θερμαίνονται μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία μικρότερη του σημείου τήξης τους και συγχρόνως προστίθεται διαφορετικό μέταλλο (χαμηλότερου σημείου τήξης), σε στερεά ή υγρή μορφή, με αποτέλεσμα όταν αποψυχθούν να δημιουργηθεί η ένωση σε στερεή κατάσταση.
5. **Ένωση με κόλλα (adhesive bonding)**, όπου οι ενώσεις δημιουργούνται ως αποτέλεσμα της μοριακής έλξης μεταξύ των προς ένωση επιφανειών και της κόλλας.

## 2.2 Τύποι σύνδεσης [4]

Οι βασικοί τύποι σύνδεσης (joint types) είναι πέντε και είναι οι εξής :



α) **Μετωπική σύνδεση (butt joint)**, όπου η σύνδεση γίνεται μεταξύ δύο μελών που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.



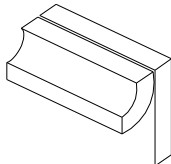
β) **Γωνιακή σύνδεση (corner joint)**, όπου η σύνδεση γίνεται μεταξύ των δύο μελών που βρίσκονται κάθετα μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν γωνία  $90^{\circ}$ .



γ) **Σύνδεση T (tee joint)**, όπου συνδέονται τα δύο μέλη που βρίσκονται κάθετα μεταξύ τους, ώστε να σχηματίζουν το γράμμα Ταυ.



δ) **Σύνδεση με επικάλυψη (lap joint)**, όπου η σύνδεση των μελών γίνεται επικαλύπτοντας το ένα εν μέρει με το άλλο.



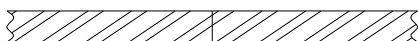
ε) **Σύνδεση κατά ακμή (edge joint)**, όπου η σύνδεση γίνεται μεταξύ των ακμών δύο ή περισσότερων, παράλληλων ή περίπου παράλληλων μελών.

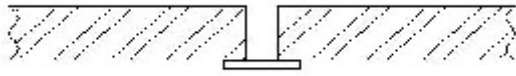
Κάθε ένας από τους παραπάνω τύπους σύνδεσης μπορεί να γίνει με διάφορους τύπους συγκόλλησης (weld types) ή με συνδυασμό αυτών.

Ακολουθούν οι βασικότεροι τύποι συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται στη Ναυπηγική.

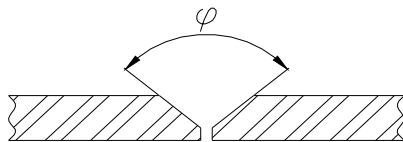
### α) **Μετωπική συγκόλληση**

*Κλειστή συμβολή* : οι ακμές των υπό συγκόλληση ελασμάτων, χωρίς καμία διαμόρφωση, έρχονται σε επαφή. Η συγκόλληση γίνεται είτε από τη μία είτε και από τις δύο πλευρές.

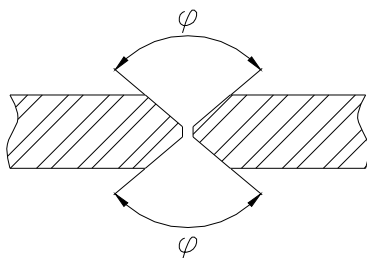




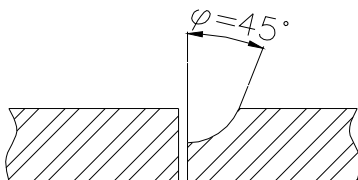
*Ανοικτή συμβολή* : απομακρύνονται λίγο οι ακμές των ελασμάτων ώστε να δημιουργηθεί ένα κενό μεταξύ τους. Σε περιπτώσεις που είναι αδύνατη ή μη επιθυμητή η αμφίπλευρη συγκόλληση, είναι δυνατόν να γίνει συγκόλληση πλήρους διείσδυσης των ελασμάτων με τη βοήθεια της επικαλύπτρας (backing strip).



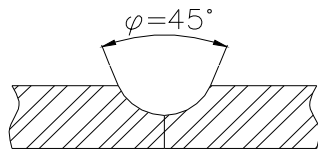
*Τύπου V* : η συγκόλληση πλήρους διείσδυσης σε μεγαλύτερα πάχη ελασμάτων μπορεί να γίνει μόνο με κατάλληλη διαμόρφωση των ακμών των ελασμάτων. Η πιο συνήθης διαμόρφωση είναι η V.



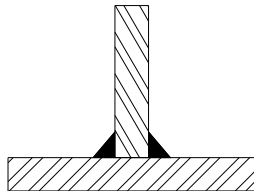
*Τύπου X* : σε πολύ παχιά ελάσματα η διαμόρφωση τύπου V οδηγεί σε πολύ μεγάλες ποσότητες προστιθέμενου μετάλλου, ενώ η συγκόλληση από τη μία μόνο πλευρά δημιουργεί μη αποδεκτές παραμορφώσεις. Για να παρακαμφθούν αυτά τα προβλήματα χρησιμοποιείται η συγκόλληση τύπου X, με την οποία μπορούν να συγκολληθούν ελάσματα μεγάλου πάχους.



*Τύπου J* : αυτός ο τύπος συγκόλλησης είναι παραλλαγή της 1/2V και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ελάσματα μεγάλου πάχους.



Τύπου *U* : οι ακμές του αυχένα των ελασμάτων έρχονται σε τέλεια επαφή. Χρησιμοποιείται κυρίως σε ελάσματα πάχους πάνω από 20 mm. Η αμφίπλευρη *U* χρησιμοποιείται για την αποφυγή μεγάλων παραμορφώσεων.



β) **Αυχενική συγκόλληση** : είναι ο συνηθέστερος τύπος συγκόλλησης που εφαρμόζεται στη ναυπηγική. Η γωνία που σχηματίζει το μέταλλο συγκόλλησης με κάθε έλασμα είναι θεωρητικά  $45^{\circ}$ . Δεν απαιτείται η ύπαρξη διάκενου μεταξύ των προς συγκόλληση ελασμάτων.



γ) **Συγκόλληση με επικάλυψη** : ο τύπος αυτός είναι μετεξέλιξη της μεθόδου ήλωσης με επικάλυψη και αρμοκάλυπτες. Η επικάλυψη πρέπει να είναι ίση προς το τετραπλάσιο του πάχους του λεπτότερου ελάσματος, όχι όμως μεγαλύτερη από 50 mm.

## 2.3 Μέθοδοι συγκόλλησης [3]

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται περισσότερο σήμερα και οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία συγκόλλησης με τήξη.

### 2.3.1 Συγκόλληση με αέριο (Oxyfuel gas welding)

Η συγκόλληση με αέριο πραγματοποιείται είτε με την τήξη του βασικού μετάλλου μόνο, είτε με την τήξη του βασικού και του προστιθέμενου μετάλλου (όταν αυτό υπάρχει), που πραγματοποιείται με τη βοήθεια της φλόγας που δημιουργείται στο άκρο ενός καυστήρα. Στη μέθοδο αυτή το μέσο πρόσδοσης θερμότητας είναι κάποιο αέριο καύσιμο όπως για παράδειγμα ακετυλένιο, προπάνιο, μεθάνιο, υδρογόνο, σε συνδυασμό με οξυγόνο.

### 2.3.2 Συγκόλληση με επενδεδυμένα ηλεκτρόδια (Shielded metal arc welding, SMAW)

Στη μέθοδο αυτή το προστιθέμενο μέταλλο προέρχεται από το ηλεκτρόδιο. Το είδος της επένδυσης του ηλεκτροδίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, αφού προστατεύει τη λίμνη συγκόλλησης από ανεπιθύμητα αέρια με τη δημιουργία προστατευτικού παραπετάσματος αερίων γύρω από το τόξο, ενώ με χημική αντίδραση της τηγμένης σκουριάς με το βασικό μέταλλο επιτυγχάνεται η αφαίρεση των ανεπιθύμητων  $O_2$  και  $H_2$ .

### 2.3.3 Συγκόλληση με ηλεκτρόδιο βολφραμίου και προστασία αερίου (Gas Tungsten Arc Welding-GTAW)

Στη μέθοδο αυτή το ηλεκτρόδιο είναι από μη τηκόμενο βολφράμιο. Πολλές φορές τα ηλεκτρόδια περιέχουν μικρή ποσότητα θορίου Th ή ζirkονίου Zr. Επομένως το προστιθέμενο μέταλλο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, δεν προέρχεται από το ηλεκτρόδιο, αφού αυτό δεν αναλίσκείται. Για την προστασία της συγκόλλησης χρησιμοποιείται αδρανές αέριο, συνήθως αργό που είναι και το πιο οικονομικό, ή ήλιο. Συνήθως γίνεται χρήση ορθής πολικότητας όπου το ηλεκτρόδιο είναι κάθοδος και το βασικό μέταλλο άνοδος, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η τήξη του βασικού μετάλλου, αφού στην άνοδο συγκεντρώνεται το 80% της θερμότητας του τόξου. Η ανάστροφη

πολικότητα χρησιμοποιείται σπάνια διότι το ηλεκτρόδιο υπερθερμαίνεται. Ωστόσο με χρήση της μεθόδου με ανάστροφη πολικότητα, συνεχές ρεύμα και προστασία με αργό επιτυγχάνεται καθοδικός καθαρισμός κατά τη συγκόλληση αλουμινίου.

#### **2.3.4 Συγκόλληση βυθισμένου τόξου (Submerged arc welding-SAW)**

Στη μέθοδο αυτή το προστιθέμενο μέταλλο προέρχεται από το ηλεκτρόδιο και η συγκόλληση επιτυγχάνεται με τη σύντηξη των μετάλλων με τη θέρμανσή τους με τη βοήθεια ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρικών τόξων που δημιουργούνται μεταξύ ενός ή περισσοτέρων ηλεκτροδίων και του προς συγκόλληση ελάσματος. Το τόξο προστατεύεται από στρώμα κοκκώδους εύτηκτου υλικού που τοποθετείται πάνω στην προς συγκόλληση περιοχή. Το κύριο χαρακτηριστικό είναι η μεγάλη πυκνότητα έντασης ρεύματος με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγάλη διείδυση και να είναι δυνατή η συγκόλληση ελασμάτων μεγάλου πάχους.

#### **2.3.5 Αυτόματες μέθοδοι κατακόρυφης συγκόλλησης (Vertical automatic welding processes)**

Οι αυτόματες μέθοδοι κατακόρυφης συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως στη ναυπηγική είναι δύο, η *electroslag* και η *electrogas*.

Το βασικό πλεονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι η δυνατότητα συγκόλλησης παχέων ελασμάτων με μια στρώση, γεγονός που εκτός του ότι μειώνει το κόστος, έχει ευεργετικά αποτελέσματα από άποψη παραμενουσών τάσεων και παραμορφώσεων. Η συγκόλληση γίνεται και στις δυο μεθόδους στην κατακόρυφη θέση μεταξύ χάλκινων πελμάτων, η ταχύτητα εναπόθεσης μετάλλου είναι μεγάλη και η ποιότητα των συγκολλήσεων πολύ καλή.

Στη μέθοδο *electroslag* γίνεται σύντηξη των μετάλλων με τη βοήθεια τηγμένης σκουριάς (*slag*), που τήκει το προστιθέμενο μέταλλο και τις επιφάνειες των προς συγκόλληση ελασμάτων.

Η μέθοδος *electrogas* είναι παραπλήσια της *electroslag* και η θερμότητα συγκόλλησης προσδίδεται από το ηλεκτρικό τόξο που δημιουργείται μεταξύ του άκρου του ηλεκτροδίου και του τηγμένου μετάλλου. Η διαφορά είναι ότι στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα σκουριάς πάνω από το τηγμένο μέταλλο συγκόλλησης. Πρόσθετη προστασία μπορεί να δοθεί με εξωτερική παροχή αερίου.

### 2.3.6 Συγκόλληση με τόξο πλάσματος (Plasma arc welding-PAW)

Το πλάσμα είναι ένα ιονισμένο αέριο, ηλεκτρικά ουδέτερο, το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη θερμοκρασία, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και διατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία από το ηλεκτρικό ρεύμα που διοχετεύεται. Στη συγκόλληση με τόξο πλάσματος, η ένωση επιτυγχάνεται με πρόσδοση θερμότητας από ένα στενωμένο τόξο που δημιουργείται μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και των προς συγκόλληση ελασμάτων (μεταφερόμενο τόξο) ή μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ακροφυσίου (μη μεταφερόμενο τόξο). Το τηγμένο μέταλλο συγκόλλησης προστατεύεται από το υπέρθερμο, ιονισμένο αέριο, το οποίο είναι συνήθως αργό (που μπορεί να περιέχει και μια μικρή ποσότητα υδρογόνου) ή μίγμα αργού και ηλίου. Είναι δυνατή η χρήση προστιθέμενου μετάλλου. Η στένωση του τόξου προσφέρει σταθερότητα του τόξου και επιτυγχάνει υψηλή πυκνότητα έντασης ρεύματος, με αποτέλεσμα υψηλότερες θερμοκρασίες.

### 2.3.7 Συγκόλληση με Laser

Η μέθοδος της συγκόλλησης με Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) είναι μια μέθοδος η χρήση της οποίας αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς στη βιομηχανία και η οποία εγγυάται υψηλή ποιότητα συγκόλλησης και επιτρέπει υψηλή παραγωγικότητα και ευελιξία. Η ένταση της δέσμης Laser μπορεί να είναι πολύ μεγάλη καθώς η αποδιδόμενη ενέργεια είναι εστιασμένη σε μια πολύ μικρή επιφάνεια. Η λειτουργία του Laser μπορεί να είναι συνεχής ή παλμική. Η συγκόλληση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με Laser CO<sub>2</sub> με μήκος κύματος στην περιοχή του μακρινού υπέρυθρου, είτε με Laser YAG-Nd<sup>+3</sup> με μήκος κύματος στο κοντινό υπέρυθρο, με παλμική ή με συνεχή λειτουργία. Η μεταφορά της δέσμης YAG-Nd<sup>+3</sup> γίνεται τόσο στα χαμηλής όσο και στα υψηλής ισχύος Laser με οπτικές ίνες. Αυτό δίνει στο σύστημα μια ευελιξία ως προς τον τρόπο συγκόλλησης, τη μορφή της ραφής, τη γεωμετρία του τεμαχίου και άλλα πλεονεκτήματα που απορρέουν από τη “φορητότητα” των οπτικών ινών. Η δέσμη Laser εστιάζεται σε μια μικρή επιφάνεια με συνέπεια την τήξη και την εξαχνωση του υλικού.

Η συγκόλληση με Laser υψηλής ισχύος χαρακτηρίζεται από τη διάνοιξη οπής στην περιοχή εστίασης της δέσμης. Η ενέργεια της δέσμης στη συνέχεια τήκει και εξαχνώνει το υλικό. Η πίεση των ατμών μετακινεί το τηγμένο μέταλλο κι έτσι δημιουργείται μια κοιλότητα (οπή). Η οπή αυτή βοηθά στη μεταφορά της ενέργειας στο εσωτερικό του

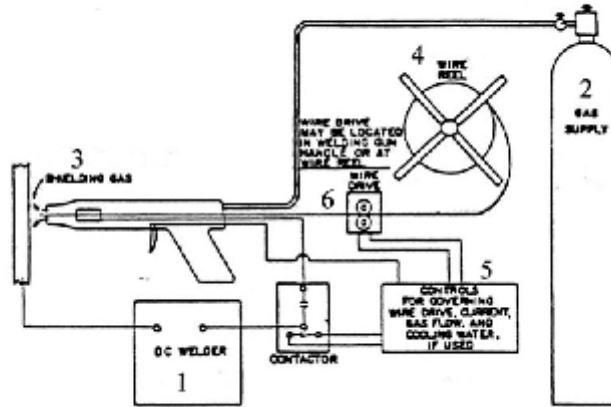


μεταλλικού αντικειμένου και οδηγεί τη δέσμη βαθιά μέσα σε αυτό. Η συγκόλληση οπής επιτρέπει τη δημιουργία βαθιών και στενών ραφών. Αντίθετα η συγκόλληση με αγωγή θερμότητας, όπου θερμότητα άγεται από την επιφάνεια στο υλικό, είναι τυπικό χαρακτηριστικό λειτουργίας των Laser χαμηλής ισχύος YAG-Nd, δίνοντας εν γένει ρηχές συγκολλήσεις.

Η πυκνότητα ισχύος της δέσμης Laser είναι της τάξης του  $10^{10}$ - $10^{12}$  W/mm<sup>2</sup>, τη στιγμή που στη συγκόλληση με πλάσμα είναι  $5 \cdot 10^6$ - $10^{10}$  W/mm<sup>2</sup> και στη SMAW είναι  $5 \cdot 10^6$ - $10^8$  W/mm<sup>2</sup>, ενώ και η περιοχή της ζώνης τήξης είναι στενότερη αφού η μέθοδος εστιάζει στην περιοχή που χρειάζεται.

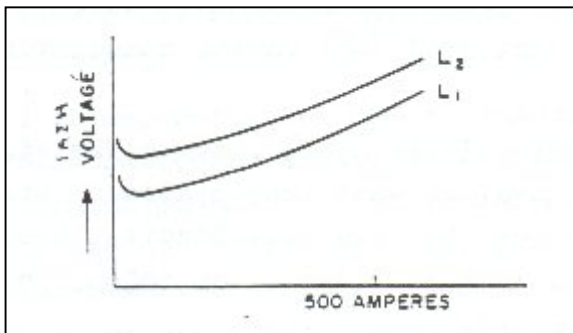
### **2.3.8 Συγκόλληση με τηκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (Gas metal arc welding-GMAW)**

Το προστιθέμενο μέταλλο στη μέθοδο GMAW (Σχήμα 2.1) προέρχεται από ένα τηκόμενο ηλεκτρόδιο και η απαιτούμενη θερμότητα προέρχεται από το ηλεκτρικό τόξο που σχηματίζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και των προς συγκόλληση τεμαχίων. Χρησιμοποιείται προστασία αδρανούς αερίου. Η μέθοδος αυτή όταν πρωτοεμφανίστηκε θεωρείτο σαν μία μέθοδος υψηλής πυκνότητας έντασης ρεύματος με γυμνά μεταλλικά ηλεκτρόδια μικρής διαμέτρου και με προστασία αερίων. Βασικός της σκοπός ήταν η συγκόλληση κραμάτων αλουμινίου. Έτσι αρχικά ονομάστηκε MIG (Metal Inert Gas). Μετέπειτα εξελίξεις περιέλαβαν τη λειτουργία με ρεύμα χαμηλής πυκνότητας και με παλλόμενο συνεχές ρεύμα, τη χρήση της και σε συγκολλήσεις άλλων μετάλλων και την επίτευξη προστασίας του τηγμένου μετάλλου και με ενεργά αέρια, όπως το CO<sub>2</sub>.



Σχήμα 2.1. Συγκόλληση με καταναλισκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (1) γεννήτρια, (2) φιάλη αερίου προστασίας, (3) αέριο προστασίας, (4) ανέμη, (5) έλεγχοι, (6) προώθηση ηλεκτροδίου.

### 2.3.8.1 Χαρακτηριστικά τόξου GMAW, τάση και ένταση ρεύματος



Σχήμα 2.2. Χαρακτηριστική τόξου συγκόλλησης.

Το τόξο συγκόλλησης της μεθόδου GMAW παρουσιάζει ανερχόμενη χαρακτηριστική, δηλαδή η τάση του τόξου αυξάνεται με αύξηση της έντασης του ρεύματος. Όσο μειώνεται η διάμετρος του ηλεκτροδίου η κλίση της καμπύλης τάσης-έντασης αυξάνεται. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται η χαρακτηριστική του τόξου της μεθόδου GMAW (μεγάλη πυκνότητα έντασης

ρεύματος) για δυο μήκη τόξου, μικρό  $L_1$  και μεγάλο  $L_2$ .

Η τάση του τόξου εξαρτάται από το μήκος του τόξου, από τη σύνθεση και τη διάμετρο του ηλεκτροδίου, από το αέριο προστασίας. Όταν η τάση υπερβεί τη βέλτιστη τιμή, τότε αυξάνεται το πλάτος του «κορδονιού» καθώς και το πλάτος της ζώνης τήξης της συγκόλλησης. Υπερβολικά μεγάλη τιμή της τάσης μπορεί να προκαλέσει πόρους, εκτοξεύσεις και υποκοπές.

Σε αντίθετη περίπτωση, μικρότερη τάση από τη βέλτιστη οδηγεί σε λεπτότερη ραφή με μεγαλύτερη ενίσχυση όψης και μεγαλύτερη διείσδυση, ενώ εξαιρετικά μικρή τάση μπορεί να αποτρέψει τη δημιουργία του τόξου.

Από την άλλη πλευρά, η ένταση του ρεύματος σχετίζεται με το ρυθμό τροφοδοσίας του ηλεκτροδίου, από το είδος του ηλεκτροδίου και από τη διάμετρό του. Η αυξημένη τιμή της έντασης του ρεύματος σε μια συγκόλληση οδηγεί σε αύξηση του βάθους και του πλάτους διείσδυσης και του ρυθμού απόθεσης του μετάλλου προσθήκης, ενώ μεγαλώνει και η λίμνη συγκόλλησης.

Η μέθοδος χρησιμοποιεί μηχανή συγκόλλησης σταθερής τάσης, δηλαδή μηχανή που παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης της τάσης τόξου και που διαθέτει στατική χαρακτηριστική τάσης-έντασης ρεύματος τέτοια που οδηγεί στην παραγωγή σχετικά σταθερής τάσης. Για δεδομένη τάση η ένταση ρεύματος εξαρτάται από το ρυθμό τροφοδοσίας του τηκόμενου ηλεκτροδίου.

### **2.3.8.2 Ρυθμός τήξης ηλεκτροδίου**

Η απαιτούμενη θερμότητα για την τήξη του ηλεκτροδίου προέρχεται κυρίως από την ισχύ του ηλεκτρικού τόξου και λιγότερο από το φαινόμενο Joule.

Στη μέθοδο GMAW η προέκταση του ηλεκτροδίου, δηλαδή η απόσταση μεταξύ του άκρου του σωλήνα που έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο και το τέλος του ηλεκτροδίου, έχει γενικά πολύ μικρότερη τιμή σε σύγκριση με την αντίστοιχη του επενδεδυμένου ηλεκτροδίου, ενώ η ταχύτητα τροφοδοσίας ελέγχεται αυτόματα έτσι ώστε το μήκος του τόξου να διατηρείται σταθερό. Αποτέλεσμα αυτών είναι η χρήση μεγαλύτερων εντάσεων ρεύματος κάτι που οδηγεί σε υψηλότερους ρυθμούς τήξης των ηλεκτροδίων και σε υψηλότερους ρυθμούς απόθεσης του μετάλλου συγκόλλησης.

Ο ρυθμός τήξης αυξάνει γραμμικά με αύξηση της προέκτασης του ηλεκτροδίου διότι η αύξηση της προέκτασης συνεπάγεται αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης, η οποία έχει ως συνέπεια αύξηση του ρυθμού τήξης του ηλεκτροδίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μηχανή συγκόλλησης αντιλαμβάνεται αυτήν τη μεταβολή και μειώνει την ένταση του ρεύματος με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού τήξης του ηλεκτροδίου. Αυτό οδηγεί στην απόθεση του καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου σε μια στενή λωρίδα με μεγάλη ενίσχυση όψης. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου αυξάνεται η τάση στη μηχανή συγκόλλησης.

Επίσης σημαντικό ρόλο στο ρυθμό τήξης του ηλεκτροδίου παίζει η πολικότητα, με την ορθή πολικότητα (το ηλεκτρόδιο κάθοδος, δηλαδή ηλεκτροαρνητικό) να δίνει μεγαλύτερο ρυθμό τήξης σε σχέση με την ανάστροφη. Το υλικό του ηλεκτροδίου έχει επίσης σημαντική επίδραση, ενώ το είδος του αερίου προστασίας δε φαίνεται να επιδρά πολύ.

### 2.3.8.3 Αέρια προστασίας

Τα αέρια προστασίας που χρησιμοποιούνται εξαρτώνται από τα προς συγκόλληση μέταλλα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αέρια προστασίας που χρησιμοποιούνται στη συγκόλληση αλουμινίου, μαλακού χάλυβα και ανοξειδωτού χάλυβα με τη μέθοδο GMAW.

#### 1) Αλουμίνιο

- α. Αργό για μικρά πάχη, έως 25 mm
- β. Μίγμα 75% He + 25% Ar για πάχη από 25 έως 76 mm
- γ. 90% He + 10% Ar για πολύ μεγάλα πάχη

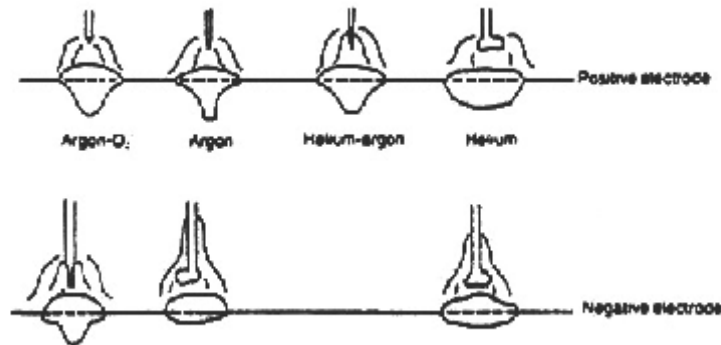
#### 2) Μαλακός χάλυβας

- α. Μίγμα Ar + 5% O<sub>2</sub>
- β. Για μεταφορά με βύθιση Ar + 25% CO<sub>2</sub> για πάχη μικρότερα των 3.2 mm, Ar + 50% CO<sub>2</sub> για μεγαλύτερα πάχη, ή σκέτο CO<sub>2</sub> για μεγαλύτερη διείσδυση

#### 3) Ανοξειδωτος χάλυβας

- α. Μίγμα Ar + 1-2% O<sub>2</sub>
- β. Για μεταφορά με βύθιση μίγμα 90% He + 7,5% Ar + 2,5 CO<sub>2</sub> .

Η συνήθης επαρκής παροχή αερίου προστασίας είναι 20 lt/min. Σε περίπτωση που η παροχή δεν είναι επαρκής, τότε η συγκόλληση θα είναι διάτρητη από πόρους εξαιτίας της ατελούς προστασίας της τηγμένης λίμνης από το περιβάλλον. Πόροι εμφανίζονται και στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η παροχή του αερίου προστασίας είναι υψηλή, με τη διαφορά ότι εδώ οφείλονται στη δημιουργία τυρβώδους ροής που παρασύρει οξειδία και νιτρίδια στη λίμνη συγκόλλησης (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3. Επίδραση του αερίου προστασίας στην όψη και τη διείσδυση της συγκόλλησης.

#### 2.3.8.4 Τύποι ηλεκτροδίων και κλίση κατά τη συγκόλληση

Τα συμπαγή ηλεκτρόδια για συγκόλληση GMAW με προστασία αδρανούς αερίου έχουν συνήθως την ίδια σύνθεση με το προς συγκόλληση βασικό μέταλλο. Όταν όμως το χρησιμοποιούμενο αέριο είναι ενεργό, όπως όταν πρόκειται για μίγμα αδρανούς αερίου με οξυγόνο, ή με CO<sub>2</sub>, τότε είναι απαραίτητη η προσθήκη αποξειδωτικών όπως Si και Mn στο κράμα του ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται έχουν διάμετρο από 0,5 mm έως 3,18 mm. Οι συνήθεις διάμετροι, όμως, είναι μεταξύ 0,9 mm έως 1,6 mm.

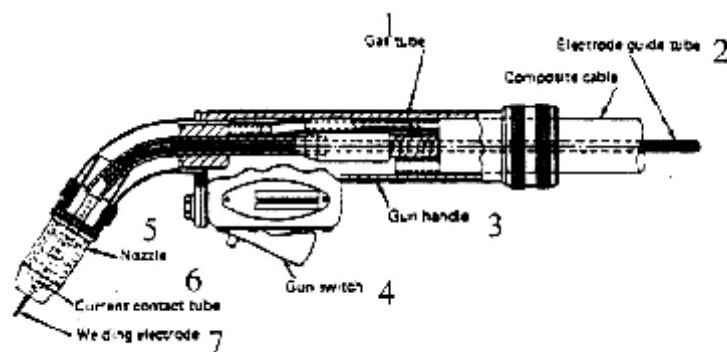
Η κλίση του ηλεκτροδίου έχει την έννοια του προσανατολισμού του ηλεκτροδίου ως προς το βασικό μέταλλο, αλλά και την κλίση του άξονα του ηλεκτροδίου ως προς τη διεύθυνση κίνησης. Όταν η φορά του ηλεκτροδίου είναι αντίθετη προς τη φορά κίνησης, τότε η συγκόλληση ονομάζεται *backhand welding with drag angle*. Αντιθέτως, όταν η φορά του ηλεκτροδίου είναι ίδια με αυτή της συγκόλλησης, τότε η συγκόλληση ονομάζεται *forehand welding with lead angle*.

Η μέγιστη διείσδυση επιτυγχάνεται με την *backhand welding* και υπό γωνία 25 μοιρών, αν και η γωνία που χρησιμοποιείται περισσότερο στην πράξη είναι μεταξύ των 5 και 15 μοιρών. Επίσης αυτή η τεχνική διακρίνεται για το σταθερότερο τόξο της, τις λιγότερες εκτοξεύσεις υλικού αλλά και για τη μορφή του «κορδονιού» της συγκόλλησης, το οποίο είναι πιο κυρτό και πιο στενό. Αυτή η τεχνική προτιμάται για τη συγκόλληση χαλύβδινων ελασμάτων.

### 2.3.8.5 Πιστόλι - Όπλο συγκόλλησης

Υπάρχουν πιστόλια για χειροκίνητη και ημιαυτόματη συγκόλληση GMAW (σχήμα 2.4). Επειδή το ηλεκτρόδιο προωθείται συνεχώς κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, το πιστόλι πρέπει απαραίτητα να διαθέτει μια ολισθαίνουσα ηλεκτρική επαφή (σωλήνα επαφής) για τη διοχέτευση του ρεύματος. Πρέπει επίσης να διαθέτει ακροφύσιο για την παροχή αερίου προστασίας. Η απαιτούμενη ψύξη του πιστολιού γίνεται ή με το αέριο προστασίας ή με κλειστό κύκλωμα νερού ή και με τα δύο.

Η ταχύτητα κίνησης του πιστολιού συγκόλλησης καθορίζει την ποσότητα του προσπιθέμενου μετάλλου. Όσο μειώνεται η ταχύτητα κίνησης του πιστολιού συγκόλλησης, τόσο αυξάνεται το πλάτος του αποτιθέμενου μετάλλου. Αντιθέτως, η αύξηση της ταχύτητας κίνησης οδηγεί σε πρώτη φάση σε αύξηση της παρεχόμενης θερμικής ενέργειας ανά μονάδα μήκους, ενώ περαιτέρω αύξηση προκαλεί μείωση της παρεχόμενης θερμικής ενέργειας. Τέλος για ακόμη μεγαλύτερες ταχύτητες παρουσιάζεται η τάση δημιουργίας υποκοπών κατά μήκος του «κορδονιού» της συγκόλλησης, λόγω ελλειπούς απόθεσης μετάλλου προσθήκης στα σημεία που έχει λιώσει το βασικό μέταλλο.



Σχήμα 2.4 Πιστόλι συγκόλλησης GMAW (1)σωλήνας αερίου, (2)σωλήνας-οδηγός ηλεκτροδίου,(3)λαβή πιστολιού,(4)διακόπτης πιστολιού, (5) ακροφύσιο, (6) σωλήνας επαφής, (7) ηλεκτρόδιο συγκόλλησης.

### 2.3.8.6 Τρόποι μεταφοράς υλικού

Στη μέθοδο GMAW όταν χρησιμοποιείται συνεχές ρεύμα ανάστροφης πολικότητας και Αργό σαν αέριο προστασίας παρατηρούνται διάφοροι τρόποι μεταφοράς του υλικού συγκόλλησης, ανάλογα με την τιμή της έντασης ρεύματος. Έτσι για χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος, η μεταφορά γίνεται με μεγάλες σταγόνες (drop transfer) που αποχωρίζονται από το ηλεκτρόδιο με το μηχανισμό της αστάθειας τσιμπήματος (pinch instability). Πάνω από μια τιμή της έντασης ρεύματος που ονομάζεται ρεύμα διάβασης (transition current), η μεταφορά υλικού γίνεται με ψεκασμό, αρχικά με μορφή εξακοντισμού (projected transfer) και μετά για κάπως μεγαλύτερες τιμές ρεύματος με τη μορφή συνεχούς ροής (streaming transfer). Η παραπάνω μετατροπή δε συμβαίνει αν χρησιμοποιηθεί Ήλιο, CO<sub>2</sub> ή ορθή πολικότητα. Για ακόμη μεγαλύτερες τιμές της έντασης ρεύματος παρατηρείται ο μηχανισμός του περιστρεφόμενου ψεκασμού (rotating transfer).

Επομένως για την επιτυχή συγκόλληση η ένταση ρεύματος πρέπει να έχει τιμή μεγαλύτερη του ρεύματος διάβασης και μικρότερη της τιμής πάνω από την οποία η μεταφορά γίνεται περιστροφικά. Το ρεύμα διάβασης εξαρτάται από το υλικό του ηλεκτροδίου, τη διάμετρό του, την προέκταση του ηλεκτροδίου, δηλαδή την απόσταση από το σημείο τροφοδοσίας του ηλεκτροδίου με ρεύμα μέχρι το άκρο του. Συγκεκριμένα, το ρεύμα διάβασης αυξάνεται με αύξηση της διαμέτρου του ηλεκτροδίου και με μείωση της προέκτασής του.

Ένας άλλος τρόπος μεταφοράς προστιθέμενου μετάλλου είναι η μεταφορά με βύθιση ή βραχυκύκλωση (dip or short-circuiting transfer) που χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση πολύ λεπτών ελασμάτων και σε όλες τις θέσεις με αέριο CO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή δε γίνεται μεταφορά προστιθέμενου μετάλλου ενώ υπάρχει βολταϊκό τόξο μεταξύ του ηλεκτροδίου και των προς συγκόλληση μετάλλων. Μεταφορά γίνεται μόνο κατά τη διάρκεια επαφής του ηλεκτροδίου με το τηγμένο μέταλλο κάτι που συμβαίνει 20 με 200 φορές το δευτερόλεπτο.

## 2.4 Σύγκριση των διαφόρων μεθόδων συγκόλλησης – Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των κυριότερων μεταβλητών των μεθόδων συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται σήμερα. Οι μεταβλητές αυτές είναι η ταχύτητα παραγωγής, το κόστος της εγκατάστασης, η δυσθραυστότητα του μετάλλου συγκόλλησης και οι θέσεις συγκόλλησης.

	<b>SMAW</b>	<b>GTAW</b>	<b>Electroslag/ Electrogas</b>	<b>Βυθισμένου τόξου</b>	<b>GMAW</b>
Ταχύτητα παραγωγής	5	6 (χαμηλότερη)	1 (υψηλότερη)	2	4
Κόστος εγκατάστασης	1 (χαμηλότερο)	3	6 (υψηλότερο)	5	4
Δυσθραυστότητα μετάλλου συγκόλλησης	3 (με ηλεκτρόδιο χαμηλού υδρογόνου)	1 (καλύτερη)	6 (χειρότερη)	5	2
Θέσεις συγκόλλησης	όλες	όλες	κατακόρυφη	επίπεδη	όλες
Πλεονεκτήματα	η πιο ευέλικτη μέθοδος	μεγάλη ευκολία στο άναμμα του τόξου	δεν απαιτούν ακρίβεια στη διαμόρφωση των ακμών	μεγαλύτερη παραγωγικότητα	μεγάλη ευκολία στο άναμμα του τόξου
Μειονεκτήματα	-	σημαντική επίδραση του ανέμου	επίδραση του ανέμου στην electrogas	-	σημαντική επίδραση του ανέμου

Πίνακας 2.1. Σύγκριση διαφόρων μεθόδων συγκόλλησης.



## 2.5 Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων [3]

Στον παρακάτω πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι μέθοδοι συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται κατά την ανέγερση πλοίων, όπως αυτές εφαρμόζονται στην Ιαπωνία και στις άλλες χώρες της Άπω Ανατολής:

Στάδιο	Κατασκευαστικό στοιχείο	Είδος ένωσης	Χρησιμοποιούμενη μέθοδος συγκόλλησης
Συναρμολόγηση υποτομέων (sub-assembly)	Κατασκευή εσωτερικού γάστρας	Κατά συμβολή	Βυθισμένου τόξου
		Αυχενική	Βαρύτητας GMAW (με CO <sub>2</sub> )
Συναρμολόγηση τομέων (assembly)	Επίπεδα ελάσματα	Κατά συμβολή	μονόπλευρη
	Καμπύλα ελάσματα	Κατά συμβολή	μονόπλευρη GMAW (CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> +Ar)
	Εσωτερικό γάστρας	Αυχενική	Βαρύτητας GMAW (με CO <sub>2</sub> )
Τελική συναρμολόγηση (final assembly)	Εξωτερικά ελάσματα	Κατά συμβολή (επίπεδη)	μονόπλευρη GMAW (CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> +Ar)
		Κατά συμβολή (κατακόρυφη)	electroslag GMAW (CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> +Ar)
		Κατά συμβολή (μετωπική)	Βυθισμένου τόξου GMAW (με CO <sub>2</sub> )
	Εσωτερικό γάστρας	Κατά συμβολή (κατακόρυφη)	Electroslag αναλισκόμενου οδηγού
		Κατά συμβολή (επίπεδη)	Βυθισμένου τόξου GMAW (με CO <sub>2</sub> )

Πίνακας 2.2. Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων.

## 2.6 Στοιχεία Μεταλλουργίας Συγκολλήσεων [1], [3]

Το βασικό μέταλλο κατά τη διαδικασία της συγκόλλησης, βρίσκεται-ανάλογα με την απόστασή του από το σημείο συγκόλλησης- σε διάφορες θερμοκρασίες, που ξεκινούν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε μια απόσταση αρκετά μεγάλη από τη θέση συγκόλλησης και φτάνουν στη θερμοκρασία τήξης, πολύ κοντά στο κέντρο της συγκόλλησης. Επομένως συμβαίνουν σημαντικοί μεταλλουργικοί μετασχηματισμοί, τόσο στο μέταλλο συγκόλλησης, όσο και στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και η μικροδομή διαφοροποιείται ανάλογα με την περιοχή.

Η στερεοποίηση της **ζώνης τήξης** χαρακτηρίζεται από τα παρακάτω φαινόμενα : διακρυστάλλωση, χημικός διαφορισμός, διακενώσεις και πόροι, εσωτερικές τάσεις και ρωγματώσεις.

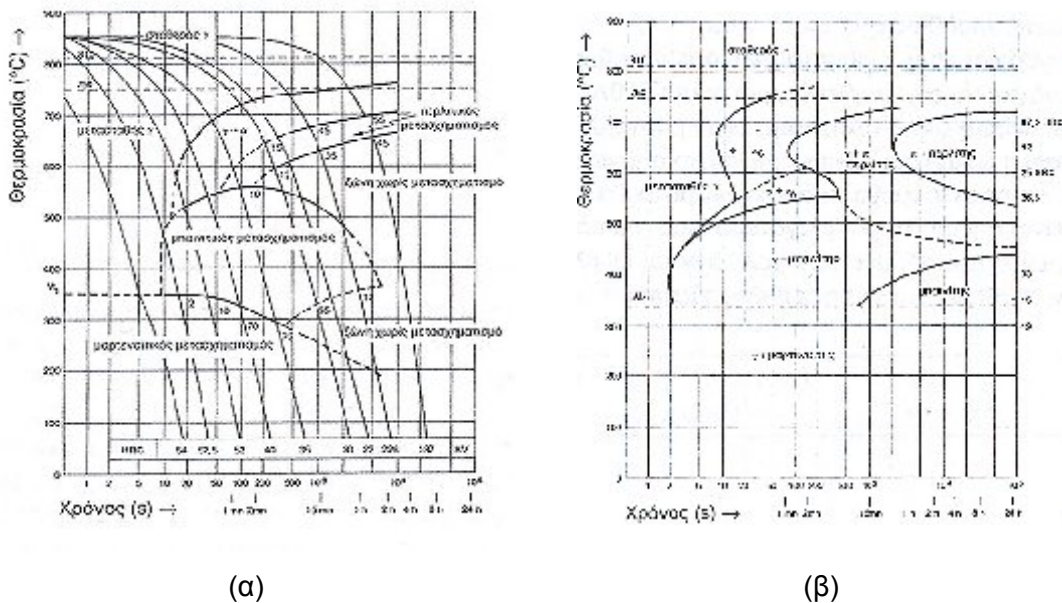
- *Διακρυστάλλωση* είναι η δημιουργία μικρογραφικού ιστού δηλαδή ανομοιόμορφης ανάπτυξης κρυστάλλων-κόκκων σε προνομιακές διευθύνσεις και οφείλεται στην-έστω και μικρή- ανισοθερμία του τήγματος και στη ροή της θερμότητας κατά τη στερεοποίηση.
- *Χημικός διαφορισμός* είναι η ετερογένεια στην περιεκτικότητα του διαλυόμενου στοιχείου, που οφείλεται στην ταχεία απόψυξη η οποία δεν επιτρέπει την πλήρη αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης. Η ετερογένεια αυτή γίνεται εντονότερη όσο μεγαλύτερο γίνεται το εύρος μεταξύ των καμπυλών liquidus και solidus, όσο μεγαλύτερο γίνεται το μέγεθος των κρυστάλλων και όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία στερεοποίησης.
- *Διακένωση* είναι η δημιουργία κοιλώματος κωνικής μορφής στην περιοχή της ζώνης τήξης (ουσιαστικά του “χυτού”) που στερεοποιήθηκε τελευταία, λόγω της στρωματικής πορείας της στερεοποίησης και το μέγεθός της εξαρτάται από τη διαφορά των ειδικών όγκων του υγρού και του στερεού μετάλλου.

Κατά τη στερεοποίηση της ζώνης τήξης, οι κόκκοι που σχηματίζονται έχουν τη μορφή δένδριτών, οι οποίοι είναι τόσο λεπτότεροι όσο η ταχύτητα απόψυξης είναι μεγαλύτερη. Η αργή απόψυξη ευνοεί τους μεγάλους και χονδρούς δένδριτες, οδηγώντας σε φτωχότερες μηχανικές ιδιότητες τη ζώνη τήξης. Οι μέθοδοι συγκόλλησης με προστατευτική ατμόσφαιρα αερίου εξασφαλίζουν τις λεπτότερες δομές, λόγω της ψυκτικής δράσης του αερίου.

Ο διαφορισμός είναι συχνά αιτία θερμής ρωγμάτωσης της ζώνης τήξης, λόγω του σχηματισμού εύτηκτων ενώσεων του Fe με το S και το P, με σημείο τήξης γύρω στους 900°C, οι οποίες περιβάλλουν τους κόκκους. Οι ενώσεις αυτές και κυρίως του P, (διότι το S δεσμεύεται συνήθως από το Mn σχηματίζοντας την πιο δύστηκτη ένωση MnS), λύνουν τη συνοχή του πολυκρυσταλλικού οικοδομήματος, το οποίο υπό την επίδραση εσωτερικών ή εξωτερικών τάσεων ρωγματώνεται.

Μετά τη ζώνη τήξης, ακολουθεί η ζώνη σύνδεσης, η οποία είναι μια πολύ λεπτή ζώνη, συχνά απροσδιόριστη στο μικροσκόπιο, η οποία συνδέει τη ζώνη τήξης με τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη.

Στην περίπτωση της **θερμικά επηρεασμένης ζώνης**, αυτή εκτείνεται στην περιοχή όπου η θέρμανση προκάλεσε ωστενιτοποίηση και για να γίνει αυτό απαιτείται αρκετή χρονική παραμονή πάνω από τη θερμοκρασία A<sub>1</sub>. Οι μετασχηματισμοί που συμβαίνουν στη συνέχεια εξαρτώνται από την ταχύτητα της απόψυξης και από το είδος του χάλυβα, δηλαδή πρέπει να αναφερθούμε στα διαγράμματα CCT ή TTT γνωστά από τη μεταλλογνωσία (Σχήμα 2.5). Εκτός από τους κλασσικούς μετασχηματισμούς ενός διαγράμματος TTT μπορεί να έχουμε και άλλους όπως ανακρυστάλλωση, σφαιροποίηση του σεμεντίτη, γραφίτιση, κατακρήμνιση καρβιδίων ή άλλων φάσεων, κ.ά..

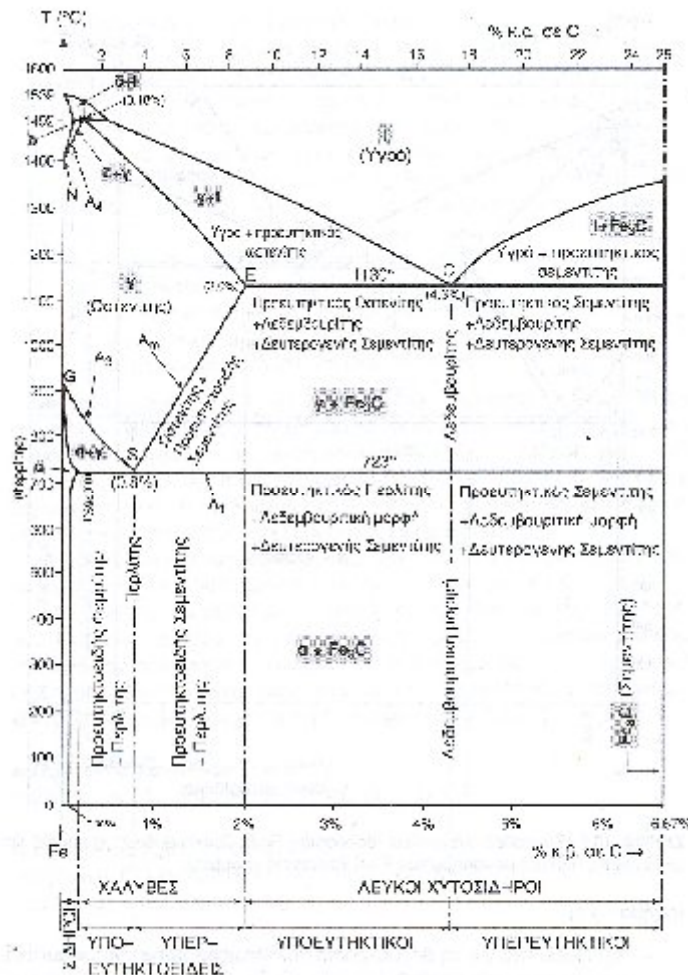


Σχήμα 2.5 Τυπικές καμπύλες (α) CCT και (β) TTT κραματωμένου χάλυβα 0.35%C.

Στην περίπτωση ενός κοινού ανθρακούχου χάλυβα με περιεκτικότητα 0,1-0,2% C, όσο ταχεία και αν είναι η απόψυξη του, τα προϊόντα διάσπασης του ωστενίτη ανήκουν στην περιοχή του περλίτη και για αυτό είναι ένας κατ' εξοχήν συγκολλησιμος χάλυβας.

Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη μπορεί να διαχωριστεί στις εξής περιοχές (σχήμα 2.6):

- Στη ζώνη υπερθέρμανσης, για θερμοκρασίες πολύ υψηλές μέσα στην ωστενιτική περιοχή (δηλαδή για χάλυβα με 0,8% C :  $\theta \gg A_3$  ή  $A_m = 723^\circ\text{C}$ , ή, για χάλυβα με 2% C :  $\theta \gg A_m = 1130^\circ\text{C}$ , σημείο E)
- Στη ζώνη ολικής ανόπτησης, επίσης μέσα στην ωστενιτική περιοχή αλλά για χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $\theta > A_3$  ή  $\theta > A_m$ )
- Στη ζώνη μερικής ανόπτησης, για θερμοκρασίες του διαστήματος  $A_1$ - $A_3$ , όπου η ωστενιτοποίηση δεν είναι πλήρης.



Σχήμα 2.6. Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe<sub>3</sub>C.

Στη ζώνη υπερθέρμανσης έχουμε φαινόμενα μεγέθυνσης του κόκκου του ωστενίτη, που απαιτούν αρκετό χρόνο να ολοκληρωθούν. Ουσιαστικά η μεγέθυνση των κόκκων πραγματοποιείται για θερμοκρασίες αρκετά ανώτερες των  $1130^{\circ}\text{C}$  (θερμοκρασία σημείου E για περιεκτικότητα 2% σε C στο μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-C). Η αύξηση των κόκκων του ωστενίτη οδηγεί στο σχηματισμό φερρίτη με βελονοειδή μορφή που καλείται φερρίτης Widmanstätten και ο οποίος μειώνει τη δυσθραυστότητα. Ο σχηματισμός βελονοειδούς φερρίτη ευνοείται και από τις σχετικά μεγάλες ταχύτητες απόψυξης, πάνω από  $100\text{-}200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Ο σχηματισμός φερρίτη Widmanstätten είναι πρακτικά αναπόφευκτος στις συγκολλήσεις και συναντάται τόσο στη ζώνη υπερθέρμανσης, όσο και μέσα στη ζώνη τήξης, για τους ίδιους λόγους. Ευνοείται ιδιαίτερα από την παρουσία καρβιδιογόνων στοιχείων, όπως το Mn, το Cr και το Mo.

Στη ζώνη πλήρους ανόπτησης, ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε φερρίτη και περλίτη κατά την απόψυξη, οδηγεί σε λεπτές και ομοιόμορφες δομές, διότι γίνεται σε συνθήκες που αντιστοιχούν στις συνθήκες ολικής ανόπτησης, ή ανόπτησης για εξομάλυνση. Οι δομές αυτές έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες.

Στη ζώνη μερικής ανόπτησης εμφανίζονται φερριτοπερλιτικές δομές, κατά κανόνα πολύ λεπτές, αλλά και με κάποια ανομοιομορφία στο μέγεθος του κόκκου, διότι ούτε η θερμοκρασία, ούτε ο χρόνος παραμονής είναι αρκετός για να γίνει πλήρης ωστενιτοποίηση.

Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν, παρατηρούμε ότι καθώς μετακινούμαστε από τη ζώνη τήξης προς το εξωτερικό παρατηρούμε διαδοχικά πρώτα χονδρόκοκκη δενδριτική μικροδομή με φερρίτη Widmanstätten, κατόπιν κόκκους μεσαίου μεγέθους που γίνονται διαρκώς όλο και λεπτότεροι και τέλος το μέταλλο βάσης χωρίς μεταβολή.

Στην περίπτωση που ο χάλυβας είναι ελαφρά κραματωμένος, η μικροδομή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης μπορεί να βρεθεί όπως και προηγουμένως μέσω των διαγραμμάτων CCT και TTT. Είναι γνωστό ότι τα διαγράμματα αυτά μετακινούνται προς τα δεξιά με την αύξηση των κραματικών προσθήκων (συμπεριλαμβανομένου και του C), ενώ συγχρόνως αλλάζει η μορφή τους και κατεβαίνει η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού ( $M_s$ ). Γενικά αυξάνεται η εμβαπτότητα και επομένως είναι μεγάλος ο κίνδυνος εμφάνισης μαρτενσίτη, δομής ανεπιθύμητης στις συγκολλήσεις λόγω της μειωμένης δυσθραυστότητας που παρουσιάζει.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ ΣΤΗ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗ**

#### **3.1 Εισαγωγή**

Η χρήση των ανοξειδωτων χαλύβων στην ναυπηγική, παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, δεν ήταν διαδεδομένη. Τα τελευταία όμως χρόνια έχει αρχίσει και χρησιμοποιείται πολύ περισσότερο. Σε αυτό έχει συντελέσει και η αύξηση των ναυπηγήσεων πλοίων μεταφοράς φυσικού αερίου (LNG), αερίων πετρελαίου (LPG) και πλοίων που μεταφέρουν χημικά (chemical tankers). Στους προαναφερθέντες τύπους πλοίων χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ανοξειδωτοι χάλυβες, σαν υλικό κατασκευής των δεξαμενών φορτίου και των σωληνώσεών τους.

#### **3.2 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες στα πλοία [32 – 44]**

Όπως έχει προαναφερθεί, η χρήση των ανοξειδωτων χαλύβων εστιάζεται πιο πολύ στην κατασκευή των δεξαμενών φορτίου σε LNG, LPG και σε chemical tankers. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες παίζουν ένα σημαντικότατο ρόλο στα LNG, λόγω της αντοχής τους σε κρυογενικές εφαρμογές, πίνακας 3.1. Οι δεξαμενές φορτίου, οι σωληνώσεις και ο απαραίτητος εξοπλισμός είναι κατασκευασμένοι από ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα. Δύο πολύ σημαντικοί παράγοντες για την επιλογή των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων είναι η πολύ καλή τους συγκολλησιμότητα και η αντίστασή τους στην διάβρωση. Επίσης, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (π.χ. 316L), λόγω του ότι έχουν πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα, δεν είναι ευαίσθητοι σε περικρυσταλλική διάβρωση και ως εκ τούτου, κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, δεν υπόκεινται σε καμία μεταβολή φάσης. Επιπλέον, με τη χρησιμοποίηση ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων υπάρχει μειωμένη πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης λόγω υδρογόνου.

Πίνακας 3.1. Αέρια στις δεξαμενές LNG στις οποίες χρησιμοποιείται ο 316L.

Αέριο	Θερμοκρασία υγροποίησης (°C)	Τύπος υλικού
Αζωτο	-195.8	Ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας
Νέον	-246.1	Ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας
Βαρύ Υδρογόνο	-249.6	Ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας
Υδρογόνο	-252.8	Ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας
Ήλιο	-268.9	Ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας
Απόλυτο μηδέν	-273.18	Ωστενιτικός ανοξειδωτος χάλυβας

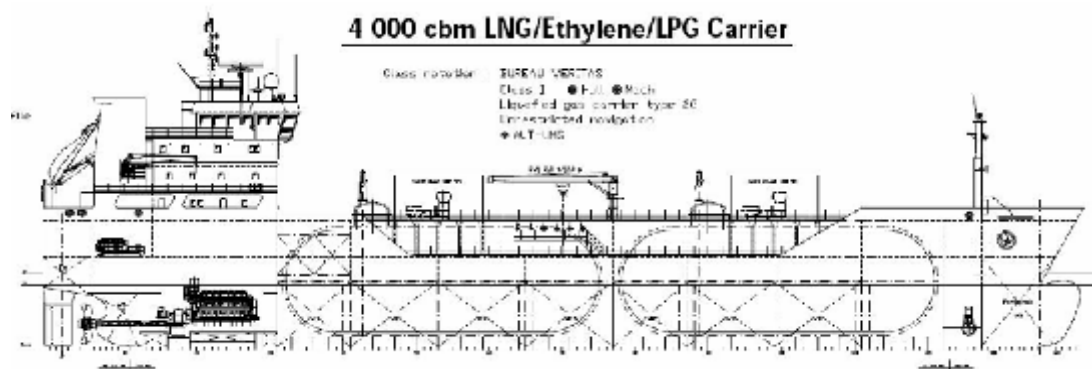
Στις επόμενες σελίδες παρουσιάζονται διάφοροι τύποι δεξαμενών πλοίων LPG, LNG κατασκευασμένες από ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα. Δεξαμενές τύπου C, τύπου Kvaerner – Moss και δεξαμενές τύπου Membrane GTT Mark III. Εικόνες 3.1-3.10, Σχήματα 3.1-3.2.



Εικόνα 3.1. Δεξαμενή τύπου C.



Εικόνα 3.2. Δεξαμενή τύπου C.



Σχήμα 3.1. Πλάγια όψη LNG/LPG με ωστενιτικές ανοξείδωτες δεξαμενές τύπου C.

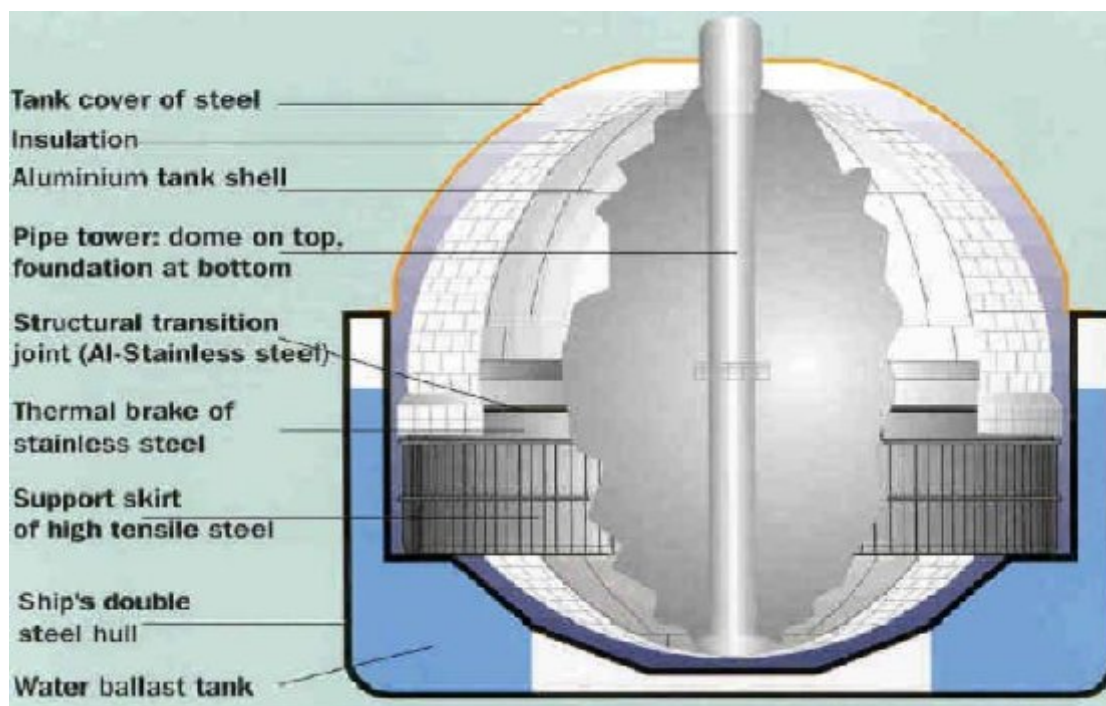




Εικόνα 3.3. Δεξαμενή τύπου C.



Εικόνα 3.4. Δεξαμενή τύπου Kvaerner – Moss.



Εικόνα 3.5. Δεξαμενή τύπου Kvaerner – Moss.

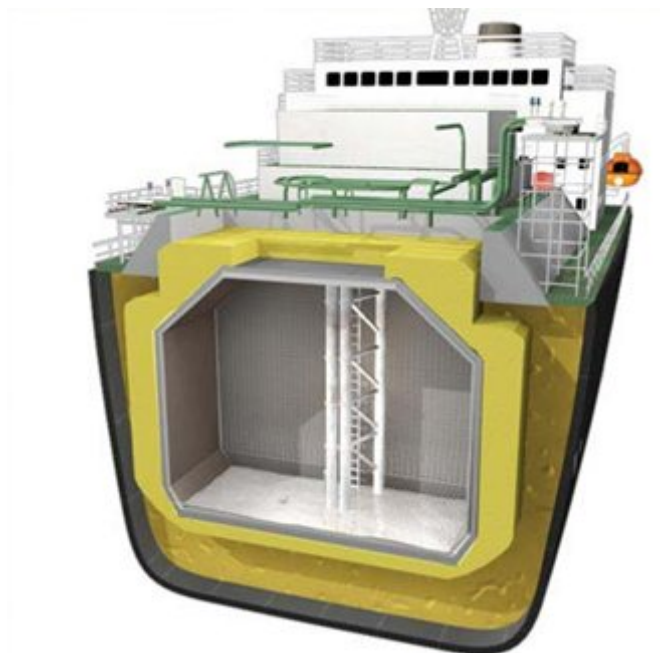


Εικόνα 3.6. LNG με δεξαμενές τύπου Kvaerner – Moss.

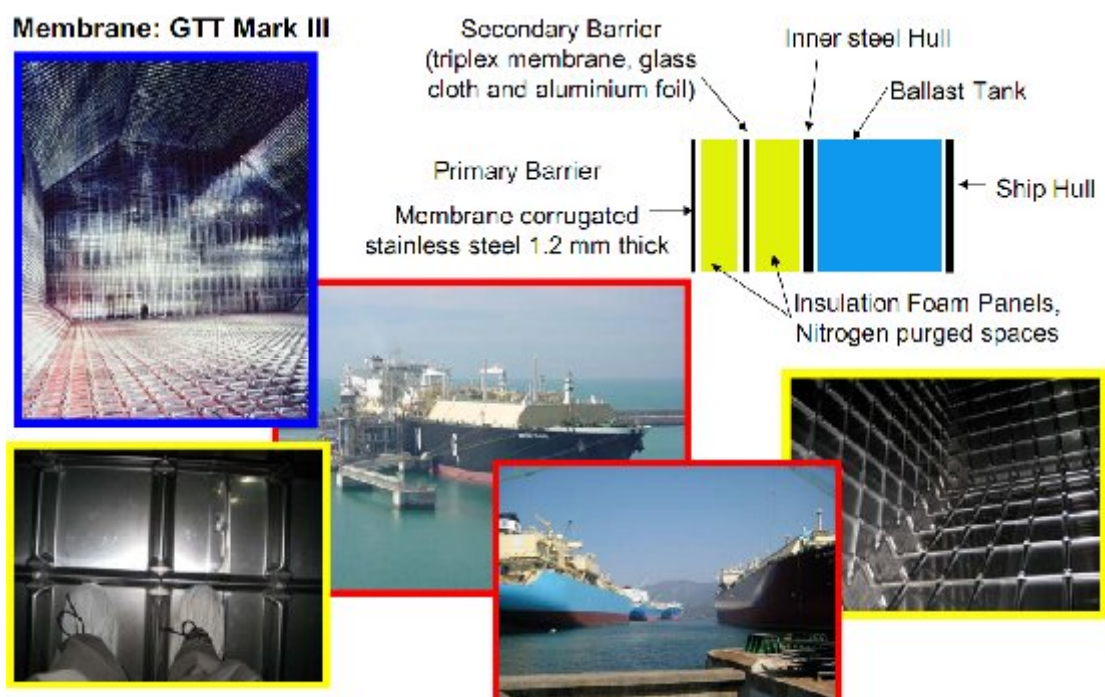


Εικόνα 3.7. LNG με δεξαμενές τύπου Kvaerner – Moss.

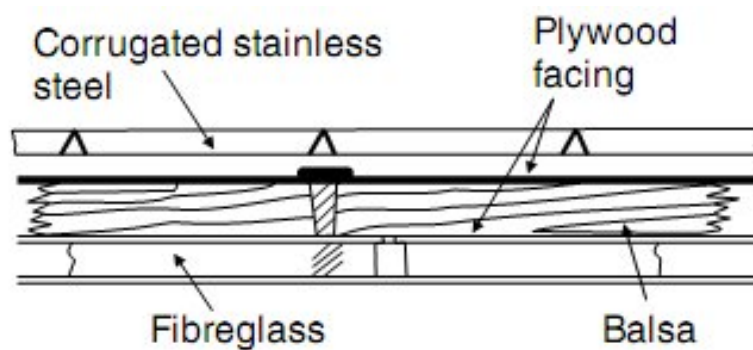




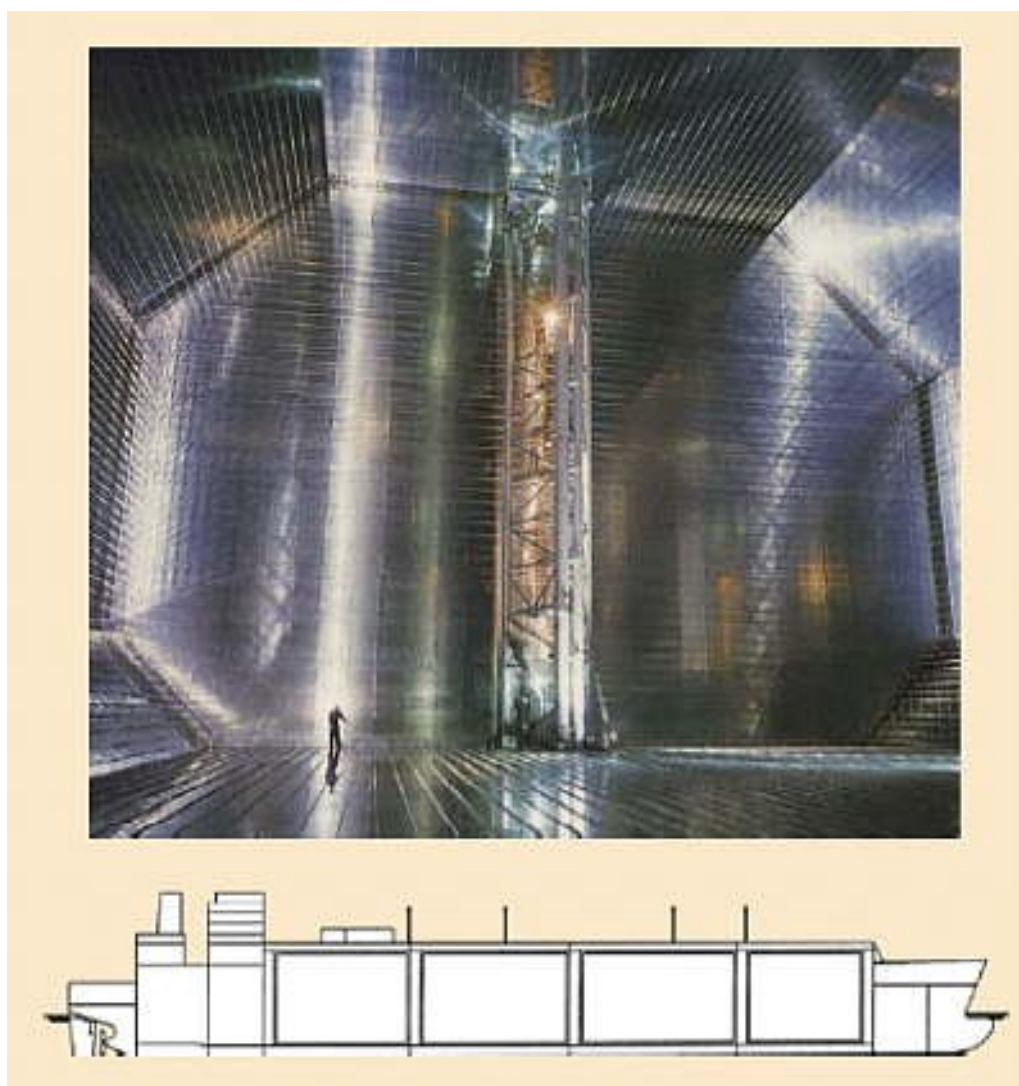
Εικόνα 3.8. Τομή πλοίου LNG με δεξαμενές τύπου Membrane GTT Mark III.



Εικόνα 3.9. Σχηματική αναπαράσταση και φωτογραφίες δεξαμενής τύπου Technigaz Membrane GTT Mark III.



Σχήμα 3.2. Πλάγια όψη δεξαμενής τύπου Technigaz Membrane GTT Mark III.



Εικόνα 3.10. Δεξαμενή τύπου Technigaz Membrane GTT Mark III.

Επίσης, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χρησιμοποιείται ευρέως στις δεξαμενές των chemical tankers, καθώς και σε όλες τις σωληνώσεις των πλοίων ανεξαιρέτως τύπου. Ακόμα, βασικό υλικό στα συστήματα θερμάνσεως του πετρελαίου είναι ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας και στην πλειονότητά του είναι ο 316L.

Επιπλέον, σε όλους τους προαναφερθέντες τύπους πλοίων, οι παντός είδους αντλίες είναι κατασκευασμένες από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα. Μία ενδεικτική αντλία κατασκευασμένη από 316L φαίνεται στην εικόνα 3.11.



Εικόνα 3.11. Αντλία πετρελαίου κατασκευασμένη από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 316L

Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας για την κατασκευή ελίκων, τόσο μικρών σκαφών, όσο και ελίκων πλοίων για πλεύση στους πάγους, εικόνες 3.12-3.15.



Εικόνα 3.12. Έλικά ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα για μικρά σκάφη.



Εικόνα 3.13. Έλικα ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα πλοίων για πλεύση στους πάγους.



Εικόνα 3.14. Έλικα ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα πλοίων για πλεύση στους πάγους.





Εικόνα 3.15. Έλικα ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα πλοίων για πλεύση στους πάγους.

Σε αρκετά μικρά σκάφη, κότσα και ιστιοπλοϊκά χρησιμοποιείται ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας για την κατασκευή των δεξαμενών πετρελαίου Diesel και νερού, στον άξονα που συνδέει την μηχανή με την έλικα και φυσικά την έλικα, όπως έχει προαναφερθεί.

Συμπερασματικά, ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας χρησιμοποιείται σε αρκετά και κρίρια σημεία των πλοίων και αυτό φανερώνει την χρησιμότητα και την υπεροχή του έναντι άλλων υλικών.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ

### 4.1 Γενικά [24], [25]

Η πρώτη αναφορά στην αντοχή σε διάβρωση διαφόρων κραμάτων τα οποία περιέχουν χρώμιο και άνθρακα, εμφανίζεται περίπου το 1820 σε μια αδημοσίευτη έκθεση από τον Stodart και M. Faraday. Παρόλα αυτά η μέγιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο ήταν μικρότερη της απαιτούμενης για παθητικοποίηση. Συνεπώς, οι επιστήμονες αυτοί έχασαν την ευκαιρία για την ανακάλυψη του ανοξειδωτού χάλυβα. Το 1821 στην Γαλλία, ο Berthier ανακάλυψε ότι κράματα σιδήρου με μεγάλες ποσότητες χρωμίου παρουσίαζαν μεγαλύτερη αντίσταση στα οξέα από ότι εκείνα που δεν περιείχαν. Όμως τα κράματα αυτά περιείχαν υψηλές ποσότητες άνθρακα και συνεπώς δεν είχαν καμία αξία σαν κατασκευαστικά υλικά. Κατά τη διάρκεια των χρόνων που ακολούθησαν τα κράματα χρωμίου – άνθρακα αναπτύχθηκαν από πολλούς ερευνητές, οι οποίοι αξιολόγησαν την υψηλή αντοχή και τη σκληρότητα που προσέδιδε το χρώμιο. Ωστόσο η υψηλή αντοχή σε διάβρωση δεν παρατηρήθηκε αρχικά, γιατί η υψηλή ποσότητα άνθρακα επηρέαζε τις ιδιότητες της διάβρωσης. Το 1904, ο Guillot από την Γαλλία παρήγαγε κράματα χρωμίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Παρά το γεγονός ότι μελέτησε τη μεταλλουργική δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων χρωμίου - σιδήρου αλλά και των χρωμίου – σιδήρου – νικελίου, δεν κατάφερε να αναγνωρίσει την ιδιαίτερη αξία της παθητικοποίησης.

Η ιδιότητα της παθητικοποίησης που ξεκινάει από ελάχιστο ποσοστό χρωμίου της τάξεως του 12% , περιγράφηκε αρχικά από τον Monnartz από τη Γερμανία το 1908. Ο ίδιος δημοσίευσε μια λεπτομερή έκθεση αναφορικά με τις χημικές ιδιότητες κραμάτων χρωμίου – σιδήρου το 1911. Στο μεσοδιάστημα αυτό ο H. Brearly στην Αγγλία προσπαθούσε να κατασκευάσει κράματα χρωμίου – σιδήρου που να είναι ανθεκτικά στην διάβρωση. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του παρατήρησε την αντοχή τους στην προσβολή μέσω της μεταλλογραφικής εξέτασής τους. Παρατήρησε ότι τα κράματα σιδήρου – Cr 12% δεν προσβάλλονταν από τα συνήθη νιτρικά οξέα και άλλα αντιδραστήρια και ότι δεν σκούριαζαν μετά την παρατεταμένη έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα. Έτσι αποκάλεσε αυτά τα φερριτικά κράματα «ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΣ ΧΑΛΥΒΑΣ».

Ταυτόχρονα, οι Benno Strauss και Edward Maurer στην Γερμανία ερευνούσαν τις συνθέσεις των κραμάτων άνθρακα – χρωμίου και νικελίου. Παρατήρησαν ότι τα ωστενιτικά κράματα που περιείχαν 8% νικέλιο είχαν μεγάλη αντίσταση σε

αναθυμιάσεις οξέων, αλλά δεν ήταν πρακτικά καθώς έσπαγαν κατά τη διάρκεια κάθε εργασίας. Παρόλα αυτά ο Strauss αποκατέστησε την ελατότητά τους όταν ανέπτυξε μια διαδικασία ανόπτησης με θερμότητα, ακολουθούμενη από εμβάπτισή τους σε νερό, η οποία διέλυε τα καρβίδια χρωμίου.

Βασιζόμενος στα πειράματα του ο Monnarty υποστήριξε ότι η παθητικοποίηση στον ανοξειδωτο χάλυβα οφειλόταν σε ένα αόρατο στρώμα οξειδίου. Αυτή η θεωρία όμως δεν ήταν καθολικά αποδεκτή, ώσπου το 1930 αποδείχτηκε ηλεκτροχημικά από τον H.H. Uhlig του Τεχνολογικού Ιδρύματος της Μασαχουσέτης.

Ο ανοξειδωτος χάλυβας και άλλα παρόμοια κράματα πλούσια σε χρώμιο χαρακτηρίζονται από την παθητικοποίηση. Ως παθητικοποίηση περιγράφεται το φαινόμενο κατά το οποίο στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζεται λεπτό στρώμα οξειδίων που το προστατεύει από τη διάβρωση. Η παθητικοποίηση σιδηρούχων κραμάτων με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 10,5 % σε χρώμιο, πραγματοποιείται με προσθήκη χρωμίου.

Υπάρχουν πολλές σειρές ανοξειδωτων χαλύβων, κάθε μια από τις οποίες έχει τις δικές της φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, καθώς και συγκεκριμένη αντοχή σε διάβρωση. Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται οι μορφές διάβρωσης που παρουσιάζουν οι ανοξειδωτοι χάλυβες, λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν επηρεάζονται όλες οι σειρές των ανοξειδωτων χαλύβων στον ίδιο βαθμό.

## **4.2 Μηχανισμός διάβρωσης των ανοξειδωτων χαλύβων [13], [15]**

Η αντοχή των ανοξειδωτων χαλύβων έναντι της διάβρωσης βασίζεται στην ακεραιότητα του λεπτού παθητικού στρώματος, το οποίο προσδίδει χαμηλούς ρυθμούς διάβρωσης σε υδατικό περιβάλλον. Η αστοχία του παθητικού στρώματος έχει ως αποτέλεσμα εντοπισμένες μορφές διάβρωσης όπως οι βελονισμοί και η διάβρωση χαραγής, αλλά και ρωγμάτωση από διάβρωση λόγω μηχανικής καταπόνησης.

Ο μηχανισμός της αντοχής έναντι της διάβρωσης των ανοξειδωτων χαλύβων διαφέρει από αυτόν των ανθρακούχων χαλύβων, των κραματωμένων χαλύβων και των περισσότερων άλλων μετάλλων. Στις περιπτώσεις αυτές δημιουργείται ένα στρώμα οξειδίων το οποίο προστατεύει το μέταλλο έναντι του περιβάλλοντος. Ο βαθμός της προστασίας που παρέχει το στρώμα αυτό, εξαρτάται από το πάχος των οξειδίων, τη συνέχειά του, τη συνοχή και τη συνάφειά του με το μέταλλο, καθώς και με τη δυνατότητα διάχυσης του οξυγόνου και του μετάλλου στο στρώμα των οξειδίων. Κατά την οξειδωση των ανοξειδωτων χαλύβων σε υψηλές θερμοκρασίες ο

μηχανισμός της προστασίας του ανοξειδωτου χάλυβα είναι παρόμοιος. Ωστόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ανοξειδωτοι χάλυβες δε σχηματίζουν ένα στρώμα πραγματικών οξειδίων, αλλά ένα παθητικό στρώμα. Ένας από τους μηχανισμούς που έχει προταθεί για τη δημιουργία του παθητικού στρώματος, αναφέρεται στο σχηματισμό ενός στρώματος ενυδατωμένων οξειδίων, το οποίο είναι συνεχές, χωρίς πόρους και το οποίο επαναδημιουργείται παρουσία οξυγόνου αν καταστραφεί.

Οι τρεις συνηθέστεροι σταθεροποιητές της ωστενιτικής φάσης – το νικέλιο, το μαγγάνιο και το άζωτο – συμβάλλουν στην παθητικοποίηση. Το χρώμιο, που αποτελεί το σημαντικότερο κραματικό στοιχείο είναι το ίδιο πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση και συναντάται συχνότερα από το σίδηρο στο παθητικό στρώμα.

Η παθητικοποίηση αποτελεί φαινόμενο που παρουσιάζεται σε συγκεκριμένο περιβάλλον. Το εύρος των συνθηκών για τις οποίες μπορεί να εμφανιστεί παθητικοποίηση εξαρτάται από το συγκεκριμένο περιβάλλον, τη σειρά και τη σύσταση των ανοξειδωτων χάλυβων. Όταν οι συνθήκες ευνοούν τη διατήρηση της παθητικής κατάστασης τότε οι ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Αν η παθητική κατάσταση καταστραφεί και οι συνθήκες δεν ευνοούν την επαναδημιουργία του στρώματος της παθητικοποίησης, τότε οι ανοξειδωτοι χάλυβες διαβρώνονται όπως οι ανθρακούχοι ή οι χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης.

Η παρουσία του οξυγόνου αποτελεί σημαντική παράμετρο για την αντοχή σε διάβρωση των ανοξειδωτων χάλυβων. Η αντοχή σε διάβρωση γίνεται μέγιστη όταν ο χάλυβας εκτίθεται στο περιβάλλον και η επιφάνεια διατηρείται ελεύθερη από αποθέσεις εξαιτίας της ροής του περιβάλλοντος. Η κάλυψη μέρους της επιφάνειας του μετάλλου – για παράδειγμα εξαιτίας επικαλύψεων, βαφών για τη βιολογική διάβρωση – δημιουργεί μια περιοχή χωρίς οξυγόνο, κάτω από την καλυμμένη περιοχή. Έτσι η χωρίς οξυγόνο περιοχή αυτή είναι ανοδική σε σχέση με την εκτεθειμένη επιφάνεια.

Η επιλογή του κατάλληλου ανοξειδωτου χάλυβα μπορεί να εξασφαλίσει την ασφαλή λειτουργία για μεγάλο χρονικό διάστημα με ελάχιστη διάβρωση, ενώ ένας ανοξειδωτος που δεν ανήκει στην κατάλληλη σειρά μπορεί να διαβρωθεί και να παρουσιάσει διάβρωση σε χρονικό διάστημα μικρότερο από έναν απλό ανοξειδωτο χάλυβα, ο οποίος μπορεί να αστοχήσει εξαιτίας ομοιόμορφης διάβρωσης. Η επιλογή συνεπώς της κατάλληλης σειράς θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη το κόστος, αλλά και τυχόν διαφοροποιήσεις του διαβρωτικού περιβάλλοντος της κατασκευής κατά τη λειτουργία ή τη διακοπή της.

Για τη δημιουργία του στρώματος της παθητικοποίησης δεν απαιτείται ειδική κατεργασία του χάλυβα. Το στρώμα της παθητικοποίησης δημιουργείται αυθόρμητα

παρουσία οξυγόνου. Η συνηθέστερη διαδικασία είναι η απομάκρυνση σκουριάς, οξειδίων και άλλων στοιχείων μόλυνσης της επιφάνειας. Για παράδειγμα, στους χαλύβδινους μύλους, ο ανοξειδωτος χάλυβας μπορεί να προσβληθεί, από όξινο διάλυμα, συνήθως από μίγμα νιτρικού και υδροφθορικού οξέος ( $\text{HNO}_3\text{-HF}$ ), για την απομάκρυνση τυχόν οξειδίων που σχηματίζονται κατά τη θερμική κατεργασία. Όταν η επιφάνεια καθαριστεί και εκτεθεί στην ατμόσφαιρα, σχηματίζεται αμέσως το παθητικό στρώμα.

### **4.3 Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων στην αντοχή σε διάβρωση των ανοξειδωτων χαλύβων [13]**

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφεται αναλυτικά ο ρόλος στη διάβρωση των σημαντικότερων από τα κραματικά στοιχεία (Σχήμα 4.1) των ανοξειδωτων χαλύβων.

#### **4.3.1 Το χρώμιο Cr**

Το Cr αποτελεί το σημαντικότερο στοιχείο στο σχηματισμό του παθητικού στρώματος. Άλλα στοιχεία μπορεί να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα του Cr για το σχηματισμό και τη διατήρηση του παθητικού στρώματος, αλλά κανένα άλλο στοιχείο δεν μπορεί από μόνο του να παρέχει αντίστοιχες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Το παθητικό στρώμα παρατηρείται καταρχήν σε περιεκτικότητες 10.5% Cr, αλλά είναι ασθενές και παρέχει ελάχιστη προστασία. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Cr σε ποσοστά 17-20%, τυπική σύσταση των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων ή 26 έως 29% που είναι η σύσταση των νέων φερριτικών ανοξειδωτων χαλύβων, αυξάνεται σημαντικά η σταθερότητα του παθητικού στρώματος. Ωστόσο, υψηλότερα ποσοστά Cr μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, όπως την κατεργασιμότητα, τη συγκολλησιμότητα, τη λειτουργία σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Για το λόγο αυτό είναι πολλές φορές αποτελεσματικό να αυξάνεται η αντοχή σε διάβρωση με τη μεταβολή άλλων κραματικών στοιχείων, χωρίς αύξηση του ποσοστού του Cr.

#### 4.3.2 Το νικέλιο Ni

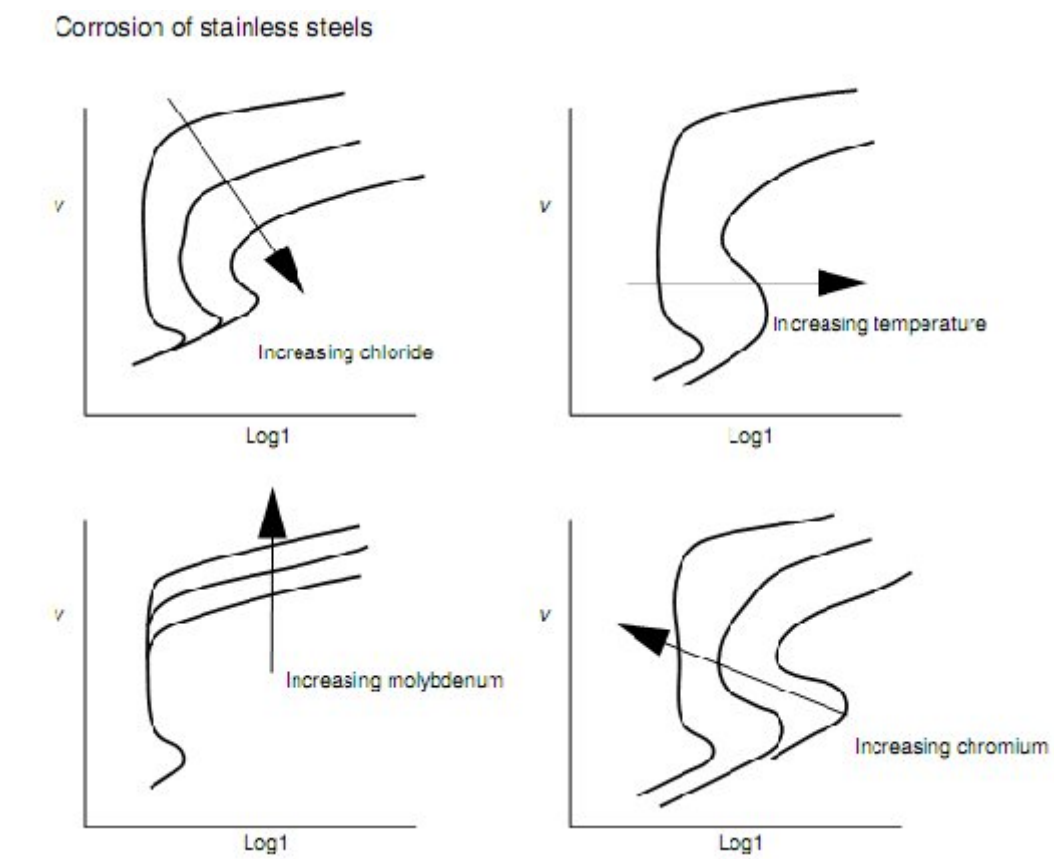
Το νικέλιο Ni, σε σημαντικές ποσότητες, σταθεροποιεί την ωστενιτική δομή, με αποτέλεσμα την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών. Το νικέλιο είναι αποτελεσματικό στην επαναπαθητικοποίηση, ιδιαίτερα σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Είναι επίσης χρήσιμο για την αντοχή σε μεταλλικά οξέα. Η αύξηση του ποσοστού του νικελίου σε ποσοστά 8 έως 10% μειώνει την αντοχή σε ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking, SCC), αλλά περαιτέρω αύξηση αποκαθιστά την αντοχή του υλικού σε SCC. Η αντοχή σε SCC επιτυγχάνεται σε περιεκτικότητα 30% Ni, για την πλειοψηφία των συνθηκών λειτουργία των ανοξειδωτων χαλύβων. Σε τέτοιες περιεκτικότητες το Ni αυξάνει το όριο διαρροής, τη δυσθραυστότητα και την αντοχή σε αναγωγικά οξέα, αλλά καθιστά τις φερριτικές σειρές ευπαθείς σε SCC σε πυκνά διαλύματα χλωριούχου μαγνησίου  $MgCl_2$ .

#### 4.3.3 Το μαγγάνιο Mn

Το Mn σε μέτριες ποσότητες και σε συνδυασμό με το Ni μπορεί να παρέχει στο κράμα πολλές από τις ιδιότητες του νικελίου. Ωστόσο η ολική αντικατάσταση του νικελίου από το μαγγάνιο δεν είναι πρακτική μέθοδος. Πολλοί χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε Mn παρουσιάζουν ασυνήθιστα υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Το Mn αλληλεπιδρά με το θείο στους ανοξειδωτους χάλυβες προς δημιουργία σουλφιδίων του Mn. Η μορφολογία και η σύσταση των σουλφιδίων αυτών μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αντοχή σε διάβρωση και ειδικότερα σε διάβρωση με βελονισμούς.

#### 4.3.4 Το μολυβδαίνιο Mo

Το Mo σε συνδυασμό με το Cr είναι πολύ αποτελεσματικό στη σταθεροποίηση του παθητικού στρώματος σε περιβάλλον χλωριόντων. Το στοιχείο αυτό είναι πολύ αποτελεσματικό στην αύξηση της αντοχής για την έναρξη της διάβρωσης με βελονισμούς και της διάβρωσης χαραγής.



Σχήμα 4.1. Μεταβολή των καμπυλών πόλωσης ανοξειδωτων χαλύβων ανάλογα με την περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία. [25]

Ο άνθρακας είναι χρήσιμος δεδομένου ότι επιτρέπει την σκλήρυνση μέσω θερμικής κατεργασίας, που αποτελεί τη βάση των μαρτενσιτικών σειρών και παρέχει αντοχή για εφαρμογές των ανοξειδωτων χαλύβων σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε όλες τις άλλες εφαρμογές ο άνθρακας είναι επιβλαβής για την αντοχή σε διάβρωση εξαιτίας της αντίδρασής του με το Cr. Στους φερριτικούς ανοξειδωτους ο άνθρακας μειώνει τη δυσθραυστότητα.

#### 4.3.5 Το άζωτο N

Το άζωτο N συμβάλει στην αντοχή των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων στη διάβρωση με βελονισμούς, αφού επιβραδύνει το σχηματισμό σ- φάσεων χρωμίου – σιδήρου και αυξάνει την αντοχή του χάλυβα. Το άζωτο είναι απαραίτητο στις σειρές των duplex ανοξειδωτων χαλύβων επειδή αυξάνει το ωστενιτικό περιεχόμενο, μειώνει

το διαχωρισμό του Cr και του Mo, και αυξάνει την αντοχή σε διάβρωση της ωστενιτικής φάσης. Το άζωτο είναι επιβλαβές για τις μηχανικές ιδιότητες των φερριτικών σειρών.

#### 4.3.6 Άλλα κραματικά στοιχεία

Άλλα κραματικά στοιχεία προστίθενται στους ανοξειδωτους για να τροποποιήσουν τις ιδιότητες. Έτσι με προσθήκη χαλκού Cu βελτιώνεται η αντίσταση σε διάβρωση σε όξινο θειικό περιβάλλον. Ωστόσο ο χαλκός σε σημαντικές ποσότητες, μπορεί να μειώσει την αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς κάποιων κραμάτων.

Το νιόβιο (Nb) και το τιτάνιο (Ti) προστίθενται για να σταθεροποιήσουν τον άνθρακα. Σχηματίζουν καρβίδια και έτσι μειώνουν τη διαθέσιμη ποσότητα του άνθρακα για να σχηματίσει καρβίδια χρωμίου, τα οποία μπορεί να ευθύνονται για τη μείωση της αντοχής σε διάβρωση.

Συνεπώς, εξαιτίας όλων αυτών των δυνατοτήτων κραματοποίησης, υπάρχουν τόσα πολλά είδη ανοξειδωτου χάλυβα. Επίσης, όσο περισσότερα κραματικά στοιχεία χρησιμοποιούνται, τόσο μεγαλύτερο είναι και το κόστος του κράματος. Συνεπώς είναι συνετό να επιλέγεται η κατάλληλη κάθε φορά σύσταση ανοξειδωτου χάλυβα, ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής. Για παράδειγμα δεν είναι απαραίτητο να παρέχουμε επιπρόσθετη αντίσταση σε διάβρωση με βελονισμούς εάν το περιβάλλον της εφαρμογής δεν προκαλεί αυτό το είδος της διάβρωσης.

#### 4.4. Μορφές διάβρωσης των ανοξειδωτων χαλύβων [2], [24], [25]

Οι συνηθέστερες μορφές διάβρωσης που παρουσιάζουν οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι διάβρωση με βελονισμούς, διάβρωση χαραγής, ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και περικρυσταλλική διάβρωση. Τα είδη αυτά οφείλονται αποκλειστικά στα εγγενή χαρακτηριστικά των ανοξειδωτων χαλύβων (π.χ. μεταλλουργικά). Τα είδη αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στις ακόλουθες παραγράφους.

##### 4.4.1 Διάβρωση με βελονισμούς

Η συνηθέστερη μορφή διάβρωσης που παρουσιάζουν οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι η διάβρωση με βελονισμούς.

Η συμπεριφορά και η αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς μετράται συνήθως χρησιμοποιώντας την κρίσιμη θερμοκρασία διάβρωσης με βελονισμούς (critical pitting temperature – CPT), την κρίσιμη θερμοκρασία διάβρωσης χαραγής (critical crevice temperature – CCT), και τον ισοδύναμο αριθμό αντίστασης σε διάβρωση με βελονισμούς (pitting resistance equivalent number - PREN). Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός αυτός (PREN), τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντίσταση σε διάβρωση. Κράματα που μπορεί να έχουν παρόμοιες τιμές μπορεί ωστόσο να διαφέρουν στη συμπεριφορά τους σε πραγματικές συνθήκες. Ο αριθμός PREN καθορίζεται από την περιεκτικότητα του κράματος σε χρώμιο Cr, σε μολυβδαίνιο Mo και σε άζωτο N :

$$PREN = \%Cr + 3.3 (\%Mo) + 30 (\%N)$$

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται ο αριθμός PREN για διάφορους ανοξειδωτους χάλυβες.

Η CPT για ένα κράμα, είναι η θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρούνται για πρώτη φορά βελονισμοί. Αυτές οι θερμοκρασίες συνήθως ορίζονται όταν το κράμα εκτίθεται σε διάλυμα σιδηρούχων χλωριδίων ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) και σε όξινο μίγμα αποτελούμενο από χλωριόντα και θειικό οξύ.



Πίνακας 4.1. Αριθμός PREN για διάφορους ανοξειδωτους χάλυβες. [25]

Pitting Resistance Equivalent Numbers			
Alloy	PREN	Alloy	PREN
654	63.09	316LN	31.08
31	54.45	316	27.90
25-6Mo	47.45	20Cb3	27.26
Al-6XN	46.96	348	25.60
20Mo-6	42.81	347	19.0
317LN	39.60	331	19.0
904L	36.51	304N	18.3
20Mo-4	36.20	304	18.0
317	33.2		

Οι βελονισμοί μπορεί να εμφανιστούν σε περιβάλλον υψηλής περιεκτικότητας σε χλωριόντα, όπως είναι τα παγωμένα νερά ή το θαλάσσιο περιβάλλον. Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις μια μικρή οπή εξαιτίας βελονισμών στην επιφάνεια μπορεί να δημιουργήσει σοβαρές καταστροφές.

Ο μηχανισμός της διάβρωσης με βελονισμούς περιγράφεται αναλυτικά στο επόμενο Κεφάλαιο 5.

#### 4.4.2 Διάβρωση χαραγής

Η διάβρωση χαραγής είναι επίσης μια μορφή εντοπισμένης διάβρωσης που προκύπτει από τοπικές διαφορές στη συγκέντρωση οξυγόνου, οι οποίες σχετίζονται με αποθέσεις στη μεταλλική επιφάνεια, όπου μικρές ποσότητες υγρών μπορούν να συγκεντρωθούν και να παραμείνουν στάσιμες. Το υλικό που μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνο για τη διάβρωση χαραγής δεν χρειάζεται να είναι μεταλλικό. Ξύλο, πλαστικό, σκουριά, γυαλί, ασβέστιο και ζωντανοί οργανισμοί, έχει παρατηρηθεί ότι προκαλούν διάβρωση χαραγής. Μόλις ξεκινήσει η προσβολή μέσα στη ρωγμή, αναπτύσσεται ραγδαία και τις περισσότερες φορές σε χλωριούχο περιβάλλον είναι πολύ πιο έντονη. Για το λόγο αυτό οι ανοξειδωτοι χάλυβες που περιέχουν Mo χρησιμοποιούνται για να περιορίσουν το πρόβλημα αυτό. Παρόλα αυτά η καλύτερη λύση στο πρόβλημα της διάβρωσης χαραγής, είναι ο κατάλληλος σχεδιασμός που περιορίζει τις ρωγμές.

Πίνακας 4.2. Κρίσιμες θερμοκρασίες διάβρωσης διαφόρων κραμάτων σε διάλυμα 10% χλωριούχου σιδήρου. [25]

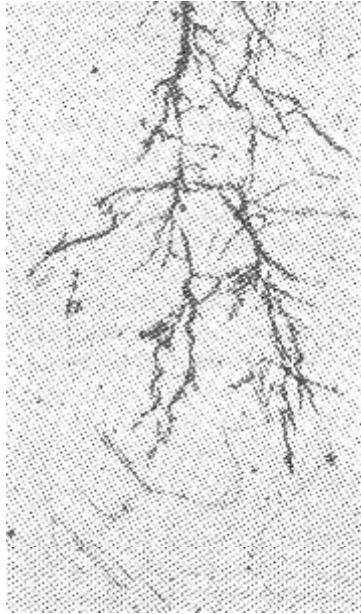
Alloy	Temperature (°F/°C)
Type 316	27/3
Alloy 825	27/3
Type 317	36/2
Alloy 904L	59/15
Alloy 220S	68/20
E-Brite	70/21
Alloy G	86/30
Alloy 625	100/38
Alloy 6NX	100/38
Alloy 276	130/55

Η CCT ενός κράματος είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται για πρώτη φορά διάβρωση χαραγής, όταν αυτό εμβαπτιστεί μέσα σε ένα διάλυμα χλωριούχου σιδήρου. Οι κρίσιμες θερμοκρασίες διάβρωσης διαφόρων κραμάτων σε διάλυμα 10% χλωριούχου σιδήρου, παρουσιάζονται στον παραπάνω Πίνακα 4.2.

#### 4.4.3 Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Η ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress corrosion cracking - SCC) του ανοξειδωτού χάλυβα, προκαλείται από τη συνδυασμένη επίδραση παραμενουσών τάσεων, διαβρωτικού περιβάλλοντος (παρουσία χλωριόντων) και υψηλών θερμοκρασιών. Συνθήκες υγρασίας και μεταφοράς θερμότητας που προωθούν την συγκέντρωση χλωριόντων είναι εξαιρετικά σημαντικές σε ό,τι αφορά την έναρξη της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (Εικόνα 4.1.).

Η περιεκτικότητα σε νικέλιο, καθορίζει την ευαισθησία των ανοξειδωτων χάλυβων σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Οι φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, οι οποίοι δεν περιέχουν νικέλιο, και τα κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο δεν υπόκεινται σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Ένα κράμα με περιεκτικότητα σε νικέλιο μεγαλύτερη του 30% είναι απρόσβλητο σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

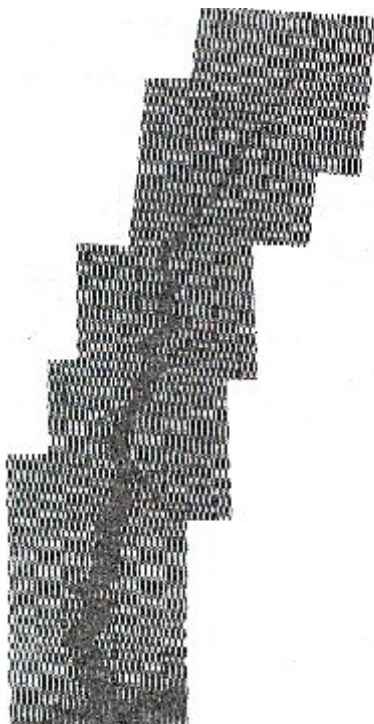


Εικόνα 4.1. Διάδοση της ρωγμής διακρυσταλλικά στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (ανοξειδωτος χάλυβας, 500x). [2]

Τα πιο συνηθισμένα κράματα ανοξειδωτου χάλυβα, 304, 304L, 316, 316L, 321, 347, 303, 302, και 301, που περιέχουν ποσοστό νικελίου της τάξεως του 7 έως 10%, είναι τα πιο ευπαθή σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Οι φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες, όπως οι τύποι 405 και 430, είναι ευπαθείς σε ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Η αντίσταση σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση του ανοξειδωτου φερριτικού χάλυβα βελτιώνεται με την προσθήκη χρωμίου και μολυβδαίνιου, ενώ η δυνατότητα συγκόλλησης, η ολκιμότητα, και η σκληρότητα βελτιώνονται με τη μείωση της αναλογίας του άνθρακα και του αζώτου.

Άλλα σχετικά φαινόμενα διάβρωσης είναι η διάβρωση με κόπωση και η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου(Εικόνα 4.2).

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες αντιστέκονται στη διαβρωτική δράση του υδρογόνου, αλλά οι μαρτενσιτικοί ενδέχεται να είναι ευαίσθητοι και σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου και χλωριόντων. Σουλφίδια, σελήνιο, φώσφορος και αρσενικό αυξάνουν την πιθανότητα για διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου.



Εικόνα 4.2. Αστοχία ανοξείδωτου χάλυβα 301 εξαιτίας της προσβολής από υδρογόνο. [2]

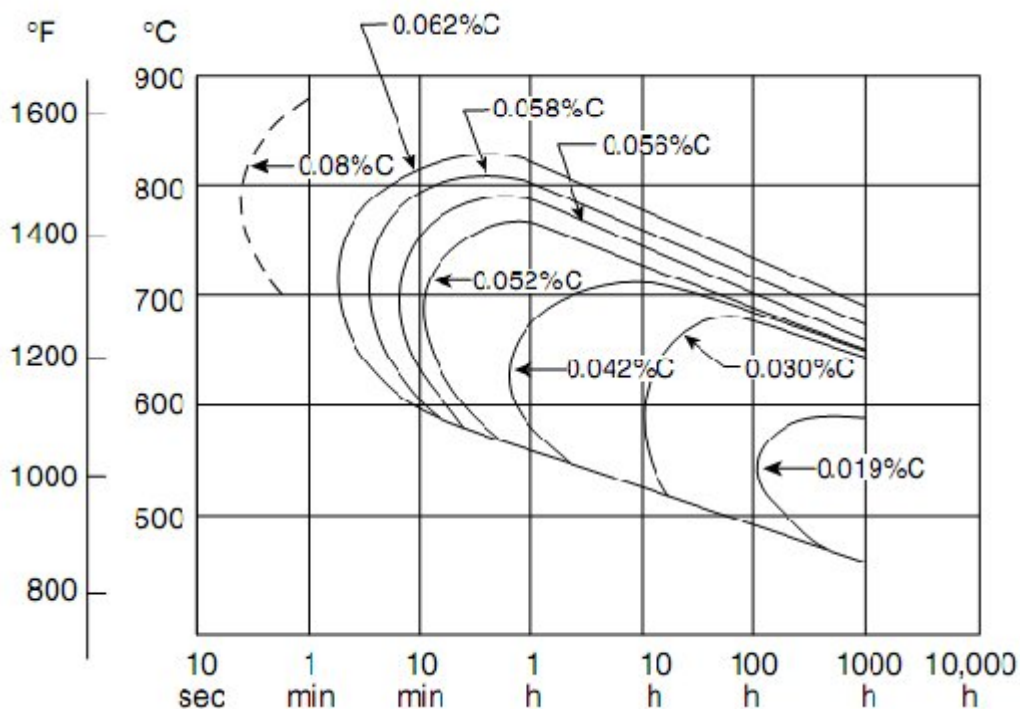
Η καθοδική προστασία μπορεί επίσης να προξενήσει διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου σε υψηλής αντοχής κράματα, σε περίπτωση που δεν εφαρμοστεί σωστά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η χρήση της καθοδικής προστασίας σε συστήματα από ανοξείδωτους χάλυβες και λιγότερα ευγενή μέταλλα, να γίνεται με προσοχή. Μόνο οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες είναι γενικά απρόσβλητοι από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου και χλωριόντων.

Η πιο κοινή μορφή διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση για τα ωστενιτικά κράματα 18-8 προέρχεται από χλωριόντα. Το πιο συνηθισμένο είναι το χλωριούχο νάτριο, που βρίσκεται τόσο στο νερό όσο και στην ατμόσφαιρα. Το χλωριούχο νάτριο συνήθως προκαλεί διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε θερμοκρασίες μεταξύ των 50°C και 200°C. Παρόλα αυτά, η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση μπορεί να συμβεί και σε θερμοκρασίες δωματίου, ή ακόμα και σε κρυογονικές θερμοκρασίες παρουσία ενώσεων αλογόνου (π.χ. NaCl, HCl).

#### 4.4.4 Περικρυσταλλική διάβρωση

Η ακατάλληλη θερμική κατεργασία των φερριτικών και των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων προκαλεί διαχωρισμό των μεμονωμένων κρυστάλλων και καθιστά τα περατωτικά όρια των κόκκων ευπαθή στη διάβρωση. Το είδος αυτό της διάβρωσης ονομάζεται περικρυσταλλική διάβρωση. Το χρώμιο γύρω από τα όρια των κόκκων, τείνει να ενωθεί με τον άνθρακα σχηματίζοντας καρβίδια. Το φαινόμενο στο οποίο ελαττώνεται το χρώμιο και μειώνεται η αντοχή σε διάβρωση στα όρια των κόκκων ονομάζεται ευαισθητοποίηση ή κατακρήμνιση καρβιδίων. Πρόκειται για ένα φαινόμενο το οποίο σχετίζεται με τη θερμοκρασία και το χρόνο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Η διάβρωση αυτού του είδους οδηγεί σε καταστροφική μείωση της μηχανικής αντοχής.

Η περικρυσταλλική διάβρωση παρουσιάζεται στα περατωτικά όρια των κόκκων, ενώ στην υπόλοιπη επιφάνεια η διάβρωση είναι αμελητέα. Η προσβολή στη συνέχεια μπορεί να διαδοθεί στο υπόλοιπο υλικό. Αποτελεί επικίνδυνη μορφή διάβρωσης επειδή οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των κόκκων μπορεί να υποβαθμιστούν τόσο ώστε να μην αντέχουν τις εφελκυστικές τάσεις του υλικού.



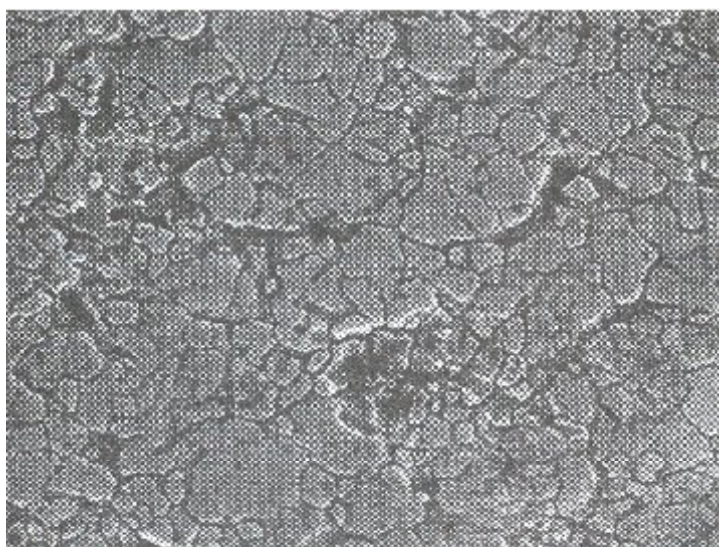
Σχήμα 4.2. Κατακρήμνιση καρβιδίων ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Άνθρακα. Η κατακρήμνιση πραγματοποιείται δεξιά από τις καμπύλες. [25]

Η δυσθραυστότητα του υλικού μειώνεται σημαντικά και η θραύση μπορεί να συμβεί χωρίς προειδοποίηση. Η τοπική προσβολή των ορίων των κόκκων και των γειτονικών σε αυτά περιοχών, προκαλεί το διαχωρισμό μεταξύ των κόκκων του μετάλλου (Σχήμα 4.3). Επίσης οι κόκκοι μπορεί να απομακρυνθούν δημιουργώντας κοιλότητες, χωρίς όμως αυτό να είναι πολύ σημαντικό.

Στους ανοξειδωτους χάλυβες αιτία της περικρυσταλλικής διάβρωσης είναι ο σχηματισμός τοπικών γαλβανικών στοιχείων εξαιτίας της διαφοράς στη συγκέντρωση του χρωμίου μεταξύ του υλικού στα όρια των κόκκων και του υλικού στο εσωτερικό των κόκκων: μικρότερη ποσότητα διαλυμένου κραματικού στοιχείου στα όρια των κόκκων (Σχήμα 4.3).

Οι κατακρημνίσεις που συγκεντρώνονται στα όρια των κόκκων μπορεί να είναι ανοδικές ή καθοδικές προς τη γειτονική περιοχή :

- οι ανοδικές, κατά τη διάβρωση τους δημιουργούν ένα είδος "καναλιού" ή ρωγμής στα όρια μεταξύ των προσκείμενων κόκκων
- οι καθοδικές ως προς τη γειτονική περιοχή κατακρημνίσεις παραμένουν ανέπαφες και η ρωγμή λόγω τοπικού γαλβανικού στοιχείου δημιουργείται στην προσκείμενη στο όριο του κόκκου ζώνη

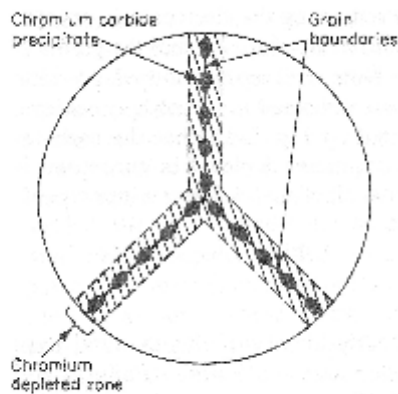


Σχήμα 4.3 Περικρυσταλλική διάβρωση σε επιφάνεια ευαισθητοποιημένου ανοξειδωτου χάλυβα (εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο). [2]

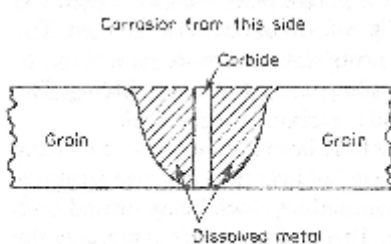
Η περικρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται συχνά σε ανοξείδωτους χάλυβες. Η συνηθέστερη περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης είναι αυτή των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων 18-8CrNi με 0.06-0.08%C, όπου κατακρημνίζεται καρβίδιο  $\text{Cr}_2\text{C}_6$  στα όρια των κόκκων (Σχήμα 4.4). Επίσης περικρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται στις συγκολλήσεις των ανοξείδωτων χαλύβων.

Από την περικρυσταλλική διάβρωση προσβάλλονται και οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες. Στην περίπτωση αυτή εκτός από τα καρβίδια του Cr κατακρημνίζονται και καρβίδια του N. Η αντιμετώπιση του φαινομένου μπορεί να γίνει με τους ίδιους τρόπους όπως με τους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

Το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης και ειδικότερα της διάβρωσης των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων εξετάζεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο 5.



(α)



(β)

Σχήμα 4.4. Περικρυσταλλική διάβρωση : (α) Γράφημα ορίων κόκκων ευαισθητοποιημένου ανοξείδωτου χάλυβα 304, (β) Το ίδιο, σε τομή. [2]



#### 4.4.5 Διάβρωση με κόπωση

Η κόπωση είναι ένα φαινόμενο που οδηγεί στην αστοχία ενός μετάλλου ύστερα από επαναλαμβανόμενες εφαρμοζόμενες δυνάμεις με τιμές μικρότερες της αντοχής σε εφελκυσμό. Τέτοιες μορφές είναι προοδευτικές στη φύση, αυξανόμενες στο χρόνο με την επανάληψη της δύναμης. Στη διάβρωση με κόπωση η αστοχία συμβαίνει νωρίτερα εξαιτίας της συνδυασμένης επίδρασης της κυκλικής φόρτισης και της εμφανιζόμενης διάβρωσης σε μικρότερα επίπεδα τάσεων. Η διάβρωση με κόπωση είναι δύσκολο να προβλεφθεί, διότι ποικίλει και εξαρτάται τόσο από το κράμα όσο και από το περιβάλλον. Δεν υπάρχει ένα συγκεκριμένο περιβάλλον που να επηρεάζει ένα ιδιαίτερο κράμα ή σύστημα κραμάτων.

Περιστασιακές αστοχίες έχουν αναφερθεί σε περιπτώσεις που ένας ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας είχε αντικαταστήσει, για παράδειγμα, ένα ακροφύσιο ή ένα τμήμα σωλήνα, τα οποία είναι κατασκευασμένα από κοινό χάλυβα. Όταν ένα ελαφρύτερο υλικό, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας αντικαθιστά ένα βαρύτερο, όπως ο κοινός χάλυβας, υπάρχουν αρκετές πιθανότητες να υπάρξει είτε κόπωση είτε διάβρωση με κόπωση εξαιτίας των δονήσεων που ταλαιπωρούν τον ανοξείδωτο, ενώ δεν επηρέαζαν τον κοινό.

#### 4.4.6 Ομοιόμορφη διάβρωση

Η γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση, όπως αυτή συναντάται στα υπόλοιπα μέταλλα, δεν αναμένεται να εμφανιστεί στον ανοξείδωτο χάλυβα. Τα περισσότερα δεδομένα και πίνακες που υπάρχουν διαθέσιμα στην βιβλιογραφία σήμερα, τα οποία δείχνουν διάφορες μορφές διάβρωσης ανοξείδωτου χάλυβα σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, στην πραγματικότητα αποδεικνύουν ότι ο ανοξείδωτος χάλυβας, σε αυτές τις συνθήκες, θα είναι είτε σε ενεργή είτε σε παθητική κατάσταση.

#### 4.4.7 Διάβρωση λόγω ερπυσμού

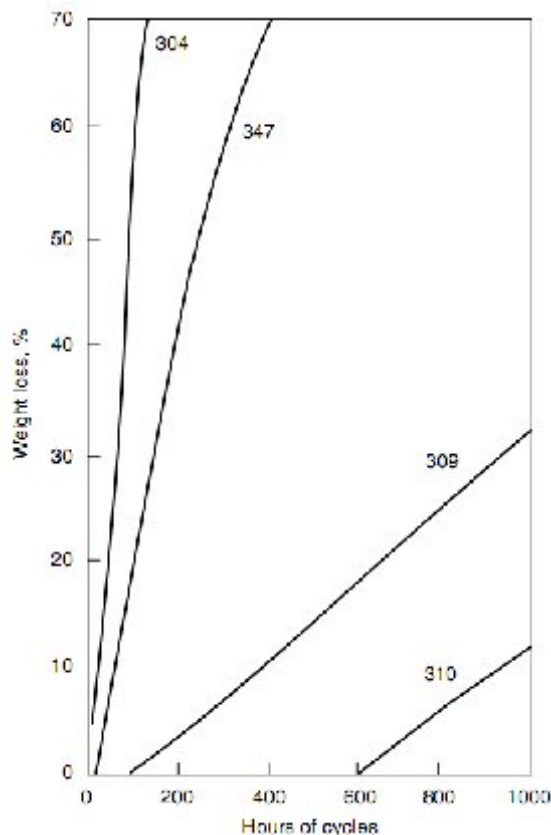
Πολλά μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται σε κατασκευές εναλλακτών ενέργειας και λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, καταπονούνται συνεχώς από τάσεις που στην θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν προκαλούν μόνιμη παραμόρφωση. Η θερμοκρασία από την οποία τα μέταλλα αρχίζουν να εμφανίζουν το φαινόμενο του ερπυσμού συνήθως είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο 35% της απολύτου θερμοκρασίας τήξης για ένα δεδομένο μέταλλο ή κράμα (ή έως 60% για μερικά κράματα που έχουν σαν βάση το νικέλιο και το κοβάλτιο. Για τους συμβατικούς ανοξείδωτους χάλυβες,



όπως ο τύπος 304, αυτό σημαίνει οποιαδήποτε θερμοκρασία πάνω από 1050°F (575°C). Γενικά, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτες χάλυβες, που περιέχουν χρώμιο, έχουν ένα πάνω όριο της τάξης των 1600°F (870°C), (Σχήμα 4.5). Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες αντιστέκονται στη διαβρωτική δράση του υδρογόνου, αλλά οι μαρτενσιτικοί ενδέχεται να είναι ευαίσθητοι και σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου και χλωριόντων. Σουλφίδια, σελήνιο, φώσφορος και αρσενικό αυξάνουν την πιθανότητα για διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου.

Κράματα που περιέχουν μολυβδαίνιο, ειδικά οι τύποι 316 και 317 των ωστενιτικών χαλύβων που περιέχουν 2% και 3% αντίστοιχα, είναι ευάλωτα σε καταστροφική οξειδωση. Οι ωστενιτικοί χάλυβες, οι οποίοι έχουν μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου, είναι πιο ανθεκτικοί στην αποφλοίωση. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 4.7. Το νικέλιο ελαττώνει την θερμοκρασιακή διαφορά που υπάρχει μεταξύ του μετάλλου και του στρώματος οξειδίου.

Στη βιβλιογραφία δίνονται Πίνακες που δείχνουν τη συμβατότητα διαφόρων κραμάτων ανοξειδωτων ωστενιτικών χαλύβων σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα.



Σχήμα 4.7. Επίδραση του νικελίου στην αποφλοίωση σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης σε διαφορετικούς χάλυβες (κύκλοι γήρανσης σε σχέση με την απώλεια βάρους του υλικού). [25]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ**

### **5.1 Εισαγωγή**

Στο παρόν Κεφάλαιο μελετάται το θέμα της διάβρωσης των συγκολλήσεων των ανοξείδωτων χαλύβων και ειδικότερα των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, όπως τα δοκίμια που εξετάζονται στο πειραματικό μέρος. Στις πρώτες παραγράφους παρουσιάζονται οι μεταλλουργικοί παράγοντες που καθορίζουν το φαινόμενο αυτό και στη συνέχεια αναλύονται τα είδη της διάβρωσης που εμφανίζονται στις συγκολλήσεις των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.

### **5.2 Μεταλλουργικοί παράγοντες [14], [15]**

#### **5.2.1 Γενικά**

Τα υλικά από ανοξείδωτο χάλυβα και κατά συνέπεια τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για τη συγκόλλησή τους, επιλέγονται με βάση την επαρκή αντοχή τους στη διάβρωση, ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται. Αυτό σημαίνει πως το μέταλλο συγκόλλησης που χρησιμοποιείται πρέπει να διαθέτει σύσταση παρόμοια με του βασικού μετάλλου, όσον αφορά συγκεκριμένα κραματικά στοιχεία όπως χρώμιο, νικέλιο και μολυβδαίνιο, ώστε να διασφαλίζονται οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και μάλιστα κάποιες φορές να υπερτερεί του μετάλλου βάσης.

Ο κύκλος θέρμανσης και ψύξης που πραγματοποιείται κατά τη συγκόλληση καθορίζει τη μικροδομή και την επιφανειακή σύσταση της συγκόλλησης και του παρακείμενου μετάλλου βάσης. Συνεπώς, η αντοχή στη διάβρωση αυτογενών συγκολλήσεων (συγκολλήσεις που γίνονται χωρίς τη χρήση μετάλλων συγκόλλησης) και των συγκολλήσεων που γίνονται με αντίστοιχα μέταλλα συγκόλλησης ενδέχεται να είναι χαμηλότερη από την αντοχή στη διάβρωση των μετάλλων βάσης που έχουν ανοπτηθεί κατάλληλα εξαιτίας:

- του μικροδιαφορισμού
- της κατακρήμνισης δευτερευουσών φάσεων
- του σχηματισμού μη αναμεμιγμένων ζωνών
- της ανακρυστάλλωσης και της μεγέθυνσης των κόκκων στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ)

- της εξάτμισης των κραματικών στοιχείων από το λουτρό συγκόλλησης
- της μόλυνσης του λουτρού συγκόλλησης

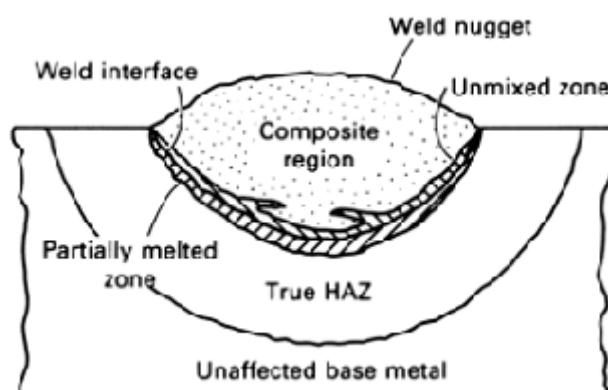
Η αντοχή στη διάβρωση της συγκόλλησης μπορεί συνήθως να διατηρηθεί με:

- εξισορρόπηση των κραματικών συνθέσεων ώστε να εμποδιστούν κάποιες συγκεκριμένες αντιδράσεις κατακρήμνισης
- προστασία των τηγμένων επιφανειών και των θερμών μεταλλικών επιφανειών από την αντίδραση με αέρια του περιβάλλοντος συγκόλλησης
- επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων συγκόλλησης.

### 5.2.2 Στερεοποίηση της συγκόλλησης

Κατά τη συγκόλληση, σημειώνεται ένας αριθμός σημαντικών μεταβολών που ενδέχεται να επηρεάσουν σημαντικά τη συμπεριφορά της συγκόλλησης έναντι της διάβρωσης. Το ποσό της θερμότητας και η τεχνική της συγκόλλησης παίζουν προφανώς σημαντικό ρόλο. Ο τρόπος με τον οποίο στερεοποιείται η συγκόλληση είναι εξίσου σημαντικός και καθορίζει τη συμπεριφορά της συγκόλλησης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Μεταλλογραφική έρευνα έχει δείξει πως οι συγκολλήσεις στερεοποιούνται δημιουργώντας διαφορετικές περιοχές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1. Η σύνθετη περιοχή (composite region), ή ζώνη τήξης, αποτελείται κατά κύριο λόγο από μέταλλο συγκόλλησης που έχει αραιωθεί με τηγμένο υλικό από το μέταλλο βάσης.

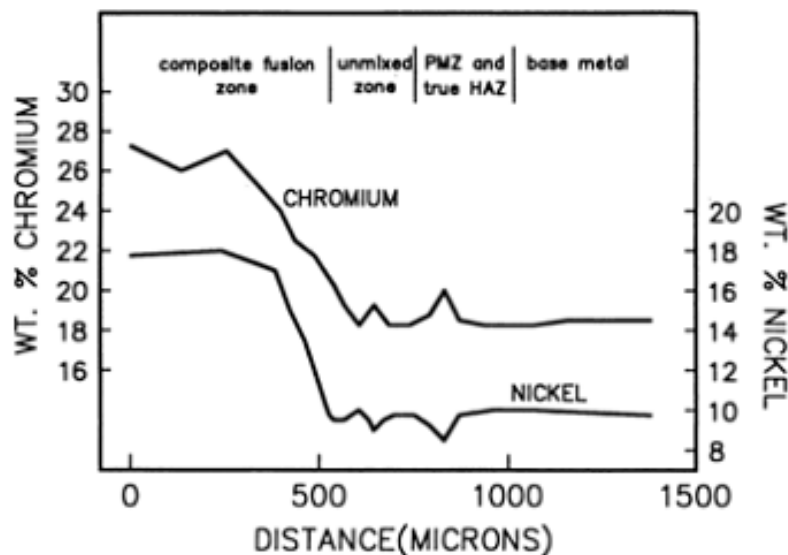


Εικόνα 5.1. Σχηματικό διάγραμμα των περιοχών συγκόλλησης ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. [14]

Δίπλα στη ζώνη τήξης βρίσκεται η μη ανεμεμειγμένη ζώνη (unmixed zone), όπου το μέταλλο βάσης τήκεται και εν συνεχεία στερεοποιείται ταχέως, ώστε να παραχθεί μια σύνθεση όμοια με του μετάλλου βάσης.

Για παράδειγμα, όταν πραγματοποιείται συγκόλληση ανοξείδωτου χάλυβα τύπου 304 με τη χρήση μετάλλου συγκόλλησης υψηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο και νικέλιο, εντοπίζονται διαβαθμίσεις χρωμίου και νικελίου υψηλής συγκέντρωσης στη ζώνη τήξης, ενώ η σύσταση της μη ανεμεμειγμένης ζώνης είναι παρόμοια με αυτή του μετάλλου βάσης (Εικόνα 5.2).

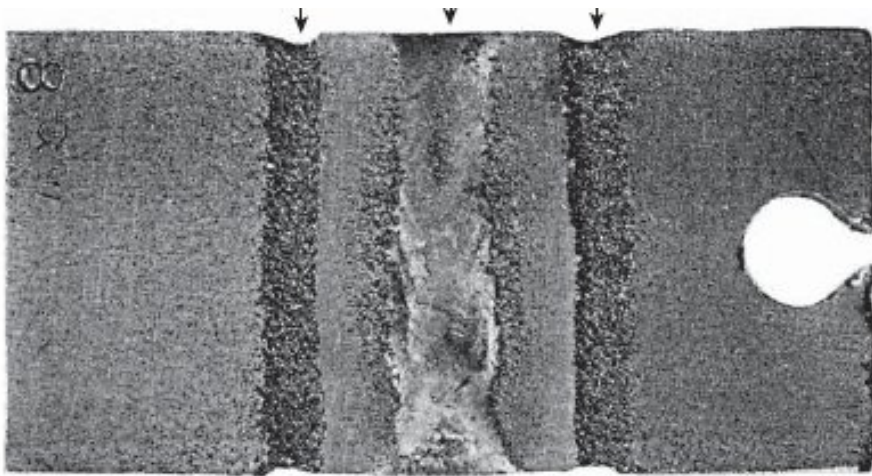
Η διεπιφάνεια της συγκόλλησης (weld interface), είναι η επιφάνεια που οριοθετεί την περιοχή μέσα στην οποία παρατηρήθηκε πλήρης τήξη κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, και γίνεται αντιληπτή από την παρουσία δομής χυτού. Πέρα από τη διεπιφάνεια της συγκόλλησης βρίσκεται η μερικώς τηγμένη ζώνη (partially melted zone), που είναι μια περιοχή του μετάλλου βάσης μέσα στην οποία η τηγμένη αναλογία κυμαίνεται μεταξύ 0 και 100%. Τέλος, η πραγματική θερμικά επηρεασμένη ζώνη (true HAZ- heat affected zone) είναι το τμήμα του μετάλλου βάσης μέσα στο οποίο έχει σημειωθεί αλλαγή της μικροδομής, απουσία τήξης. Παρά το γεγονός ότι οι διάφορες περιοχές μιας συγκόλλησης που παρουσιάζονται στην εικόνα 5.1 περιγράφουν συγκόλληση μιας στρώσεως, ενός πάσου, κατά την εφαρμογή πολλαπλών στρώσεων παρουσιάζονται παρόμοια μοντέλα στερεοποίησης στα διάφορα κορδόνια συγκόλλησης.



Εικόνα 5.2. Διαβάθμιση της συγκέντρωσης Χρωμίου και Νικελίου στις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης ανοξείδωτου χάλυβα 304. [14]

### 5.2.3. Ευαισθητοποίηση

Το πιο γνωστό πρόβλημα διάβρωσης σχετικό με συγκόλληση στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι η ευαισθητοποίηση σε οξείδωση λόγω συγκολλησεως που προκαλείται από κατακρήμνιση καρβιδίων στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ). Η ευαισθητοποίηση συμβαίνει σε μια ζώνη που εκτίθεται σε έναν κρίσιμο θερμικό κύκλο, κατά τον οποίο κατακρημνίζονται καρβίδια πλούσια σε Cr και στον οποίο η διάχυση του Cr είναι βραδύτερη από αυτή του C. Τα καρβίδια κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων και κατά συνέπεια συνορεύουν με μια περιοχή απεμπλουτισμένη από χρώμιο. Αυτή η ευαισθητοποιημένη μικροδομή είναι πολύ λιγότερο ανθεκτική στη διάβρωση, διότι η απεμπλουτισμένη από χρώμιο περιοχή και το κατακρήμνισμα ενδέχεται να υποστούν εκλεκτική διάβρωση (Εικόνα 5.3). Στη Βόρειο Αμερική, η ευαισθητοποίηση αποφεύγεται με τη δημιουργία χάλυβων χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, όπως ο τύπος 316L (0.03% C max) αντί για τον τύπο 316 (0.08% C max), που είναι ευπαθής στην ευαισθητοποίηση. Στην Ευρώπη συνηθίζεται περισσότερο η χρήση χάλυβων 0.05% C (max), που είναι επίσης σχετικά ανθεκτικοί στην ευαισθητοποίηση, ιδιαιτέρως εάν περιέχουν μολυβδαίνιο και άζωτο. Φαίνεται πως τα στοιχεία αυτά ανεβάζουν το αποδεκτό επίπεδο άνθρακα ή/και θερμότητας.



Εικόνα 5.3. Διάβρωση σε συγκόλληση ανοξείδωτου χάλυβα. Διακρίνεται η περικρυσταλλική διάβρωση εξαιτίας του φαινομένου της ευαισθητοποίησης. [20]

### 5.3 Διάβρωση των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων [14], [15], [20]

#### 5.3.1 Γενικά

Οι συγκολλήσεις των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων πολύ συχνά προσβάλλονται από τη διάβρωση. Η φύση της προσβολής αυτής είναι συνάρτηση του θερμικού ιστορικού της συγκόλλησης, της θερμοκρασίας και του περιβάλλοντος λειτουργίας και του επιπέδου των τάσεων (εφαρμοζόμενων και παραμενουσών). Τα είδη της διάβρωσης που συναντώνται συχνότερα στις συγκολλήσεις των ανοξειδωτων ωστενιτικών χαλύβων είναι τέσσερα :

- Εκλεκτική διάβρωση που σχετίζεται με κατακρημνίσματα μετάλλου συγκόλλησης
- Διάβρωση με βελονισμούς και διάβρωση χαραγής
- Περικρυσταλλική διάβρωση
- Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

Τέλος, υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν τη διάβρωση των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, όπως η κατακρήμιση σφάσης στη ΘΕΖ κ.λπ.

Τα παραπάνω θέματα εξετάζονται αναλυτικά στις παραγράφους που ακολουθούν.

#### 5.3.2 Περικρυσταλλική διάβρωση

Η γνωστότερη μορφή διάβρωσης των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων είναι η ευαισθητοποίηση (διάβρωση συγκόλλησης) που προκαλείται από την κατακρήμιση καρβιδίων στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη. Τέτοιες δομές είναι ευπαθείς στην περικρυσταλλική διάβρωση.

##### 5.3.2.1 Ο μηχανισμός της περικρυσταλλικής διάβρωσης

Σε θερμοκρασίες πάνω από περίπου 1035°C τα καρβίδια του Cr είναι πλήρως διαλυμένα στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Ωστόσο, όταν οι χάλυβες αυτοί ψύχονται αργά από τη θερμοκρασία αυτή ή όταν επαναθερμαίνονται σε εύρος 425 έως 815°C, τα καρβίδια του Cr κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων. Τα καρβίδια αυτά περιέχουν περισσότερο Cr από τη μήτρα.

Η κατακρήμνιση των καρβιδίων απεμπλουτίζει από Cr τη μήτρα που βρίσκεται σε γεινίαση με τα όρια των κόκκων. Ο ρυθμός διάχυσης του Cr στον ωστενίτη είναι αργός στη θερμοκρασία κατακρήμνισης. Γι' αυτό οι απεμπλουτισμένες περιοχές δεν διαθέτουν Cr με αποτέλεσμα η μήτρα να γίνεται ευπαθής (ευαισθητοποιείται) σε περικρυσταλλική διάβρωση. Η ευαισθητοποίηση γίνεται επειδή οι απεμπλουτισμένες περιοχές παρουσιάζουν υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης από τη μήτρα σε διάφορα περιβάλλοντα διάβρωσης.

Σε κάθε περίπτωση τα κράματα βρίσκονται σε παθητική κατάσταση. Η διαφορά στο ρυθμό διάβρωσης των διαφορετικών περιοχών είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής περιεκτικότητας σε Cr. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cr το στρώμα της παθητικοποίησης καταστρέφεται με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διάβρωσης.

Αν οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες αποψυχθούν ταχέως κάτω από τους 425°C, δεν κατακρημνίζονται καρβίδια και οι χάλυβες είναι ανθεκτικοί σε περικρυσταλλική διάβρωση. Η επαναθέρμανση των κραμάτων σε θερμοκρασίες από 425 έως 815°C, για την χαλάρωση των τάσεων, προκαλεί κατακρήμνιση των καρβιδίων και συνεπώς ευαισθητοποίηση σε περικρυσταλλική διάβρωση. Ο μέγιστος ρυθμός κατακρήμνισης των καρβιδίων παρατηρείται στους 675°C, που αποτελεί συνήθη θερμοκρασία για την ανακούφιση των τάσεων των ανθρακούχων χαλύβων και των χαλύβων χαμηλής κραμάτωσης. Γι' αυτό θα πρέπει να δίνεται προσοχή στην επιλογή των ανοξειδωτων που χρησιμοποιούνται σε ανόμοιες συγκολλήσεις που στη συνέχεια υποβάλλονται σε χαλάρωση τάσεων.

Η συγκόλληση είναι η συνηθέστερη αιτία ευαισθητοποίησης των ανοξειδωτων χαλύβων σε περικρυσταλλική διάβρωση. Αν και ο ρυθμός απόψυξης στη συγκόλληση και στο προσκείμενο μέταλλο βάσης είναι αρκετά υψηλός ώστε να αποφεύγεται η κατακρήμνιση των καρβιδίων, ο θερμικός κύκλος της συγκόλλησης φέρνει μέρος της ΘΕΖ σε θερμοκρασία κατακρήμνισης καρβιδίων. Έτσι κατακρημνίζονται καρβίδια σε κάποια απόσταση από τη συγκόλληση, οπότε αυτή η περιοχή γίνεται ευαίσθητη σε περικρυσταλλική διάβρωση. Σε λεπτά ελάσματα ο θερμικός κύκλος της συγκόλλησης μπορεί να είναι τέτοιος ώστε κανένα τμήμα της ΘΕΖ να μη γίνεται ευπαθές σε περικρυσταλλική διάβρωση.

Αν η κατακρήμνιση των καρβιδίων έχει συμβεί, μπορεί να αντιμετωπιστεί με επαναθέρμανση του κράματος σε θερμοκρασίες πάνω από 1035°C και ταχεία απόψυξη. Αυτή η θερμική κατεργασία διαλύει τα κατακρημνισμένα καρβίδια του Cr και αποκαθιστά σε Cr την απεμπλουτισμένη περιοχή.

### 5.3.2.2 Μέτρα για την αποφυγή της περικρυσταλλικής διάβρωσης

Η ευπάθεια στην περικρυσταλλική διάβρωση των ανοξειδωτων χαλύβων μπορεί να αποφευχθεί με τον περιορισμό του περιεχόμενου άνθρακα ή με την προσθήκη στοιχείων των οποίων τα καρβίδια είναι σταθερότερα από το Cr. Για τους περισσότερους ωστενιτικούς χάλυβες ο περιορισμός του άνθρακα σε ποσοστό έως 0.03% ή λιγότερο (σειρές L) εμποδίζει την ευαισθητοποίηση κατά τη συγκόλληση και τις περισσότερες θερμικές κατεργασίες. Ωστόσο η μέθοδος αυτή δεν είναι αποτελεσματική για τον περιορισμό της ευαισθητοποίησης που προκύπτει από μακρόχρονη έκθεση του κράματος σε συνθήκες λειτουργίας 425 έως 815°C.

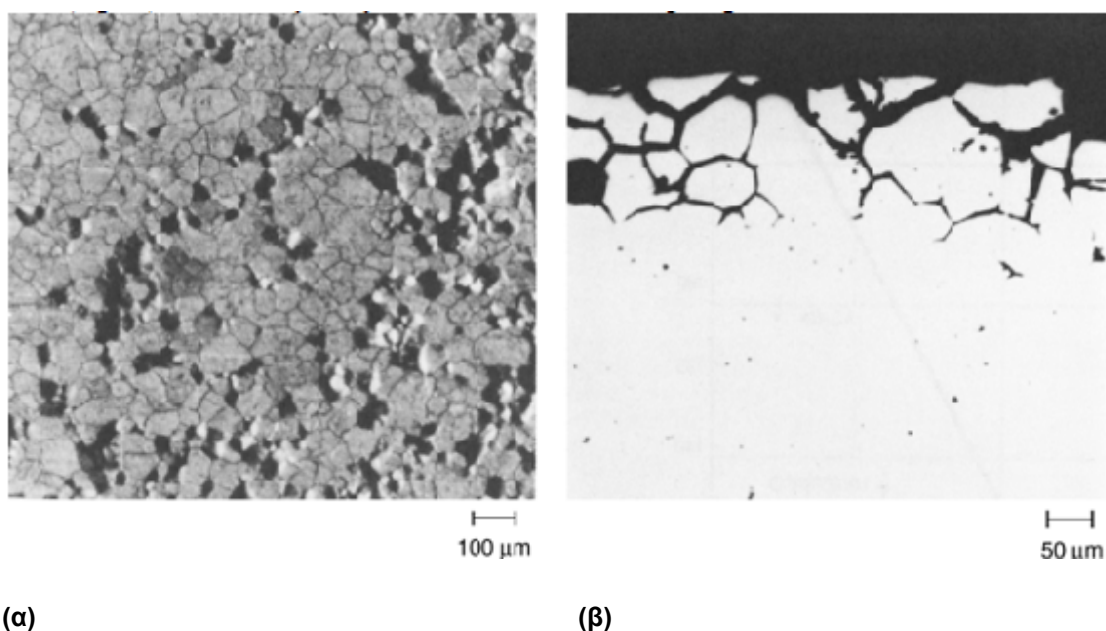
### 5.3.3 Εκλεκτική διάβρωση που σχετίζεται με κατακρημνίσματα μετάλλου συγκόλλησης

Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, τα σημαντικότερα κατακρημνίσματα του μετάλλου συγκόλλησης είναι δ-φερρίτης, σ-φάση και καρβίδια  $M_{23}C_6$ . Επίσης μπορεί να υπάρχουν μικρές ποσότητες καρβιδίου  $M_6C$ . Η φάση σ χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει ένα φάσμα κατακρημνισμάτων, εμπλουτισμένων με Cr και Mo και περιλαμβάνει τις φάσεις  $\chi$  και laves ( $\eta$ ). Οι φάσεις αυτές ενδέχεται να κατακρημνίζονται κατευθείαν από το μέταλλο συγκόλλησης, αλλά ο πιο εύκολος τρόπος να σχηματιστούν είναι από δ-φερρίτη στο μέταλλο συγκόλλησης σε ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες που περιέχουν Mo. Ο δ-φερρίτης μετατρέπεται σε ψαθυρές μεσομεταλλικές (intermetallic) φάσεις, σαν τη σ και  $\chi$ , σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 500 έως 850 C° για τη σ και 650 έως 950 C° για την  $\chi$ . Ο ρυθμός κατακρημνίσεως των φάσεων σ και  $\chi$  αυξάνεται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Cr και Mo. Τα συνεχή περικρυσταλλικά δίκτυα μιας φάσης μειώνουν τη δυσθραυστότητα, την ελατότητα και την αντίσταση σε διάβρωση των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων.

Είναι εξαιρετικά δύσκολο να διακριθούν επακριβώς οι φάσεις σ και  $\chi$  με τη χρήση συμβατικών οπτικών μεταλλογραφικών τεχνικών, ενώ απαιτείται η χρήση πιο περίπλοκων αναλυτικών τεχνικών προκειμένου να προσδιοριστεί η ταυτότητα της μιας ή της άλλης φάσης. Η κατακρημνιση είτε της μιας είτε της άλλης φάσης απομειώνει την περιβάλλουσα μήτρα από σημαντικά κραματικά στοιχεία. Οι περιοχές μεταξύ των κρυστάλλων που απεμπλουτίζονται από Cr ή/και Mo αποτελούν σημεία πιθανά για διάβρωση σε οξειδωτικά διαλύματα και διαλύματα χλωριόντων. Η φθορά που προκαλείται από την εκλεκτική διάβρωση των περιοχών που έχουν



απεμπλουτιστεί από κράματα, ποικίλλει από την απώλεια ολόκληρων κόκκων (απόρριψη κόκκων) έως διάβρωση με απώλεια πολύ μικρού βάρους σε εντοπισμένα σημεία, ανάλογα με την κατανομή και τη μορφολογία των κατακρημνισμάτων στα περατωτικά όρια των κόκκων. Η Εικόνα 5.4 δείχνει δύο όψεις ενός ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα που παρουσιάζει περικρυσταλλική διάβρωση. Στην Εικόνα 5.4α παρουσιάζεται η επιφάνεια του δοκιμίου. Η δομή των κόκκων είναι εμφανής λόγω της εκλεκτικής διάβρωσης και κόκκοι έχουν αποκολληθεί. Η εγκάρσια τομή (Εικόνα 5.4 β) δείχνει το βάθος της διείσδυσης της διάβρωσης κατά μήκος των ορίων των κόκκων.



Εικόνα 5.4. Η επίπεδη όψη (α) και η τομή (β) ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα που υφίσταται περικρυσταλλική διάβρωση. (α) 50x, (β) 100x. [14]

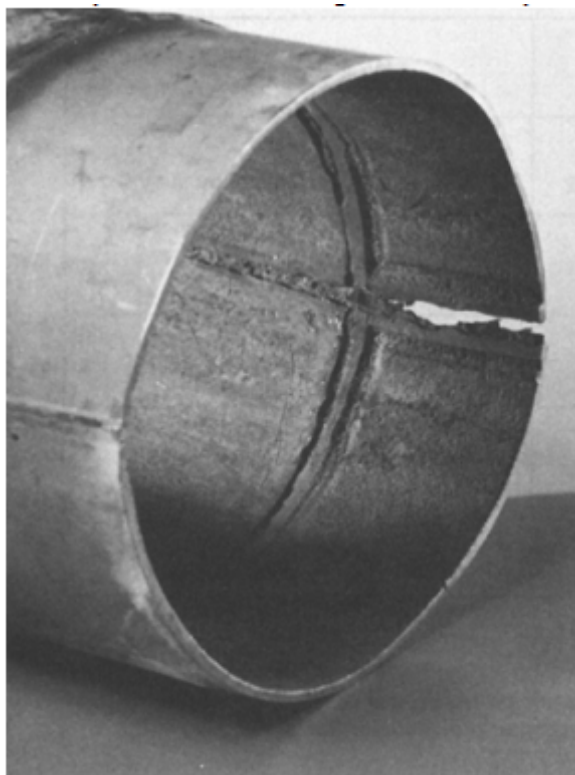
Επειδή τα κατακρημνίσματα αυτά είναι συνήθως πλούσια σε Cr και Mo, είναι γενικά πιο ανθεκτικά στη διάβρωση από τον περιβάλλοντα ωστενίτη. Υπάρχουν, εντούτοις, κάποιες εξαιρέσεις στον παραπάνω κανόνα.

Η εκλεκτική διάβρωση που σχετίζεται με τον δ-φερρίτη και τη φάση σ ενδέχεται να αποτελέσει πρόβλημα όταν η συγκόλληση εκτίθεται σε περιβάλλον, στο οποίο οι ανοξειδωτοί χάλυβες παρουσιάζουν οριακή αντίσταση σε διάβρωση, όπως :

- Ελαφρώς αναγωγικό (π.χ. υδροχλωρικό οξύ HCl)
- Οριακά δραστικό -παθητικό (θειικό οξύ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Πολύ οξειδωτικό (nitric acid, HNO<sub>3</sub>)

Ο όξινος καθαρισμός (HCl) των εξατμιστών του μαύρου υδατικού διαλύματος κατεργασίας χαρτοπολτού, που είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα τύπου 304 και 316, στη βιομηχανία του χαρτοπολτού με μη επαρκή ποσότητα αναστολέων διάβρωσης, ενδέχεται να οδηγήσει σε διάβρωση του μετάλλου συγκόλλησης (Εικόνα 5.5). Η διάβρωση αποφεύγεται με αναστολείς διάβρωσης.

Συχνά παρουσιάζεται προσβολή από θειικό οξύ των περιοχών που έχουν απεμπλουτιστεί από Cr ή Mo δίπλα σε κατακρημνίσματα σ φάσης. Ωστόσο η



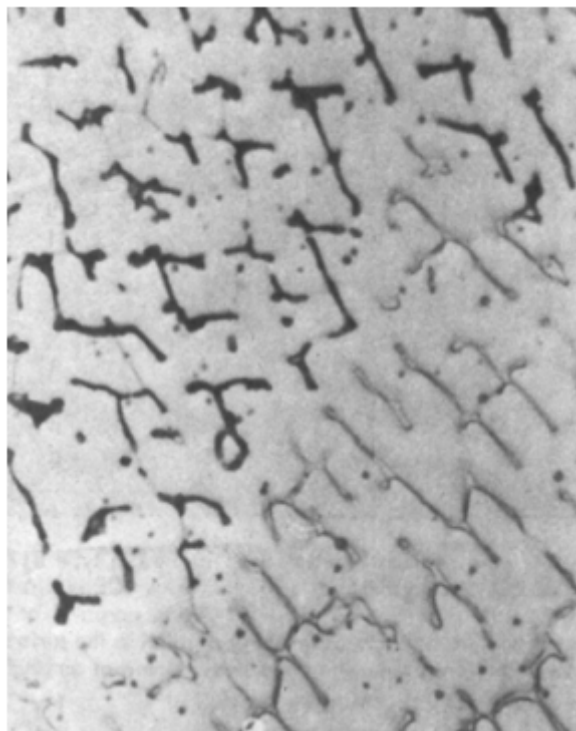
Εικόνα 5.5. Διαβρωμένος εξατμιστής κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα 316.

[14]

προσβολή αυτή είναι δύσκολο να προβλεφθεί διότι η δράση ελεύθερων οξειδωτικών ουσιών, όπως ιόντα σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ) ή χαλκού ( $Cu^{2+}$ ), ενδέχεται να αναστείλουν την εκλεκτική διάβρωση. Το μέταλλο συγκόλλησης τύπου 316L περιέχει περισσότερο χρώμιο και λιγότερο μολυβδαίνιο, ώστε να ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός σ-φάσης.

Είναι πιθανό, πολύ οξειδωτικά περιβάλλοντα όπως αυτά σε εργοστάσια λεύκανσης να διαβρώσουν το δίκτυο του δ-φερίτη και τη σ-φάση. Εντούτοις, αυτό το είδος διάβρωσης δεν αποτελεί συχνά αιτία αστοχίας, πιθανώς επειδή το δυναμικό διάβρωσης είναι σε γενικές γραμμές λιγότερο ισχυρό απ' αυτό που απαιτείται για να

ξεκινήσει η διάβρωση. Η εκλεκτική διάβρωση του δ-φερρίτη σε μέταλλα συγκόλλησης τύπου 316L αναφέρεται πιο συχνά μετά από παρατεταμένη έκθεση σε  $\text{HNO}_3$ , όπως στην επανεπεξεργασία πυρηνικών καυσίμων ή στην παραγωγή ουρίας (Εικόνα 5.6).



Εικόνα 5.6. Εκλεκτική διάβρωση της φερριτικής φάσης σε συγκόλληση ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα, 500x. Στο κάτω δεξί μέρος της εικόνας διακρίνονται περιοχές με φερρίτη που δεν έχουν προσβληθεί. Στο πάνω δεξί μέρος της εικόνας διακρίνεται ο φερρίτης (μαύρος) που έχει προσβληθεί. [14]

### 5.3.4 Διάβρωση με βελονισμούς και διάβρωση χαραγής

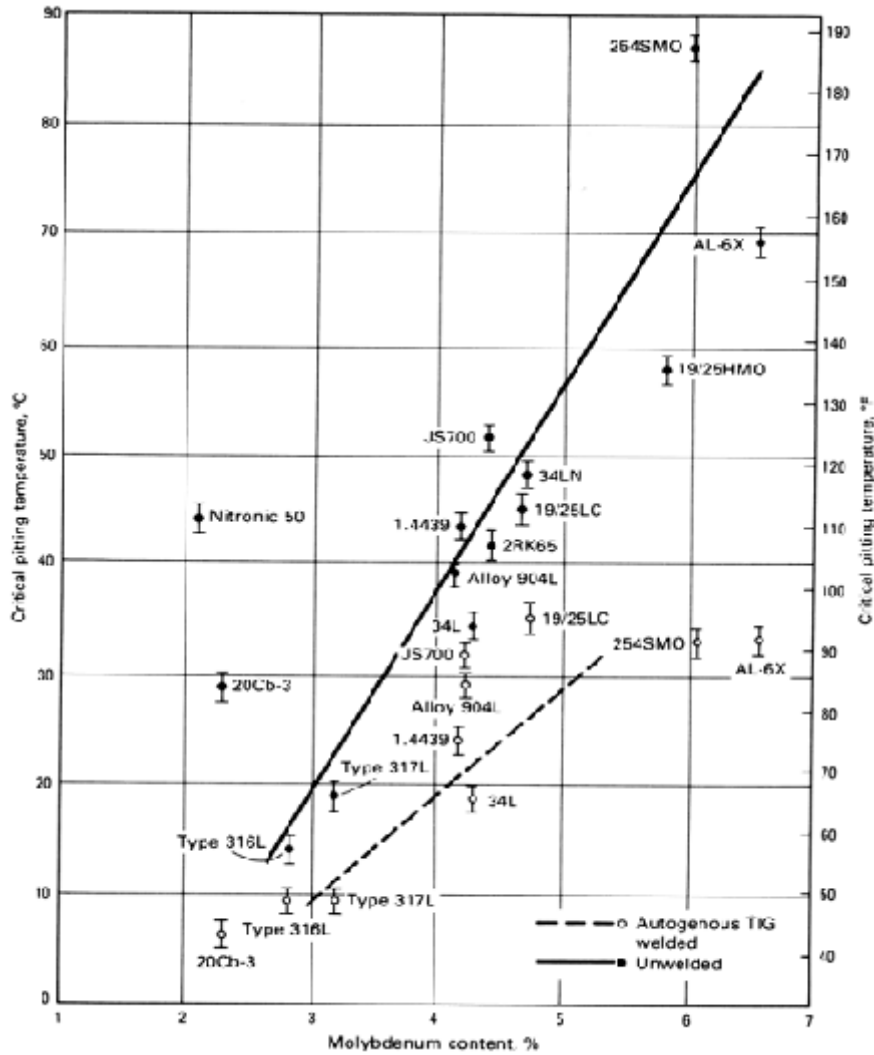
Εντοπισμένη προσβολή στο μέταλλο συγκόλλησης και στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη μπορεί να εμφανιστεί με τη μορφή βελονισμών και διάβρωσης χαραγής, ειδικά σε υδατικά διαλύματα και διαλύματα χλωριόντων.

#### 5.3.4.1 Διάβρωση με βελονισμούς

Σε μέτρια οξειδωτικές συνθήκες, όπως σε ένα εργοστάσιο λεύκανσης χαρτοπολυτού, ο ωστενίτης του μετάλλου συγκόλλησης ενδέχεται να υποστεί εκλεκτική διάβρωση με βελονισμούς σε περιοχές που έχει απεμπλουτιστεί το κράμα. Η διάβρωση αυτή είναι ανεξάρτητη από κάθε κατακρήμνιση μετάλλου συγκόλλησης και αποτελεί συνέπεια του μικροδιαφορισμού στους δενδρίτες του μετάλλου συγκόλλησης. Η διάβρωση με βελονισμούς είναι πιο πιθανή:

- Σε αυτογενείς συγκολλήσεις τύπου GTA. (Εικόνα 5.7)
- Σε κράματα που περιέχουν 4 έως 6% Mo. (Πίνακας 5.1)
- Όταν το μέταλλο συγκόλλησης έχει την ίδια σύσταση με το μέταλλο βάσης (Εικόνα 5.8)
- Όταν η συγκόλληση πραγματοποιείται με θερμότητα μεγαλύτερη από την απαιτούμενη δημιουργεί μια χονδροειδή μικροδομή με δενδρίτες στην επιφάνειά της (Εικόνα 5.9) Μικροδομή τέτοιου είδους αποφεύγεται με τη χρήση κατάλληλα κραματωμένου ηλεκτροδίου συγκόλλησης. (Εικόνα 5.8)

Στη βιβλιογραφία δίνονται ηλεκτρόδια συγκόλλησης με αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς, ίδια ή καλύτερη σε σχέση με το αντίστοιχο μέταλλο βάσης. Ακόμη και όταν χρησιμοποιούνται κατάλληλα ηλεκτρόδια συγκόλλησης, η πιθανότητα εκλεκτικής διάβρωσης με βελονισμούς στη μη ανεμεμειγμένη ζώνη μετάλλου συγκόλλησης συνεχίζει να υπάρχει. Η συγκόλληση σε θερμότητα μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ενδέχεται να αφήσει ζώνες τηγμένου βασικού μετάλλου κοντά στη γραμμή τήξης. Η επίδραση των ζωνών αυτών στην αντίσταση στη διάβρωση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τεχνικές συγκόλλησης που καλύπτουν τις μη ανεμεμειγμένες ζώνες κάτω από την επιφάνεια της συγκόλλησης.



Εικόνα 5.7. Κρίσιμη θερμοκρασία διάβρωσης με βελονισμούς σε συνάρτηση με την περιεχομένη ποσότητα μολύβδου, για ανοξειδωτους ωστενιτικούς χάλυβες δοκιμασμένους σε 10% FeCl<sub>3</sub>. Η αντοχή σε βελονισμούς, με βάση την κρίσιμη θερμοκρασία βελονισμού (critical pitting temperature – CPT) αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Mo και μειώνεται σε αυτογενείς συγκολλήσεις GTA.

[14]

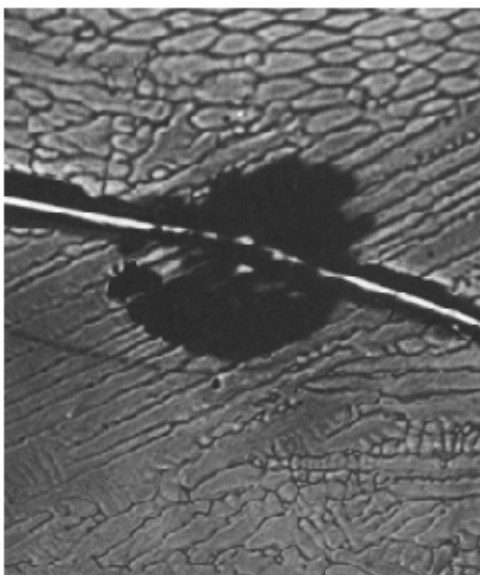
Πίνακας 5.1. Ποσότητες των κύριων κραματικών στοιχείων στους ανοξείδωτους χάλυβες, που έχουν εξεταστεί ως προς την αντίσταση σε διάβρωση με βελονισμούς.

Alloy	Composition, %			
	Cr	Ni	Mo	N
<b>Base metals</b>				
Type 316L	16	13	2.8	...
Type 317L	18	14	3.2	...
34L	17	15	4.3	...
34LN	18	14	4.7	...
1.4439	18	14	4.3	0.13
Nitronic 50	21	14	2.2	0.20
20Cb-3	20	33	2.4	...
Alloy 904L	20	25	4.2	...
2RK65	20	25	4.5	...
JS700	21	25	4.5	...
19/25LC	20	25	4.8	...
AL-6X	20	24	6.6	...
254SMO	20	18	6.1	0.20
19/25HMO	21	25	5.9	0.15
<b>Filler metals</b>				
Type 316L	19	12	2.3	...
Type 317L	19	13	3.8	...
309MoL	23	14	2.5	...
Batox Cu	19	24	4.6	...
254SLX	20	24	5.0	...
SP-281	20	25	4.6	...
Jungo 4500	20	26	4.4	...
Nicro 31/27	28	30	3.5	...
Thermanit 30/40E	28	35	3.4	...
SAN 27.31.4.LCuR	27	31	3.5	...
Incoloy alloy 135	27	31	3.5	...
Hastelloy alloy G	22	38	3.7	...
P 12	21	61	8.6	...
Inconel alloy 112	21	61	8.7	...
Hastelloy alloy C-276	15	58	15.4	...

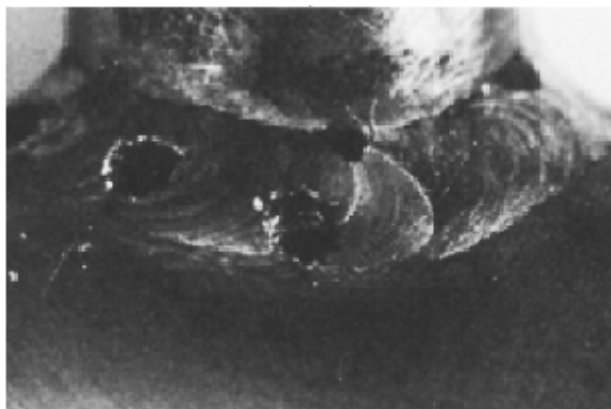


Εικόνα 5.8. Επιπτώσεις των διαφόρων τεχνικών συγκολλήσης και των ηλεκτροδίων συγκολλήσης συναρτήσει της κρίσιμης θερμοκρασίας διάβρωσης με βελονισμούς για το κράμα 904L. [14]

Όταν χρησιμοποιηθεί λάθος ηλεκτρόδιο συγκόλλησης, σε κάποια περιβάλλοντα μπορεί εύκολα να παρουσιαστεί διάβρωση με βελονισμούς. Στο παράδειγμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.10, το μέταλλο βάσης 316L έχει συγκολληθεί με ένα λιγότερο κραματοποιημένο μέταλλο συγκόλλησης (τύπου 308L). Το νερό της βρύσης ήταν το κύριο συστατικό του περιβάλλοντος που συνέβαλε στη δημιουργία κρούστας στην ένωση της συγκόλλησης. Το μέταλλο βάσης τύπου 316L σε κάθε πλευρά της ένωσης δεν επηρεάστηκε.



Εικόνα 5.9. Διάβρωση με βελονισμούς σε μέταλλο συγκόλλησης τύπου 317L σε δυναμικό 190mV (ως προς SCE) σε διάλυμα 0.6N NaCl (pH 3) στους 50°C. Ο βελονισμός εμφανίστηκε στους κυρίως δενδρίτες που βρίσκονται παράλληλα στην επιφάνεια και όχι σε κόκκους με δενδρίτες που βρίσκονται σε γωνία σε σχέση με την επιφάνεια. [14]

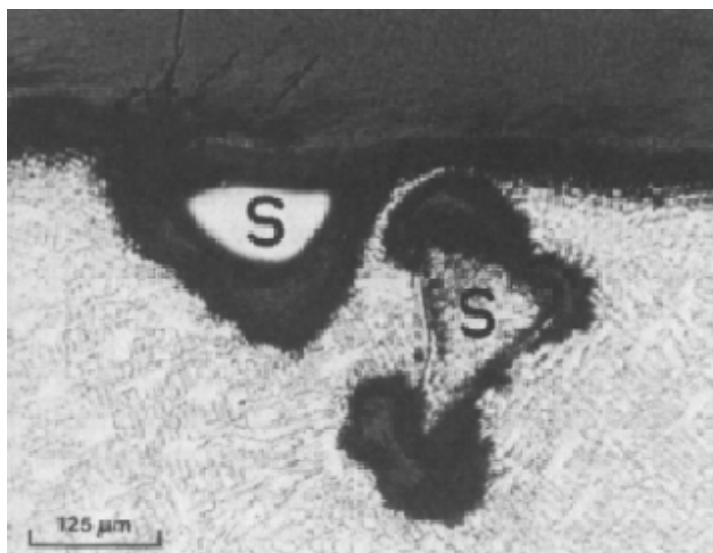


Εικόνα 5.10. Διάβρωση με βελονισμούς σε ένα λιγότερο κραματοποιημένο μέταλλο συγκόλλησης 308L (σε σχέση με το μέταλλο βάσης). Το μέταλλο βάσης, 316L δεν επηρεάστηκε. (2.5x). [14]

### 5.3.4.2 Διάβρωση Χαραγής

Ελαττώματα όπως υπολειπόμενη σκωρία συγκόλλησης και μικρορωγμές δημιουργούν σχισμές που διαβρώνονται εύκολα, ιδιαίτερα σε περιβάλλον χλωριόντων. Κάποιες συνθέσεις σκωρίας σε επενδεδυμένα ηλεκτρόδια συγκόλλησης με τόξο, παράγουν σκωρία που απομακρύνεται εύκολα, ενώ άλλες συνθέσεις παράγουν σκωρία που απομακρύνεται δύσκολα ακόμη και ύστερα από αμμοβολή. Σκωρία από επικαλύψεις ρουτιλίου (βάση τιτανίου) αποσπώνται εύκολα και δημιουργούν καλό σχήμα κορδονιού. Αντίθετα, σκωρία από τα βασικά επικαλυμμένα ηλεκτρόδια για συγκολλήσεις εκτός θέσεως ενδέχεται να αποσπάται δύσκολα: μικρά σωματίδια σκωρίας μπορεί να παραμείνουν στην επιφάνεια, παρέχοντας σημεία ευνοϊκά για την έναρξη διάβρωσης χαραγής. (Εικόνα 5.11).

Οι μικρορωγμές καθώς και οι αντίστοιχες, μεγαλύτερες ρωγματώσεις, παρέχουν επίσης σημεία ευνοϊκά για την έναρξη διάβρωσης χαραγής, η οποία μειώνει δραστικά την αντοχή μιας συγκόλλησης σε διάβρωση. Οι μικρορωγμές προκαλούνται από τάσεις θερμικής συστολής, κατά τη στερεοποίηση της συγκόλλησης και αποτελούν ένα πρόβλημα που μαστίζει την κατεργασία ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα. Αυτές οι ρωγμές του μετάλλου συγκόλλησης είναι πιο πιθανό να σχηματιστούν όταν τα επίπεδα φωσφόρου και θείου είναι υψηλότερα (π.χ.  $>0.015\%$  P και  $>0.015\%$  S), σε συνδυασμό με συγκόλληση υψηλής θερμότητας, καθώς και σε ωστενιτικό μέταλλο συγκόλλησης στο οποίο η περιεκτικότητα σε δ-φερρίτη είναι χαμηλή ( $<3\%$ ).

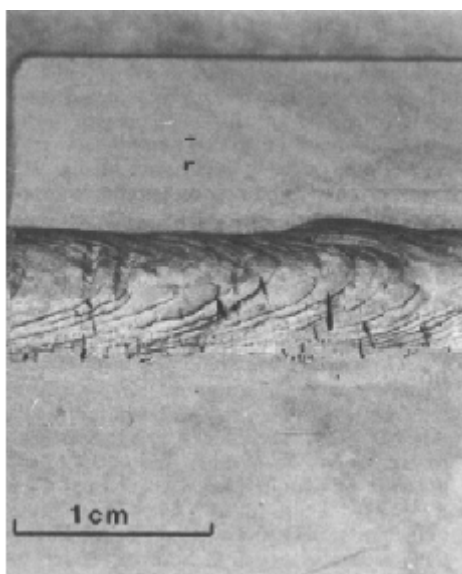


Εικόνα 5.11. Διάβρωση χαραγής κάτω από εναπομείνουσα σκωρία (Slag, S) σε μέταλλο συγκόλλησης IN 135 μετά από την έκθεση σε εγκατάσταση λεύκανσης.

Προσβολή με glycergia. [14]



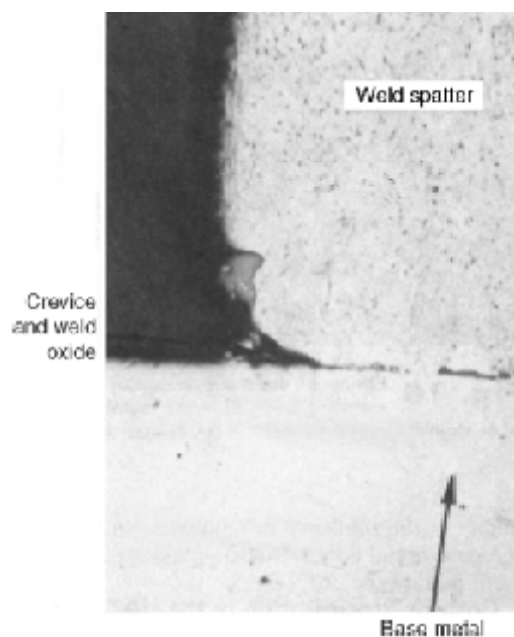
Οι μικρορωγμές μικρής κλίμακας είναι συχνά ορατές στο γυμνό μάτι, και η ύπαρξή τους εξηγεί την απροσδόκητα χαμηλή αντοχή σε διάβρωση από βελονισμούς καλών συγκολλήσεων. Η μικρορωγμή παρέχει μια χαραγή, που διαβρώνεται εύκολα επειδή τα κράματα ανοξειδωτού είναι πιο ευαίσθητα στη διάβρωση χαραγής, απ' ότι στη διάβρωση με βελονισμούς. Ωστόσο, πολλές φορές η διάβρωση χαραγής των μικρορωγμών συχνά παρερμηνεύεται ως διάβρωση με βελονισμούς που ξεκινά μόνη της (Εικόνες 5.12, 5.13). Διάβρωση χαραγής μπορεί επίσης να εμφανιστεί στην αρχή ή στο τέλος των πάσων συγκόλλησης, μεταξύ των πάσων συγκόλλησης ή κάτω από περιοχές με πιτσιλιές (spatter) της συγκόλλησης.



Εικόνα 5.12. Διάβρωση χαραγής με μέταλλο συγκόλλησης IN-135 σε μέταλλο βάσης 904L. [14]



Εικόνα 5.13. Διάβρωση χαραγής, η οποία έχει σχεδόν εξαλείψει οποιαδήποτε ένδειξη προηγούμενης ύπαρξης μικρορωγμών. Αυτή η μορφή διάβρωσης πολλές φορές λανθασμένα ερμηνεύεται ως διάβρωση με βελονισμούς : πολύ συχνά η διάβρωση χαραγής ξεκινά από μικρορωγμές (προσβολή με glyceresia). [14]

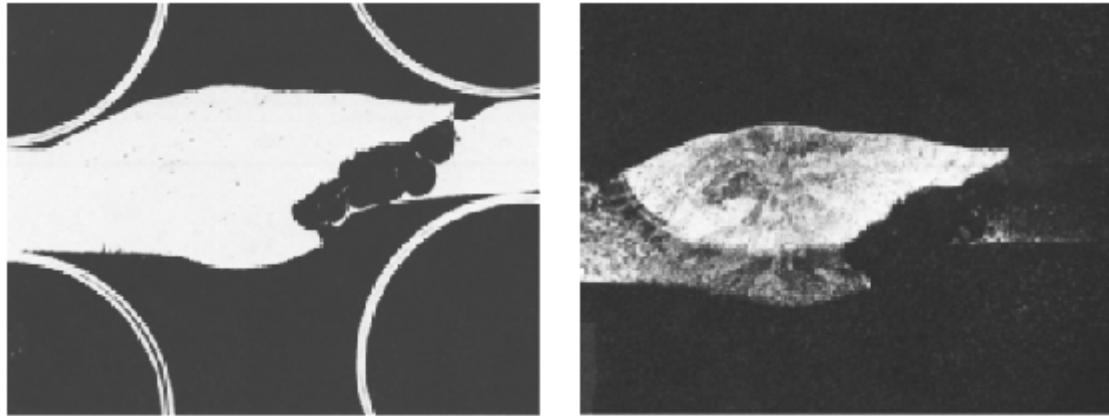


Εικόνα 5.14. Διατομή μιας συγκόλλησης με διάβρωση χαραγής. Τα οξειδία (ανοιχτό γκρι) έχουν σχηματιστεί στην διασπορά της συγκόλλησης και στη ρωγμή ανάμεσα από την διασπορά και το μέταλλο βάσης. [14]

Οι διασπορές της συγκόλλησης είναι πιο προβληματικές όταν είναι χαλαρές ή ανεπαρκώς προσκολλημένες στην επιφάνεια. Ένα καλό παράδειγμα διάβρωσης χαραγής είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας 304 που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.14.

Η διάβρωση σε μικρορωγμές σε συγκολλήσεις από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα με περιεκτικότητα 4-6% σε Mo, αποφεύγεται καλύτερα με μέταλλα συγκόλλησης με βάση το νικέλιο Inconel 625, Inconel 112 ή Avesta P12, που είναι πολύ ανθεκτικά στη διάβρωση χαραγής. Κάποια ανοξείδωτα ηλεκτρόδια είναι κατάλληλα για τη συγκόλληση χάλυβα σε περιεκτικότητα 4% Mo, θα πρέπει όμως να επιλέγονται με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο και θείο ώστε να αποφεύγονται προβλήματα μικρορωγμών.

Το ζεστό νερό βρύσης που περιέχει χλωριόντα δεν θεωρείται ιδιαίτερα διαβρωτικό: ωστόσο η Εικόνα 5.15 δείχνει τι μπορεί να συμβεί σε μια συγκόλληση που περιέχει σφάλμα ατελούς τήξης, παρουσία χλωριόντων. Στην περίπτωση αυτή το μέταλλο βάσης είναι ανοξείδωτος χάλυβας τύπου 304 και το μέταλλο συγκόλλησης είναι τύπου 308.



(α)

(β)

Εικόνα 5.15. Τομή χωρίς προσβολή (α) και με προσβολή (β) συγκόλλησης ανοξειδωτού χάλυβα 304, όπου εμφανίζεται διάβρωση με βελονισμούς κατά μήκος μιας χαραγής σε ατέλεια της συγκόλλησης. Περιβάλλον ζεστού νερού βρύσης. [14]

### 5.3.5 Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (Κεφάλαιο 4) η ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking) των ανοξειδωτών χαλύβων μπορεί να εμφανιστεί όταν ένα κράμα ταυτόχρονα υποβάλλεται σε εφελκυστικές τάσεις ενώ εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον. Οι σημαντικότερες παράμετροι που καθορίζουν την SCC είναι η θερμοκρασία, το περιβάλλον, η σύσταση του υλικού, το επίπεδο των εφαρμοζόμενων τάσεων και η μικροδομή. Η διάδοση της ρωγμής μπορεί να είναι περικρυσταλλική ή ενδοκρυσταλλική ανάλογα με την αλληλεπίδραση των παραμέτρων αυτών. Περικρυσταλλική SCC μπορεί να συμβεί ακόμα και αν το κράμα δεν είναι ευπαθές σε περικρυσταλλική διάβρωση. Η παρουσία παραμενουσών τάσεων στη ΘΕΖ μπορεί να επιταχύνει τη διάβρωση και τη ρωγμάτωση, ειδικά κατά μήκος των ορίων των κόκκων που είναι ευαισθητοποιημένοι.

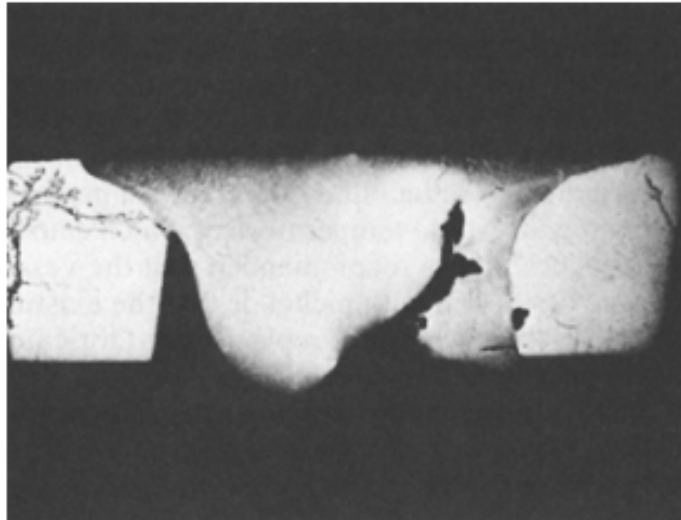
Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτούς χάλυβες παρατηρείται και ενδοκρυσταλλική SCC. Αυτή η μορφή της ρωγμάτωσης εμφανίζεται σε περιβάλλον χλωριόντων (θαλασσινό νερό), αλλά συναντάται και σε καυστικά μέσα. Τα ιόντα της οικογένειας των αλογόνων (φθόριο, χλώριο, βρώμιο και ιώδιο) είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση της ενδοκρυσταλλικής SCC. Τα ιόντα του χλωρίου προκαλούν το μεγαλύτερο αριθμό των αστοχιών.

### 5.3.5.1 SCC εξαιτίας των χλωριόντων

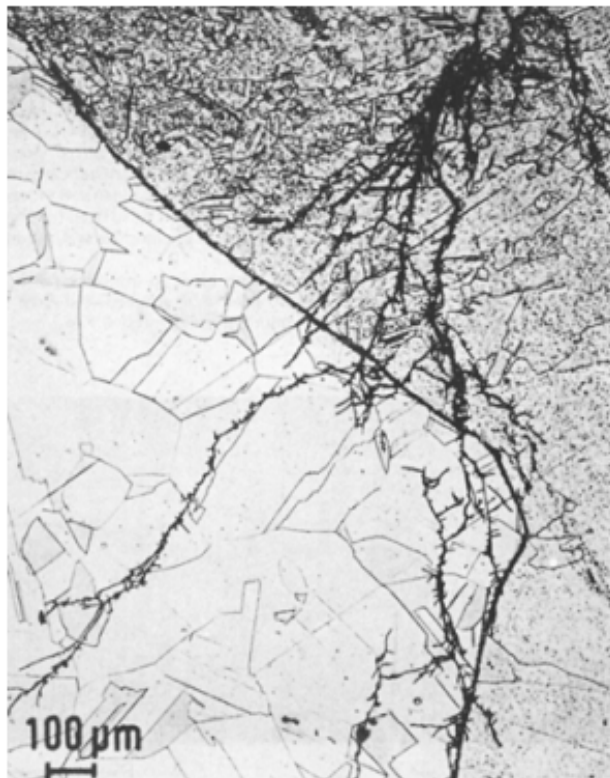
Οι συγκολλήσεις των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων της σειράς 300, με εξαίρεση τους τύπους 310 και 310Mo, περιέχουν μικρές ποσότητες δ-φερρίτη (συνήθως λιγότερο από 10%) για να αποφεύγεται η θερμή ρωγμάτωση κατά τη στερεοποίηση της συγκόλλησης.

Σε θερμά, υδάτινα χλωριούχα περιβάλλοντα, οι εν λόγω διπλές συγκολλήσεις σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν μια καθορισμένη αντίσταση στη ρωγμάτωση, ενώ οι αντίστοιχές τους ρωγματώνονται εύκολα (Εικόνα 5.16).

Η γενικά αποδεκτή εξήγηση για τη συμπεριφορά αυτή είναι πως ο φερρίτης παρουσιάζει αντοχή στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλον χλωριόντων και εμποδίζει τη διάδοση της ρωγμής μέσω της ωστενιτικής φάσης. Τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα ενδέχεται να παίζουν κι αυτά ένα ρόλο. Ωστόσο, υπό την επίδραση εφελκυστικών τάσεων, θερμοκρασίας και συγκέντρωσης χλωριόντων, οι διπλές αυτές συγκολλήσεις ρωγματώνονται εύκολα. Ένα παράδειγμα φαίνεται στην Εικόνα 5.17.



Εικόνα 5.16. Εκλεκτική προσβολή του μέταλλου συγκόλλησης του ανοξειδωτου χάλυβα 317L και διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλον χλωριόντων του παρακείμενου μετάλλου βάσης 317L. [14]

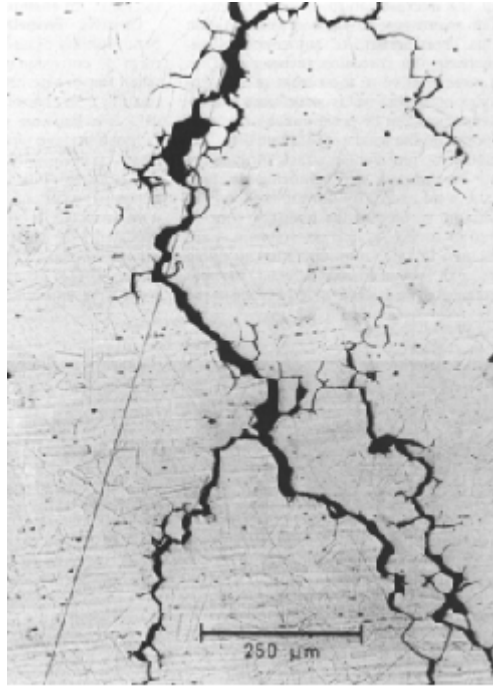


Εικόνα 5.17. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλον χλωριόντων ανοξειδωτού χάλυβα 304 μετάλλου βάσης και του μετάλλου συγκόλλησης (ανοξειδωτός 308) σε υδατικό διάλυμα χλωριόντων σε θερμοκρασία 95 °C. Η ρωγμάτωση είναι διακλαδιζόμενη και διακρυσταλλική. [14]

### 5.3.5.2 Ψαθυροποίηση λόγω καυστικών ουσιών

Η ευπάθεια των ωστενιτικών ανοξειδωτών χαλύβων σε αυτήν τη μορφή διάβρωσης αρχίζει να αποτελεί πρόβλημα όταν η συγκέντρωση των καυστικών ουσιών υπερβαίνει περίπου το 25% και οι θερμοκρασίες κυμαίνονται πάνω από τους 100°C. Εξαιτίας του ότι οι συγκολλήσεις αποτελούν τμήμα των περισσότερων κατασκευών, ο συγκόλληση αποτελεί το κέντρο της προσοχής, λόγω πιθανών φαινομένων που αυξάνουν την τάση, καθώς και λόγω των υψηλών παραμενουσών τάσεων. Η ρωγμάτωση συμβαίνει συχνότερα στη ΘΕΖ.

Στην Εικόνα 5.18 φαίνονται διακλαδιζόμενες και περικρυσταλλικές ρωγμές στη ΘΕΖ, σε δοχείο πίεσης όπου το υγρό περιείχε 50% υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) στους 105°C.



Εικόνα 5.18. Καυστική διάβρωση λόγω μηχανικής καταπόνησης στη ΘΕΖ ανοξείδωτου χάλυβα 316L. Οι ρωγμές είναι διακλαδιζόμενες και περικρυσταλλικές.  
[14]

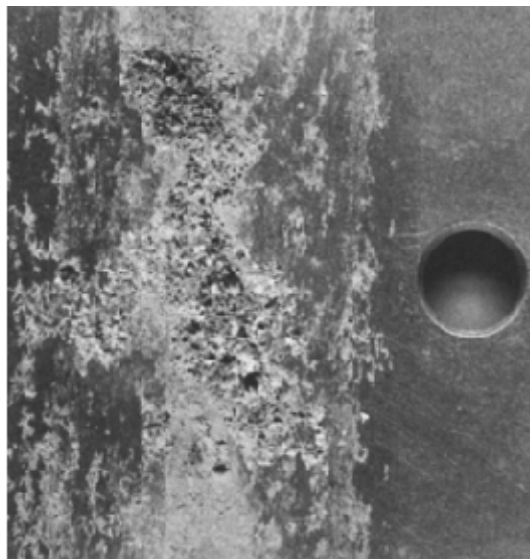
### 5.3.6. Άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τη διάβρωση των συγκολλήσεων

#### 5.3.6.1 Κατακρήμιση σ- φάσης σε ΘΕΖ

Όταν πρωτοεμφανίστηκαν τα κράματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Mo, όπως τα 904L, AL-6XN, και 254SMO, ένα από τα αναμενόμενα προβλήματα διάβρωσης ήταν η διάβρωση από μονοφασικά κατακρημνίσματα σε συγκολλήσεις στη ΘΕΖ. Η μορφή αυτή διάβρωσης έχει μεταγενέστερα αποδειχθεί επιφανειακή ή ανύπαρκτη στις περισσότερες εφαρμογές.

Πιο πρόσφατα, στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες με Mo, προστέθηκε N, προκειμένου να επιβραδυνθεί η κατακρήμιση των μεσομεταλλικών (intermetallic) ενώσεων πλούσιων σε Cr και Mo (σ ή χ φάσεις). Ο χρόνος επώασης για τις μεσομεταλλικές (intermetallic) αντιδράσεις κατακρήμισης σε ανοξείδωτα κράματα Fe-Cr-Ni-Mo μεγαλώνει σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας του κράματος σε N. Αυτό έχει επιτρέψει την εμπορική παραγωγή τμημάτων ελασμάτων

σημαντικού πάχους, που μπορούν να κατεργαστούν με συγκόλληση πολλαπλών πάσσων.



Εικόνα 5.19. Διάβρωση με βελονισμούς συσχετιζόμενη με το καθάρισμα ανοξείδωτου χάλυβα. [14]

Το άζωτο, πέρα από το ότι αναστέλλει το σχηματισμό τέτοιων φάσεων, σε συνδυασμό με το Cr και το Mo, έχει ευεργετική επίδραση στην τοπική αντίσταση σε διάβρωση σε οξειδωτικά διαλύματα όξινων χλωριόντων.

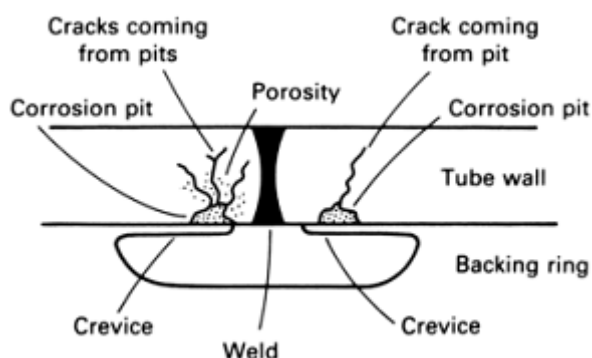
#### 5.3.6.2 Διάβρωση που σχετίζεται με τον καθαρισμό μετά τη συγκόλληση

Ο καθαρισμός μετά τη συγκόλληση συνίσταται στην αφαίρεση των σκωρίων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης. Πρόσφατες εργασίες έχουν δείξει πως ο καθαρισμός με συρμάτινες βούρτσες ανοξείδωτου χάλυβα μπορεί να ελαττώσει την αντίσταση στη διάβρωση μιας συγκόλλησης από ανοξείδωτο χάλυβα (Εικόνα 5.19). Αυτό αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα στις εφαρμογές στις οποίες το μέταλλο βάσης έχει οριακή αντίσταση στη διάβρωση.

Τα αποτελέσματα μιας έρευνας σε εργοστάσια λεύκανσης υποδεικνύουν ότι η ο καθαρισμός με γυάλινες χάντρες μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικός από το βούρτσισμα με ανοξείδωτες μεταλλικές βούρτσες, καθώς και ότι το βούρτσισμα είναι πιο δύσκολο να εκτελεστεί αποτελεσματικά σε αυτήν την περίπτωση.

### 5.3.6.3 Διάβρωση που σχετίζεται με συγκόλληση με δακτυλίους υποστηρίξεως

Οι δακτύλιοι υποστηρίξεως χρησιμοποιούνται ενίοτε κατά την συγκόλληση σωλήνων. Σε εφαρμογές διάβρωσης έχει μεγάλη σημασία να χρησιμοποιηθεί ο σωστός δακτύλιος στήριξης κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία σχισμής. Στο παράδειγμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.20, χρησιμοποιήθηκε λάθος τύπος δακτυλίου υποστηρίξεως που μετά τη συγκόλληση άφησε ρωγμή. Η εν λόγω αποτυχία ήταν ασυνήθιστη διότι παρατηρήθηκαν διάφορες μορφές διάβρωσης.



Εικόνα 5.20. Διάβρωση λόγω δημιουργίας ρωγμής ανάμεσα στον σωλήνα και το δακτυλίδι. [14]

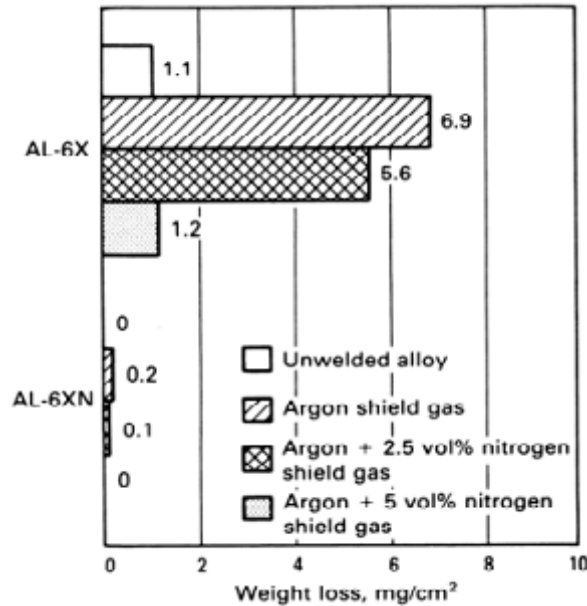
### 5.3.6.4 Επιδράσεις της σύνθεσης αερίων για την προστασία συγκόλλησης GTA

Το χρώμιο σε έναν ανοξειδωτο χάλυβα έχει ισχυρή χημική συγγένεια με το οξυγόνο και τον άνθρακα. Τα λουτρά συγκόλλησης που σχηματίζονται με διαδικασίες ηλεκτρικού τόξου πρέπει να γίνονται σε αδρανή ατμόσφαιρα προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία σκουριάς και οξειδωσης (Εικόνα 5.21), να διατηρηθεί ένα σταθερό τόξο και να μειωθεί η μόλυνση του τηγμένου μετάλλου από το περιβάλλον συγκόλλησης. Το αργό ή μείγματα αερίων με αργό και ήλιο χρησιμοποιούνται συχνά στις διαδικασίες συγκόλλησης GTA προκειμένου να δημιουργηθεί ένα φράγμα μεταξύ της συγκόλλησης που στερεοποιείται και της ατμόσφαιρας. Σε άλλες περιπτώσεις, ως προστατευτικό αέριο χρησιμοποιείται συχνά το άζωτο προκειμένου να προστατέψει το πίσω μέρος της ρίζας συγκολλήσεως.

Η σύνθεση ενός προστατευτικού αερίου μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να βελτιωθούν η μικροδομή και οι ιδιότητες των συγκολλήσεων GTA σε ωστενιτικούς



ανοξειδωτους χάλυβες. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του αργού αναμειγμένου με μικρές ποσότητες αζώτου σε συγκόλληση GTA ενισχύει την αντίσταση στη διάβρωση



Εικόνα 5.21. Επιπτώσεις συγκόλλησης GTA στην αντοχή σε διάβρωση (απώλεια μάζας) δύο τύπων ανοξειδωτων χαλύβων. Θερμοκρασία πειράματος 35 °C. [14]

των ανοξειδωτων κραμάτων Fe-Cr-Ni-Mo-N, σε οξειδωτικά όξινα χλωριούχα διαλύματα (Εικόνα 5.21). Σε συγκεκριμένα μη οξειδωτικά διαλύματα, το προστατευτικό αέριο αργού - αζώτου μειώνει την ποσότητα δ-φερρίτη του μετάλλου συγκόλλησης και επηρεάζει τη συμπεριφορά στερεοποίησης του μετάλλου συγκόλλησης.

Το περιεχόμενο του μετάλλου συγκόλλησης σε άζωτο αυξάνεται με τη μερική πίεση του αζώτου στο αέριο προστασίας σε συγκόλληση GTA. Η αύξηση του περιεχομένου του μετάλλου συγκόλλησης σε άζωτο, είναι μεγαλύτερη όταν το άζωτο αναμιγνύεται με κάποιο οξειδωτικό αέριο, όπως διοξείδιο του άνθρακα, απ' ότι με κάποιο αναγωγικό (υδρογόνο) ή ουδέτερο (αργό) αέριο. Στα μέταλλα συγκόλλησης ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα, παρατηρείται πορώδες και δημιουργία κενών, όταν προστίθεται περισσότερο από 10 % κ.ο άζωτο σε κάποιο προστατευτικό αέριο αργού. Αν και η προσθήκη στερεού διαλύματος αζώτου δε μειώνει την αντίσταση των μη συγκολλημένων ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων που περιέχουν Mo σε SCC, η αυξημένη περιεκτικότητα του μετάλλου συγκόλλησης σε άζωτο, αυξάνει την ευαισθησία σε ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC).

### 5.3.6.5 Επιδράσεις των οξειδίων της επιφάνειας στην αντίσταση στη διάβρωση

Σε συγκεκριμένες συνθήκες εργαστηρίου, σε κάποια επιφάνεια από ανοξειδωτο χάλυβα ενδέχεται να σχηματιστεί μια σταθερή στρώση οξειδίου, εμπλουτισμένου σε Cr που ενισχύει την αντίσταση στη διάβρωση. Αντίθετα, οι συνθήκες που δημιουργούνται κατά τις εργασίες συγκόλλησης τόξου παράγουν μια κλίμακα στοιχείων που έχουν οξειδωθεί εκλεκτικά από το μέταλλο συγκόλλησης. Η περιοχή κοντά στην επιφάνεια ενός οξειδωμένου ανοξειδωτου χάλυβα απεμπλουτίζεται από ένα ή περισσότερα στοιχεία που έχουν αντιδράσει με την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα ώστε να δημιουργηθεί η κλίμακα. Ο ρυθμός οξειδωσης για έναν ανοξειδωτο χάλυβα και κατά συνέπεια ο βαθμός απεμπλουτισμού του βασικού μετάλλου, είναι ανεξάρτητοι από τη σύνθεση του κράματος. Ελέγχονται από διάχυση μέσω του οξειδίου.

Η οξειδωμένη επιφάνεια ενός συγκολλημένου ανοξειδωτου χάλυβα αποτελείται από ένα ετερογενές οξείδιο, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από Fe και Cr, πάνω από ένα στρώμα βασικού μετάλλου απεμπλουτισμένου από Cr. Οι ιδιότητες μιας επιφάνειας τέτοιου είδους εξαρτώνται από:

- το χρόνο και τη θερμοκρασία της θερμικής έκθεσης
- τη σύνθεση της ατμόσφαιρας που είναι σε επαφή με τη θερμή επιφάνεια του μετάλλου
- τη χημική σύσταση του μετάλλου βάσης κάτω από το οξείδιο της επιφάνειας
- τη φυσική κατάσταση της επιφάνειας (μόλυνση, τραχύτητα, θερμομηχανικό ιστορικό) πριν από το σχηματισμό του οξειδίου
- την πρόσφυση του οξειδίου στο μέταλλο βάσης.

Τα σφάλματα της συγκόλλησης, οι εσωτερικές τάσεις και η σύσταση του οξειδίου, το καθιστούν μη επαρκές εμπόδιο σε οποιοδήποτε διαβρωτικό μέσο που μπορεί να ξεκινήσει τοπική διάβρωση στο απεμπλουτισμένο από Cr στρώμα του μετάλλου βάσης.

Η ένταση της τοπικής διάβρωσης στις περιοχές οξειδίου επιφανειών που εκτίθενται σε οξειδωτικά διαλύματα χλωριόντων, σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία της θερμής επιφάνειας του μετάλλου κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης. Ένα οξείδιο σε ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα που εκτίθεται σε αέρα πρωτοεμφανίζεται στους περίπου 400 °C. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της επιφάνειας, εμφανίζονται οξείδια διαφορετικού χρώματος που φαίνεται να δημιουργούνται πάνω από τα οξείδια που σχηματίστηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο Πίνακας 5.2

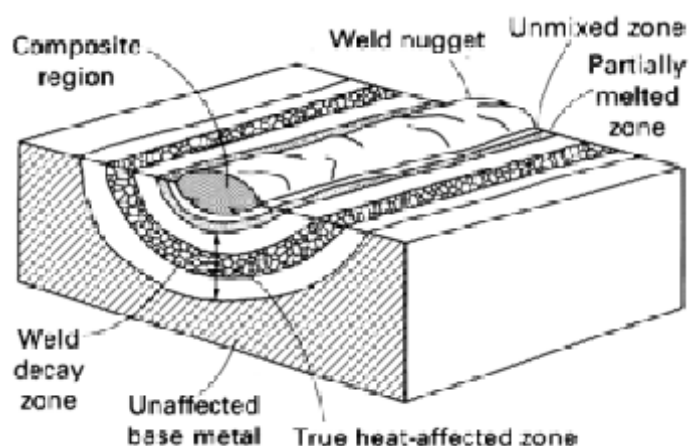
παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ των συνθηκών συγκόλλησης και το χρώμα των οξειδίων. Τα οξειδία χρώματος σκούρου μπλε είναι τα πιο ευπαθή στην τοπική διάβρωση. Οι επιφάνειες που προστατεύονται από αέρια δεν σχηματίζουν τα ίδια ευδιάκριτα χρωματισμένα οξειδία, όπως οι επιφάνειες που εκτίθενται στον αέρα κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, χωρίς να σημαίνει ότι οι επιφάνειες αυτές δεν είναι επίσης ευπαθείς στην εκλεκτική διάβρωση.

Πίνακας 5.2. Συνθήκες συγκόλλησης και αντίσταση στην διάβρωση του ανοξειδωτού χάλυβα UNS S31726. [14]

Welding conditions <sup>(a)</sup>			Corrosion test results <sup>(b)</sup>			
Heat input		Welding current, A	Centerline heat-tint color	Maximum pit depth		Number of pits on heat-tinted surface
kJ/mm	kJ/in.			mm	mils	
0.3	7.525	50	None	0.1	4	2
0.59	15.050	100	Straw	0.7	28	10
0.89	22.576	150	Rose	0.8	31	50
1.19	30.101	200	Blue	0.7	28	>70
1.48	37.626	250	White	0.9	35	>70

### 5.3.6.6 Μη αναμειγμένες ζώνες.

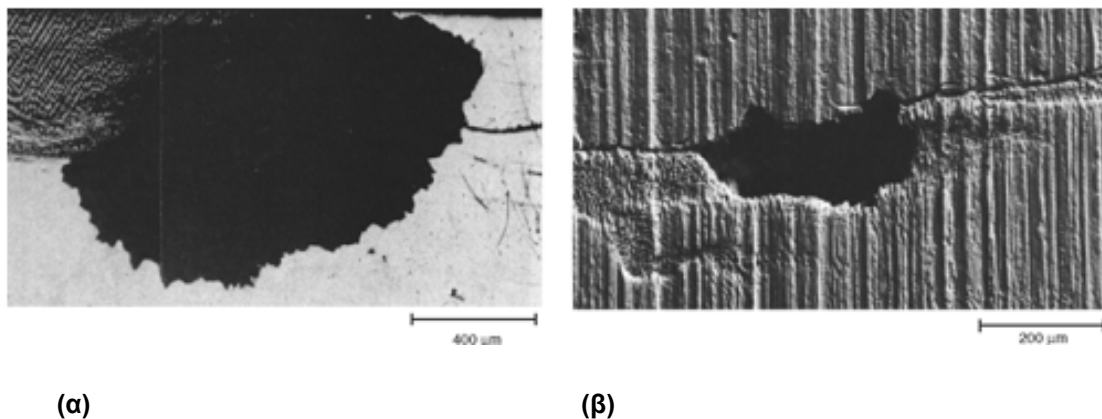
Όλες οι μέθοδοι συγκόλλησης ανοξειδωτού χάλυβα με μέταλλο συγκόλλησης δημιουργούν μια οριακή ζώνη τήξης, που αποτελείται από μέταλλο βάσης που έχει υποστεί τήξη, αλλά δεν έχει αναμειχθεί μηχανικά με το μέταλλο συγκόλλησης και από μια μερικώς τηγμένη ζώνη του μετάλλου βάσης (Εικόνα 5.22). Η περιοχή αυτή ονομάζεται μη αναμειγμένη ζώνη (unmixed zone). Η οριακή αυτή ζώνης τήξης βρίσκεται μεταξύ μιας σύνθεσης που αποτελείται από μέταλλο συγκόλλησης αραιωμένο με μέταλλο βάσης και της ΘΕΖ (Εικόνα 5.22).



Εικόνα 5.22. Σχηματικό διάγραμμα των διαφορετικών περιοχών της συγκόλλησης σε ωστεντικό ανοξειδωτο χάλυβα. [14]

Το εύρος της μη αναμεμειγμένης ζώνης εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες θερμοκρασίας, σε συνδυασμό με τη γραμμή της ζώνης τήξης. Για συγκόλληση GTA, η ζώνη είναι πιο στενή στο μέτωπο της ραφής και το πλατύτερη κοντά στο μέσο του συνολικού πάχους της συγκόλλησης.

Η μη αναμεμειγμένη ζώνη έχει τη σύσταση του μετάλλου βάσης, αλλά τη μικροδομή μιας αυτογενούς συγκόλλησης. Τα φαινόμενα μικροδιαφορισμού και κατακρήμνισης, που είναι χαρακτηριστικά των αυτογενών συγκολλήσεων, μειώνουν την αντίσταση στη διάβρωση της μη αναμεμειγμένης ζώνης σε σχέση με το μέταλλο βάσης. Μη αναμεμειγμένες ζώνες από υπερκραματικά μέταλλα συγκόλλησης ενδέχεται να υποστούν εκλεκτική διάβρωση όταν εκτίθενται στην επιφάνεια της συγκόλλησης (Εικόνα 5.23). Το ενδεχόμενο εκλεκτικής διάβρωσης των μη αναμεμειγμένων ζωνών μπορεί να μειωθεί με τη μείωση της θερμότητας στη συγκόλληση και/ή με τη ροή τηγμένου μετάλλου συγκόλλησης πάνω από την επιφάνεια της μη αναμεμειγμένης ζώνης, ώστε να δημιουργηθεί ένα φράγμα προς το περιβάλλον λειτουργίας. Και στις δύο περιπτώσεις, η εκλεκτική διάβρωση αποφεύγεται όσο η επιφάνεια της μη αναμεμειγμένης ζώνης βρίσκεται κάτω από την εκτεθειμένη επιφάνεια της συγκόλλησης.



Εικόνα 5.23. (α) Οπτική και (β) ηλεκτρονική μικρογραφία διάβρωσης με βελονισμούς στην μη αναμεμειγμένη ζώνη από Fe-Cr-Ni-Mo, σε συγκόλληση GTA ανοξειδωτής πλάκας με υπερκραματωμένο μέταλλο συγκόλλησης. Η μη αναμεμειγμένη ζώνη προσβλήθηκε εκλεκτικά σε διάλυμα χλωριόντων υψηλής θερμοκρασίας. [14]

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 1.1 Στόχος – Πειραματικές μέθοδοι

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση συγκολλήσεων ανοξειδωτου χάλυβα 316L. Ειδικότερα, εξετάστηκαν ως προς την τάση για διάβρωση οι τρεις περιοχές της συγκόλλησης, δηλαδή η ζώνη τήξης (ZT), η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) και το μέταλλο βάσης (MB). Κύριος στόχος είναι ο προσδιορισμός της διαφορετικής τάσης για διάβρωση της κάθε περιοχής, δηλαδή να διερευνηθεί ποια από τις τρεις περιοχές εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση για διάβρωση, καθώς και ο ακριβής προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης της κάθε περιοχής. Η μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης έγινε με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Μάλιστα, έγινε μια προκαταρκτική προσπάθεια να διερευνηθεί αν υπάρχει διαφορά στις παραμέτρους της διάβρωσης (δυναμικό διάβρωσης, ρυθμός διάβρωσης) όταν οι μετρήσεις γίνονται πάνω σε ένα έλασμα που έχει συγκολληθεί και όταν οι μετρήσεις γίνονται σε δοκίμια από τις τρεις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης, που έχουν κοπεί από το αρχικό έλασμα. Με τον τρόπο αυτό επιχειρήθηκε μια εκτίμηση στις παραμέτρους της διάβρωσης, παραγόντων όπως η κατάσταση της επιφάνειας του ελάσματος και οι παραμένουσες τάσεις.

Για την ολοκληρωμένη μελέτη του φαινομένου εφαρμόστηκαν και άλλες μέθοδοι. Έτσι για τη μελέτη της δομής του χάλυβα στις τρεις διαφορετικές περιοχές χρησιμοποιήθηκε Οπτική Μικροσκοπία, καθώς και μικροσκληρομετρήσεις. Επίσης για τη μελέτη της δομής του χάλυβα, αλλά και της μορφολογίας της διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Επισημαίνεται ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνονται οι πρώτες εικόνες που ελήφθησαν με το νέο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται συνοπτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και στη συνέχεια δίνονται συνοπτικά οι αρχές των πειραματικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν. Στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο του πειραματικού μέρους δίνονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν και τα συμπεράσματα.

## 1.2 Συνοπτική περιγραφή της όλης πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά, ελάσματα χάλυβα 316L συγκολλήθηκαν στα Ναυπηγεία της Ελευσίνας με το χέρι με ηλεκτρόδιο παραγεμιστό τύπου 316L - Mo, μέθοδος FCAW (Σχήμα 1.1). Τα συγκολλημένα ελάσματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο και καθαρίστηκαν με αιθανόλη. Πάνω στο έλασμα επικολλήθηκαν με αδιάβροχη σιλικόνη πλαστικοί σωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 40mm (Εικόνα 1.3). Οι πλαστικοί σωλήνες δημιουργήσαν με τον τρόπο αυτό κελιά σε διαφορετικά σημεία του ελάσματος : δύο (2) κελιά πάνω στη ζώνη τήξης, τέσσερα (4) κελιά στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, οχτώ (8) κελιά στο μέταλλο βάσης. Στα κελιά αυτά έγιναν στη συνέχεια οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Στη συνέχεια το έλασμα κόπηκε με υδροκοπή και ελήφθησαν δοκίμια από τις διακριτές περιοχές της συγκόλλησης : ζώνη τήξης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη, μέταλλο βάσης. Τα δοκίμια λειάνθηκαν και στιλβώθηκαν και στη συνέχεια με το ηλεκτροχημικό κελί του Εργαστηρίου, τύπου Flat Cell, επαναλήφθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις στις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης, στα ίδια σημεία που είχαν γίνει και οι προηγούμενες μετρήσεις.

Παράλληλα, μελετήθηκε η δομή του ελάσματος στις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης με οπτική μικροσκοπία και έγιναν μετρήσεις μικροσκληρότητας.

Όταν ολοκληρώθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις οι διαβρωμένες επιφάνειες των δοκιμίων παρατηρήθηκαν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο, όπως και η δομή της συγκόλλησης.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά όλα τα ανωτέρω στάδια της πειραματικής διαδικασίας και η αρχή της κάθε μεθόδου συνοπτικά.

## 1.3 Υλικό – Ανοξειδωτος χάλυβας 316L

Το υλικό που μελετήθηκε είναι, όπως έχει προαναφερθεί, ο ανοξειδωτος χάλυβας 316L, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των Ωστενιτικών Ανοξειδωτων χαλύβων. Η χημική σύσταση του εν λόγω χάλυβα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνεται στον Πίνακα 1.1 και στον Πίνακα 1.2 άλλες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα 316L.

Πίνακας 1.1. Χημική σύσταση (% κ.β.) σε στοιχεία κραμάτωσης του χάλυβα 316L.

<b>Κραματικά στοιχεία του χάλυβα 316L</b>	<b>Χημική σύσταση (% κ.β.)</b>
Ανθρακας	: 0.03 max
Μαγγάνιο	: 2.00 max
Φώσφορος	: 0.045 max
Θείο	: 0.03 max
Πυρίτιο	: 0.75 max
Χρώμιο	: 16.00 – 18.00
Νικέλιο	: 10.00 – 14.00
Μολυβδαίνιο	: 2.00 – 3.00
Άζωτο	: 0.10 max

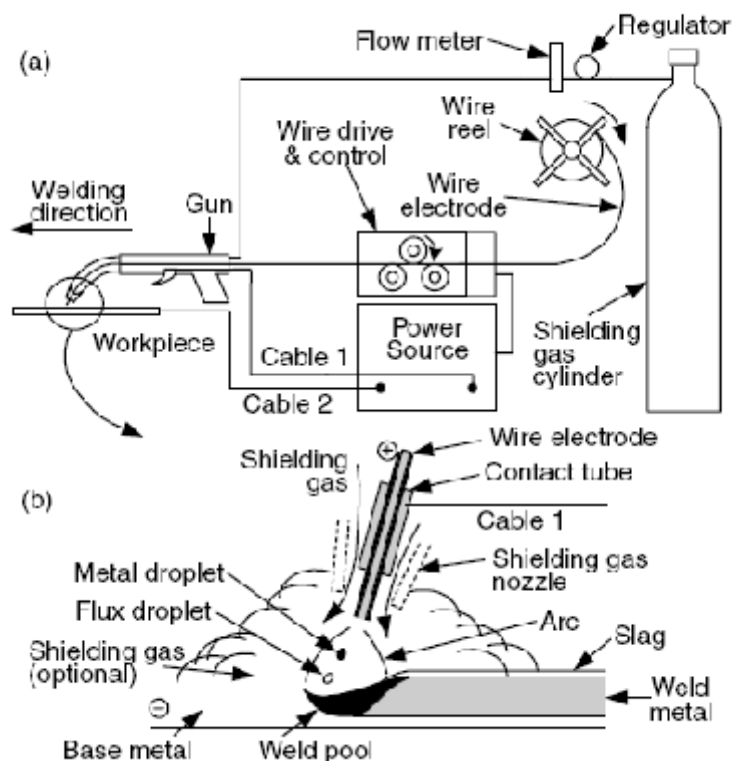
Πίνακας 1.2. Φυσικοχημικές και μηχανικές και ιδιότητες του ανοξειδωτου χάλυβα 316L.

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>
Πυκνότητα	: 8.027 gr/cm <sup>3</sup>
Ηλεκτρική Αντίσταση (20°C)	: 74 microhm-cm
Θερμική αγωγιμότητα (100°C)	: 16.2 W/m•K
Θερμική αγωγιμότητα (500°C)	: 21.4 W/m•K
Μέτρο Ελαστικότητας (σε ένταση)	: 193 x 10 <sup>3</sup> MPa
Μέτρο Ελαστικότητας (σε στρέψη)	: 77 x 10 <sup>3</sup> MPa
Μαγνητική διαπερατότητα	: H = 200 Oersteds
Σημείο τήξης	: 1371 – 1399 °C



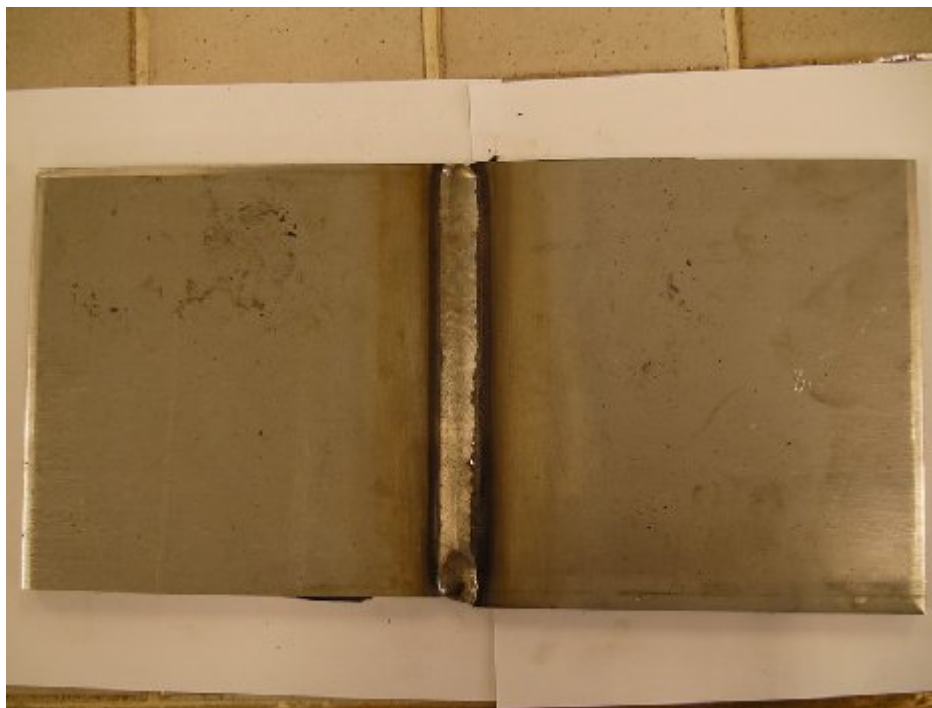
## 1.4 Συγκολλήσεις

Οι συγκολλήσεις των ελασμάτων ανοξείδωτου χάλυβα 316L πραγματοποιήθηκαν στα Ναυπηγεία Ελευσίνας, με την επίβλεψη του κ. Σ. Χιονόπουλου, Μηχ. Μηχ. Ο χάλυβας 316L ήταν σε μορφή ελασμάτων πάχους 12 mm και επιφάνειας 30 X 30 cm. Η συγκόλληση έγινε με τη μέθοδο FCAW (Flux-core arc welding) (Εικόνα 1.1), με σύρμα τύπου 316L-Mo, σε δύο (2) πάσα. Η διάταξη για τη συγκόλληση τύπου FCAW παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1α και η κατάσταση στο μέταλλο κατά τη συγκόλληση παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1β. Στη μέθοδο αυτή το σύρμα του ηλεκτροδίου είναι παραγεμισμένο. Το ηλεκτρόδιο είναι ένας μεταλλικός σωλήνας και το flux είναι τυλιγμένο μέσα του. Στη διαδικασία της συγκόλλησης FCAW το τηγμένο μέταλλο προστατεύεται από τον αέρα με προστατευτικά αέρια.



Σχήμα 1.1. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου συγκόλλησης FCAW. Στο Σχήμα (α) παρουσιάζεται η διάταξη και στο (β) η κατάσταση κατά τη συγκόλληση.

Οι συνθήκες της συγκόλλησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3, οι οποίες αποτελούν συνήθεις συνθήκες για τις συγκολλήσεις τέτοιων χαλύβων σε ναυπηγικές κατασκευές.



Εικόνα 1.1. Το συγκολλημένο έλασμα ανοξείδωτου χάλυβα 316L (300x300x12mm).

Πίνακας 1.3 Συνθήκες συγκόλλησης του ανοξείδωτου ωστενιτικού χάλυβα 316L.

Συγκολλήσεις	Ένταση <i>I (A)</i>	Τάση <i>V(volts)</i>	Ταχύτητα <i>U(cm/min)</i>	Παροχή αερίου <i>l/min</i>	Διάκενο <i>mm</i>
NE 1 <sup>η</sup> στρώση	185-195	23-24	25,6	16-20	3,5
2 <sup>η</sup> στρώση	205-210	23-24	25,6	16-20	

Το ηλεκτρόδιο συγκόλλησης που χρησιμοποιείται συνήθως για τις συγκολλήσεις των ανοξείδωτων ωστενιτικών χαλύβων 316L είναι κατά το πρότυπο W31635. Η χημική σύσταση του ηλεκτροδίου αυτού παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4. Χημική σύσταση (% κ.β.) του ηλεκτροδίου συγκόλλησης

Χημική Σύσταση Ηλεκτροδίου Συγκόλλησης (% κ.β.)							
C	Mn	P	Si	S	Cr	Ni	Mo
0,04	0.5-2.5	0.04	1.0	0.03	17.0-20.0	11.0-14.0	2.0-3.0

## 1.5 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

### 1.5.1 Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση πραγματοποιήθηκε με χρήση:

- ηλεκτρολυτικού κελιού στο οποίο μελετήθηκαν δοκίμια από τις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης και
- ηλεκτρολυτικών κελιών που διαμορφώθηκαν ειδικά πάνω σε ολόκληρο το συγκολλημένο έλασμα

Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις η επιφάνεια του χάλυβα εκτέθηκε σε περιβάλλον NaCl 3.5%. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας με χρήση του λογισμικού PowerCorr, καθώς και η πειραματική διάταξη του κελιού περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό :

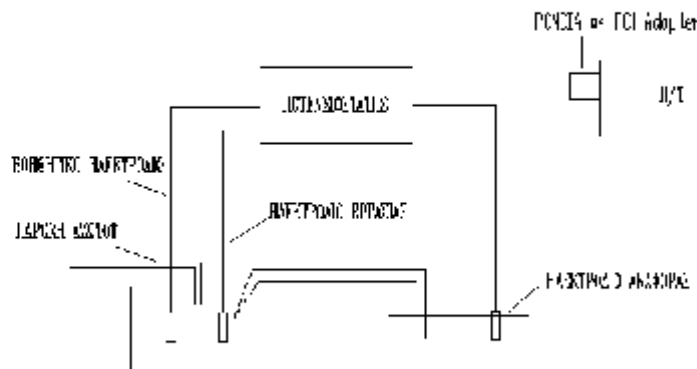
- του ρυθμού διάβρωσης,
- της έντασης του ρεύματος και
- του δυναμικού διάβρωσης

είναι

- η Γραμμική Πόλωση και
- η Ανοδική Πόλωση

Η πειραματική διάταξη για την εκτέλεση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (Σχήμα 1.2), αποτελείται από:

- i. Ποτενσιοστάτη-Γαλβανοστάτη VersaStat™ II της EG&G Princeton Applied Research-Perkin Elmer Instruments,
- ii. Ηλεκτρολυτικό κελί K0235 Flat Cell - EG&G Princeton Applied Research-Perkin Elmer Instruments,
- iii. Ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (SCE: Saturated Calomel Electrode),
- iv. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (αδρανές υλικό από κράμα Πλατίνας / Ροδίου (Pt/Rh)),
- v. Ηλεκτρόδιο εργασίας

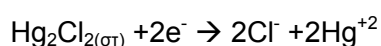


Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του Εργαστηρίου.

- vi. Ηλεκτρονικό υπολογιστή Pentium 4 CPU 1.6GHz, με χρήση των λογισμικών “Virtual Potentiostat” για τη διαχείριση του ποτενσιοστάτη και του “PowerCorr” για την λήψη των καμπυλών πόλωσης,
- vii. Καλώδιο μεταφοράς δεδομένων σε φορητό ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω κάρτας PCMCIA,
- viii. Υποδοχέα κάρτας PCMCIA με έξοδο PCI για την μεταφορά των δεδομένων σε σταθερό υπολογιστή.
- ix. Κλωβός Faraday

Σύμφωνα με τη θεωρία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση γίνεται με βάση το δυναμικό του δοκιμίου και το διαρρέον ρεύμα. Το **ηλεκτρολυτικό κελί** (Σχήμα 1.3, Εικόνα 1.2) παρέχει τη δυνατότητα επιβολής δυναμικού μεταξύ του υπό μελέτη δοκιμίου (**ηλεκτρόδιο εργασίας – working electrode**) και του **βοηθητικού ηλεκτροδίου – counter ή auxiliary electrode**). Η τιμή του δυναμικού ορίζεται ως προς το **ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode)**. Η ένταση του ρεύματος που προκύπτει από την επιβολή του δυναμικού καταγράφεται στο σύστημα, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό διαγράμματα επιβαλλόμενου δυναμικού – έντασης ρεύματος, που ονομάζονται καμπύλες πόλωσης.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς του κελιού, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, είναι το ηλεκτρόδιο του κορεσμένου καλομέλανα (SCE: Saturated Calomel Electrode) με δυναμικό  $E=+244\text{mV vs SHE}$ . Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από μια δεξαμενή υδραργύρου καλυμμένη με πάστα υδραργύρου – χλωριούχου υδραργύρου (καλομέλανα) βυθισμένη σε διάλυμα χλωριούχου καλίου. Η επαφή πραγματοποιείται με σύρμα λευκόχρυσου που βυθίζεται μέσα στον υδράργυρο. Πρόκειται δηλαδή για το ημιστοιχείο  $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ , του οποίου η δράση είναι :



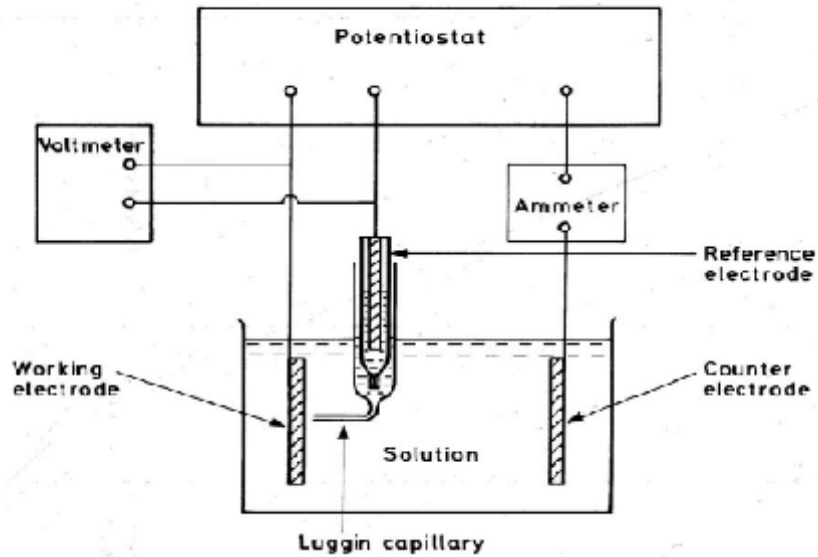
Στην πράξη συνήθως χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολύτης του ηλεκτροδίου αναφοράς, κορεσμένο διάλυμα KCl με λίγους κρυστάλλους στερεού KCl για να διατηρείται πάντοτε ο κορεσμένος χαρακτήρας του διαλύματος.

Η σχέση δυναμικού – ρεύματος του ηλεκτροδίου εργασίας, με την ποτενσιοστατική μέθοδο, προσδιορίζεται με την εφαρμογή σταθερού δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του **βοηθητικού ηλεκτροδίου (counter electrode)**. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι από αδρανές υλικό (κράμα Πλατίνας / Ροδίου (Pt/Rh)), το οποίο δε διαβρώνεται. Η μεταβολή του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας εξαιτίας της ροής ρεύματος μετράται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και βοηθητικού ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό κελί τύπου Flat Cell είναι 80 mm.

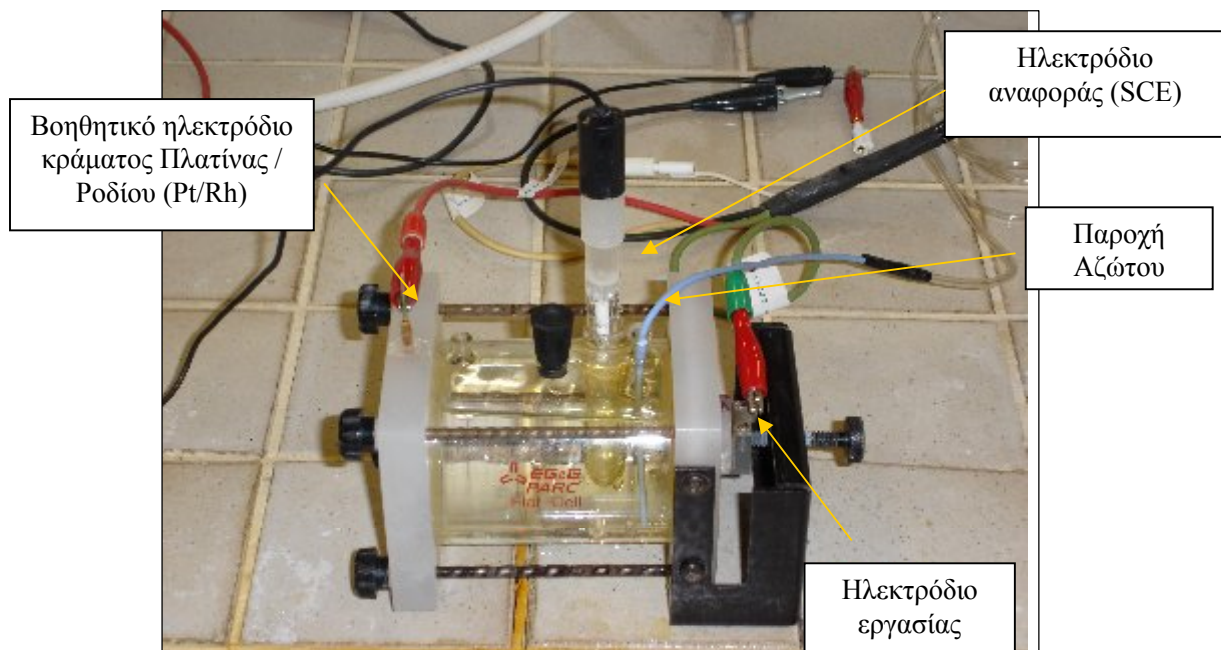
Για την ελαχιστοποίηση τυχόν πτώσης τάσης, εξαιτίας της αντίστασης του διαλύματος (φαινόμενο ωμικής πτώσης τάσης ( $IR_s \text{ drop}$ ) στον ηλεκτρολύτη, μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας), το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μέσω σωλήνα ο οποίος καταλήγει σε λεπτό τριχοειδές, γνωστό ως **τριχοειδές Luggin (capillary Luggin)**. Αυτό τοποθετείται κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, σε απόσταση όχι μεγαλύτερη από δύο φορές την εξωτερική διάμετρο του τριχοειδούς. Είναι κατασκευασμένο από Teflon, διαμέτρου 0,6 mm και συνδέει την γυάλινη δεξαμενή (χωρητικότητας 5 ml), μέσα στην οποία τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς, με την προς μελέτη επιφάνεια του δοκιμίου (Σχήμα 1.3, Εικόνα 1.2). Είναι προφανές ότι η ανωτέρω διάταξη υφίσταται μόνο στο ηλεκτρολυτικό κελί τύπου Flat Cell, και όχι στα κελιά που δημιουργήθηκαν πάνω στο συγκολλημένο έλασμα.

Προκειμένου ο έλεγχος των αντιδράσεων στο ηλεκτρόδιο εργασίας να μην ελέγχεται από το φαινόμενο της διάχυσης, στο ηλεκτρολυτικό κελί Flat Cell τοποθετήθηκε παροχή

αδρανούς αερίου  $N_2$ , ως μέσο ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η παροχή του αερίου έγινε από φιάλη  $N_2$ , μέσω βαλβίδας στραγγαλισμού, ώστε η παροχή να διατηρείται σταθερή σε πολύ μικρές τιμές.



Σχήμα 1.3. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για τον καθορισμό των καμπυλών πόλωσης μετάλλου σε διάλυμα με τη χρήση ποτενσιοστάτη.



Εικόνα 1.2. Ηλεκτρολυτικό κελί (K0235 Flat Cell - EG&G, PAR Perkin Elmer Instruments).

Στην ποτενσιοστατική μέθοδο, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας αποκτά συγκεκριμένη τιμή με τη βοήθεια του ποτενσιοστάτη. Η επιβαλλόμενη **διαφορά δυναμικού**, εφαρμόζεται μεταξύ του **ηλεκτροδίου εργασίας** και του **ηλεκτροδίου αναφοράς** και οι μεταβολές της έντασης του ρεύματος, που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κελί, μετρώνται ή καταγράφονται στο άκρο μιας αντίστασης που βρίσκεται στον ποτενσιοστάτη, μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και βοηθητικού ηλεκτροδίου (Σχήμα 1.3, Εικόνα 1.2).

Η διάταξη διαθέτει feed-back κύκλωμα για τη διέλευση του κατάλληλου ρεύματος από το ηλεκτρόδιο εργασίας ώστε το δυναμικό του, που μετράται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, να διατηρείται στην επιθυμητή τιμή, ανεξαρτήτως μεταβολών στο ρεύμα, που αντιστοιχούν σε μεταβολές του ρυθμού των αντιδράσεων. Η ποτενσιοστατική μέθοδος πόλωσης έχει το πλεονέκτημα ότι με αυτή μπορεί να παρακολουθείται με ακρίβεια η συμπεριφορά των μετάλλων, ιδιαίτερα κατά το σχηματισμό και τη διάρρηξη παθητικοποιημένων στρωμάτων, όπου η συμπεριφορά εξαρτάται κυρίως από το δυναμικό του μετάλλου και μεγάλες αλλαγές στο ρεύμα μπορεί να συμβαίνουν σε σταθερό δυναμικό.

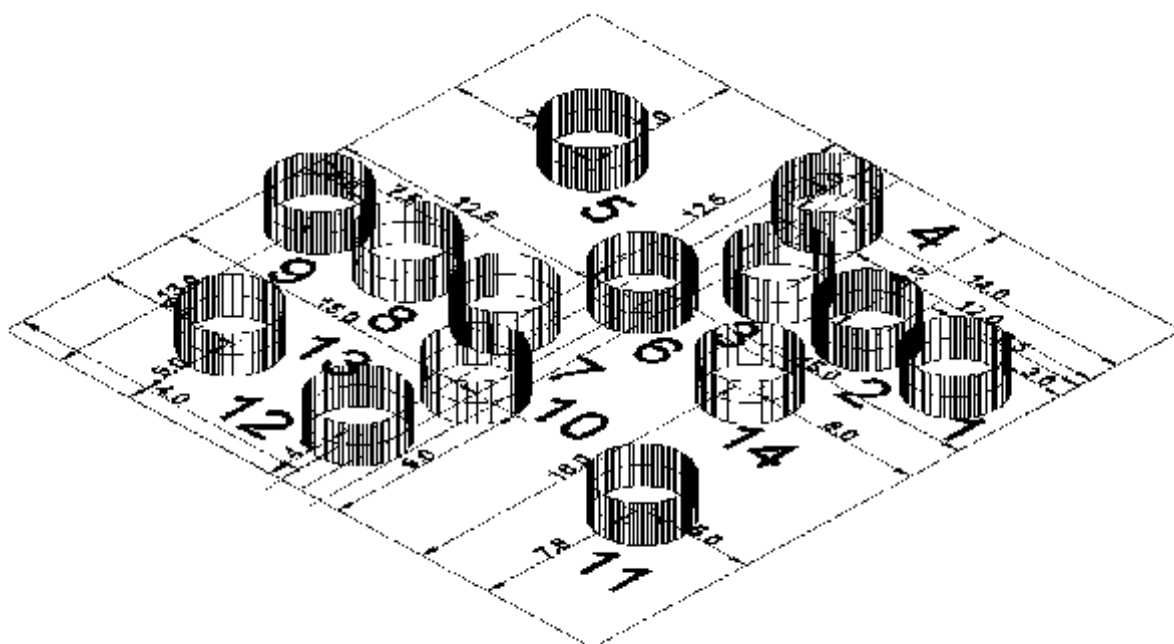


### 1.5.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο συγκολλημένο έλασμα του χάλυβα 316L

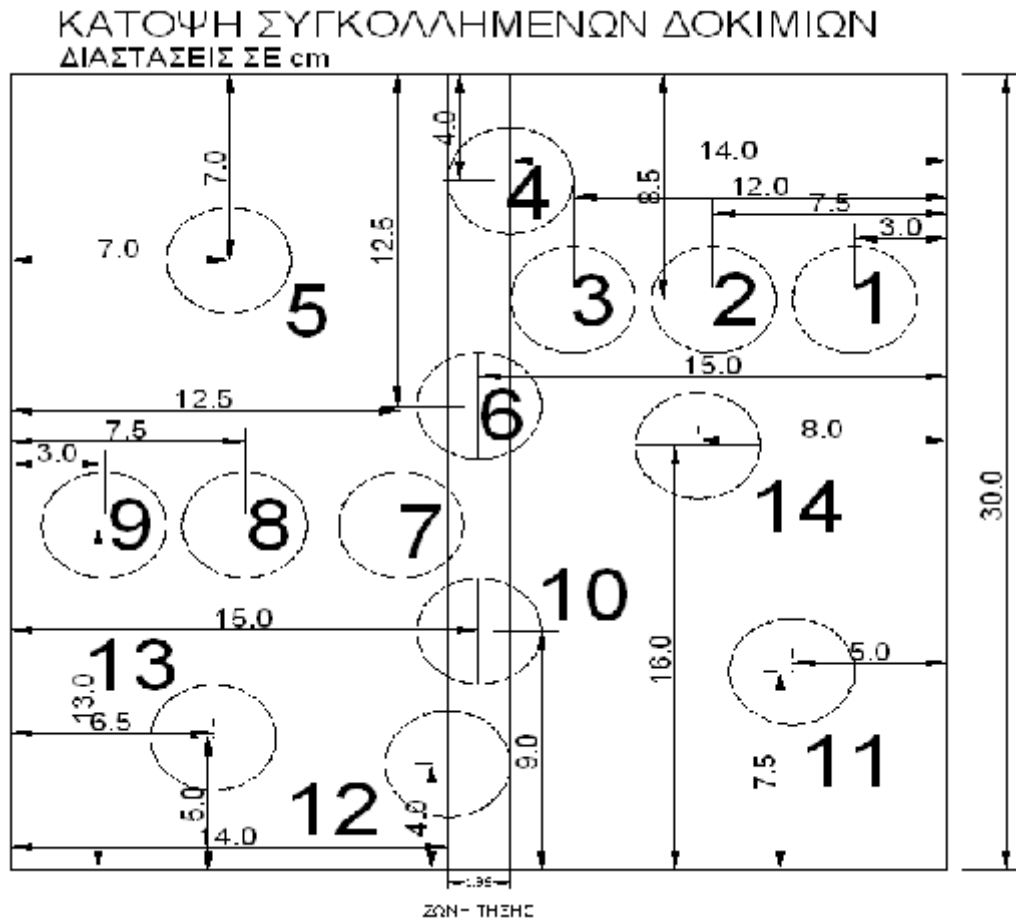
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για να μελετηθούν οι τρεις ζώνες διαχωρίστηκαν οι περιοχές της συγκόλλησης, δηλαδή το Μέταλλο Τήξης, η Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη και το Μέταλλο Βάσης. Στο έλασμα, επικολλήθηκαν με σιλικόνη 14 πλαστικοί σωλήνες (Εικόνα 1.3.) στα σημεία που φαίνονται στα σχήματα 1.4 και 1.5, οι οποίοι ανέλαβαν το ρόλο του ηλεκτρολυτικού κελιού στα διαφορετικά σημεία της συγκόλλησης (Πίνακας 1.5). Το εμβαδό της επιφάνειας που εκτέθηκε στο διαβρωτικό περιβάλλον για κάθε ένα από τα δοκίμια ήταν  $12.56 \text{ cm}^2$ .



Εικόνα 1.3. Το έλασμα του χάλυβα 316L (300x300x12mm), με τα κελιά.



Σχήμα 1.4. Προοπτικό σχέδιο των θέσεων των σωλήνων πάνω στο έλασμα.



Σχήμα 1.5. Κάτοψη συγκολλημένων δοκιμίων στο έλασμα.

Πίνακας 1.5. Αύξων αριθμός δοκιμίου – θέση πάνω στη συγκόλληση. (8 στο Μ.Β., 4 στην Θ.Ε.Ζ., 2 στην Ζ.Τ.)

α/α	Θέση	α/α	Θέση
1	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)	8	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)
2	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)	9	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)
3	Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)	10	Ζώνη Τήξης (ΖΤ)
4	Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)	11	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)
5	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)	12	Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)
6	Ζώνη Τήξης (ΖΤ)	13	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)
7	Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)	14	Μέταλλο βάσης (ΜΒ)

Στα δοκίμια αυτά προσαρμόστηκε η κατάλληλη διάταξη ώστε να γίνουν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Εικόνες 1.4, 1.5). Έτσι για κάθε μέτρηση τοποθετήθηκε στο σωλήνα το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, ενώ η σύνδεση για το ηλεκτρόδιο εργασίας τοποθετήθηκε από την κάτω πλευρά του ελάσματος (Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.4. Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο έλασμα.



Εικόνα 1.5. Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο έλασμα.



Εικόνα 1.6. Το ηλεκτρόδιο εργασίας τοποθετήθηκε στην κάτω πλευρά του ελάσματος.

Όλη η διάταξη τοποθετήθηκε σε κλωβό Faraday για την ελαχιστοποίηση των παρεμβολών. Η αρχή των ηλεκτροχημικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν περιγράφεται στην παράγραφο 1.5.4 του παρόντος Κεφαλαίου και τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται στο επόμενο Κεφάλαιο 2 : Αποτελέσματα και Συζήτηση.

Μετά το πέρας των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, οι πλαστικοί σωλήνες αποκολλήθηκαν και η πλάκα καθαρίστηκε για την απομάκρυνση των προϊόντων της διάβρωσης που προήλθαν από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Για τον καθαρισμό χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1000 ml το οποίο περιείχε :

- 500ml HCl (37%)
- 3.5 g τετρ-αμινο-εξαμεθυλένιο
- απιονισμένο νερό έως τη συμπλήρωση 1000ml.

Ο χαρτοπολτός εμποτίστηκε στο διάλυμα και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο έλασμα για διάστημα περίπου 30 min (Εικόνα 1.7.). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στο πρότυπο ISO 8407 (1991).



Εικόνα 1.7. Ο εμποτισμένος χαρτοπολτός πάνω στο συγκολλημένο έλασμα.

### 1.5.3 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δοκίμια του χάλυβα 316L στο κελί

#### 1.5.3.1 Προετοιμασία των δοκιμίων

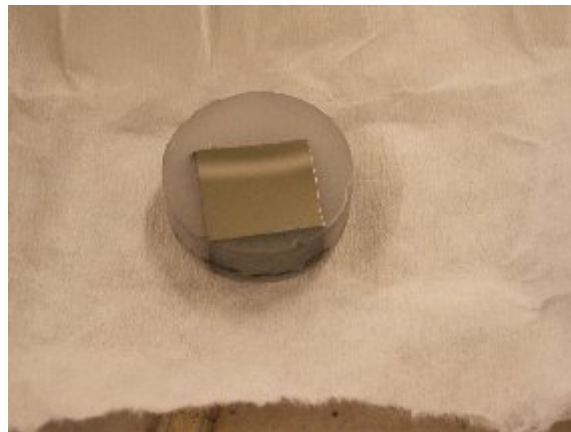
Όταν ολοκληρώθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο έλασμα και το έλασμα καθαρίστηκε, στη συνέχεια κόπηκαν 14 δοκίμια από τις ίδιες περιοχές των προηγούμενων πειραμάτων της συγκολλητής κατασκευής, προκειμένου να γίνουν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο κελί τύπου Flat Cell. Ειδικότερα η διαδικασία για την προετοιμασία των δοκιμίων έχει ως εξής:

- **Κοπή των δοκιμίων :** Λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιφάνεια του δοκιμίου στο ηλεκτρολυτικό κελί που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα πρέπει να είναι  $1\text{cm}^2$ , τα δοκίμια από κάθε περιοχή κόπηκαν, δεδομένου του ανωτέρω περιορισμού.
- **Εγκιβωτισμός σε ρητίνη:** Ο εγκιβωτισμός σε ρητίνη γίνεται για πρακτικούς λόγους, δηλαδή για ευκολία στη λείανση, στη στίλβωση, και για την αποφυγή διαρροής διαλύματος από το κελί, δεδομένου ότι μη εγκιβωτισμένα δοκίμια δεν εφαρμόζουν σωστά στο κελί. Επίσης, κατά τη σκληρομέτρηση, το δοκίμιο πρέπει να “πατάει” καλά ώστε να δίνει σωστές τιμές.

- **Λείανση:** Η λείανση γίνεται σε ειδικό τριβείο αυτόματα και μηχανικά, πάνω σε γυαλόχαρτα από καρβίδια του πυριτίου (SiC), ξεκινώντας από το τραχύτερο (120) προς το λιγότερο τραχύ (2400), κλιμακωτά (Εικόνα 1.8). Τα λειαντικά χαρτιά τοποθετούνται διαδοχικά σε περιστρεφόμενο δίσκο και η λείανση γίνεται μηχανικά. Πάνω στο χαρτί σε όλα τα στάδια ρέει νερό το οποίο ψύχει το δοκίμιο και βοηθά στην απομάκρυνση των ρινισμάτων του μετάλλου από την επιφάνεια επαφής.
- **Στίλβωση:** Η στίλβωση γίνεται με παρόμοιο τρόπο με τη λείανση, αλλά αντί για γυαλόχαρτα στον περιστρεφόμενο δίσκο υπάρχει κατάλληλο ύφασμα (βελούδο), στο οποίο έχει απλωθεί κατάλληλο σκληρό υλικό, πάστα αλούμινας  $Al_2O_3$ , στην επιφάνειά του. Η πάστα που απλώνεται στο ύφασμα έχει κόκκους με πολύ μικρό μέγεθος, στην περίπτωση μας  $1\mu m$  και στη συνέχεια  $0.1\mu m$  μέγεθος κόκκων, το οποίο στίλβώνει την επιφάνεια του δοκίμιου. Στο τέλος της στίλβωσης η επιφάνεια θα πρέπει να είναι εντελώς λεία. Τέλος η επιφάνεια καθαρίζεται με αλκοόλη, και ξηραίνεται στο μηχάνημα παροχής θερμού αέρα και το δοκίμιο είναι πλέον έτοιμο να τοποθετηθεί στο κελί (Εικόνα 1.9).



Εικόνα 1.8. Λειαντικό μηχάνημα Struers.



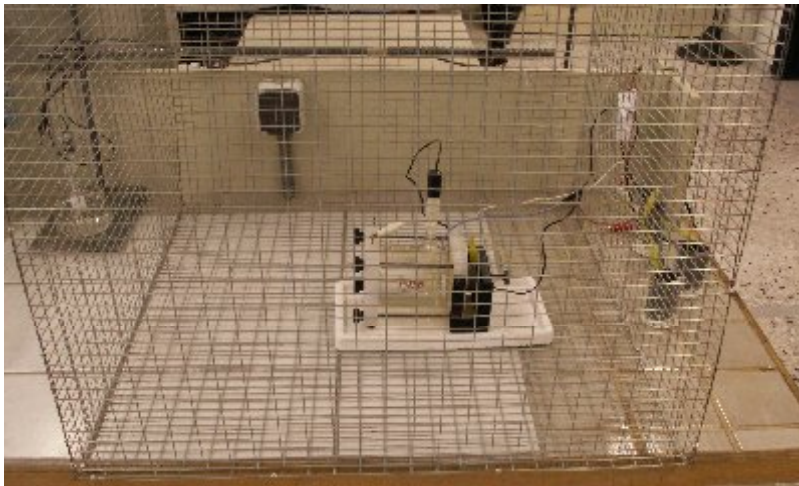
Εικόνα 1.9. Εγκιβωτισμένο και λειασμένο δοκίμιο πριν από την τοποθέτησή του στο ηλεκτροχημικό κελί.



### 1.5.3.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο κελί

Τα δοκίμια που διαμορφώθηκαν τελικά, μετά την κοπή, τον εγκιβωτισμό, τη στίλβωση και τη λείανση, τοποθετήθηκαν στο κελί για τη λήψη των καμπυλών πόλωσης. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2. Στη συνέχεια όλο το κελί τοποθετείται σε κλωβό Faraday για την αποφυγή παρεμβολών (Εικόνα 1.10).

Τα επιμέρους στοιχεία του συστήματος για τη λήψη των καμπυλών πόλωσης είναι όμοια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στα κελιά του ελάσματος, η οποία έχει ήδη περιγραφεί αναλυτικά στην παράγραφο 1.5.1 του παρόντος Κεφαλαίου. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2 : Αποτελέσματα και Συζήτηση.



Εικόνα 1.10. Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Το κελί τοποθετείται σε κλωβό Faraday.



## 1.5.4 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

### 1.5.4.1 Γενικά

Οι μέθοδοι αυτές ανήκουν στην κατηγορία των επιταχυνόμενων εργαστηριακών δοκιμών. Κυρίως έχουν ως σκοπό τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος και εφαρμόζονται για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης. Οι μέθοδοι αυτοί είναι είτε απλές είτε πιο σύνθετες.

Ένα από τα βασικά μεγέθη που μετράται είναι το **δυναμικό διάβρωσης**,  $E_{corr}$ , και η μεταβολή του συναρτήσει του χρόνου. Η μέθοδος αυτή μας δίνει πληροφορίες για τη σχετική προδιάθεση των μετάλλων προς διάβρωση, καθώς και για τη διαμόρφωση και εν συνεχεία τη ρήξη του παθητικού στρώματος. Η πλειοψηφία των ηλεκτροχημικών μεθόδων στηρίζεται στη μετατόπιση ενός ηλεκτροδιακού συστήματος από την ισορροπία του και την καταγραφή της απόκρισής του. Αυτό κυρίως επιτυγχάνεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού στα άκρα δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και βοηθητικού ηλεκτροδίου, τόσο ανοδικά όσο και καθοδικά. Έτσι, λαμβάνονται καμπύλες πόλωσης ή μέσω ποτενσιοδυναμικών (επιβολή ενός συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος) ή μέσω εντασιοδυναμικών (επιβολή μιας συνεχώς μεταβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος και μέτρηση του δυναμικού) ή μέσω χρονοδυναμοστατικών και χρονοεντασιοστατικών (επιβάλλεται δυναμικό ή πυκνότητα ρεύματος και λαμβάνονται οι καμπύλες σε συνάρτηση με το χρόνο) μεθόδων.

Οι κυριότερες ηλεκτροχημικές μέθοδοι είναι οι ακόλουθες:

#### Μεταβατικές καμπύλες πόλωσης:

- Ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης :
  - Γραμμικής πόλωσης
  - Προεκβολής των ευθειών Tafel
- Σύνθετης (μιγαδικής) αντίστασης
- Κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωση

#### Καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης:

- Γαλβανοστατικές δοκιμές
- Ποτενσιοστατικές δοκιμές

Η μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης με τη μέθοδο των καμπυλών πόλωσης, βασίζεται στη **θεωρία του μικτού δυναμικού**. Σύμφωνα με τη **θεωρία του μικτού δυναμικού**, κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο ή περισσότερες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, κατά τη διάρκεια των οποίων δεν έχουμε συγκέντρωση ηλεκτρικού φορτίου (η ηλεκτροχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα απουσία οιασδήποτε εφαρμογής εξωτερικής τάσης). Σε ένα διαβρωνόμενο σύστημα, η οξείδωση του μετάλλου (διάβρωση) και η αναγωγή κάποιων στοιχείων στο διάλυμα λαμβάνει χώρα με τον ίδιο ρυθμό και έτσι το μετρούμενο ρεύμα στο δίκτυο είναι μηδέν.

$$i_{\text{MEASUR}} = i_{\text{O,M}} - i_{\text{R,Z}} = 0$$

Όταν ένα μέταλλο ή κράμα έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα, υποτίθεται η ύπαρξη ενός δυναμικού, το οποίο εξαρτάται από το ίδιο το μέταλλο και τη φύση του διαλύματος. Αυτό το δυναμικό «ανοιχτού κυκλώματος» (δεν εφαρμόζεται εξωτερικά δυναμικό στο κελί) αναφέρεται ως το δυναμικό διάβρωσης  $E_{\text{CORR}}$ . Το  $E_{\text{CORR}}$  μετράται μέσω ποτενσιοστάτη. Είναι σημαντικό για την κατανόηση των διαβρωτικών φαινομένων, να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι τα ρεύματα οξείδωσης και αναγωγής είναι ίσα και όχι μηδέν. Δυστυχώς, μόνο το συνολικό ρεύμα είναι μετρήσιμο και αυτό είναι μηδέν σύμφωνα με την ανωτέρω εξίσωση.

#### 1.5.4.2 Μέθοδος Γραμμικής Πόλωσης ή Αντίστασης Πόλωσης (Linear Polarization ή Polarization Resistance)

##### *Εισαγωγή*

Η ηλεκτροχημική τεχνική πολωτικής αντίστασης χρησιμοποιείται για να μετρήσει απόλυτους ρυθμούς διάβρωσης, εκφρασμένους σε milli-inches ανά έτος (mpy) ή σε millimeters ανά έτος (mmpy), όπου  $1\text{ mpy} = 0,0254\text{ mmpy}$ . Οι μονάδες αυτές αντιστοιχούν στο πάχος δοκιμίου που διαβρώνεται σε διάστημα ενός έτους. Μετρήσεις αντίστασης πόλωσης μπορούν να γίνουν πολύ γρήγορα, συνήθως σε λιγότερο από 10 λεπτά. Η αντίσταση πόλωσης (Polarization resistance,  $R_p$ ) αναφέρεται επίσης και ως γραμμική πόλωση (Linear Polarization).

Οι μετρήσεις αντίστασης πόλωσης εφαρμόζονται σαρώνοντας ένα εύρος δυναμικού το οποίο είναι κοντά στο δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$ . Το εύρος αυτού του δυναμικού είναι  $\pm 25 \text{ mV}$  γύρω από το  $E_{corr}$ . Το ρεύμα που προκύπτει σχεδιάζεται ως προς το δυναμικό.

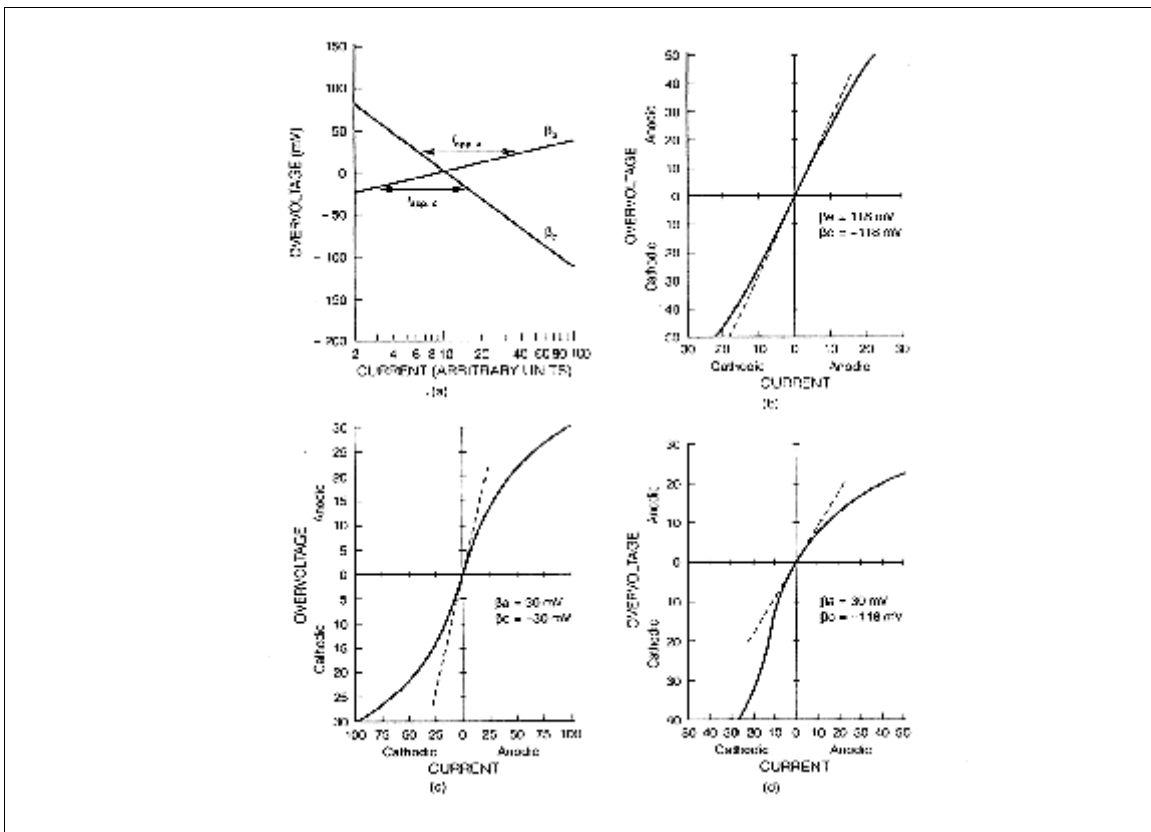
Το ρεύμα διάβρωσης,  $i_{corr}$ , σχετίζεται με την παράγωγο του γραφήματος (Σχήμα 1.6) σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{corr}} \quad (1.1)$$

όπου :  $\frac{\Delta E}{\Delta I}$  : εφαπτόμενη γραφήματος αντίστασης πόλωσης (μονάδες αντίστασης)

$\beta_a$ ,  $\beta_c$  : ανοδική και καθοδική σταθερά Tafel αντίστοιχα, οι οποίες καθορίζονται από το γράφημα Tafel (Volts /decade of current)

$i_{corr}$  : ρεύμα διάβρωσης ( $\mu\text{A}$ )



Σχήμα 1.6. Υποθετικές ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σχεδίαση προσομοιωμένων πειραματικών καμπυλών πόλωσης σε γραμμικές συντεταγμένες με χρήση των σταθερών Tafel  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ .

Άρα,

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (1.2)$$

Το  $i_{\text{corr}}$  σχετίζεται άμεσα με τον ρυθμό διάβρωσης μέσω της ακόλουθης ισότητας:

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{0,13 \cdot I_{\text{corr}} \cdot (E.W)}{d}, \quad \text{σε (mpy)} \quad (1.3)$$

όπου :

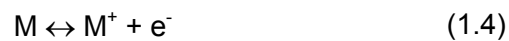
$E.W$  : ισοδύναμο βάρος του μετάλλου που εξετάζεται (gr)

$d$  : πυκνότητα του μετάλλου ( $\text{gr/cm}^3$ )

$I_{\text{corr}}$  : πυκνότητα ρεύματος ( $\mu\text{A/cm}^2$ ).

### Θεωρία ηλεκτροχημικής διάβρωσης της Γραμμικής Πόλωσης

Σύμφωνα με τους Stern και Geary σε ένα διαβρωνόμενο σύστημα, συνυπάρχουν δύο ηλεκτροχημικές αντιδράσεις :



όπου M είναι το διαβρωνόμενο μέταλλο και Z ένα στοιχείο του διαλύματος.

**Δυναμικό ισορροπίας** είναι το δυναμικό στο οποίο ο ρυθμός οξειδωσης του M είναι ίσος με τον ρυθμό αναγωγής του  $Z^+$ . Το δυναμικό ισορροπίας των ζευγών στις εξισώσεις (1.4) και (1.5) ονομάζεται  $E_{\text{EQ},M}$  και  $E_{\text{EQ},Z}$ , αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το ρεύμα του δικτύου είναι η διαφορά μεταξύ του ρεύματος οξειδωσης και αναγωγής, το μετρούμενο ρεύμα με μια εξωτερική συσκευή θα είναι μηδέν.

$$\text{για } E = E_{\text{CORR}} \quad i_{\text{MEASUR}} = i_{\text{O},M} - i_{\text{R},Z} = 0 \quad (1.6)$$

$$\text{και} \quad i_{\text{CORR}} = i_{\text{O},M} = i_{\text{R},Z} \quad (1.7)$$

όπου :

$i_{\text{O},M}$  : ρεύμα οξειδωσης

$i_{\text{R},Z}$ : ρεύμα αναγωγής

Για να υπολογισθεί ο ρυθμός διάβρωσης, πρέπει να υπολογισθεί το ρεύμα της διάβρωσης  $i_{\text{CORR}}$ .

Όταν σε ένα μεταλλικό δοκίμιο εφαρμόζεται δυναμικό από μια εξωτερική πηγή, όπως από έναν ποτενσιοστάτη, θα περάσει ρεύμα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση :

$$i_{\text{MEASUR}} = i_{\text{O},M} - i_{\text{R},Z} \quad (1.6)$$

Τα ανοδικά και τα καθοδικά ρεύματα ακολουθούν τις εξισώσεις Tafel :

$$\eta = \beta_{\alpha} \cdot \log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (1.8)$$

$$\eta = -\beta_{\epsilon} \cdot \log \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} \quad (1.9)$$

όπου  $\eta$  είναι η διαφορά μεταξύ του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο δοκίμιο και του δυναμικού διάβρωσης (υπέρταση).

Οι (1.8), (1.9) μπορούν να γίνουν :

$$\log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} = \eta / \beta_{\alpha} \quad (1.10)$$

$$\log \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} = -\eta / \beta_{\epsilon} \quad (1.11)$$

Γνωρίζουμε ότι  $\log x = y \Leftrightarrow 10^y = x$ . Άρα, οι (1.8), (1.9) γίνονται:

$$10^{\eta / \beta_{\alpha}} = \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (1.12)$$

$$10^{-\eta / \beta_{\epsilon}} = \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} \quad (1.13)$$

Αντικατάσταση των (1.12), (1.13) στην (1.6) δίνει :

$$i_{MEASUR} = i_{CORR} \cdot (10^{\eta / \beta_{\alpha}} - 10^{-\eta / \beta_{\epsilon}}) \quad (1.14)$$

Το  $10^x$  μπορεί να προσεγγιστεί από τις ακόλουθες δυναμοσειρές:

$$10^x = 1 + 2,3 \cdot x + \frac{(2,3 \cdot x)^2}{2!} + \dots + \frac{(2,3 \cdot x)^v}{v!} \quad (1.15)$$

Αν το  $x$  είναι μικρό, ο τρίτος και οι υπόλοιποι όροι, της σειράς μπορούν να αγνοηθούν χωρίς σημαντικό σφάλμα. Αντικαθιστώντας το  $x$  με  $\eta / \beta_{\alpha}$  και με  $-\eta / \beta_{\epsilon}$  έχουμε :

$$10^{\eta / \beta_{\alpha}} = 1 + 2,3 \cdot \eta / \beta_{\alpha} \quad (1.16)$$

$$10^{-\eta / \beta_{\epsilon}} = 1 - 2,3 \cdot \eta / \beta_{\epsilon} \quad (1.17)$$

Αντικαθιστώντας τις (1.16) και (1.17) στην :

$$i_{MEASUR} = i_{CORR} \cdot (10^{\eta/\beta_a} - 10^{-\eta/\beta_c}) \quad (1.14)$$

και μετά την απλοποίηση, έχουμε :

$$i_{MEASUR} = 2,3 \cdot i_{CORR} \cdot \eta \cdot \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c} \quad (1.18)$$

Δηλαδή :

$$\frac{\eta}{i_{MEASUR}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot I_{corr}} \quad (1.19)$$

η οποία είναι όμοια με την εξίσωση (6.1) που έχουμε αναφέρει στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{corr}} \cdot$$

Ολοκληρώνοντας με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης πρέπει να τονίσουμε ορισμένα σημεία:

➤ η εξίσωση  $\frac{\eta}{i_{MEASUR}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{corr}}$  (6.19), αντιστοίχως και η σχέση

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{corr}} \quad (6.1)$$

ισχύουν όταν  $\frac{\eta}{\beta}$  είναι μικρός. Αυτό σημαίνει ότι το  $\eta$

πρέπει να είναι μικρό συγκρινόμενο με το  $\beta$ . Μια τυπική τιμή του  $\beta$  είναι 100 mV/decade. Στην περίπτωση αυτή η υπέρταση δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 10 mV,

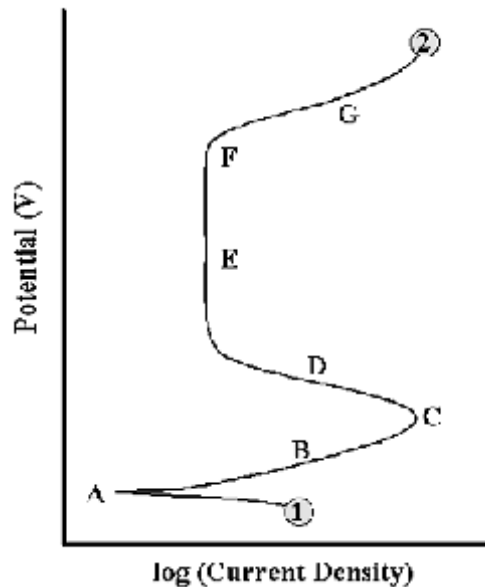
- πρόκειται για μία μέθοδο όπου η μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης γίνεται με γρήγορο και μη καταστρεπτικό τρόπο, το οποίο επιτρέπει στο δοκίμιο να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις καθώς η επιφάνεια του δεν προλαβαίνει να αλλοιωθεί,
- απαιτείται χαμηλή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, προκειμένου κάθε φορά να αποκαθίσταται σχεδόν «μόνιμη κατάσταση» (μόνιμη κατάσταση έχουμε όταν το σύστημα μπορεί να διαρρέεται από ρεύμα και τα χαρακτηριστικά του παραμένουν ανεξάρτητα του χρόνου),

- για περισσότερα ακριβή αποτελέσματα οι σταθερές Tafel,  $\beta_a$  και  $\beta_c$  μπορούν να υπολογιστούν από ένα γράφημα Tafel. Για γρηγορότερες μετρήσεις, οι τιμές των σταθερών Tafel μπορούν να εκτιμηθούν και οι συνηθέστερες τιμές που λαμβάνονται είναι 0,1 V/decade,
- εάν τα  $\beta_a$  και  $\beta_c$  υποθεθούν 0,1 V/decade, ο υπολογιζόμενος ρυθμός διάβρωσης είναι σωστός.

#### 1.5.4.3 Μέθοδος ανοδικής πόλωσης [46]

Μια ενδεικτική ανοδική καμπύλη πόλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7. Όπως μπορεί να φανεί στο σχήμα, η σάρωση ξεκινάει από το σημείο 1 και συνεχίζει στη θετική κατεύθυνση του δυναμικού (V) μέχρι τον τερματισμό της στο σημείο 2. Στην καμπύλη αυτή υπάρχουν διάφορα χαρακτηριστικά γνωρίσματα. Το ανοικτό κύκλωμα βρίσκεται στο σημείο A. Σε αυτό το δυναμικό το άθροισμα της ταχύτητας της ανοδικής και της καθοδικής αντίδρασης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι μηδέν. Κατά συνέπεια, η μετρούμενη ένταση του ρεύματος θα είναι κοντά στο μηδέν. Αυξάνοντας το δυναμικό, μετακινούμαστε στην περιοχή B, η οποία είναι η δραστική περιοχή. Σε αυτήν την περιοχή, η οξειδωση μετάλλων είναι η κυρίαρχη αντίδραση που πραγματοποιείται. Το σημείο C είναι γνωστό ως το δυναμικό παθητικοποίησης και καθώς το δυναμικό αυξάνεται πέρα από αυτήν την τιμή, η ένταση ρεύματος μειώνεται (περιοχή D) μέχρι να επιτευχθεί μια σχετικά σταθερή χαμηλή ένταση του ρεύματος (παθητική περιοχή - περιοχή E).

Μόλις το δυναμικό πάρει μία επαρκώς θετική τιμή (σημείο F), το επιβαλλόμενο ρεύμα αυξάνεται αλματωδώς (περιοχή G). Αυτή η αύξηση μπορεί να οφείλεται σε διάφορα φαινόμενα, ανάλογα με το συνδυασμό των κραμάτων και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Για μερικά συστήματα (π.χ., κράματα αλουμινίου σε θαλασσινό νερό) αυτή η ξαφνική αύξηση στην ένταση του ρεύματος μπορεί να προκαλέσει διάβρωση με βελονισμούς, ενώ για άλλα που μπορεί να είναι υπερπαθητική διάλυση.



Σχήμα 1.7. Θεωρητική καμπύλη ανοδικής πόλωσης.

Πρέπει να τονιστεί ότι αυτό είναι ένα σχηματικό διάγραμμα που επεξηγεί μερικές από τις πιθανές περιοχές οι οποίες υπάρχουν σε μια καμπύλη ανοδικής πόλωσης. Ανάλογα με τη φύση του εκάστοτε εξεταζόμενου συστήματος, μπορεί να εμφανίζονται μερικά ή όλα από τα χαρακτηριστικά της καμπύλης.

Η καμπύλη ανοδικής πόλωσης σχεδιάζεται συνήθως σε ένα ημι-λογαριθμικό σύστημα αξόνων, για να παρακάμψει την δυσκολία στο να παρουσιάσουμε και το παθητικό ρεύμα και τη μέγιστη ένταση του ρεύματος στην υψηλότερη τιμή της ενεργού περιοχής, οι οποίες μπορεί να διαφέρουν σε μεγέθη της τάξης του  $10^3$ . Ακολουθούν οι όροι και τα σύμβολα που περιγράφουν μια χαρακτηριστική καμπύλη ανοδικής πόλωσης ενός ανοξειδωτού χάλυβα σε διάλυμα οξέος στα Σχήματα 1.8 και 1.9.

**Active range - Δραστική περιοχή :** Είναι η περιοχή όπου ο ανοξειδωτός χάλυβας οξειδώνεται και στο διάλυμα ανιχνεύονται ιόντα π.χ.,  $Fe^{2+}$  and  $Cr^{3+}$ .

**Passive range - Παθητική περιοχή :** Είναι η περιοχή όπου το μέταλλο παθητικοποιείται.

**Transpassive range - Υπερπαθητική περιοχή :** Είναι η περιοχή όπου το μέταλλο υπερπαθητικοποιείται.

**Rest potential - Δυναμικό ισορροπίας :**  $E_R$ , το δυναμικό για μηδέν ένταση του ρεύματος.

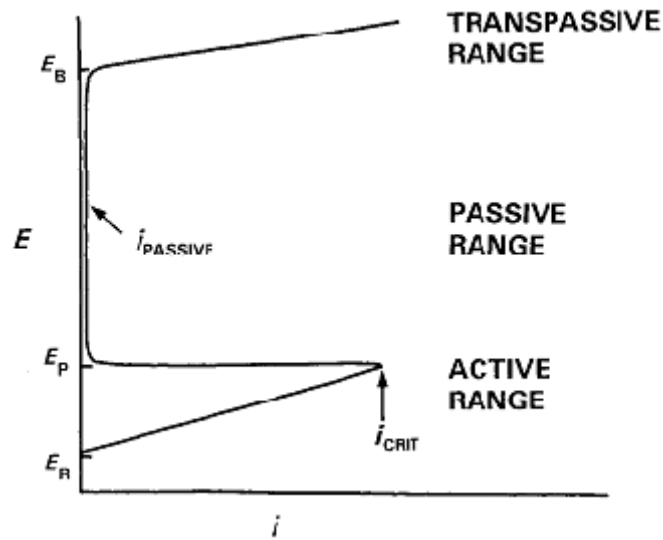


**Passivating potential - Δυναμικό παθητικοποίησης :**  $E_P$ , το χαμηλότερο όριο της παθητικής περιοχής.

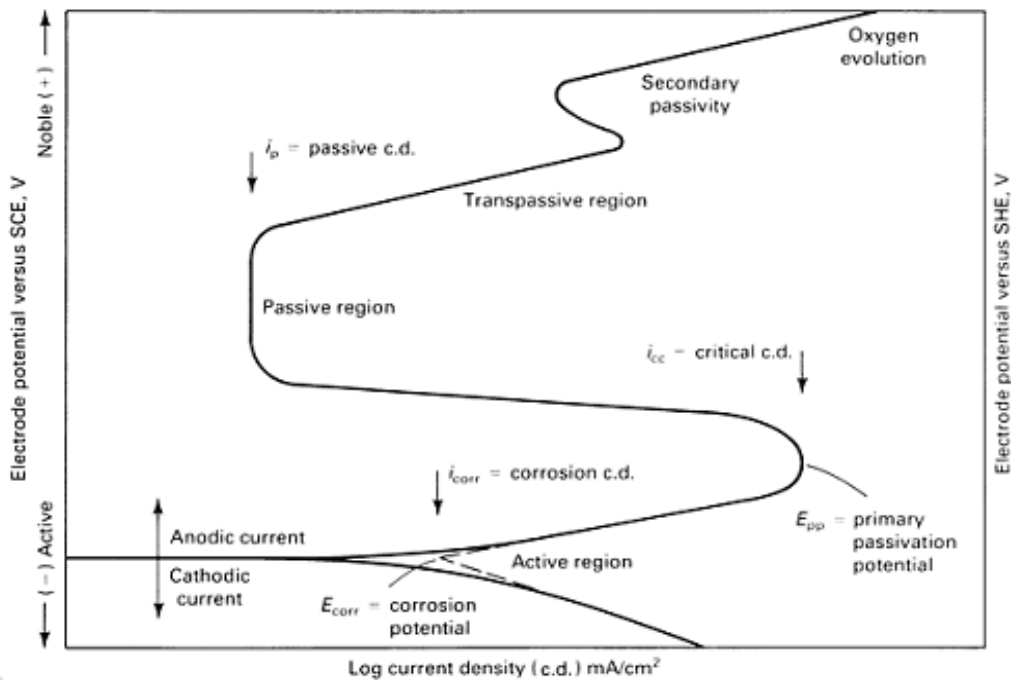
**Breakdown potential - Δυναμικό αστοχίας :**  $E_B$ , το ανώτερο δυναμικό της παθητικής περιοχής.

**Critical current density - Κρίσιμη ένταση ρεύματος :**  $i_{CRIT}$ , η ενεργός ένταση του ρεύματος στο δυναμικό παθητικοποίησης.

**Passive current density - Ένταση ρεύματος παθητικοποίησης :**  $i_{PASSIVE}$ , η ένταση του ρεύματος στην παθητική περιοχή.



Σχήμα 1.8. Χαρακτηριστική καμπύλη ανοδικής πόλωσης ανοξειδωτού χάλυβα.



Σχήμα 1.9. Υποθετικές ανοδικές και καθοδικές καμπύλες ενός ανοξειδωτού χάλυβα.

### 1.5.5 Επεξεργασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Όλα τα πειραματικά δεδομένα μεταφέρονται, μέσω ενός interface καλώδιο, στον ηλεκτρονικό υπολογιστή Pentium 4 CPU 1.6GHz από τον ποτενσιοστάτη - γαλβανοστάτη και στη συνέχεια ακολουθεί η επεξεργασία τους με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος PowerCorr.

#### 1.5.5.1 Λήψη καμπυλών πόλωσης

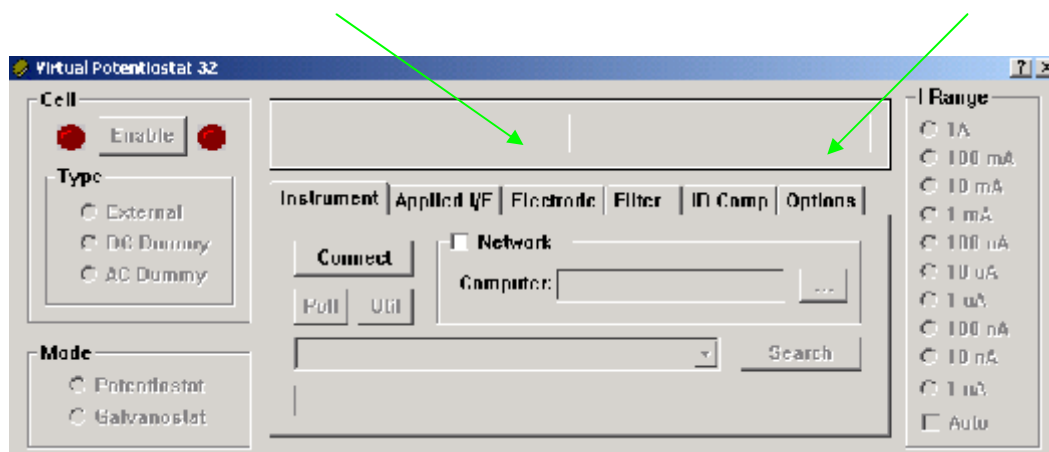
Στην πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε η ίδια μέθοδος λήψης καμπυλών πόλωσης για το σύνολο των πειραμάτων που εκτελέσθηκαν, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα.

Αρχικά, για τα πειράματα στο έλασμα, το πλαστικό δοχείο το οποίο είναι κολλημένο πάνω στο έλασμα, πληρώνεται με το υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. και έπειτα τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Για τα πειράματα στο ηλεκτρολυτικό κελί, αρχικά προσαρμόζεται το προς μελέτη μεταλλικό δοκίμιο στο κελί, το οποίο στη συνέχεια

πληρώνεται με το υδατικό διάλυμα NaCl 3,5%κ.β. Έπειτα, τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το επόμενο στάδιο αφορά στη σταθεροποίηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος των δοκιμών, στην τιμή του δυναμικού διάβρωσης αυτών,  $E_{corr}$ . Η παρακολούθηση της σταθεροποίησης γίνεται με χρήση του προγράμματος Virtual Potentiostat. Στην εικόνα που ακολουθεί, φαίνεται το μενού ενεργοποίησης της καταγραφής του δυναμικού διάβρωσης και του αντίστοιχου ρεύματος.

Πατώντας “Connect”, ο υπολογιστής βρίσκει τη διεύθυνση του ποτενσιοστάτη και αποκαθιστά την επικοινωνία μεταξύ των δύο συσκευών. Στη συνέχεια πατώντας “Poll”, στα δύο γκρι ορθογώνια εμφανίζονται οι τιμές του δυναμικού και του ρεύματος .



Παρατηρούμε την τιμή του δυναμικού έως ότου σταθεροποιηθεί και δεν μεταβάλλεται παραπάνω από 1mV σε διάστημα 30 λεπτών. Η αναμονή είναι αναγκαία, αφού για την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών τεχνικών απαιτείται η τιμή του δυναμικού του ανοικτού κυκλώματος να είναι σταθεροποιημένη. Το επόμενο στάδιο αφορά στην έναρξη της εφαρμογής των ηλεκτροχημικών μεθόδων που έχουν επιλεγεί, δηλαδή της Γραμμικής Πόλωσης και της Ανοδικής Πόλωσης.

➤ **Μέθοδος Γραμμικής Πόλωσης**

**Experiment Properties**

Cell Definition | Scan Definition | PreScan Definition | Expert Options

Comment  
This template performs a Linear Polarization scan of +/- 20mV vs. oc at a scan rate of 0.136mV/s.

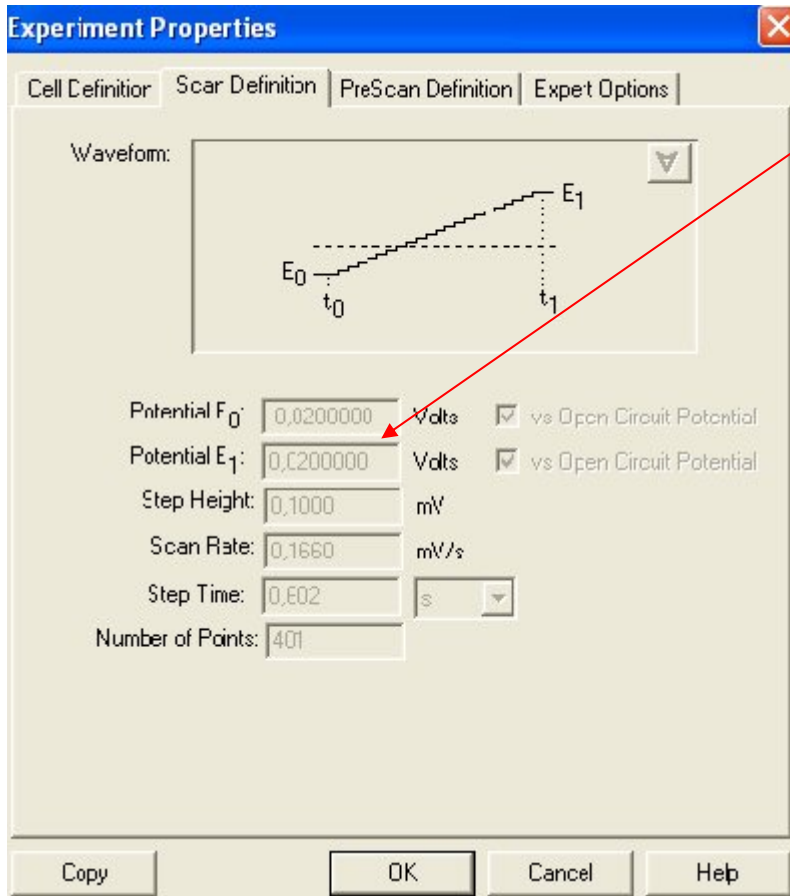
Instrument  
Instrument Set: ModelVersaStatII at address 14

Working Electrode  
Type: Solid Electrode Area: 1,00000000 cm<sup>2</sup>  
Density: 0,027 g/ml  
Equivalent Weight: 25,500 g

Reference Electrode  
Type: SCE Saturated Calomel (sat'd KCl) ...  
Offset Potential vs Normal Hydrogen Electrode: 0,242 Volts

Copy OK Cancel Help

Αφού σταθεροποιηθεί το δυναμικό, ενεργοποιούμε το PowerCorr. Από το “Experiment”, επιλέγουμε “New” και επιλέγουμε Linear 316L Setup, το οποίο έχει τις ρυθμίσεις που φαίνονται στα παρακάτω σχήματα:

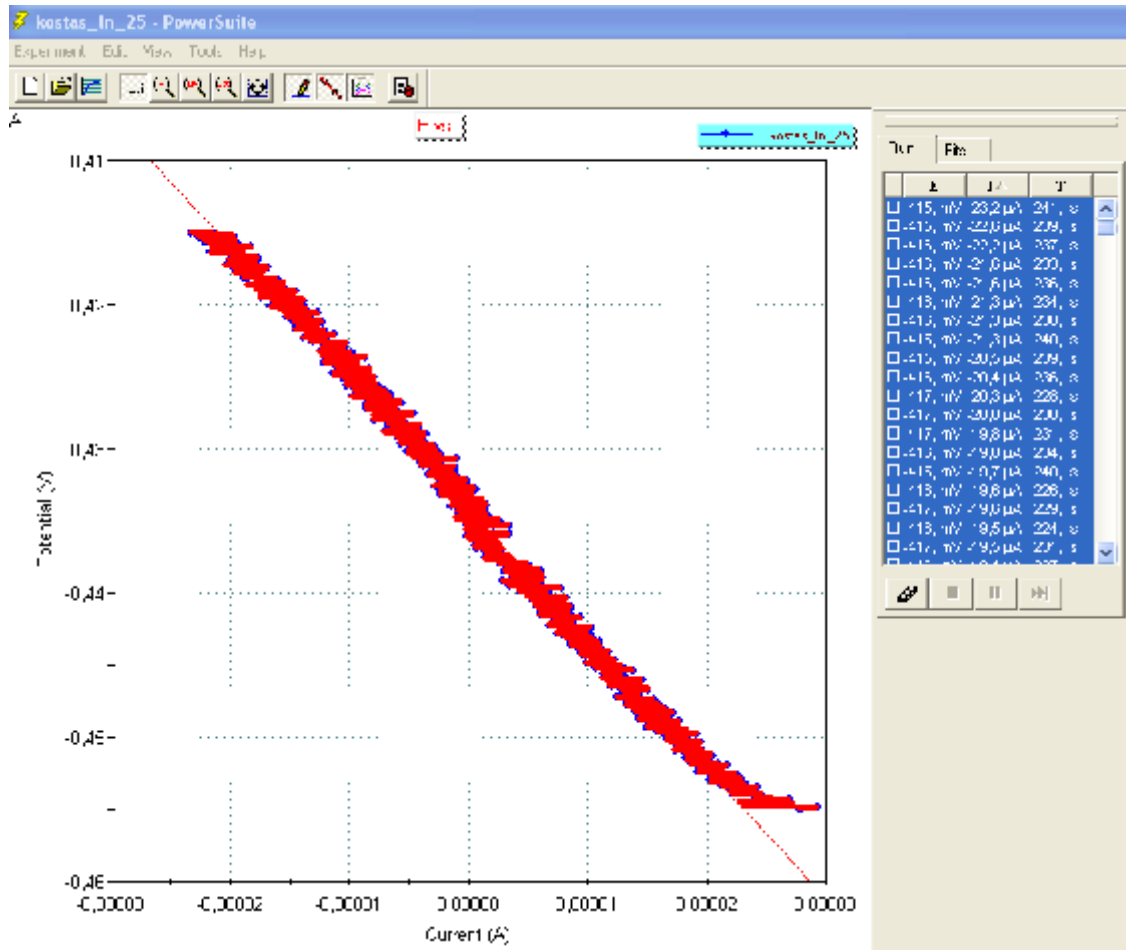


Το εύρος δυναμικού πόλωσης έχει οριστεί σε  $\pm 20\text{mV}$  :

Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο πολώνεται αρχικά καθοδικά ( $-20\text{mV}$  vs  $E_{\text{corr}}$ ) και κατόπιν ανοδικά ( $+20\text{mV}$  vs  $E_{\text{corr}}$ ) .

Άλλες παράμετροι που ορίζονται είναι ο ρυθμός σάρωσης (scan rate =  $0,166\text{ mV}$ ), η πυκνότητα (density =  $8.027\text{ gr/ml}$ ), το ισοδύναμο βάρος (Equivalent Weight= $25,5\text{gr}$ ), ενώ τέλος επιλέγεται το ηλεκτρόδιο του κορεσμένου καλομέλανα (SCE: Saturated Calomel Electrode) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Πατώντας “Finish” το PowerCorr εκτελεί το πείραμα. Η καμπύλη που προκύπτει είναι της παρακάτω μορφής:



Η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης έχει το πλεονέκτημα ότι, επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή, η επιφάνεια του δοκιμίου δεν αλλοιώνεται και έτσι το δοκίμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις. Αφού την αποθηκεύσουμε λοιπόν, προχωρούμε στην εφαρμογή της μεθόδου της ανοδικής πόλωσης. Προτού ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία, αφήνουμε το σύστημα να ηρεμήσει και παρατηρούμε μέσω του Virtual Potentiostat ότι σε διάστημα λίγων λεπτών το δυναμικό έχει επανέλθει στην τιμή της αρχικής του σταθεροποίησης. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες δωματίου .

➤ **Μέθοδος Ανοδικής πόλωσης**

**Experiment Properties**

Cell Definition | Scan Definition | PreScan Definition | Expert Options

Comment  
This template performs a Potentiodynamic Polarization scan from -250mV vs. oc to 1.6V at a scan rate of 0.166mV/s.

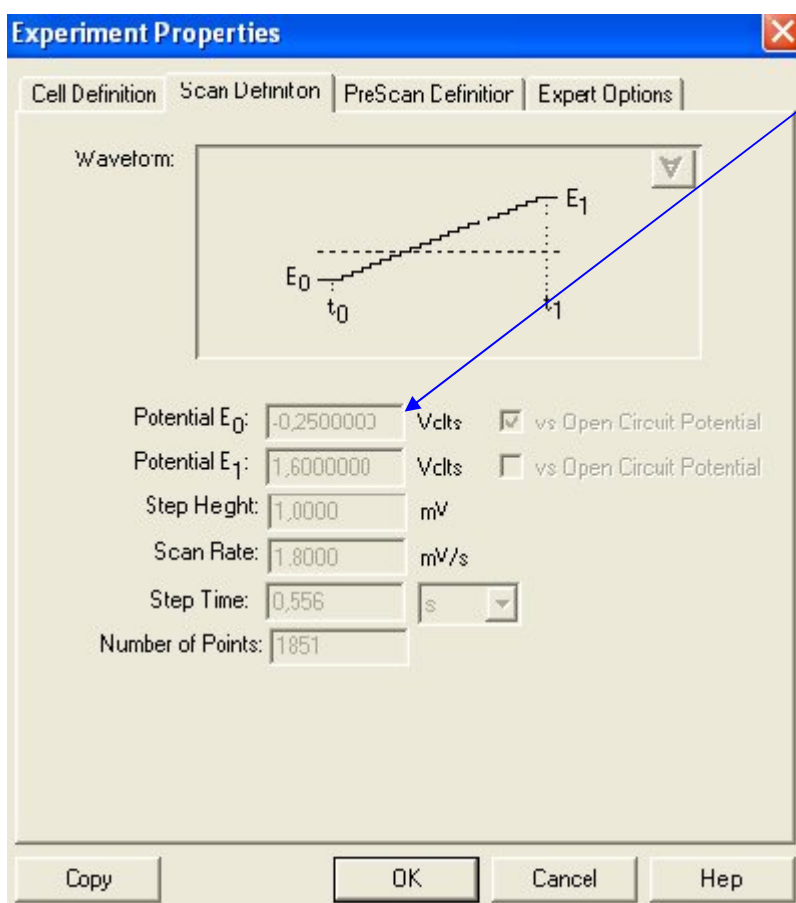
Instrument  
Instrument Set: ModelVersaStatII at address 14

Working Electrode  
Type: Solid Electrode Area: 1.00000000 cm<sup>2</sup>  
Density: 0,027 g/ml  
Equivalent Weight: 25,500 g

Reference Electrode  
Type: SCE Saturated Calomel (sat'd KCl) ...  
Cffset Potential vs Normal Hydrogen Electrode: 0,242 Volts

Copy OK Cancel Help

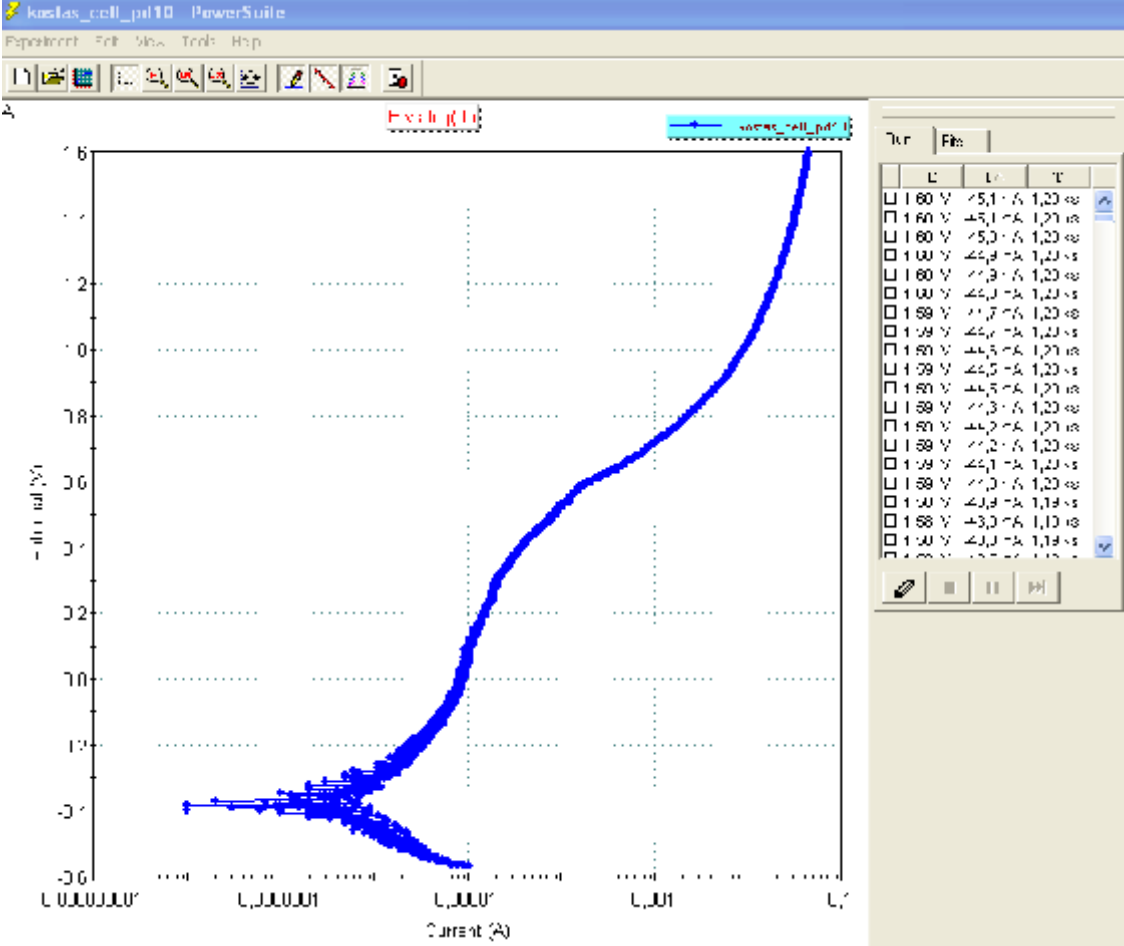
Ενεργοποιούμε το PowerCorr και από το “Experiment”, επιλέγουμε “New” και επιλέγουμε Potentiodynamic 316L Setup, το οποίο έχει τις ρυθμίσεις που φαίνονται στα σχήματα:



Το εύρος του δυναμικού πόλωσης, είναι πλέον -0.25 V έως 1,6V:



Πατώντας “Finish” το PowerCorr εκτελεί το πείραμα. Η καμπύλη που προκύπτει είναι της παρακάτω μορφής:



## 1.6 Χημική Προσβολή και Οπτική Μικροσκοπία

### 1.6.1 Χημική Προσβολή [61]

Η χημική προσβολή μιας μεταλλικής επιφάνειας γίνεται με σκοπό να αποκαλυφθούν λεπτομέρειες της μικροδομής του υλικού, κυρίως με τη μέθοδο της οπτικής μικροσκοπίας. Με τη χημική προσβολή μιας επιφάνειας, που αποτελεί τη συνηθέστερη μέθοδο, τα διαφορετικά συστατικά της επιφάνειας διαβρώνονται εκλεκτικά, με αποτέλεσμα να αντανakλούν διαφορετικά το φως και συνεπώς να εμφανίζονται διαφορετικά στο οπτικό μικροσκόπιο. Έτσι για παράδειγμα όταν ένα συστατικό αντανakλά πλήρως το φως εμφανίζεται να έχει ανοιχτό χρώμα. Η προσβολή γίνεται με εμβάπτιση του υλικού σε κατάλληλα χημικά αντιδραστήρια τα οποία έχουν αναπτυχθεί κυρίως με βάση την εμπειρία. Γνωρίζοντας ποιες φάσεις προσβάλλει το αντιδραστήριο που επιλέχθηκε και ποιες όχι, αντιλαμβάνεται κανείς τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της δομής.

Μια άλλη μέθοδος προσβολής είναι η προσβολή χρωματικού τόνου (απόχρωσης tint etching). Με τη μέθοδο αυτή αποτίθεται ένα πολύ λεπτό υμένιο στην επιφάνεια του δοκιμίου αποδίδοντας διαφορετικό χρωματικό τόνο σε κάθε συστατικό του δοκιμίου. Αυτό το είδος της προσβολής απαιτεί πολύ καλά προετοιμασμένες επιφάνειες δοκιμίων.

Εξαιτίας της παρουσίας του Cr η προσβολή των ανοξειδωτων χαλύβων είναι σχετικά δύσκολη. Με βάση τη βιβλιογραφία για τη μελέτη της μεταλλογραφικής δομής των συγκολλημένων δοκιμίων του ανοξειδωτου 316L χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών αντιδραστήρια :

- αντιδραστήριο Glyceregia για χημική προσβολή
- αντιδραστήριο Beraha (200mL HCL, 1000 mL H<sub>2</sub>O) για προσβολή απόχρωσης.

Το αντιδραστήριο Glyceregia περιέχει :

- 3 μέρη HCl,
- 2 μέρη glycerol,
- 1 μέρος HNO<sub>3</sub>

Η προετοιμασία του αντιδραστήριου έγινε στον απαγωγό, εξαιτίας της παρουσίας του HCl. Η glycergia αποτελεί σύνηθες αντιδραστήριο για τους ανοξειδωτους χάλυβες και προσβάλλει κυρίως τη σ-φάση ενώ παράλληλα αναδεικνύει και τυχόν καρβίδια. Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε στο διάλυμα για μερικά δευτερόλεπτα και στη συνέχεια ξεπλύθηκε με νερό και αιθανόλη.

Το αντιδραστήριο Beraha περιέχει :

- 200ml HCl,
- 1000 ml H<sub>2</sub>O

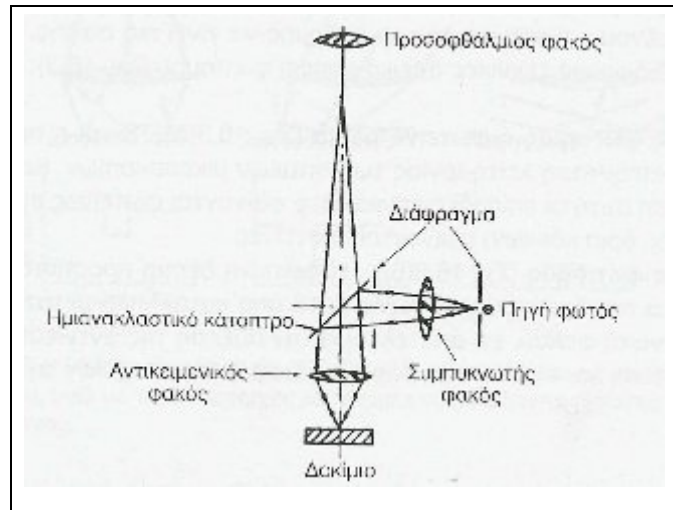
Υπάρχουν διάφορα αντιδραστήρια χρωματικού τόνου (απόχρωσης – Tint etchants) που αναπτύχθηκαν από τον Dr E. Beraha. Το δοκίμιο εμβαπτίστηκε στο διάλυμα για μερικά δευτερόλεπτα και στη συνέχεια ξεπλύθηκε με νερό και αιθανόλη.

### 1.6.2 Οπτική Μικροσκοπία

Η Οπτική Μικροσκοπία (μεταλλογραφία) είναι, εδώ και δεκαετίες, μία πολύ σημαντική μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών, που αποτελεί το βασικό αντικείμενο της μεταλλογραφίας. Το Οπτικό Μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας είναι τύπου Leica DMILM.

Τα κύρια μέρη του μικροσκοπίου είναι (Σχήμα 1.10):

- Η πηγή φωτός
- Οι φακοί που κατευθύνουν τη φωτεινή δέσμη
- Το διάφραγμα
- Οι μεγεθυντικοί φακοί
- Το ημιανακλαστικό κάτοπτρο
- Ο αντικειμενικός φακός
- Η τράπεζα πάνω στην οποία τοποθετείται το προς παρατήρηση δοκίμιο και επιτρέπει τη μετακίνησή του μέσω κατάλληλης διάταξης
- Ο προσοφθάλμιος φακός



Σχήμα 1.10. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του οπτικού (μεταλλογραφικού) μικροσκοπίου.

Εκτός από τα παραπάνω, το οπτικό μικροσκόπιο είναι εφοδιασμένο με κατάλληλη διάταξη που να επιτρέπει τη στερέωση κάμερας. Το μικροσκόπιο διαθέτει δύο τύπους μεγεθυντικών φακών : τους αντικειμενικούς και τους προσοφθάλμιους. Οι πρώτοι είναι οι πιο σημαντικοί, γιατί συγκεντρώνουν το ανακλώμενο από το μεταλλικό δοκίμιο φως και συνθέτουν την εικόνα. Είναι συνήθως βιδωτοί και τοποθετούνται σε μία περιστρεφόμενη βάση, η οποία δέχεται τέσσερις φακούς με διαφορετική μεγέθυνση ο καθένας. Οι προσοφθάλμιοι φακοί έχουν σταθερή μεγέθυνση. Βρίσκονται στο σημείο από το οποίο παρατηρεί ο χρήστης του μικροσκοπίου και μεγεθύνουν την παραγόμενη από τον αντικειμενικό φακό εικόνα, δίνοντας το τελικό αποτέλεσμα. Η συνολική μεγέθυνση της παρατηρούμενης εικόνας είναι το γινόμενο της μεγέθυνσης των δύο αυτών φακών.

### 1.7 Μικροσκληρότητα

Ως σκληρότητα ορίζεται η ικανότητα ενός υλικού να αντιστέκεται σε μόνιμη παραμόρφωση ή αλλοίωση, όταν έρθει σε επαφή με ένα δεισδυτή υπό κάποιο φορτίο. Στη φυσική μεταλλουργία, ως σκληρότητα ενός υλικού ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό αυτό, στην κάθετη διείσδυση ενός άλλου σώματος μεγαλύτερης σκληρότητας από αυτήν του εξεταζόμενου υλικού.

Γενικά, η δοκιμή σκληρότητας πραγματοποιείται με πίεση ενός διεισδυτή γνωστής γεωμετρίας και μηχανικών ιδιοτήτων στο υπό μελέτη δοκίμιο. Ο διεισδυτής μπορεί να είναι σφαιρικός (Brinell), κωνικός (Rockwell), ή να έχει μορφή πυραμίδας (Vickers και Knoop). Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων της τάξης των μερικών δεκάδων γραμμαρίων, τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις. Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας με τη μέθοδο Vickers. Κατά τη μικροσκληρομέτρηση Vickers χρησιμοποιείται ως διεισδυτής πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής  $\alpha=136^\circ$  και γνωστή δύναμη που κυμαίνεται από 5-1000gr (Σχήμα 1.11). Η δύναμη εφαρμόζεται σταδιακά και η επαφή με την επιφάνεια του δοκιμίου διαρκεί 10-20 δευτερόλεπτα. Η δύναμη πρέπει να είναι γνωστή επακριβώς (αναφορά στο πρότυπο ASTM E 384 σε ό,τι αφορά τις ανοχές). Μετά την αφαίρεση της δύναμης μετρούνται οι δυο διαγώνιοι και χρησιμοποιείται ο μέσος όρος για τον υπολογισμό της σκληρότητας κατά Vickers σύμφωνα με τη σχέση:

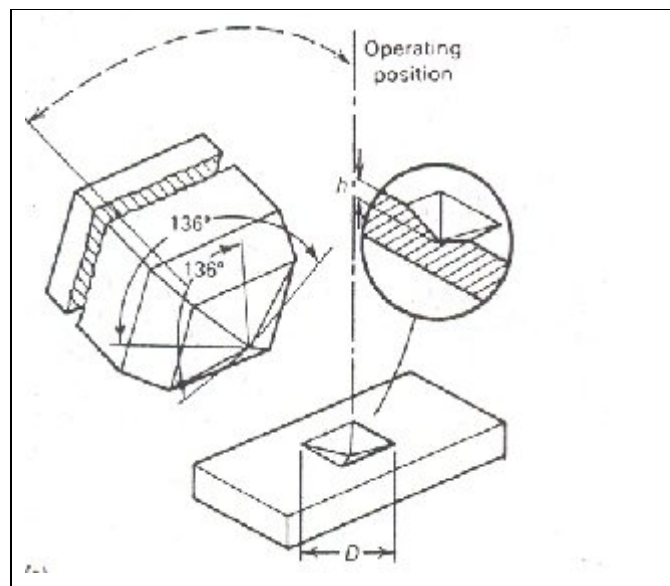
$$HV = \frac{2000 \cdot P \cdot \sin(a/2)}{d^2} = \frac{1854.4 \cdot P}{d^2},$$

όπου:

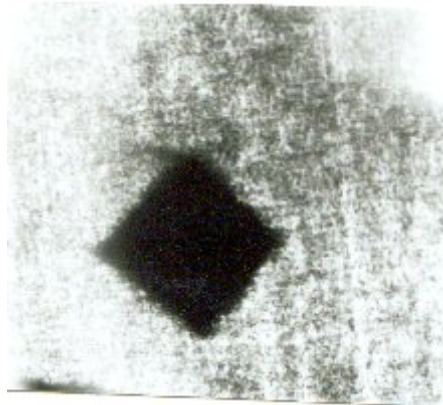
d: μέσος όρος διαγωνίων σε  $\mu\text{m}$ .

$\alpha$ : γωνία κορυφής =  $136^\circ$

P: δύναμη σε gr.



Σχήμα 1.11. Σχηματική αναπαράσταση μικροσκληρομέτρησης Vickers.



Εικόνα 1.11. Αποτύπωμα μικροσκληρότητας Vickers.

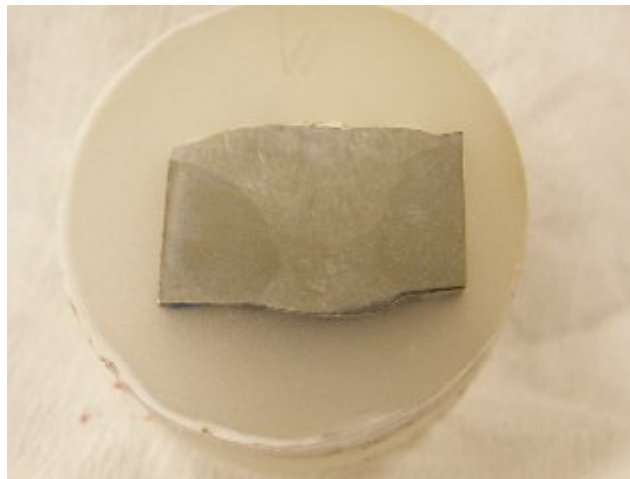
Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: τοποθετείται το δείγμα στην τράπεζα του οργάνου και μέσω του μικροσκοπίου που διαθέτει γίνεται εστίαση μέχρι να διακριθεί καθαρά η μικροδομή του δείγματος. Μετά προγραμματίζεται με όλες τις παραμέτρους που χρειάζεται και επιλέγεται ο χρόνος που θα διαρκέσει η διείσδυση, καθώς και το φορτίο που θα ασκήσει η πυραμίδα στην επιφάνεια του δοκιμίου. Γίνεται εστίαση στην περιοχή που είναι επιθυμητή η μέτρηση της σκληρότητας και αντικαθίσταται ο φακός του μικροσκοπίου με τον διεισδυτή. Πατώντας το κουμπί start η πυραμίδα διεισδύει στην επιφάνεια του υλικού δημιουργώντας ένα αποτύπωμα (Εικόνα 1.11).

Γυρίζοντας πάλι στο μικροσκόπιο υπολογίζονται (με τη βοήθεια γραμμών) οι διαγώνιοι της πυραμίδας που έχει σχηματιστεί. Τέλος, το λογισμικό υπολογίζει από τις τιμές των διαγωνίων τις τιμές σκληρότητας σε HVN (Hardness Vickers Number). Κρίνεται αναγκαίο στις πρώτες μετρήσεις να δοκιμάζονται διάφορες τιμές τόσο για το φορτίο όσο και για το χρόνο ώστε να κρίνεται πιο αποτύπωμα εξυπηρετεί καλύτερα.

Το μικροσκληρόμετρο του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας είναι Wolpert Wilson Instruments, τύπου 402MVD με 2,942 N δύναμη (φορτίο 300 gr) στο διεισδυτικό μηχάνημα για 15 sec (Εικόνα 1.12). Για τη λήψη των μικροσκληρομετρήσεων δοκίμιο από τομή της συγκόλλησης λειάνθηκε και σιλιβώθηκε ώστε να διαμορφωθεί η κατάλληλη επιφάνεια (Εικόνα 1.13). Οι μικροσκληρομετρήσεις έγιναν στην τομή της συγκόλλησης και κατά το μήκος της ώστε να ληφθούν μετρήσεις τόσο από το μέταλλο βάσης, τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τη ζώνη τήξης. Εξαιτίας της διαμόρφωσης του δοκιμίου και του μεγέθους του, για τη στερέωση του δοκιμίου χρησιμοποιήθηκε ειδική βάση του μικροσκληρόμετρου.



Εικόνα 1.12. Το μικροσκληρόμετρο του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας Wolpert Wilson Instruments, μοντέλο 402MVD.



Εικόνα 1.13. Εγκιβωτισμένο, λειασμένο και προσβεβλημένο δοκίμιο από την τομή της συγκόλλησης για τη δοκιμή της μικροσκληρομέτρησης.

## 1.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) [61], [62]

### 1.8.1 Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το νεοαποκτηθέν Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope) του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας. Το Μικροσκόπιο είναι της εταιρείας JEOL, τύπου 6390, υψηλού κενού, ανάλυσης έως 3nm (30kV), δυναμικού επιτάχυνσης 0.5 έως 30kV (accelerating voltage), με νήμα βολφραμίου (W). Το Μικροσκόπιο συνοδεύεται από σύστημα μικροανάλυσης (Energy Dispersive System EDS), το οποίο όμως όταν έγιναν τα πειράματα της διπλωματικής δεν είχε τεθεί ακόμα σε λειτουργία (Εικόνα 1.14)

Τα δοκίμια που παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο ήταν ελεύθερα, μη εγκιβωτισμένα, ώστε να εξασφαλίζεται η αγωγιμότητα. Στόχος των μικροσκοπικών παρατηρήσεων ήταν η μελέτη των βελονισμών που εμφανίστηκαν στις επιφάνειες των δοκιμίων μετά τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις.



Εικόνα 1.14. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης τύπου JSM6390 της εταιρείας JEOL. Διακρίνονται η στήλη των ηλεκτρονίων, ο θάλαμος του δοκιμίου και η οθόνη του SEM.



## **1.8.2 Αρχή της μεθόδου**

### **1.8.2.1 Γενικά**

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) είναι ένα επιστημονικό όργανο με μοναδικές δυνατότητες για τη μελέτη επιφανειών. Το SEM χρησιμοποιεί μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την παραγωγή διαφόρων σημάτων από την επιφάνεια ενός στερεού δοκιμίου.

Τα σήματα αυτά που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων – επιφάνειας δοκιμίου αποκαλύπτουν πληροφορίες για ένα δοκίμιο όπως η μορφολογία του, η χημική του σύσταση, η κρυσταλλική δομή και ο προσανατολισμός των συστατικών του δοκιμίου. Τα δεδομένα συλλέγονται από μια συγκεκριμένη επιφάνεια του δοκιμίου και προκύπτει μια διδιάστατη εικόνα η οποία περιέχει τις παραπάνω πληροφορίες. Η διακριτική ικανότητα του SEM θεωρητικά μπορεί να φτάσει έως x800.000, ωστόσο διάφορες παράμετροι του οργάνου, περιορισμοί στη μεγέθυνση και τη διακριτική ικανότητα περιορίζουν τη μεγέθυνση ενός συμβατικού SEM σε x200.000. Το SEM παρέχει επίσης τη δυνατότητα ποιοτικής και ημιποσοτικής ανάλυσης συγκεκριμένων σημείων και περιορισμένων επιφανειών της επιφάνειας του δοκιμίου με τη χρήση συστήματος EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy).

### **1.8.2.2 Λειτουργία του οργάνου**

Τα ηλεκτρόνια δημιουργούνται από τη διέγερση του νήματος και στη συνέχεια επιταχύνονται στην καθοδική στήλη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά περιέχουν σημαντική ποσότητα κινητικής ενέργειας και δημιουργούν διάφορα σήματα καθώς προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου. Στα σήματα αυτά περιλαμβάνονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary) τα οποία παράγουν την εικόνα του SEM, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered), περιθλώμενα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (diffracted backscattered), που υποδεικνύουν την κρυσταλλική δομή και τον προσανατολισμό, ακτίνες X που χρησιμοποιούνται για στοιχειακή ανάλυση, ορατό φως και θερμότητα.

Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρέχουν την εικόνα του δοκιμίου : τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δείχνουν τη μορφολογία και την τοπογραφία του

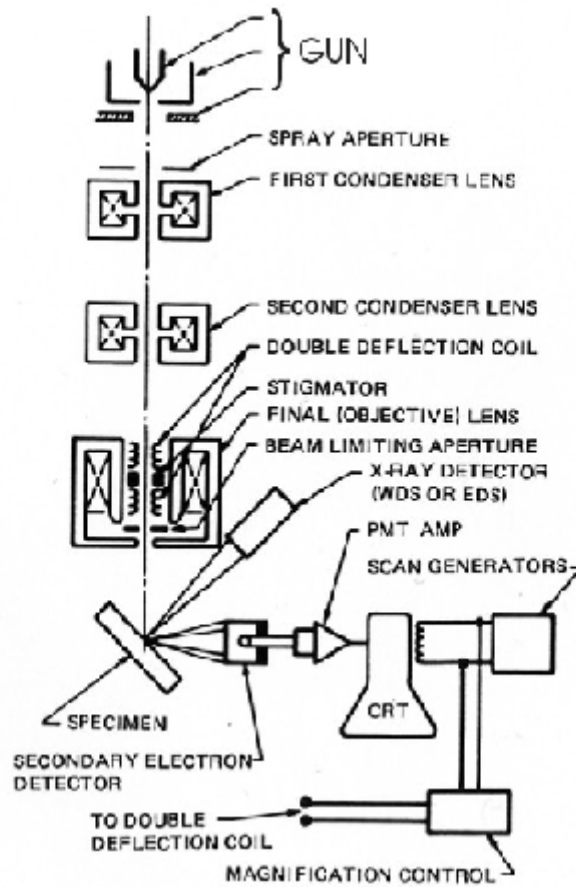
δοκιμίου και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δείχνουν την αντίθεση στη σύσταση. Η ακτινοβολία X παράγεται από τις ανελαστικές συγκρούσεις τυχαίων ηλεκτρονίων της δέσμης με ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε τροχιά (στοιβάδα) στα άτομα του δοκιμίου. Καθώς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, εκπέμπουν ακτινοβολία X συγκεκριμένου μήκους κύματος, η οποία σχετίζεται με τη διαφορά στην ενεργειακή στάθμη ηλεκτρονίων διαφορετικής στοιβάδας για συγκεκριμένο στοιχείο. Έτσι, χαρακτηριστικές ακτίνες X προκύπτουν για κάθε στοιχείο του δοκιμίου που διεγείρεται από τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Οι ακτίνες X που παράγονται δεν προκαλούν καμιά μεταβολή στο δοκίμιο και έτσι το δοκίμιο μπορεί να εξεταστεί ξανά.

### 1.8.3 Τα βασικά μέρη του SEM

Στα βασικά μέρη ενός συμβατικού SEM περιλαμβάνονται τα ακόλουθα (Σχήμα 1.12) :

- Πηγή ηλεκτρονίων (Όπλο – Electron Gun)
- Φακοί ηλεκτρονίων
- Τράπεζα δοκιμίου
- Ανιχνευτές
- Διατάξεις οθόνης / επεξεργασίας δεδομένων
- Απαιτήσεις υποδομής :
  - Παροχή ρεύματος (σταθερή)
  - Σύστημα κενού
  - Σύστημα ψύξης
  - Αντικραδασμική επιφάνεια
  - Χώρος ελεύθερος από μαγνητικά και ηλεκτρικά πεδία

Τα SEMs έχουν πάντα τουλάχιστον έναν ανιχνευτή, συνήθως αυτόν των δευτερογενών ηλεκτρονίων, και τα περισσότερα έχουν και άλλους. Οι δυνατότητες ενός SEM καθορίζονται από τους ανιχνευτές που διαθέτει.



Σχήμα 1.12. Τα βασικά μέρη ενός συμβατικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 2.1 Εισαγωγή

Στο παρόν Κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μεταλλογραφική μελέτη των δοκιμίων χάλυβα, τη μελέτη της μικροσκληρότητας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), την οπτική προφίλομετρία καθώς και αποτελέσματα σχετικά με την τάση διάβρωσης του χάλυβα από την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μεθόδων πόλωσης. Όλα τα αποτελέσματα αφορούν στις τρεις διαφορετικές περιοχές των συγκολλημένων δοκιμίων, δηλαδή του μετάλλου βάσης (MB), της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ) και της ζώνης τήξης (ΖΤ). Επίσης στο παράρτημα παρατίθενται και οι δοκιμαστικές μετρήσεις σε συγκολλημένους ανοξείδωτους χάλυβες 316L, που πραγματοποιήθηκαν για να εξεταστούν οι μέθοδοι που τελικά ακολουθήθηκαν.

### 2.2 Μεταλλογραφική μελέτη δοκιμίων

Για τη μελέτη της μεταλλογραφικής δομής των δοκιμίων, μελετήθηκαν όλες οι περιοχές της συγκόλλησης, μέταλλο βάσης (MB), θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) και ζώνη τήξης (ΖΤ). Τα δοκίμια προσβλήθηκαν με Glyceregia (χημική προσβολή) και με Beraha's διάλυμα (προσβολή απόχρωσης), όπως έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφάλαιο 1. Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο από τις διαφορετικές περιοχές και την τομή της συγκόλλησης.

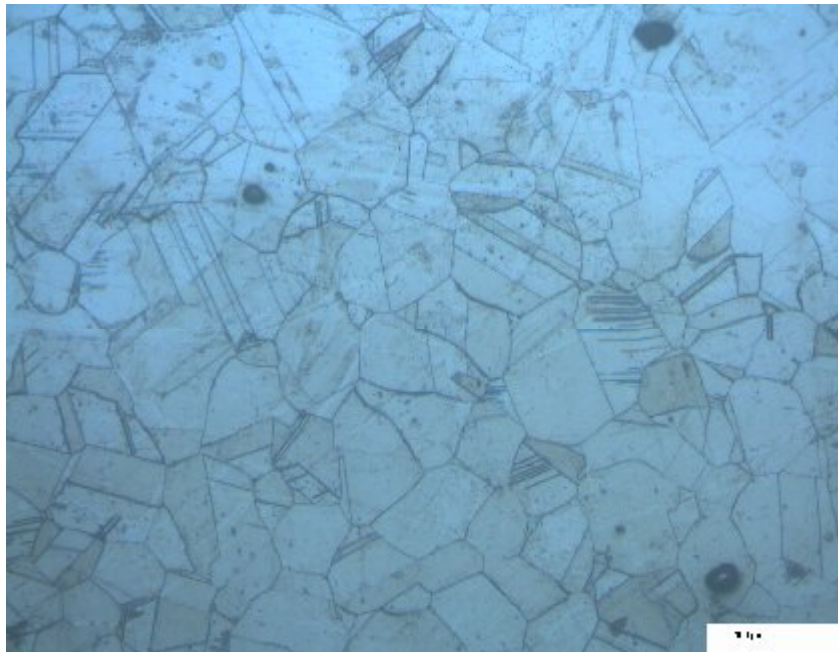
#### 2.2.1 Μέταλλο βάσης

Ο χάλυβας 316L εμφανίζει δομή ωστενίτη σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ωστενίτης είναι η μητρική δομή του φερρίτη, του σεμεντίτη, περλίτη, του μπαινίτη και του μαρτενσίτη. Η κρυσταλλική δομή του ωστενίτη είναι FCC. Στους περισσότερους χάλυβες ο ωστενίτης είναι φάση υψηλής θερμοκρασίας και εμφανίζεται γενικά μόνο σε θερμοκρασίες πάνω

από 700°C. Ωστόσο κάποιοι χάλυβες όπως οι ωστενικοί 316 και 314 εμφανίζουν 100% ωστενιτική φάση σε θερμοκρασία δωματίου.



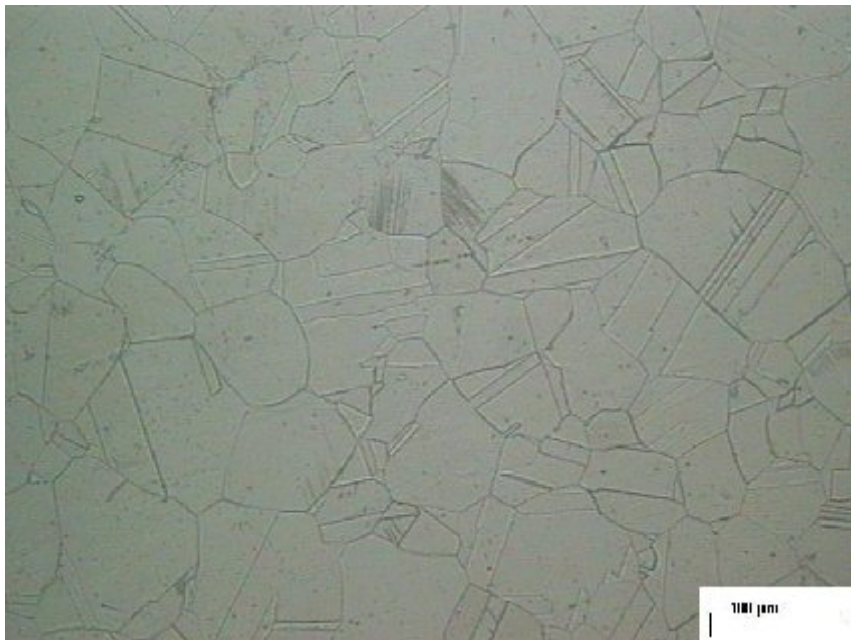
Εικόνα 2.1. Κόκκοι ωστενίτη στο μέταλλο βάσης (x10). Διακρίνονται οι διδυμίες (Glyceregia).



Εικόνα 2.2. Κόκκοι ωστενίτη στο μέταλλο βάσης. Διακρίνονται οι διδυμίες (Glyceregia).

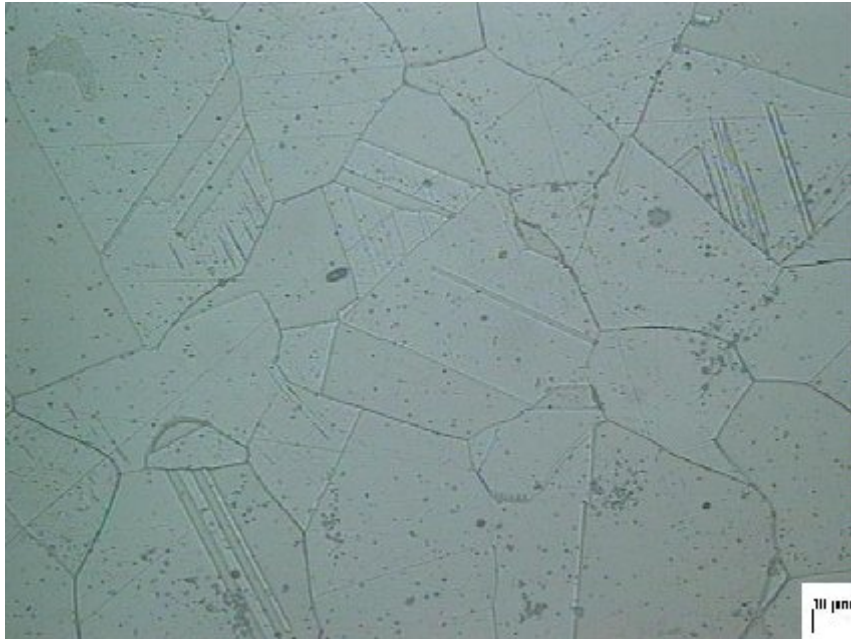


Εικόνα 2.3. Μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (10x). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη (Glyceregia).

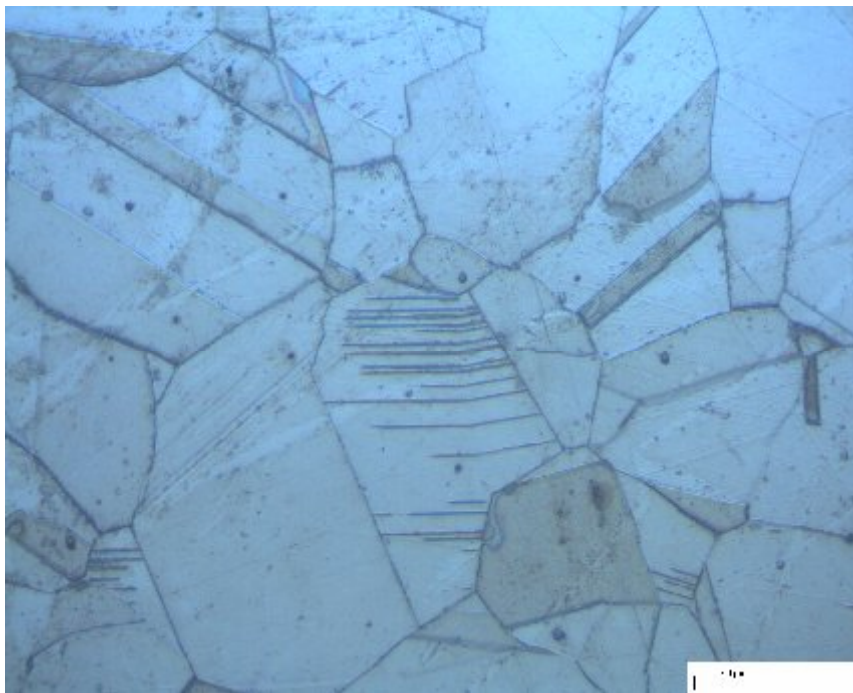


Εικόνα 2.4. Μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (20x). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη (Glyceregia).



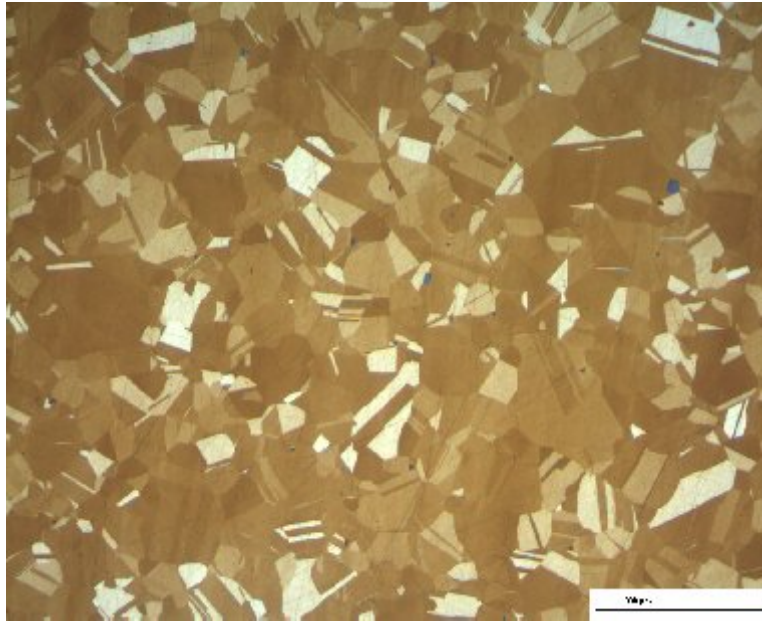


Εικόνα 2.5. Μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (50x). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη (Glyceregia).

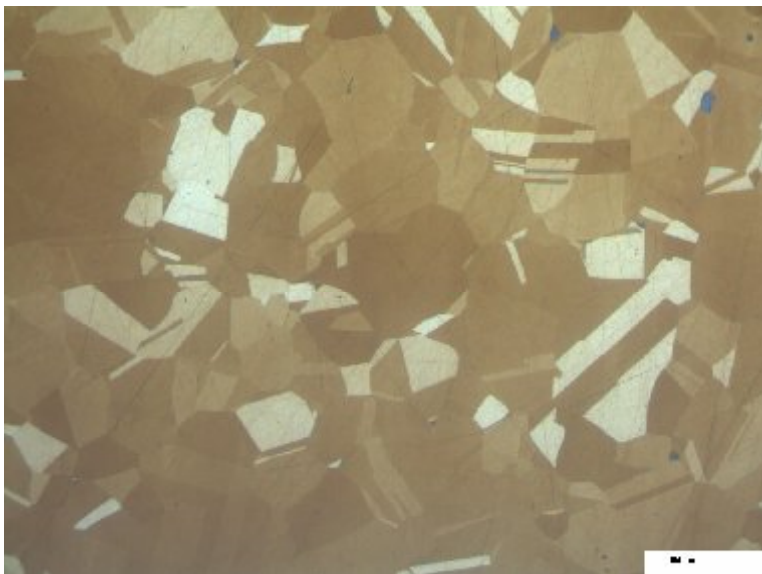


Εικόνα 2.6 Μέσα στους κόκκους του ωστενίτη σκιαγραφούνται ζώνες παραμόρφωσης (Glyceregia).

Από την παρατήρηση των δοκιμίων του μετάλλου βάσης διακρίνονται ξεκάθαρα οι κόκκοι του ωστενίτη (Εικόνες 2.1 έως 2.5). Οι παράλληλες γραμμές μέσα στους κόκκους του ωστενίτη είναι διδυμίες. Εντυπωσιακές είναι οι εικόνες που προέκυψαν από την προσβολή του χάλυβα με προσβολή απόχρωσης με διάλυμα Beraha (tint etching) (Εικόνα 2.7 και 2.8). Και σ'αυτές τις εικόνες διακρίνονται οι κόκκοι του ωστενίτη και οι διδυμίες.



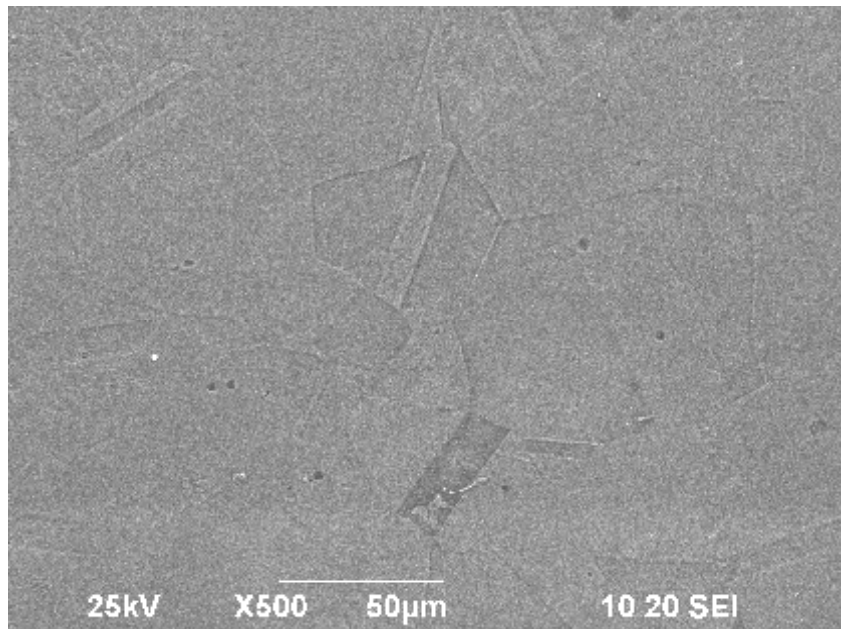
Εικόνα 2.7. Μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (10x). (Beraha's).



Εικόνα 2.8. Μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (10x). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη (Beraha's).



Κατά την παρατήρηση των δοκιμίων στο μικροσκόπιο, ιδιαίτερα στις μεγάλες μεγεθύνσεις (Εικόνες 2.5, 2.6), καθώς και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 2.8). φάνηκε ξεκάθαρα το ανάγλυφο της επιφάνειας, δηλαδή τα διαφορετικά επίπεδα των κόκκων, των ορίων τους, καθώς και των διδυμιών. Επίσης μέσα σε κάποιους από τους κόκκους του ωστενίτη σκιαγραφούνται ζώνες παραμόρφωσης (Εικόνες 2.5, 2.6). Αυτές οι ζώνες παραμόρφωσης έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό σε τρεις διευθύνσεις. Ο προσανατολισμός αυτός αντιπροσωπεύει τα επίπεδα  $\{1\ 1\ 1\}$  του κρυστάλλου, κατά μήκος των οποίων μπορεί να γίνει ευκολότερα η παραμόρφωση. Οι ζώνες αυτές παραμόρφωσης πρέπει να προέρχονται από την ψυχρή κατεργασία (cold working) του χάλυβα.



Εικόνα 2.8. Μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (500x) από το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη και τα διαφορετικά επίπεδα (Beraha's).

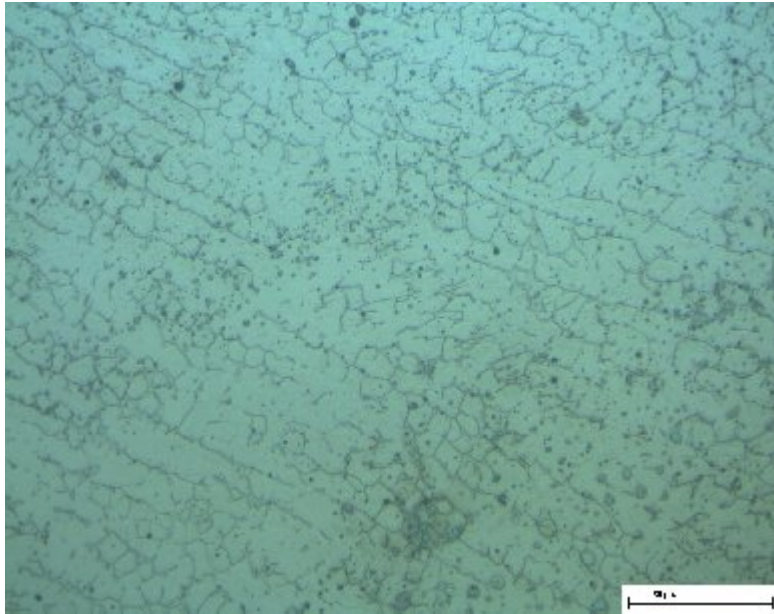
### 2.2.2 Ζώνη τήξης

Η μικροδομή της ζώνης τήξης σε θερμοκρασία δωματίου των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων εξαρτάται από τον ρυθμό στερεοποίησης και τους εν συνεχεία

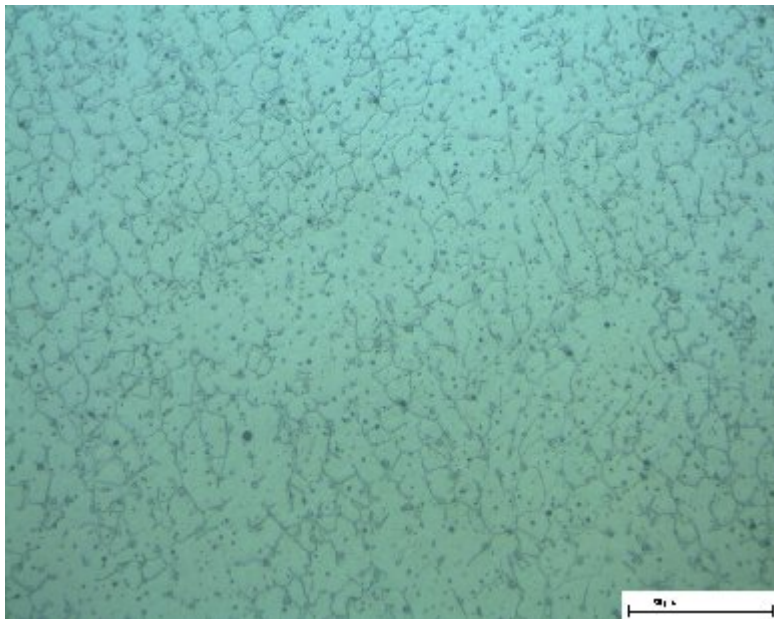
μετασχηματισμούς στερεάς φάσης. Όλοι οι ανοξειδωτοι χάλυβες στερεοποιούνται με κύρια φάση είτε το φερρίτη είτε τον ωστενίτη, ανάλογα με τη συγκεκριμένη σύσταση του κράματος. Το εύρος της σύστασης των ωστενιτικών χάλυβων είναι τέτοιο ώστε μπορεί σε ένα συγκεκριμένο κράμα να παρουσιάζονται και οι δύο φάσεις. Μετά τη στερεοποίηση, κατά την ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να συμβούν επιπλέον μετασχηματισμοί. Υπάρχουν τέσσερις πιθανοί μετασχηματισμοί στερεάς φάσης κατά τη στερεοποίηση στη ζώνη τήξης των ωστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων :

<b>Τύπος στερεοποίησης</b>	<b>Μικροδομή</b>
A	Πλήρως ωστενιτική δομή
AF	Ωστενιτική δομή με μικρό ποσοστό φερρίτη στα όρια των κόκκων του ωστενίτη
FA	Φερριτική μήτρα με ωστενίτη στα όρια των κόκκων
F	Βελονοειδής (Acicular) φερρίτης

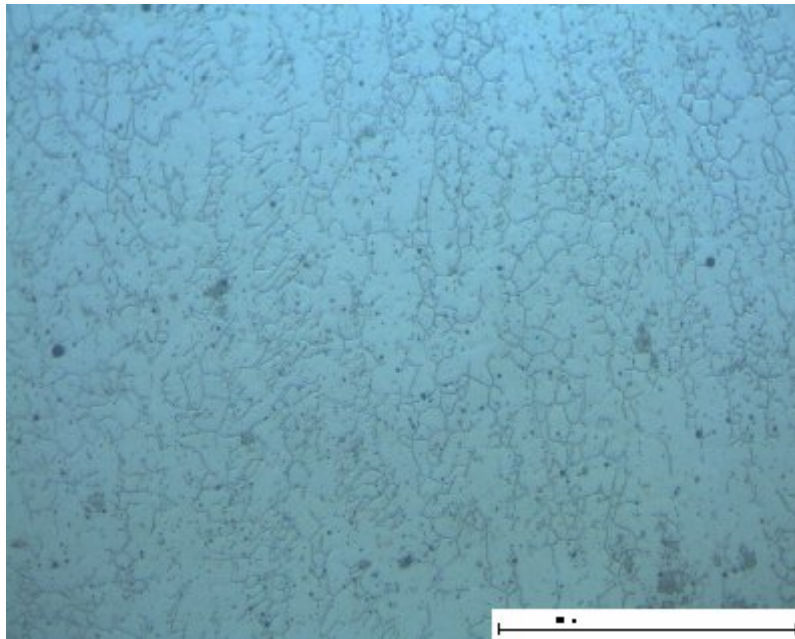
Από την παρατήρηση των εικόνων τόσο της Οπτικής Μικροσκοπίας, όσο και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας συμπεραίνεται ότι στις συγκολλήσεις που παρατηρήθηκαν, ο τύπος της στερεοποίησης του τηγμένου μετάλλου είναι AF.



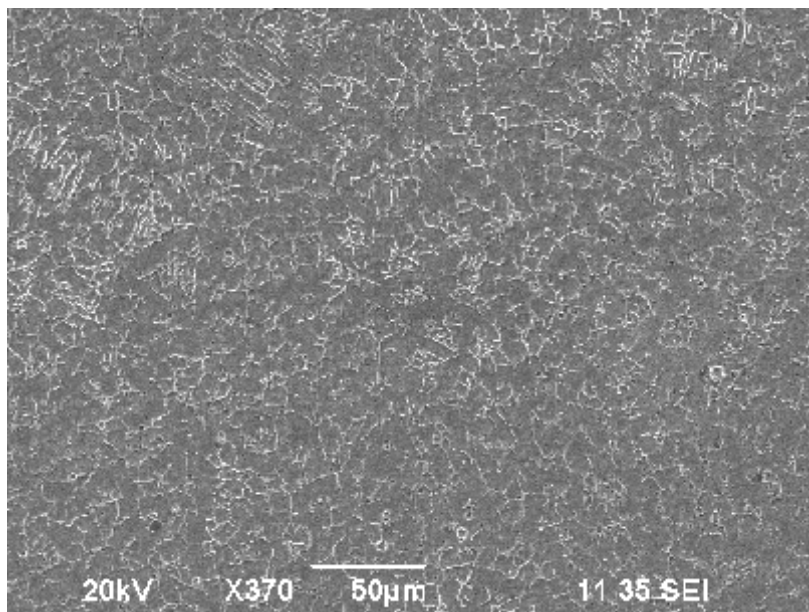
Εικόνα 2.9. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x50). Διακρίνεται η στερεοποίηση AF.



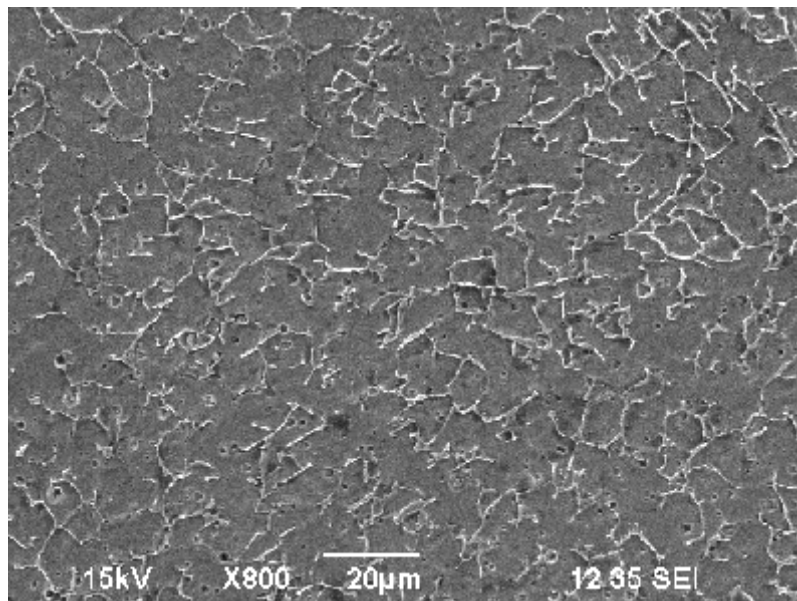
Εικόνα 2.10. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x50). Διακρίνεται η στερεοποίηση AF.



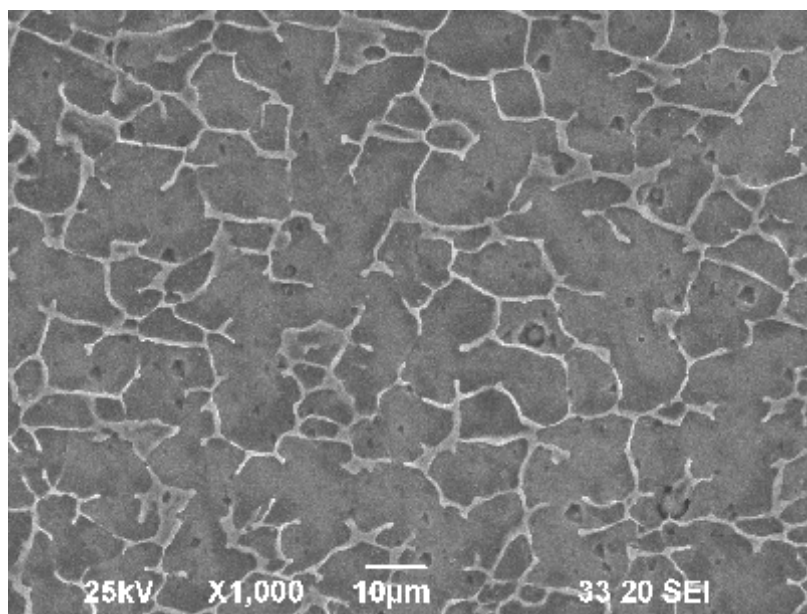
Εικόνα 2.11. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x50).



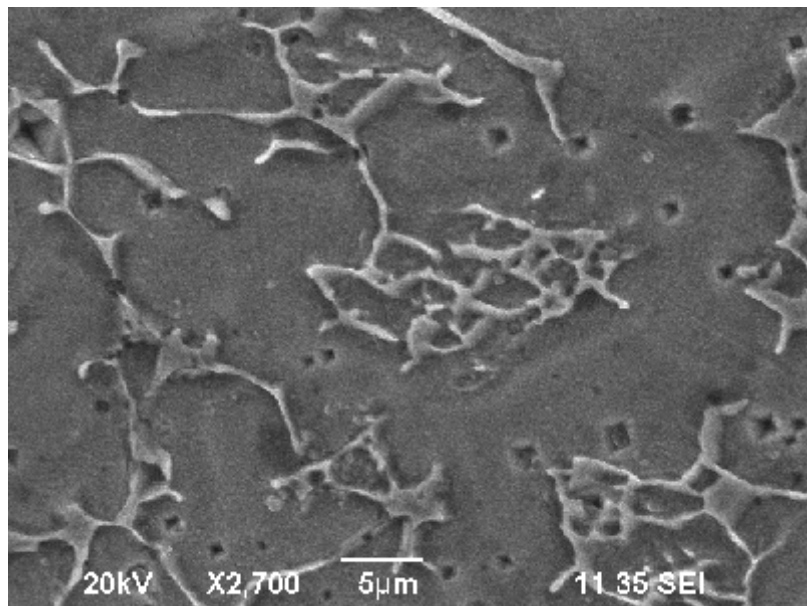
Εικόνα 2.11. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x370). Διακρίνεται η στερεοποίηση AF (SEM).



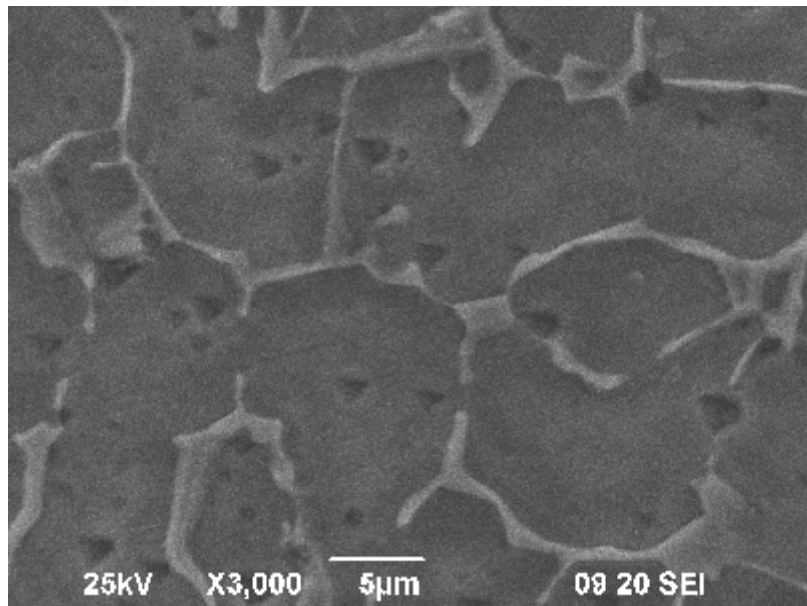
Εικόνα 2.12. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x370). Διακρίνεται η στερεοποίηση AF (SEM).



Εικόνα 2.13. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x1000). Διακρίνεται η στερεοποίηση AF (SEM).

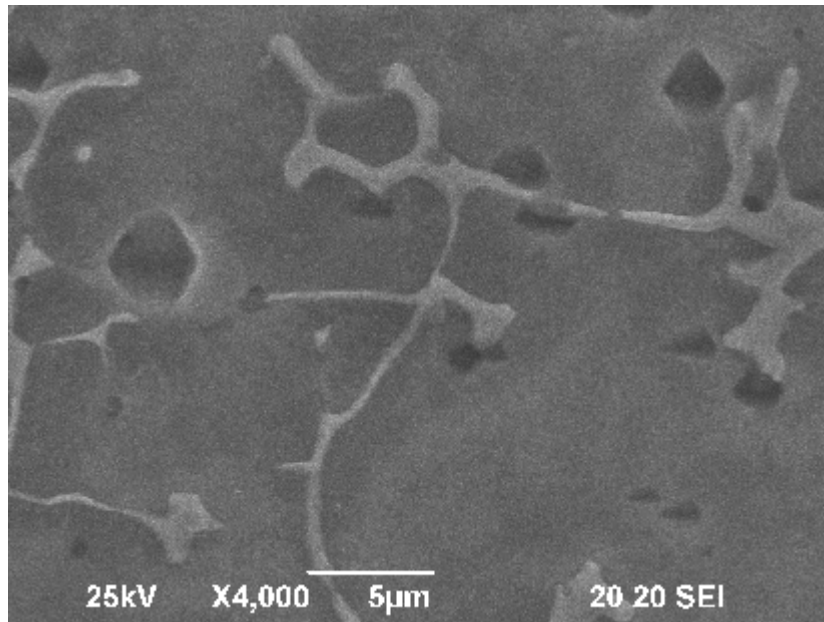


Εικόνα 2.14. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x2700). Διακρίνεται η στερεοποίηση AF (SEM).



Εικόνα 2.15. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x3000). Διακρίνεται η στερεοποίηση AF (SEM).

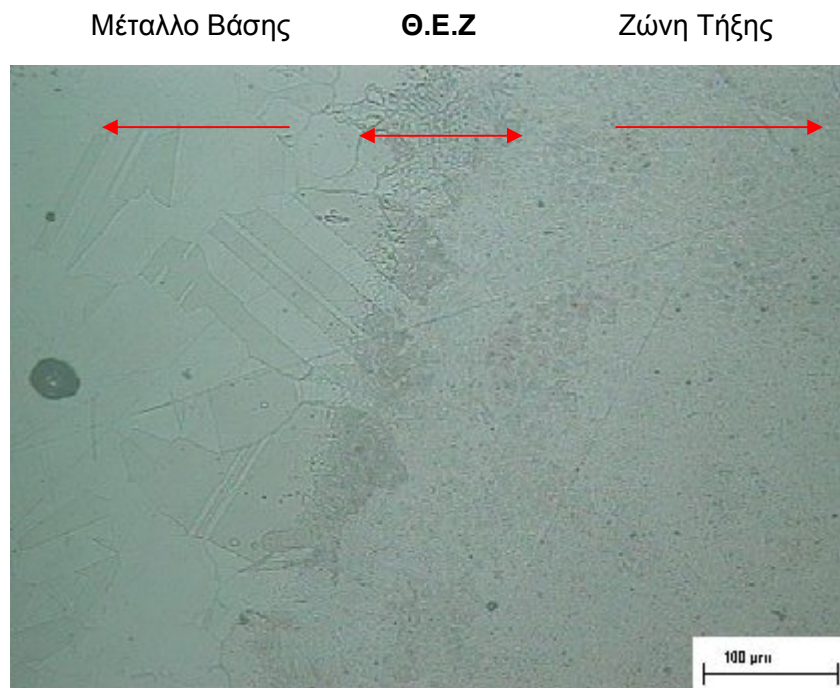




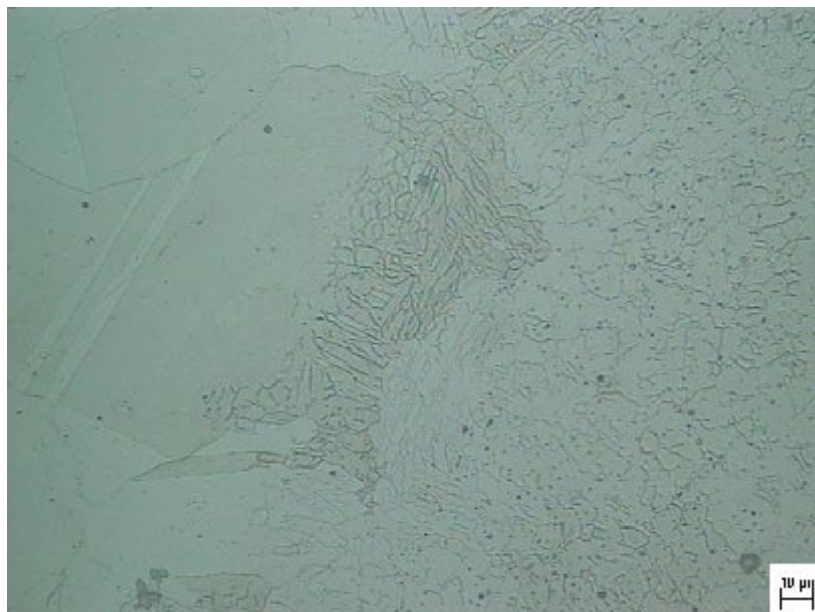
Εικόνα 2.16. Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x4000), (SEM).

### 2.2.3 Θερμικά Επηρασμένη Ζώνη

Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη στις συγκολλήσεις αυτές είναι σχετικά μικρή, υπολογίστηκε σε πλάτος περίπου 40μm. Εμφανίζεται πολύ καλή μεταλλουργικής φύσεως σύνδεση του μετάλλου βάσης με τη ζώνη τήξης. Λόγω του μικρού πλάτους της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, έχουμε μη μετρήσιμες ηλεκτροχημικές ιδιότητες.



Εικόνα 2.14. Μικρογραφία θερμικά επηρεασμένης ζώνης του χάλυβα 316L (20x).

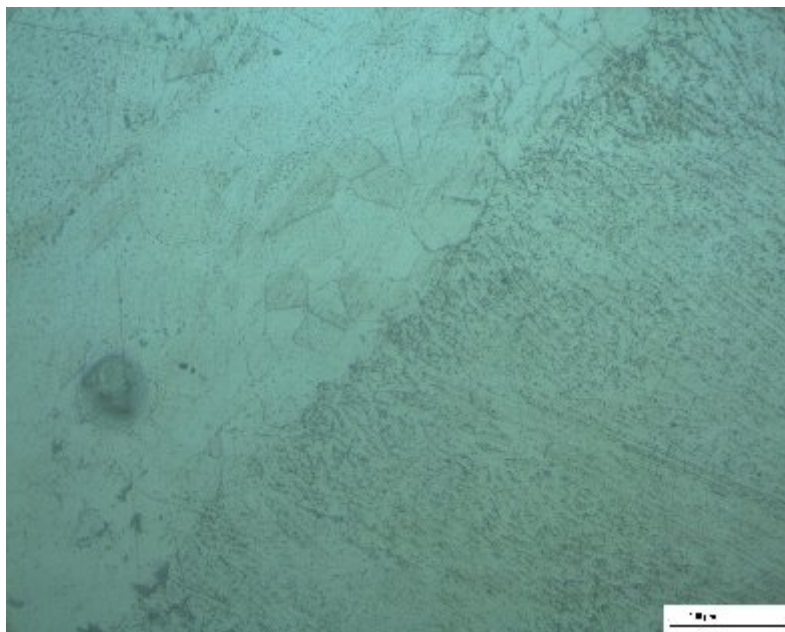


Εικόνα 2.15. Μικρογραφία θερμικά επηρεασμένης ζώνης του χάλυβα 316L (50x).

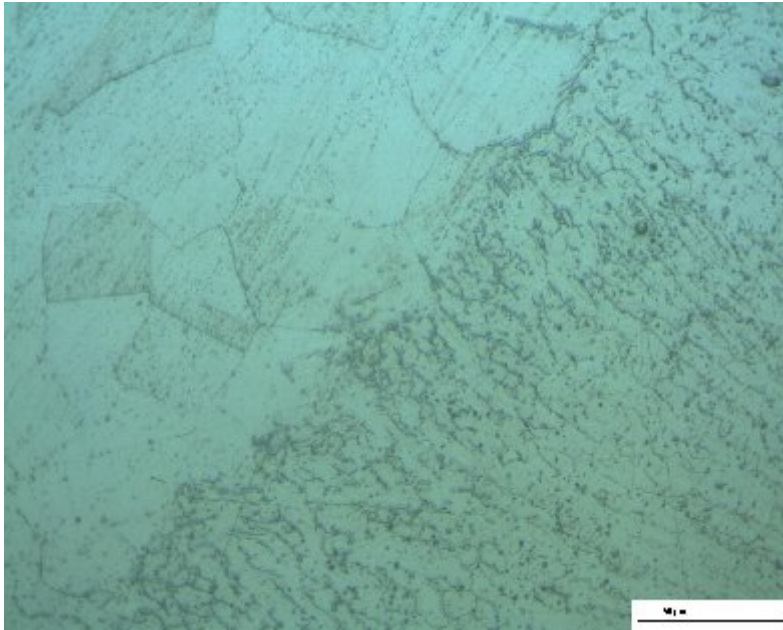




Εικόνα 2.19. Μικρογραφία τομής συγκόλλησης (ΘΕΖ) του χάλυβα 316L (10x).



Εικόνα 2.20. Μικρογραφία τομής συγκόλλησης (ΘΕΖ) του χάλυβα 316L (20x).



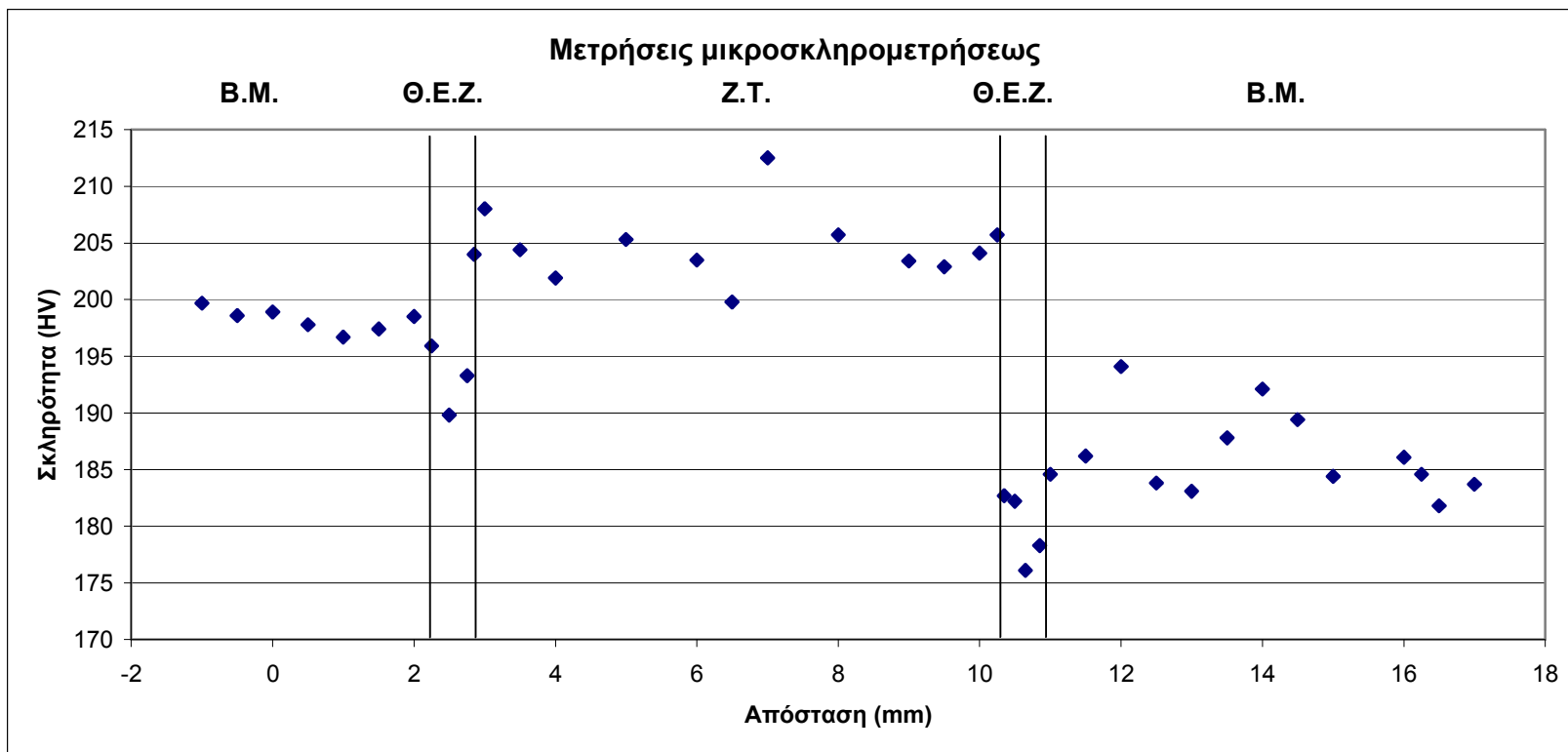
Εικόνα 2.21. Μικρογραφία τομής συγκόλλησης (ΘΕΖ) του χάλυβα 316L (50x).

### 2.3 Μετρήσεις μικροσκληρότητας

Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας έγιναν σε λειασμένη τομή της συγκόλλησης και έδωσαν τα αποτελέσματα του πίνακα 2.1 και του σχήματος 2.1 που ακολουθούν. Οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας στην τομή έγιναν ανά 0.5mm. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η σκληρότητα βρίσκεται σε αποδεκτά επίπεδα. Η **σχετικά μεγαλύτερη σκληρότητα εμφανίζεται στη Ζώνη τήξης** και ακολουθούν το μέταλλο βάσης και τέλος η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ).

Πίνακας 2.1. Μετρήσεις σκληρότητας στις τρεις περιοχές της συγκόλλησης.

M.B. (HV)	Θ.Ε.Ζ. (HV)	Z.T. (HV)
199,7	195,9	204,0
198,6	189,8	208,0
198,9	193,3	204,4
197,8	182,7	201,9
196,7	182,2	205,3
197,4	176,1	203,5
198,5	178,3	199,8
184,6		212,5
186,2		205,7
194,1		203,4
183,8		202,9
183,1		204,1
187,8		205,7
192,1		
189,4		
184,4		
186,1		
184,6		
181,8		
183,7		



Σχήμα 2.1. Οι τιμές της μικροσκληρότητας στις τρεις περιοχές της συγκόλλησης.

Πιο συγκεκριμένα από τις τιμές του Πίνακα 2.1, που αντιστοιχούν στις μετρήσεις της αριστερής πλευράς του δοκιμίου (οι μετρήσεις χρώματος μαύρου), προκύπτει ότι :

- Ο μέσος όρος της σκληρότητας του μετάλλου βάσης είναι 198,22 HV και η τυπική απόκλιση 1,0028, της θερμικά επηρεασμένης ζώνης ο μέσος όρος είναι 193 HV και η τυπική απόκλιση 3,061 και τέλος της ζώνης τήξης ο μέσος όρος είναι 204,71 HV και η τυπική απόκλιση 3,072.
- Η σκληρότητα της ζώνης τήξης είναι μεγαλύτερη κατά 6.1% από τη σκληρότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης.
- Η σκληρότητα της ζώνης τήξης είναι μεγαλύτερη κατά 3,27% από τη σκληρότητα του μετάλλου βάσης.
- Η σκληρότητα του μετάλλου βάσης είναι μεγαλύτερη κατά 2,71% από τη σκληρότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης.

Η διαφορά της σκληρότητας του ελάσματος, από την μεγαλύτερη (204,71 HV) στην μικρότερη (193 HV), είναι της τάξεως του 6%. Επομένως, η σκληρότητα είναι περίπου ίδια και στις 3 περιοχές της συγκόλλησης, γιατί η διαφορά του 6 % θεωρείται πειραματικό σφάλμα.

Η ανομοιομορφία των μετρήσεων στο μέταλλο βάσης στις δύο πλευρές του μετάλλου βάσης, μπορεί να αποδοθεί στη μειωμένη επιπεδότητα του δοκιμίου, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια μικρή παραμόρφωση στο αποτύπωμα και συνεπώς διαφορά στις μετρήσεις. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η μικροσκληρότητα του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα είναι περίπου 200HV.

Όσον αφορά στην ελαφρώς υψηλότερη σκληρότητα της ζώνης τήξης, σε σχέση με το μέταλλο βάσης, αυτή μπορεί να αποδοθεί στους μετασχηματισμούς φάσεων κατά τη συγκόλληση.

## 2.4 Πειραματικά Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που ελήφθησαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων, ελήφθησαν από το λογισμικό και έγινε επεξεργασία τους. Στις επόμενες σελίδες παρατίθενται πίνακες με τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων, καθώς και τα διαγράμματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των μετρήσεων και τη σύγκρισή τους. Τα αναλυτικά αποτελέσματα όλων των πειραμάτων παρατίθενται στο Παράρτημα.

Στους πίνακες που ακολουθούν, Πίνακες 2.2. και 2.3, παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν : της Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization) και της Ανοδικής Πόλωσης (Anodic Potentiodynamic), για κάθε μια από τις περιοχές του συγκολλημένου ελάσματος : για το μέταλλο βάσης, τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τη ζώνη τήξης.

**2.4.1 Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο συγκολλημένο έλασμα**

Στους πίνακες που ακολουθούν, Πίνακες 2.2. και 2.3, παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεθόδων στο έλασμα: της Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization) και της Ανοδικής Πόλωσης (Anodic Potentiodynamic), για κάθε μια από τις περιοχές της συγκόλλησης : για το μέταλλο βάσης, τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τη ζώνη τήξης.

Πίνακας 2.2. Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων για τη μέθοδο της Γραμμικής πόλωσης (Linear) στο έλασμα.

ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ - ΕΛΑΣΜΑ														
Θέση	Cor.rate	Rp	E	Icorr	Θέση	Cor.rate	Rp	E	Icorr	Θέση	Cor.rate	Rp	E	Icorr
	(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μA)		(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μA)		(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μA)
Μέταλλο βάσης (MB)					Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)					Ζώνη τήξης (ΖΤ)				
1	0,031	47935,15	-49,39	0,964	3	0,044	48596,03	-141,54	1,343	6	1,863	885,482	-360,41	57,246
2	0,058	25096,12	-142,66	1,790	4	1,113	1909,61	-291,36	34,185	10	0,974	1722,175	-293,23	29,927
5	1,557	905,281	-433,99	47,830	4	0,114	8848,773	-217,54	3,502					
8	0,488	1442,824	-379,05	14,985	7	0,283	4712,706	-316,06	8,700					
9	1,357	1606,099	-420,92	41,679	12	0,791	2121,459	-230,72	24,295					
11	0,332	4553,029	-319,64	10,204										
13	0,892	1461,533	-478,44	27,410										
14	0,020	96582,76	-18,38	0,619										
<b>M.O.</b>	<b>0.925</b>		<b>-406,41</b>	<b>28,420</b>	<b>M.O.</b>	<b>0,575</b>		<b>-263,92</b>	<b>17,670</b>	<b>M.O.</b>	<b>1,419</b>		<b>-326,82</b>	<b>43,586</b>

Οι γραμμοσκιασμένες τιμές έχουν εξαιρεθεί για τον υπολογισμό των μέσων όρων.

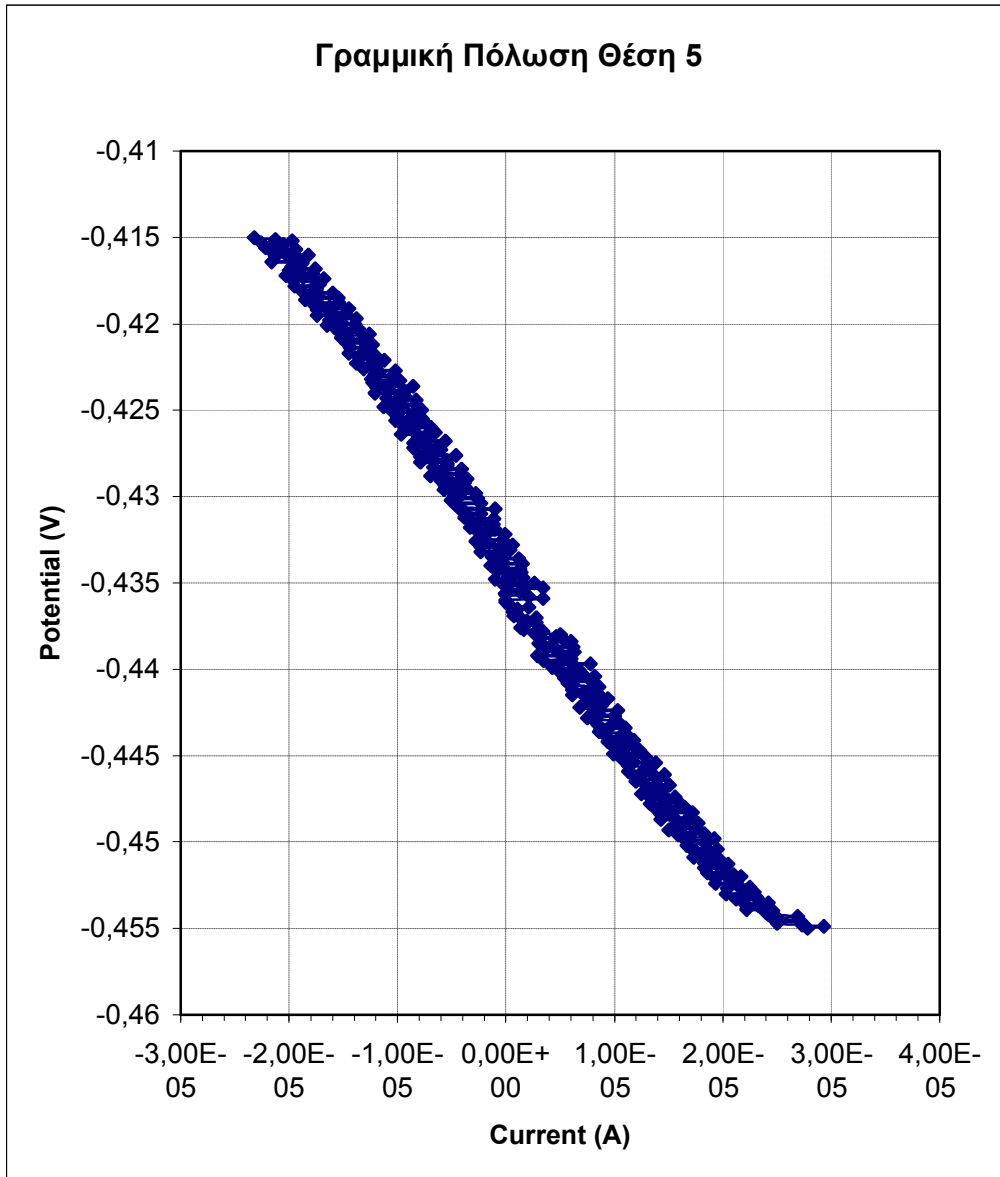
Πίνακας 2.3. Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων για τη μέθοδο της Ανοδικής πόλωσης (Anodic polarization) στο έλασμα.

<b>ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ – ΕΛΑΣΜΑ</b>											
<b>Θέση</b>	<b>Cor.rate</b>	<b>E</b>	<b>Icorr</b>	<b>Θέση</b>	<b>Cor.rate</b>	<b>E</b>	<b>Icorr</b>	<b>Θέση</b>	<b>Cor.rate</b>	<b>E</b>	<b>Icorr</b>
	<i>(mpy)</i>	<i>(mV)</i>	<i>(μA)</i>		<i>(mpy)</i>	<i>(mV)</i>	<i>(μA)</i>		<i>(mpy)</i>	<i>(mV)</i>	<i>(μA)</i>
<b>Μέταλλο βάσης (MB)</b>				<b>Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)</b>				<b>Ζώνη τήξης (ΖΤ)</b>			
<b>1</b>				<b>3</b>				<b>6</b>	0,519	-400,61	15,960
<b>2</b>				<b>4</b>	0,024	-317,72	0,744	<b>10</b>	0,459	-382,08	13,970
<b>5</b>	1,199	-451,40	36,830	<b>7</b>	0,163	-327,27	5,010				
<b>8</b>	0,697	-401,86	21,410	<b>12</b>	0,299	-340,66	9,199				
<b>9</b>	0,626	-400,16	19,230								
<b>11</b>	0,176	-342,87	5,408								
<b>13</b>	0,421	-499,48	12,920								
<b>14</b>											
<b>M.O.</b>	<b>0,624</b>	<b>-419,15</b>	<b>19,160</b>	<b>M.O.</b>	<b>0,162</b>	<b>-328,55</b>	<b>4,984</b>	<b>M.O.</b>	<b>0,489</b>	<b>-391,35</b>	<b>14,965</b>

Στις θέσεις 1, 2 και 3 δεν κατέστη δυνατή η λήψη αριθμητικών μετρήσεων.

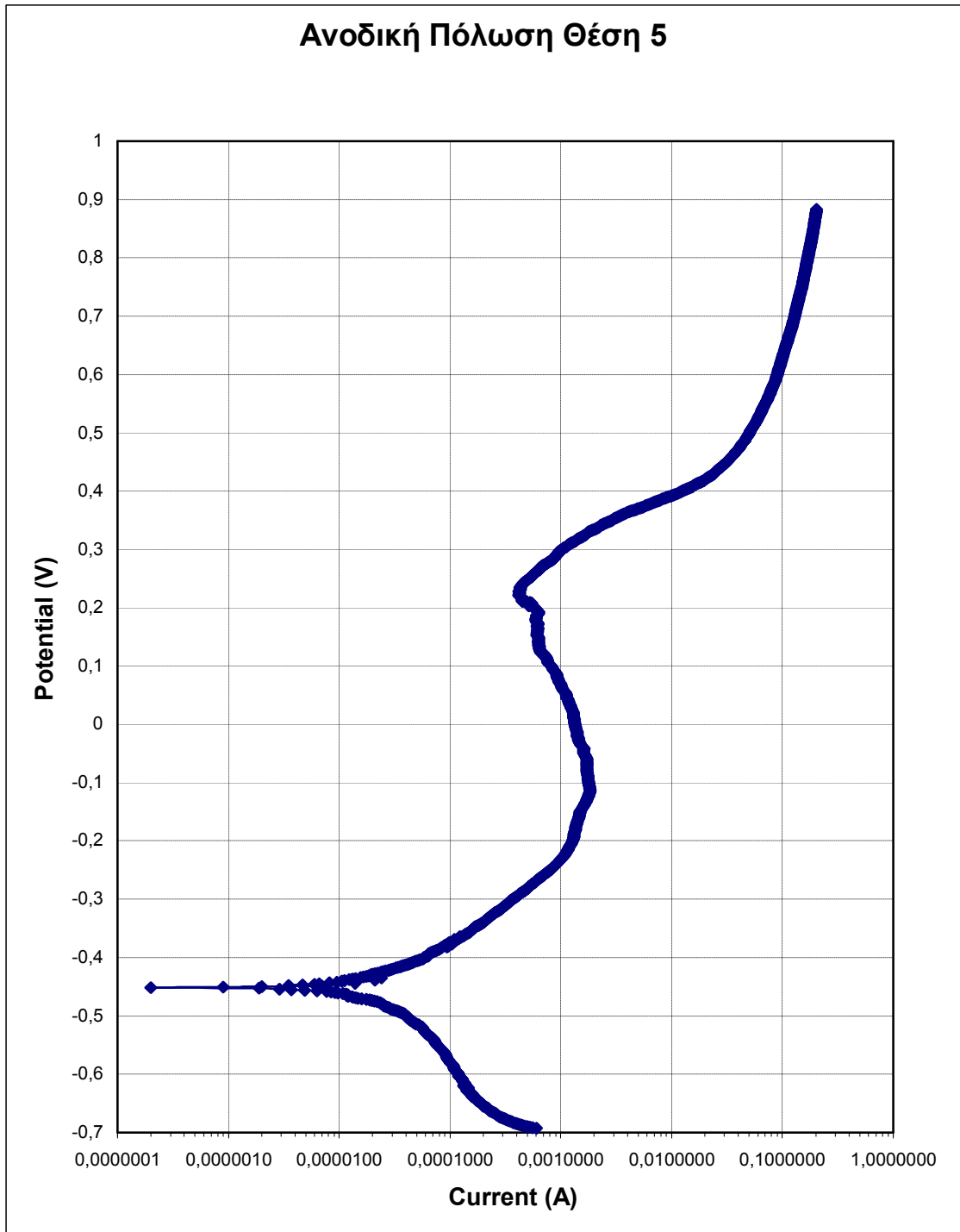


Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο τρόπος εργασίας και η μεθοδολογία επεξεργασίας των διαφόρων καμπυλών παρατίθενται στη συνέχεια τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων για κάθε ζώνη. Στο Σχήμα 2.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης.



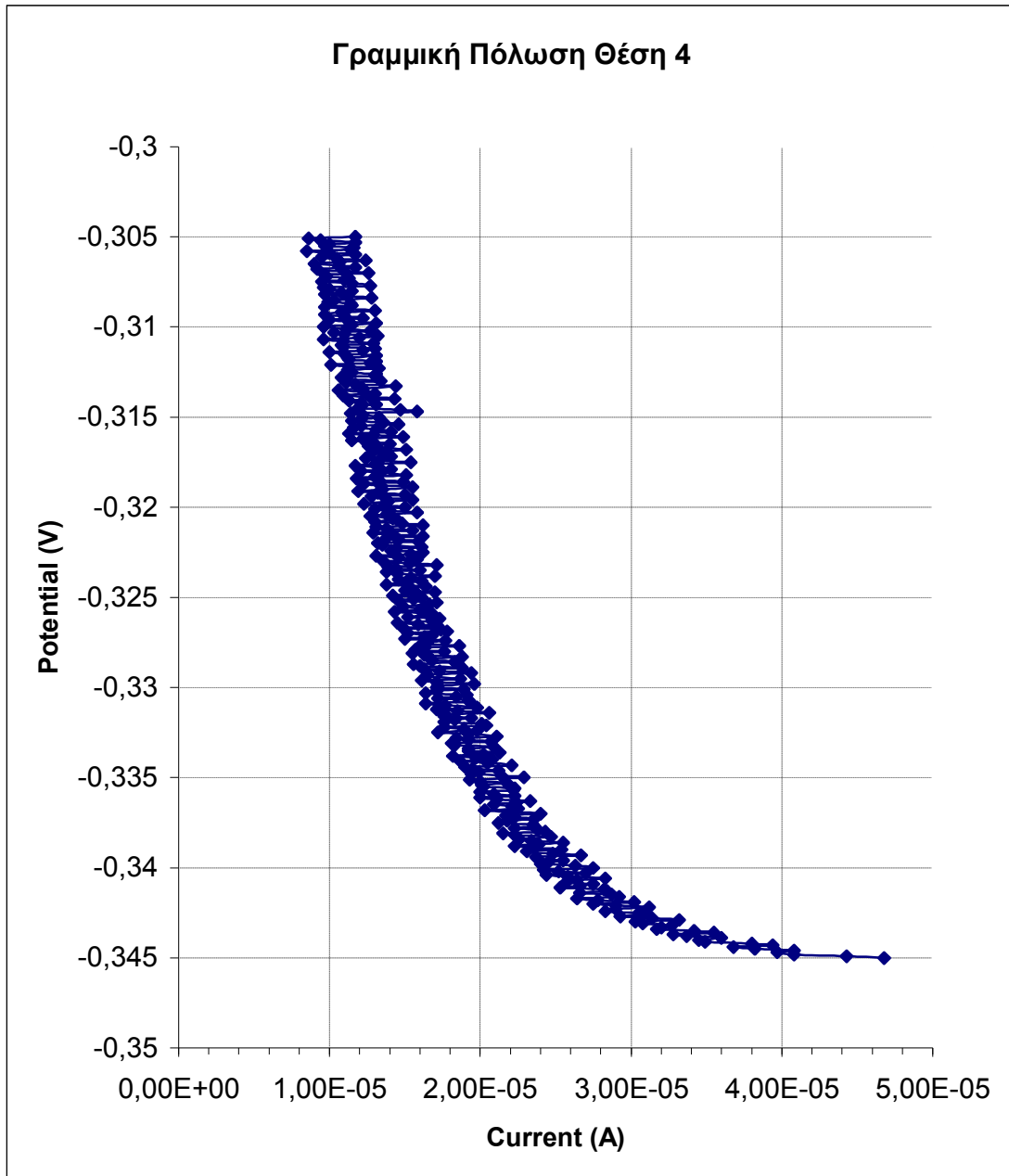
Σχήμα 2.2. Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης στη θέση 5.

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης.



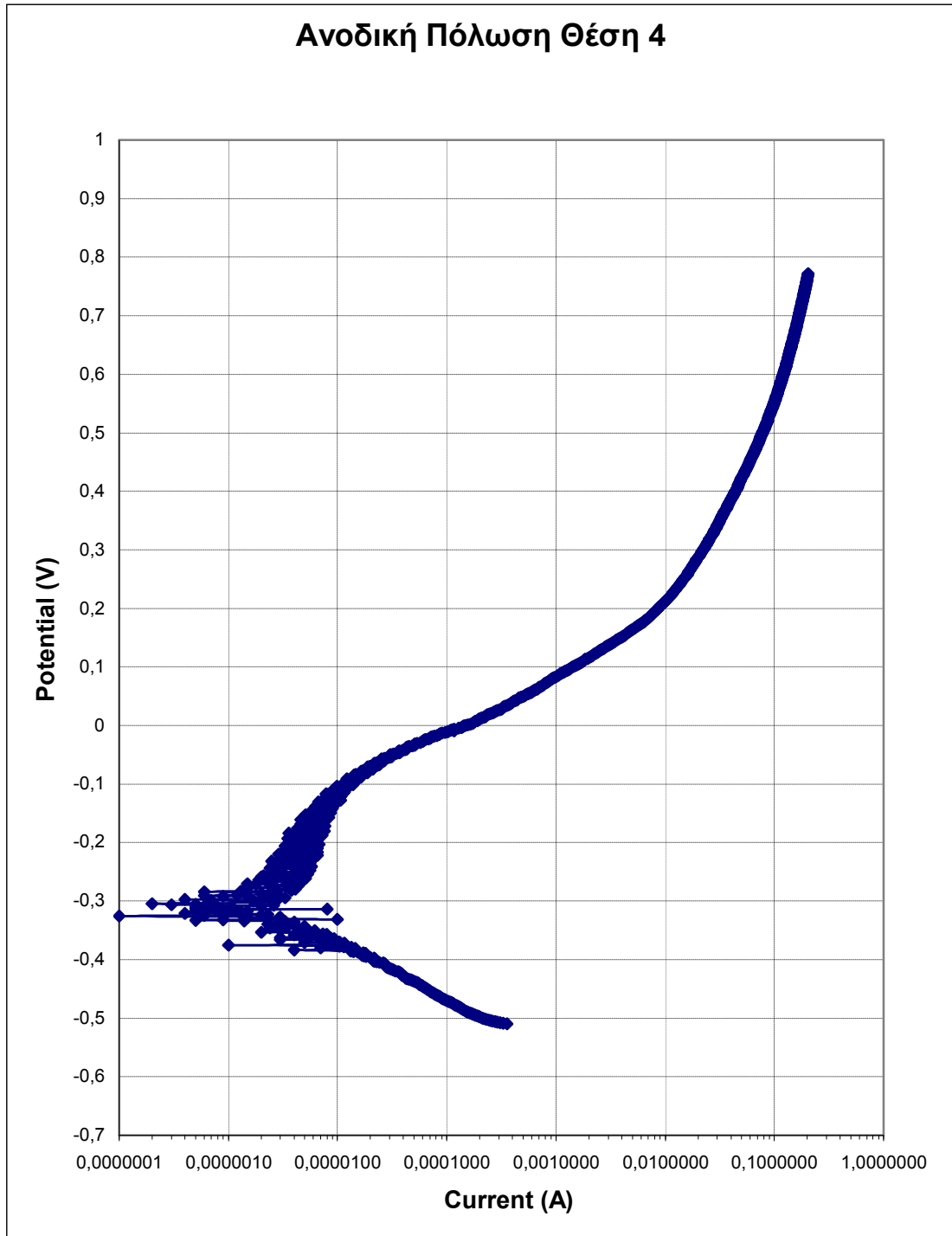
Σχήμα 2.3. Καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης στη θέση 5.

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται η καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης της ΘΕΖ.



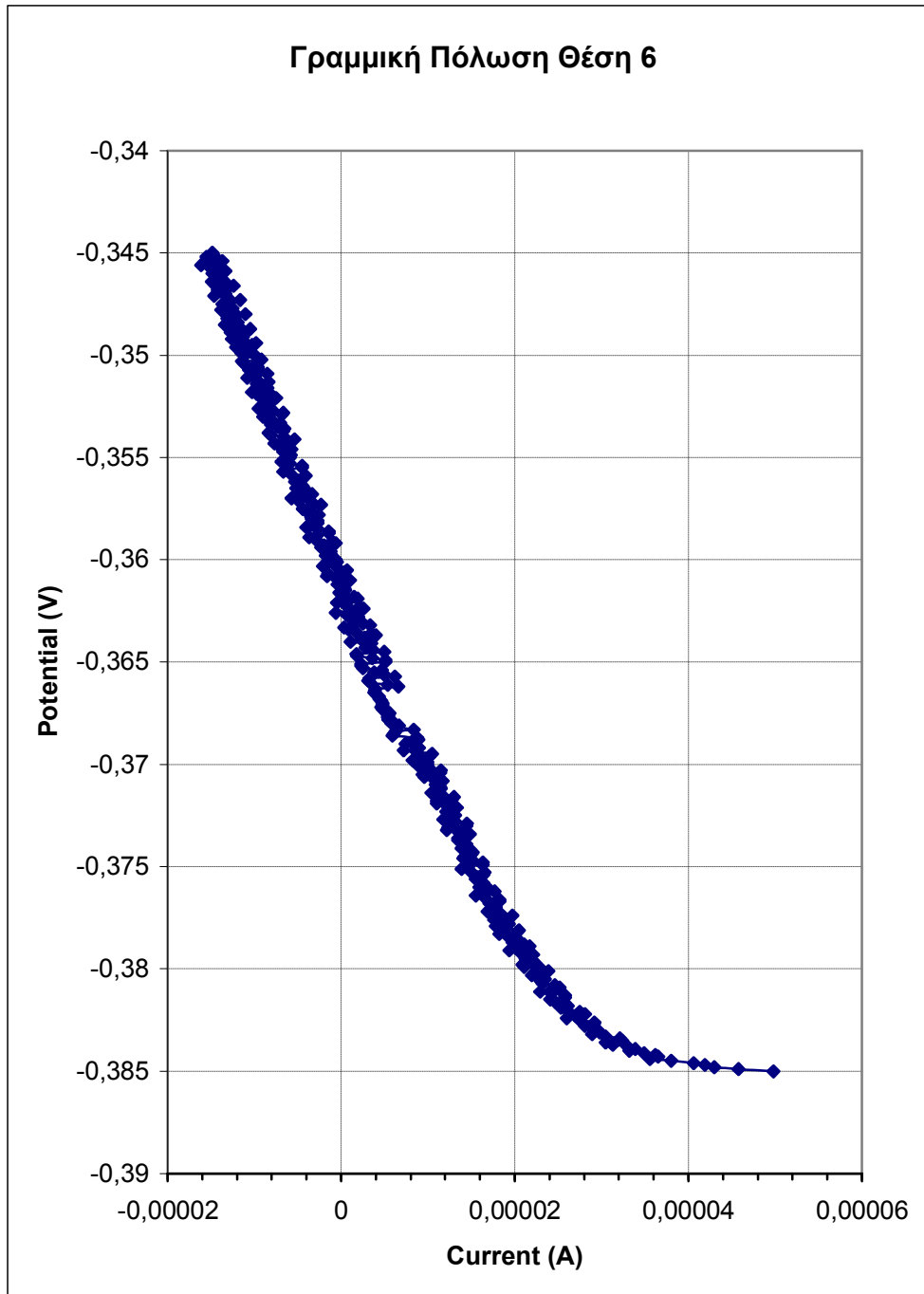
Σχήμα 2.4. Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης της ΘΕΖ στη θέση 4.

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της ΘΕΖ.



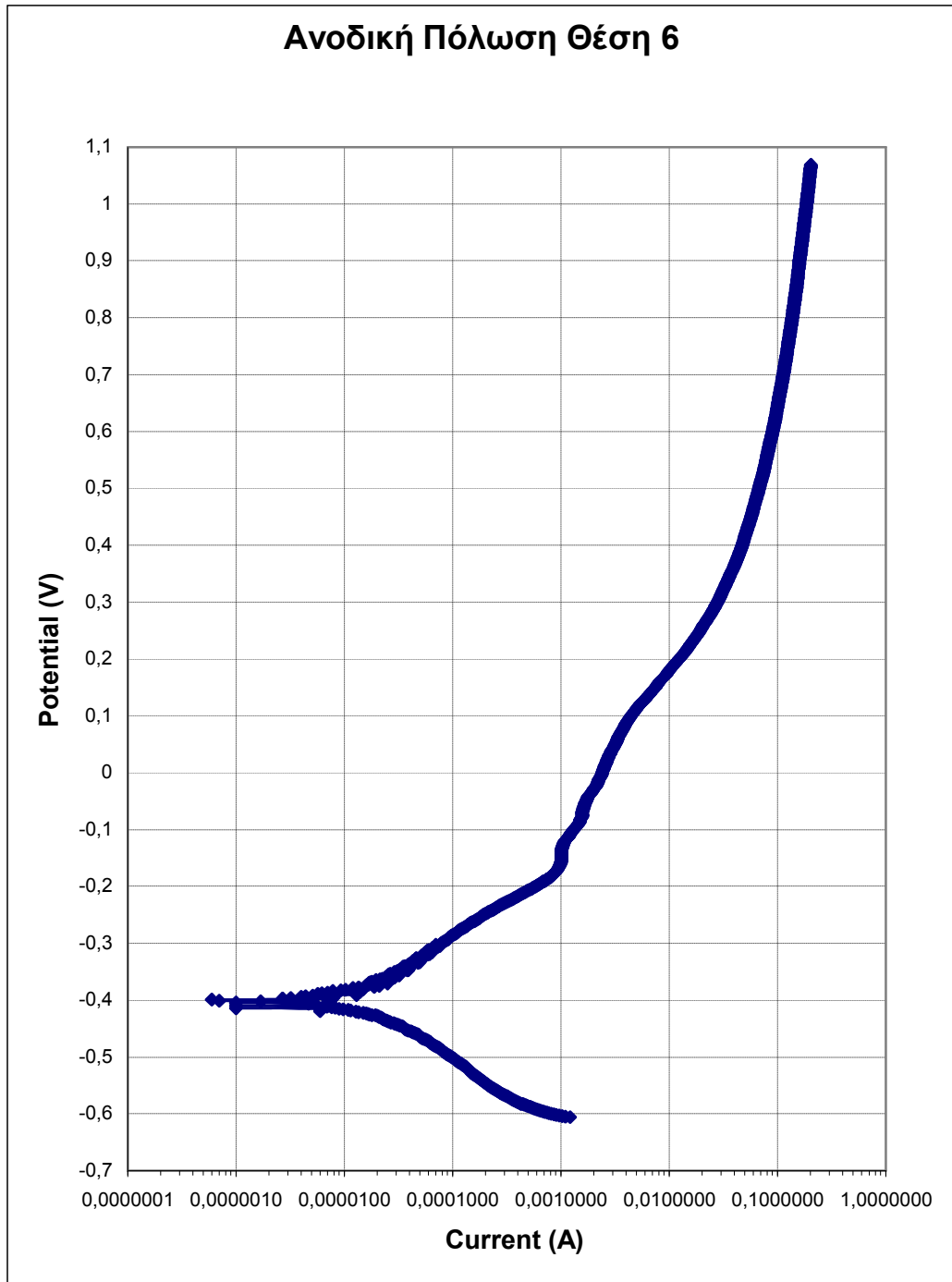
Σχήμα 2.5. Καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της θερμικά επηρεασμένης ζώνης στη θέση 4.

Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης της ζώνης τήξης.



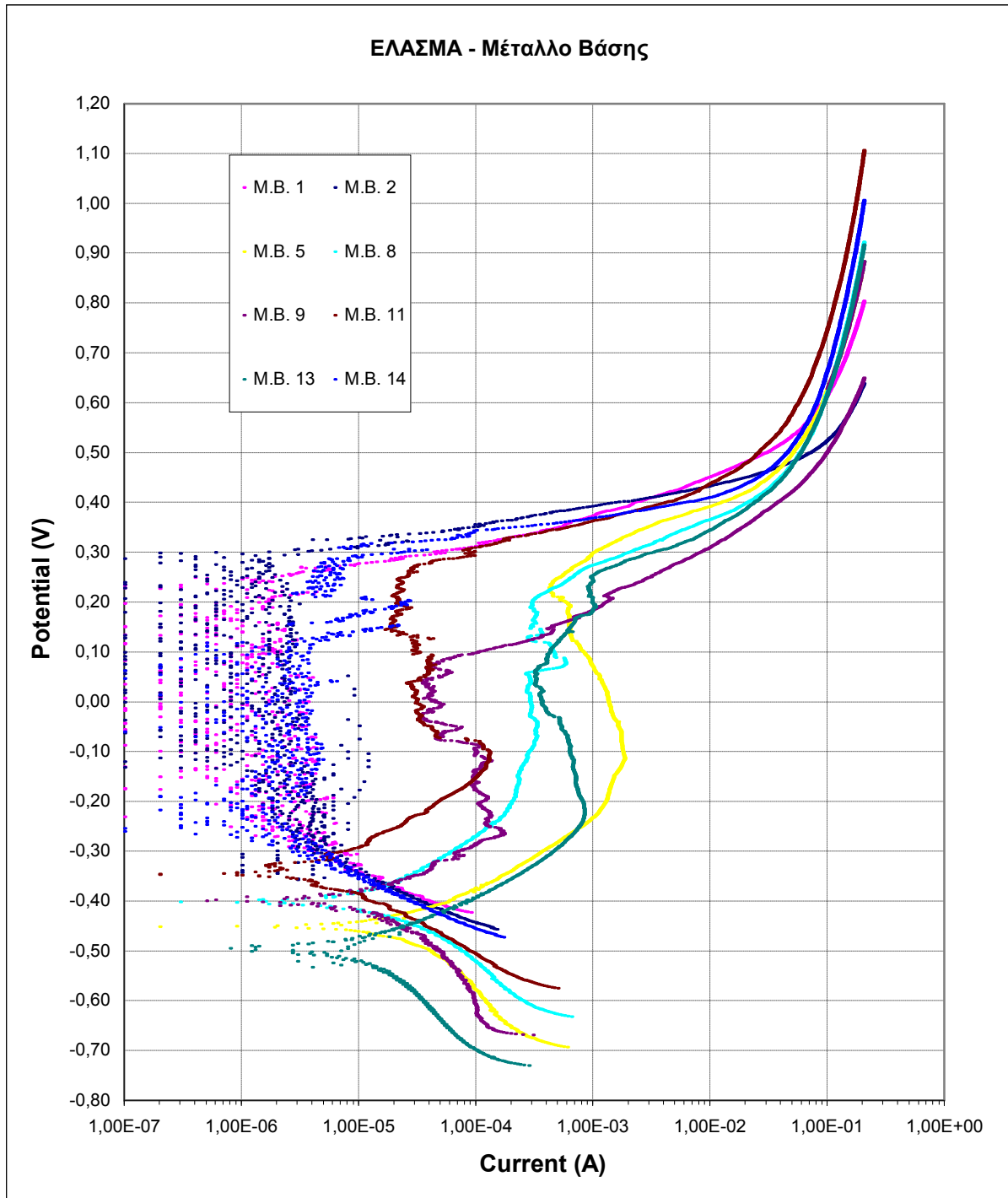
Σχήμα 2.6. Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης της ζώνης τήξης στη θέση 6.

Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της ζώνης τήξης.

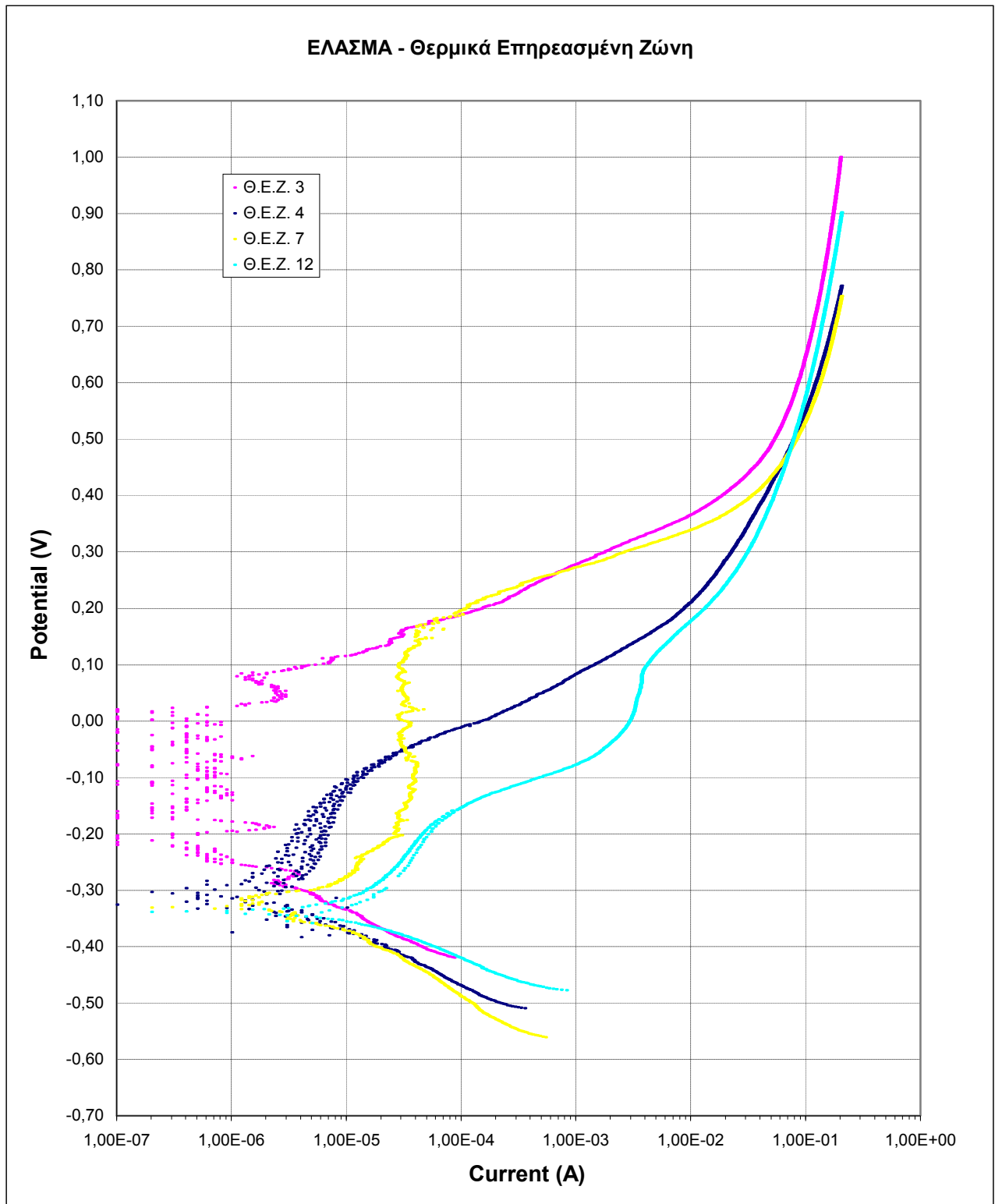


Σχήμα 2.7. Καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της ζώνης τήξης στην θέση 6.

Στα Σχήματα 2.8, 2.9, 2.10, απεικονίζονται όλες οι καμπύλες της Ανοδικής Πόλωσης, στο έλασμα, για κάθε περιοχή της συγκόλλησης ξεχωριστά, ενώ στο σχήμα 2.11 παρουσιάζονται όλες οι καμπύλες του ελάσματος.

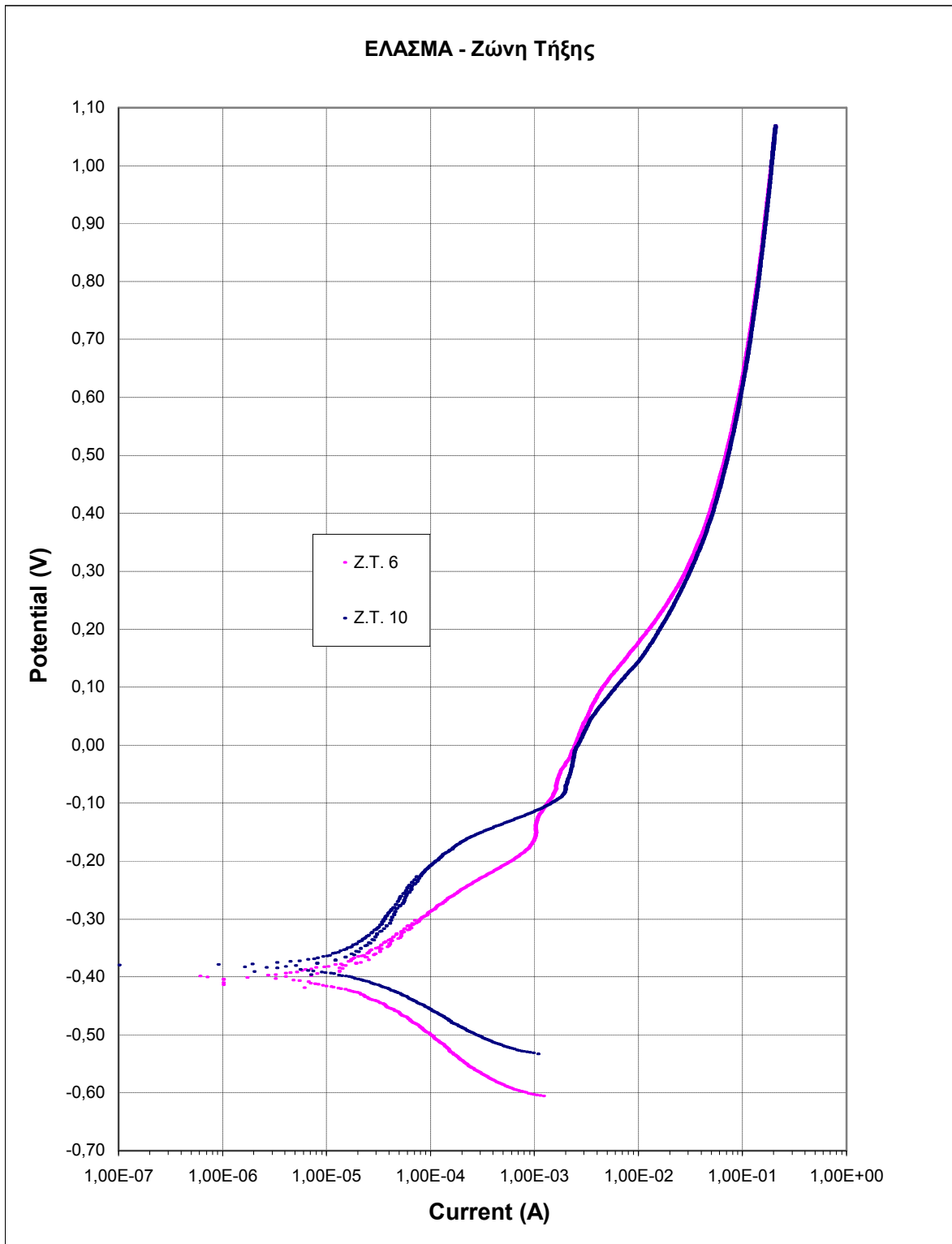


Σχήμα 2.8. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης στο έλασμα.

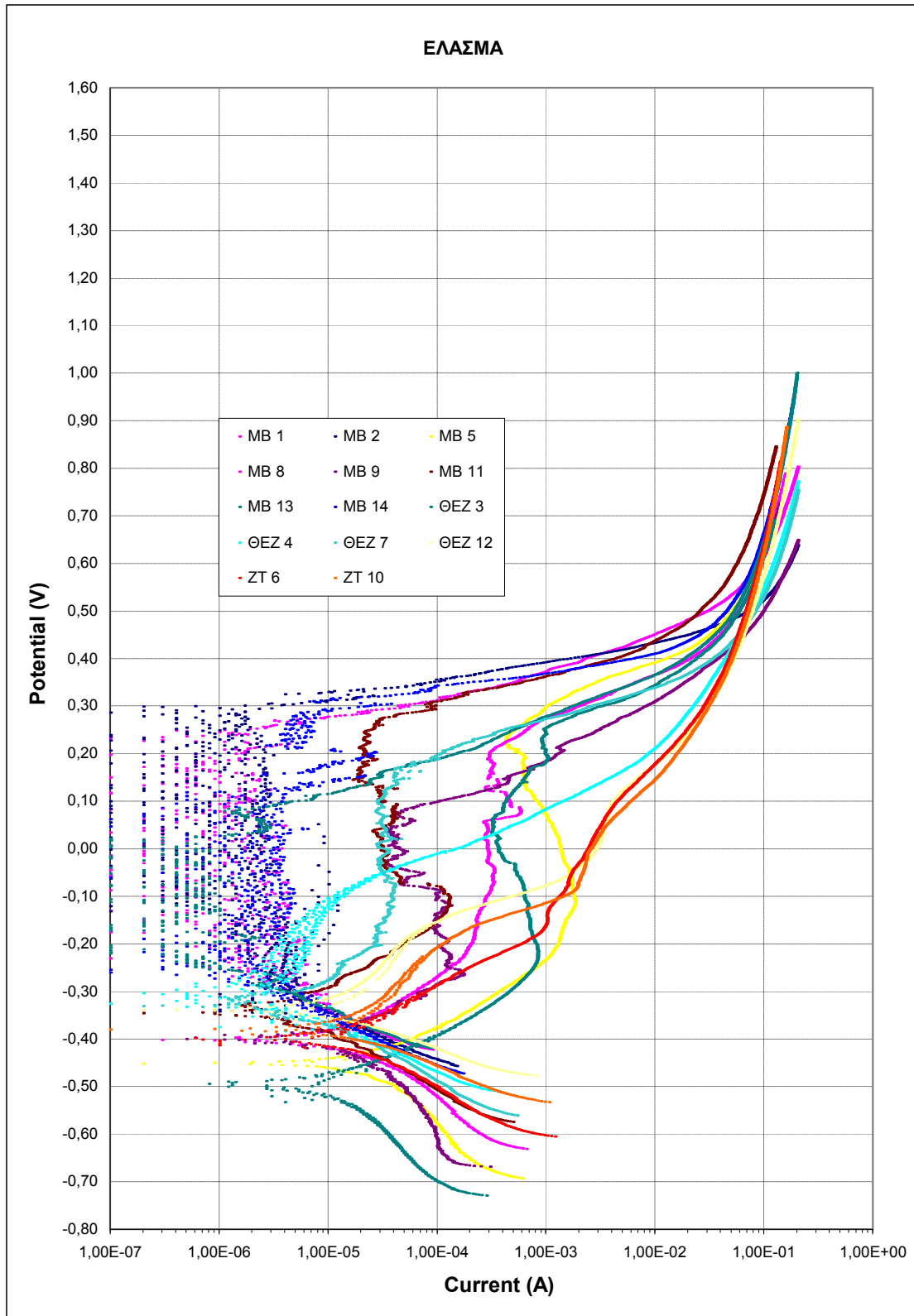


Σχήμα 2.9. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης της Θερμικά Επηρεασμένης Ζώνης στο έλασμα.





Σχήμα 2.10. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης της ζώνης τήξης στο έλασμα.



Σχήμα 2.11. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης για κάθε περιοχή της συγκόλλησης στο έλασμα.

### 2.4.2 Αποτελέσματα Μετρήσεων ηλεκτροχημικού κελιού

Στη συνέχεια παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεθόδων της Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization) και Ανοδικής Πόλωσης (Anodic Potentiodynamic) για το μέταλλο βάσης, τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τη ζώνη τήξης, τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτροχημικό κελί. Ακολουθούν συγκριτικοί πίνακες (Πίνακας 2.4, 2.5) και για τις τρεις περιοχές.

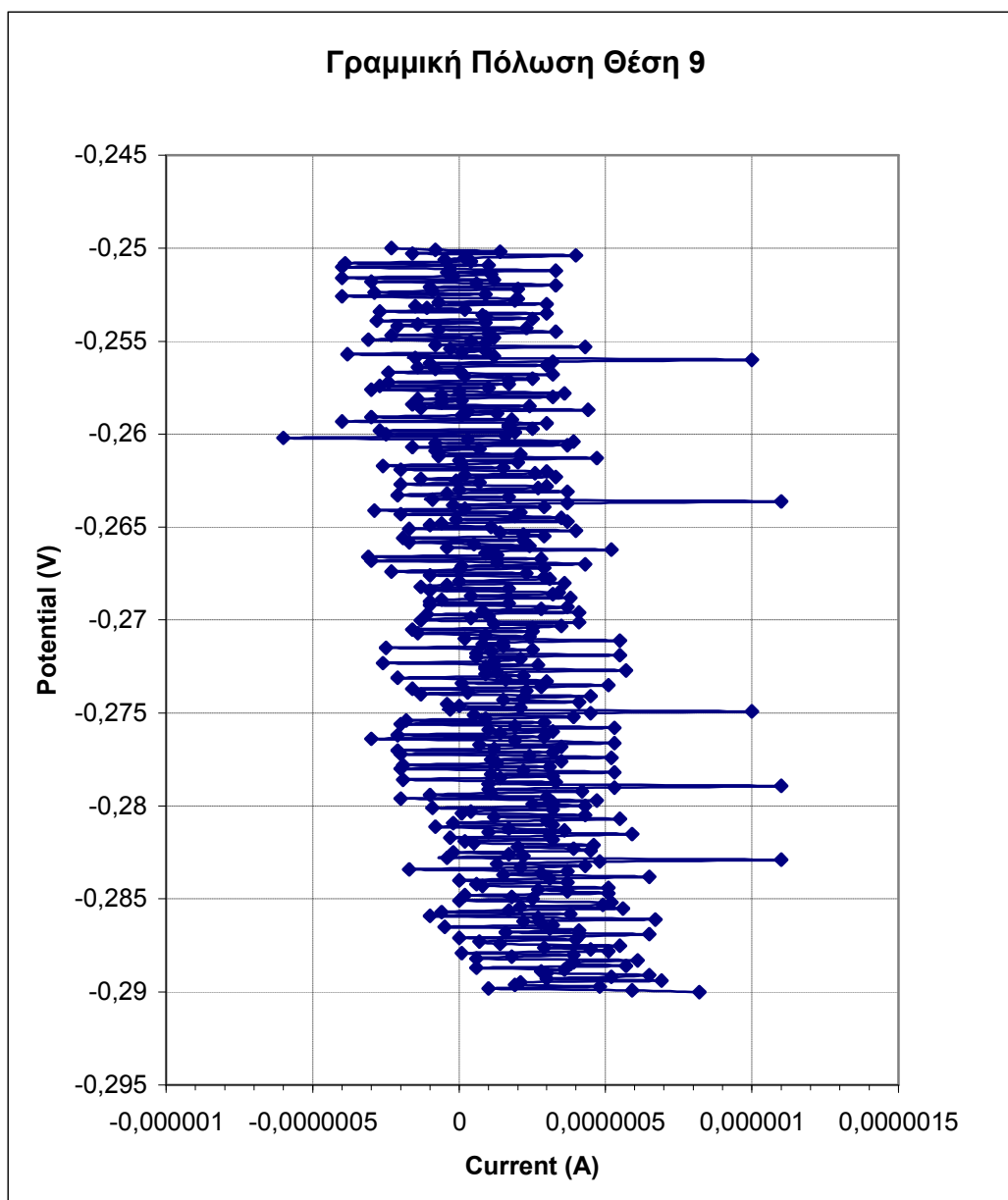
ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ														
Θέση	Cor.rate (mpy)	Rp (Ohms)	E (mV)	Icorr (μA)	Θέση	Cor.rate (mpy)	Rp (Ohms)	E (mV)	Icorr (μA)	Θέση	Cor.rate (mpy)	Rp (Ohms)	E (mV)	Icorr (μA)
Μέταλλο βάσης (MB)					Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)					Ζώνη τήξης (ZT)				
1	0,289	65332,08	-257,11	0,708	3	0,207	129091,9	-194,80	0,506	6	0,313	66135,86	-325,50	0,766
2	0,287	63922,17	-173,94	0,703	4	0,193	65807,14	-354,88	0,471	10	0,195	108180,3	-306,02	0,476
5	0,107	165216,8	-296,09	0,262	7	0,240	69949,28	-178,25	0,586					
8	0,153	57646,36	-214,50	0,375	12	0,257	81977,44	-180,20	0,629					
9	0,245	111918,6	-253,92	0,598										
11	0,286	66534,39	-243,67	0,698										
13	0,117	139651,2	-166,69	0,287										
14	0,260	94092,39	-227,05	0,635										
M.O.	0,218		-229,12	0,533	M.O.	0,224		-227,03	0,548	M.O.	0,254		-315,76	0,621

Πίνακας 2.4. Τιμές παραμέτρων για τη μέθοδο της Γραμμικής πόλωσης (Linear) στο ηλεκτροχημικό κελί.

ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΚΕΛΙ											
Θέση	Cor.rate (mpy)	E (mV)	Icorr ( $\mu$ A)	Θέση	Cor.rate (mpy)	E (mV)	Icorr ( $\mu$ A)	Θέση	Cor.rate (mpy)	E (mV)	Icorr ( $\mu$ A)
Μέταλλο βάσης (MB)				Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)				Ζώνη τήξης (ΖΤ)			
1	0,270	-341,82	0,660	3	0,369	-291,62	0,902	6	0,273	-414,35	0,666
2	0,336	-241,49	0,823	4	0,135	-463,76	0,331	10	0,235	-379,20	0,576
5	0,121	-389,00	0,296	7	0,223	-225,01	0,546				
8	0,052	-313,26	0,127	12	0,349	-234,08	0,854				
9	0,369	-360,97	0,903								
11	0,279	-345,00	0,682								
13	0,119	-231,96	0,290								
14	0,325	-315,75	0,794								
M.O.	0,234	-317,41	0,572	M.O.	0,269	-303,62	0,658	M.O.	0,254	-396,78	0,621

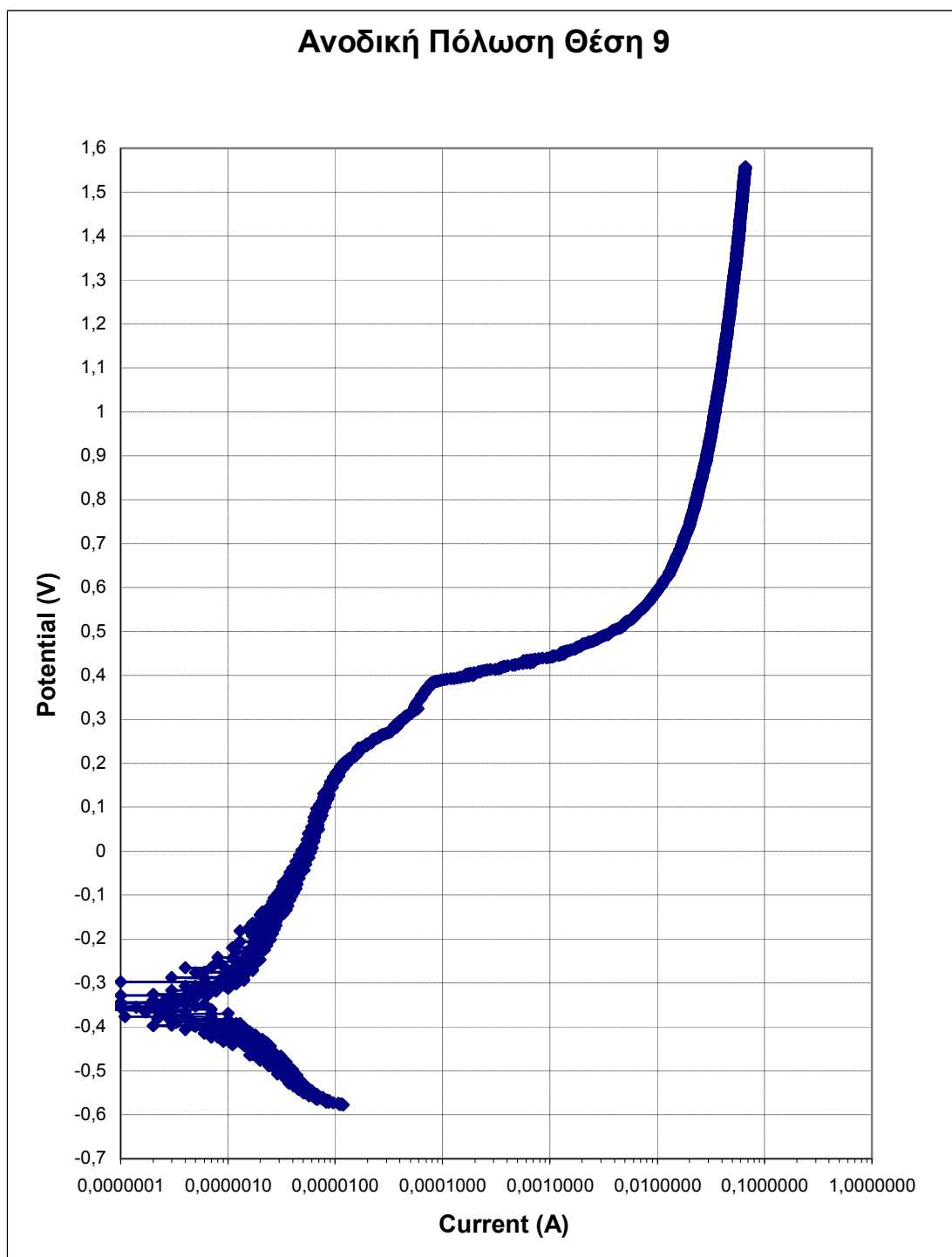
Πίνακας 2.5. Τιμές παραμέτρων για τη μέθοδο της Ανοδικής πόλωσης (Anodic Potentiodynamic) στο ηλεκτροχημικό κελί.

Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται η καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης.



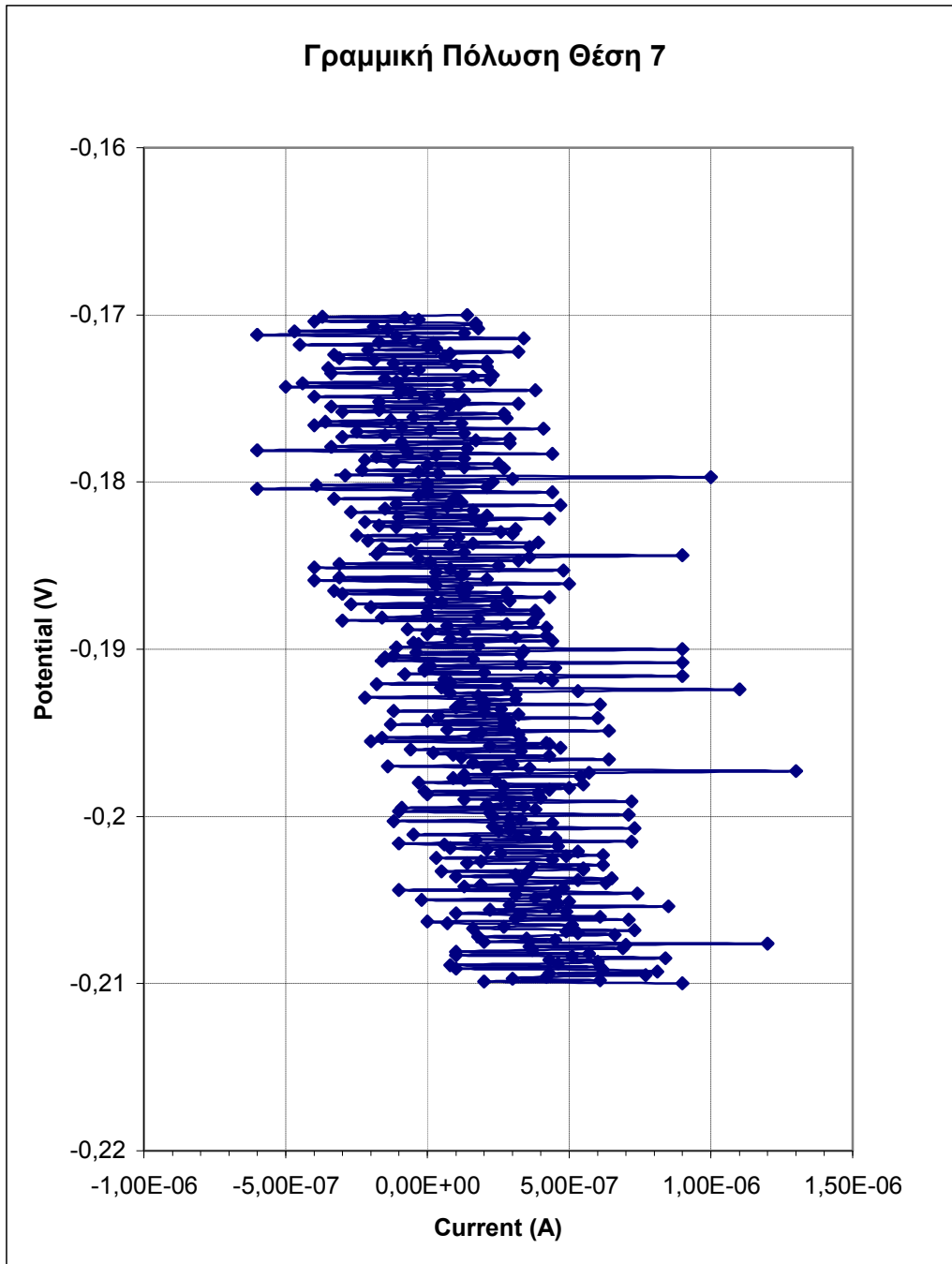
Σχήμα 2.12. Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης στη θέση 9.

Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζεται η καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης.



Διάγραμμα 2.13. Καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης στην θέση 9.

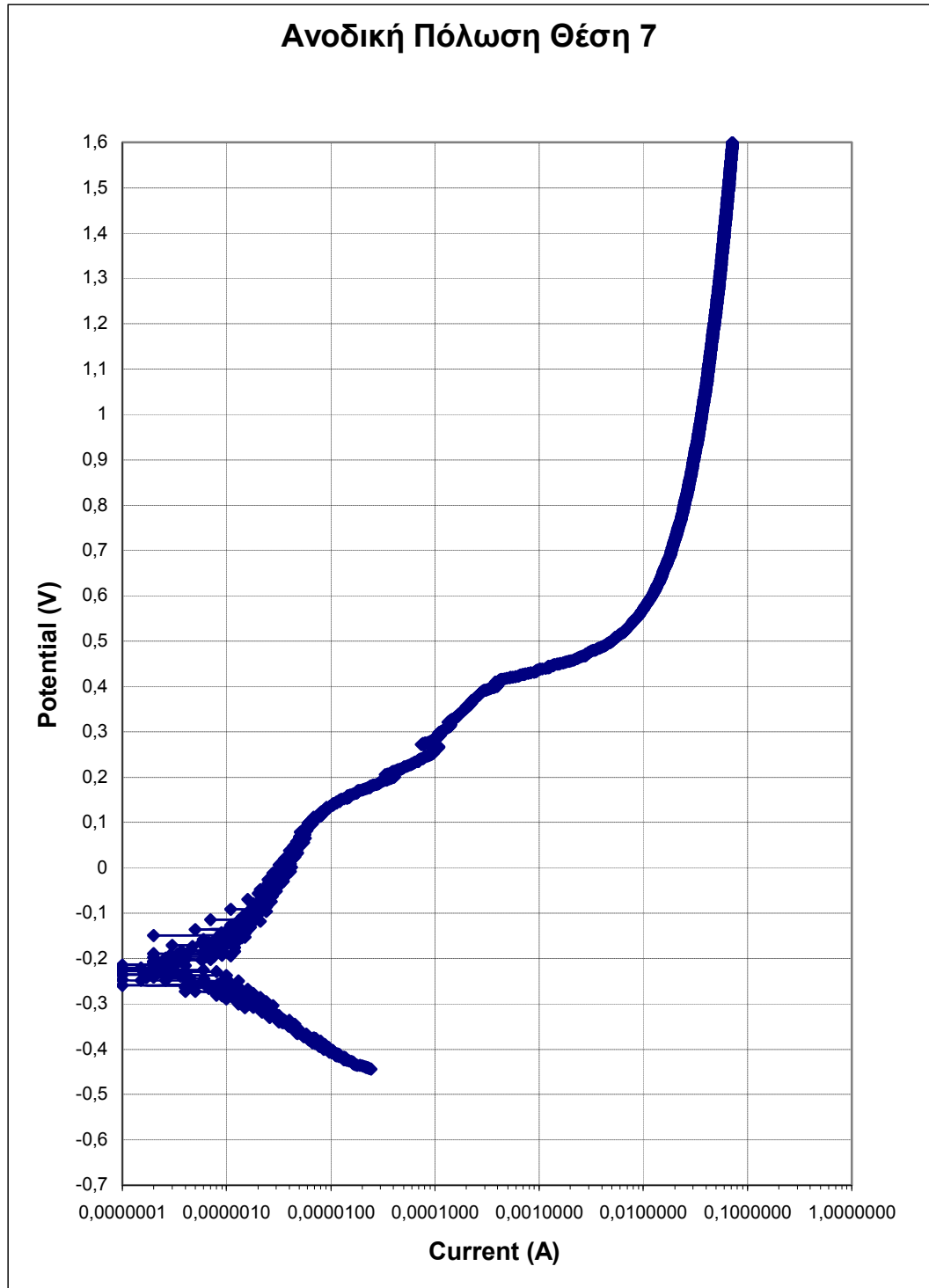
Στο Σχήμα 2.14 που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης της ΘΕΖ



Σχήμα 2.14. Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης της θερμικά επηρεασμένης ζώνης στη θέση

7.

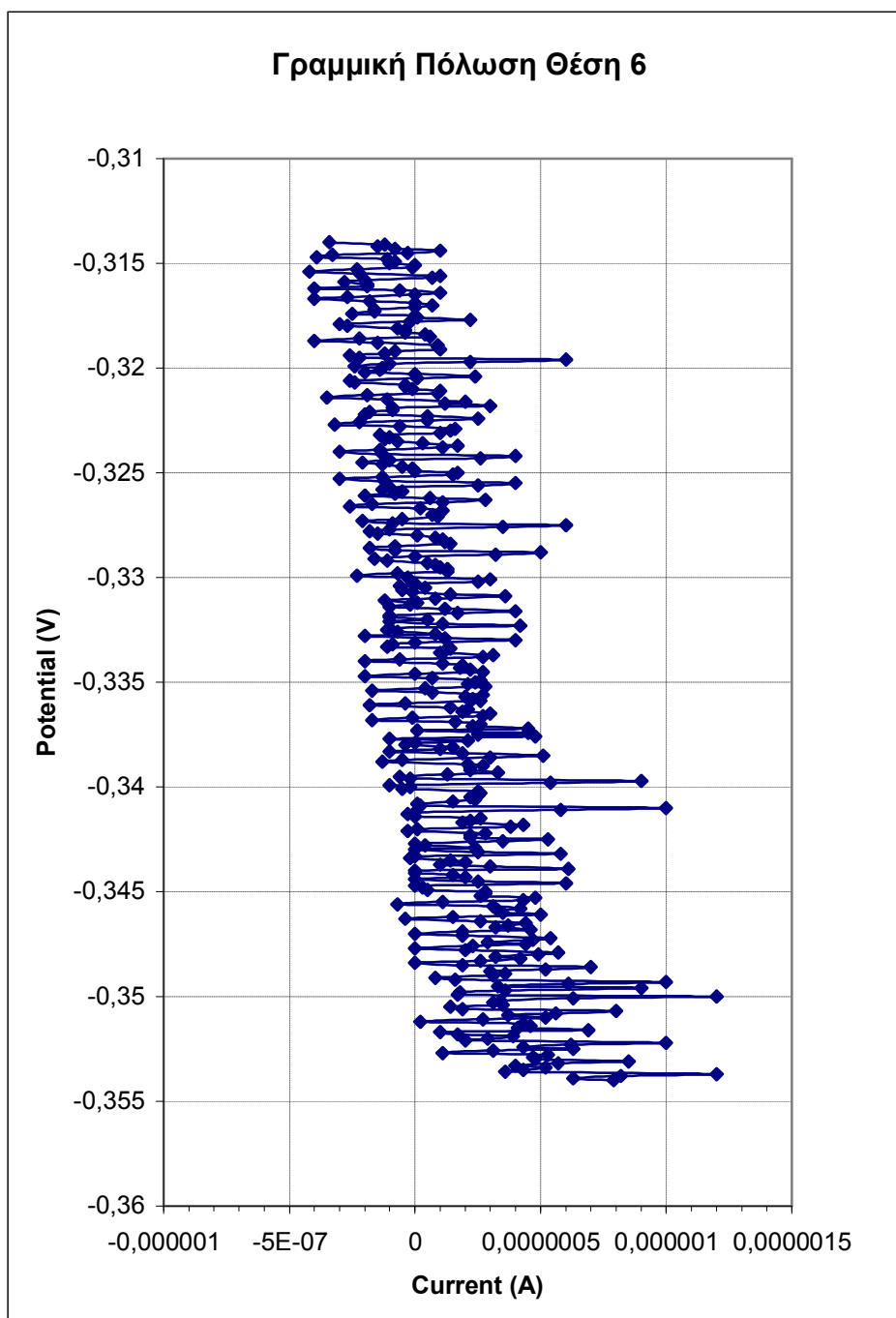
Στο Σχήμα 2.15 που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της ΘΕΖ.



Σχήμα 2.15. Καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της θερμικά επηρεασμένης ζώνης στην θέση 7.

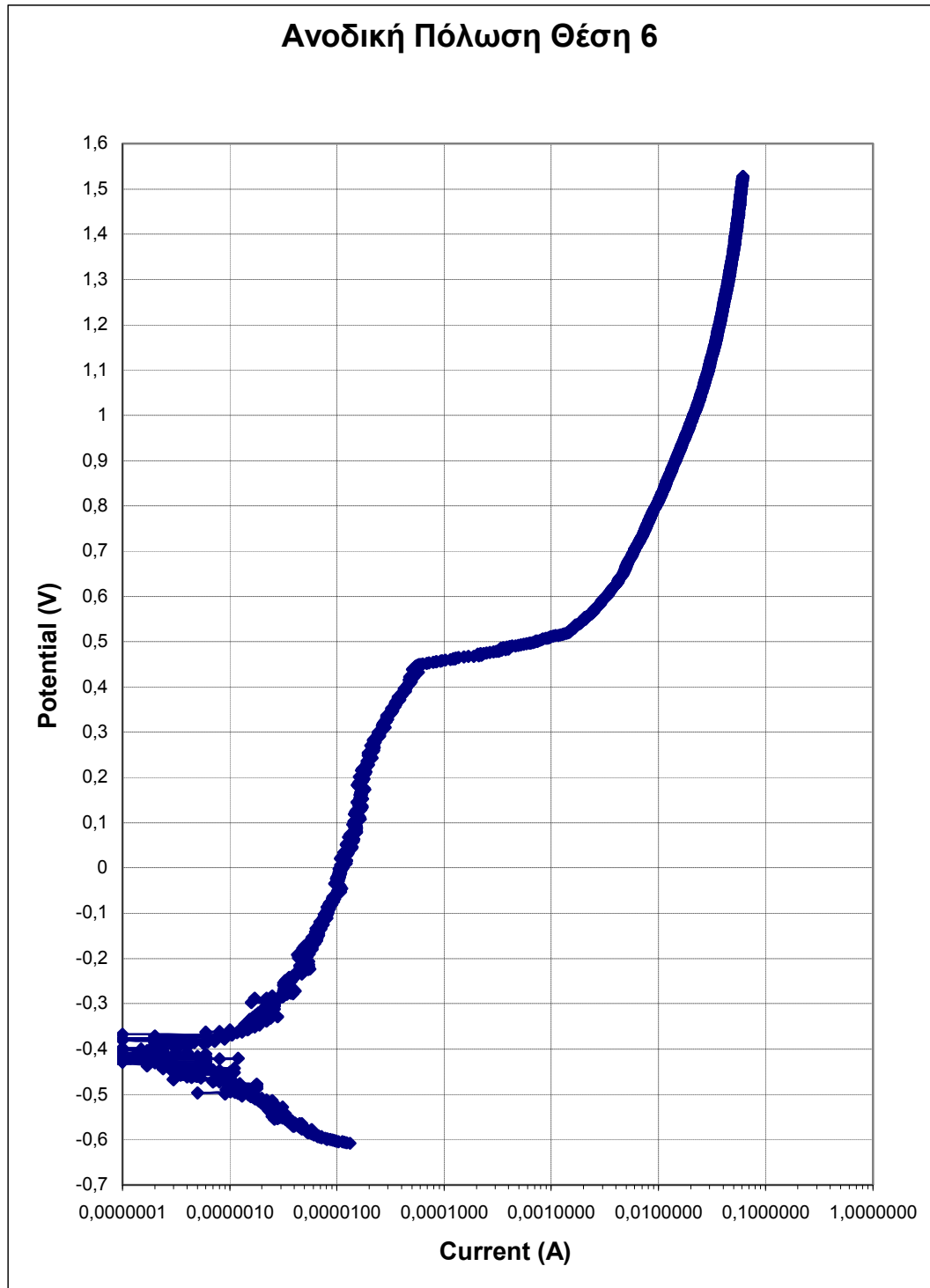


Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζεται η καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης της ζώνης τήξης.



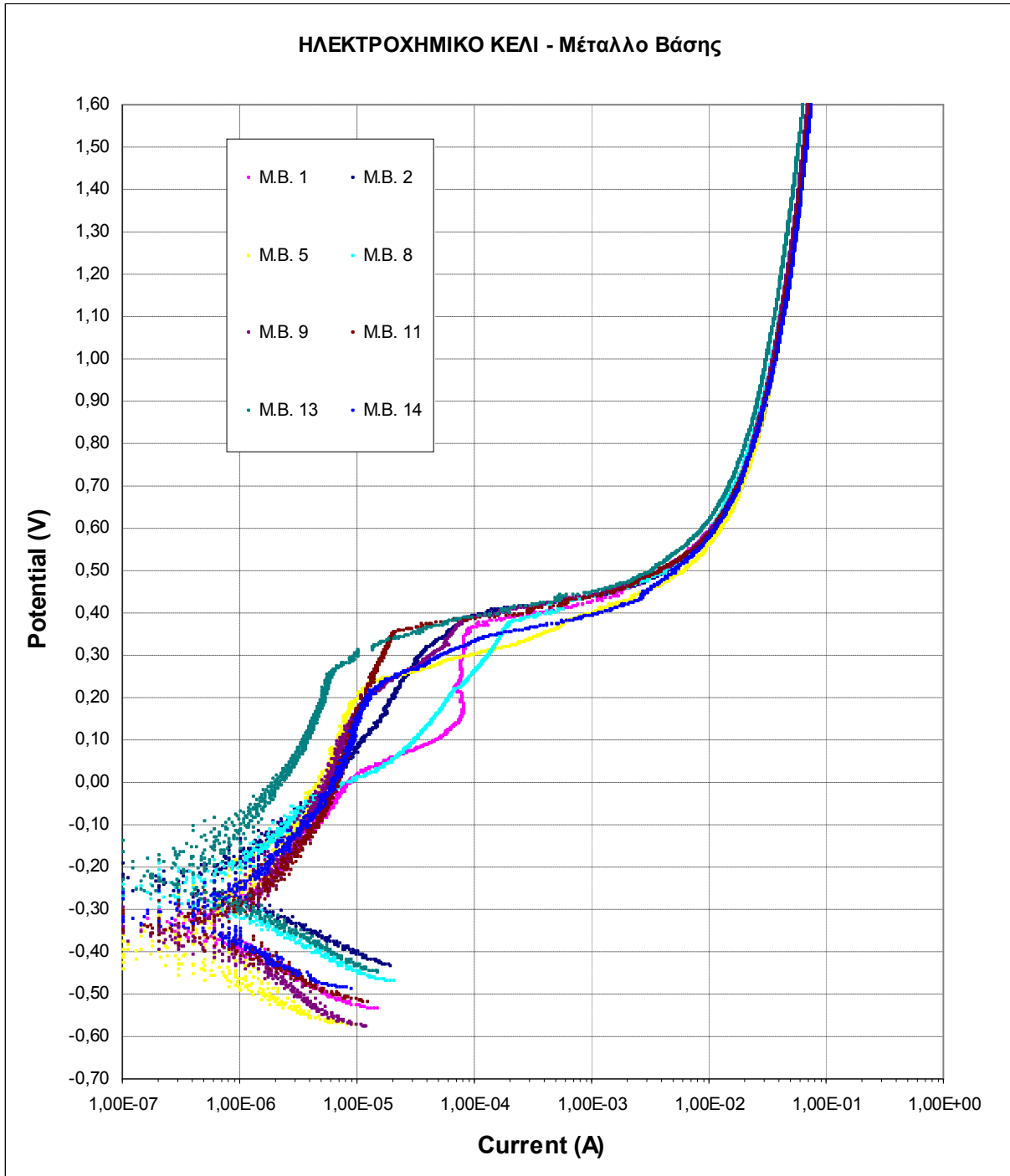
Σχήμα 2.16. Μέτρηση Γραμμικής Πόλωσης της ζώνης τήξης στη θέση 6.

Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζεται η καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της ζώνης τήξης.

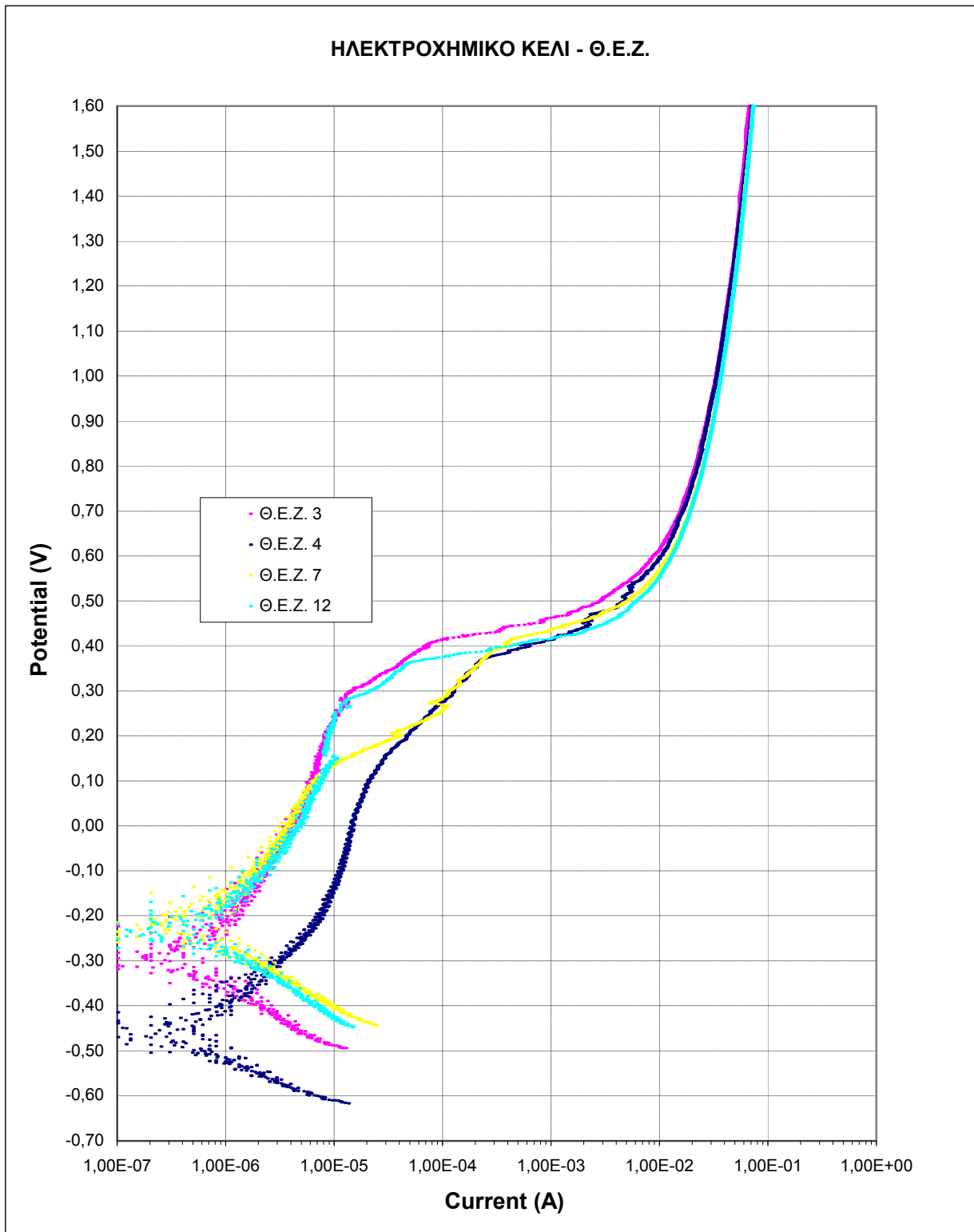


Σχήμα 2.17. Καμπύλη Ανοδικής Πόλωσης της ζώνης τήξης στη θέση 6.

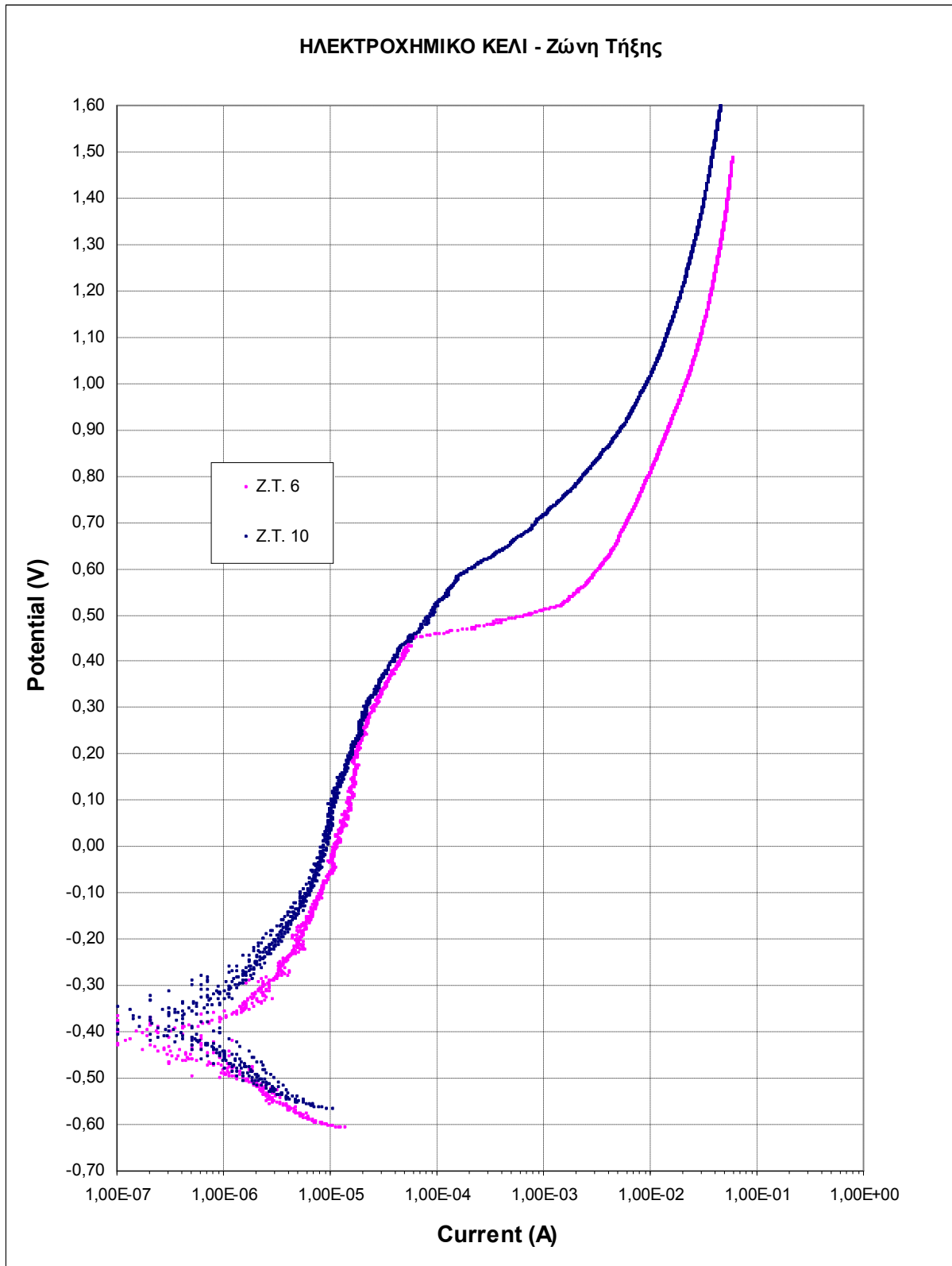
Στα παρακάτω Σχήματα 2.18, 2.19, 2.20 απεικονίζονται όλες οι καμπύλες της Ανοδικής Πόλωσης στο κελί για κάθε περιοχή της συγκόλλησης, ξεχωριστά και για όλες μαζί της περιοχές στο Σχήμα 2.21.



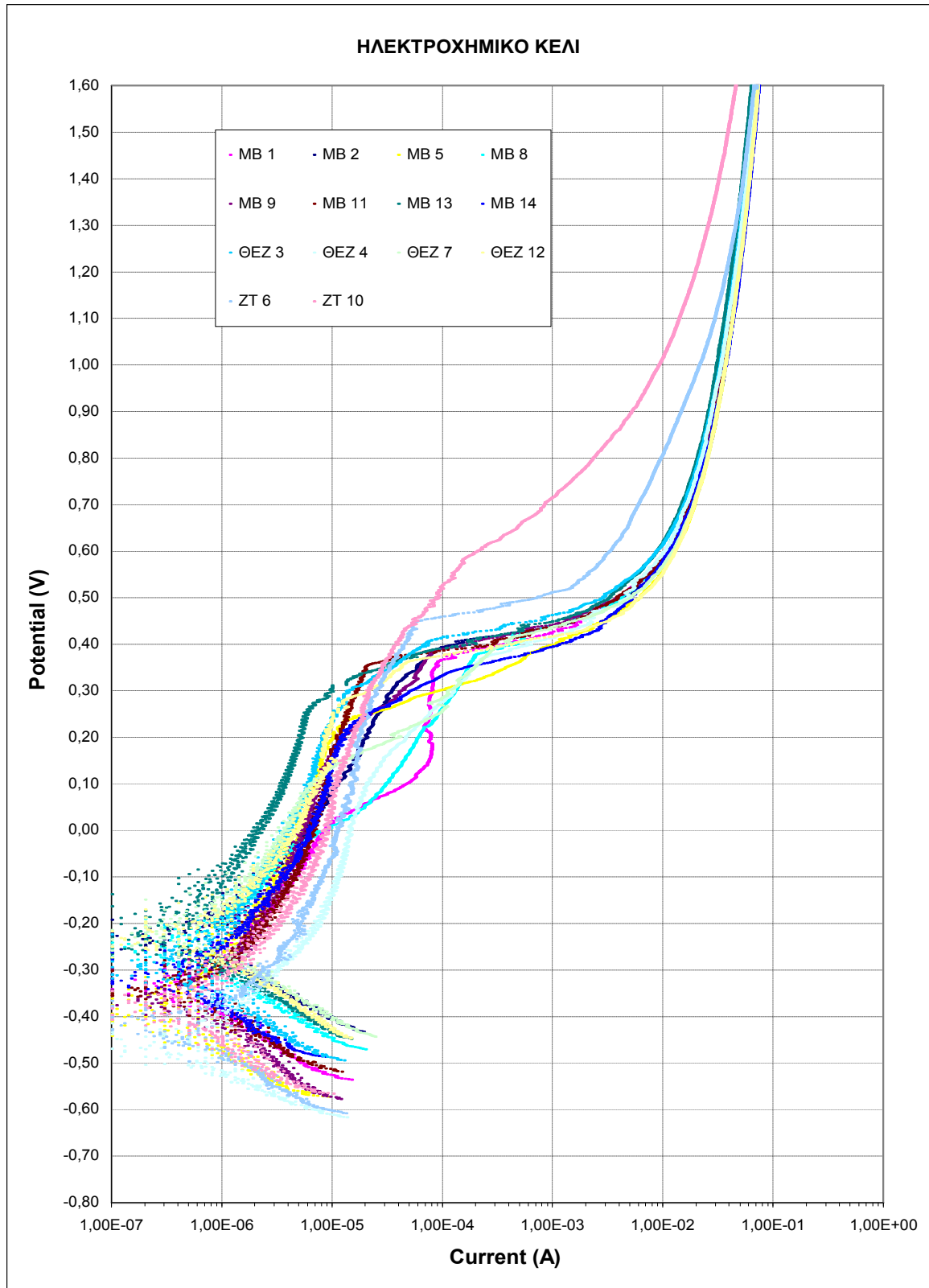
Σχήμα 2.18. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης στο κελί.



Σχήμα 2.19. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης της θερμικά επηρεασμένης ζώνης στο κελί.



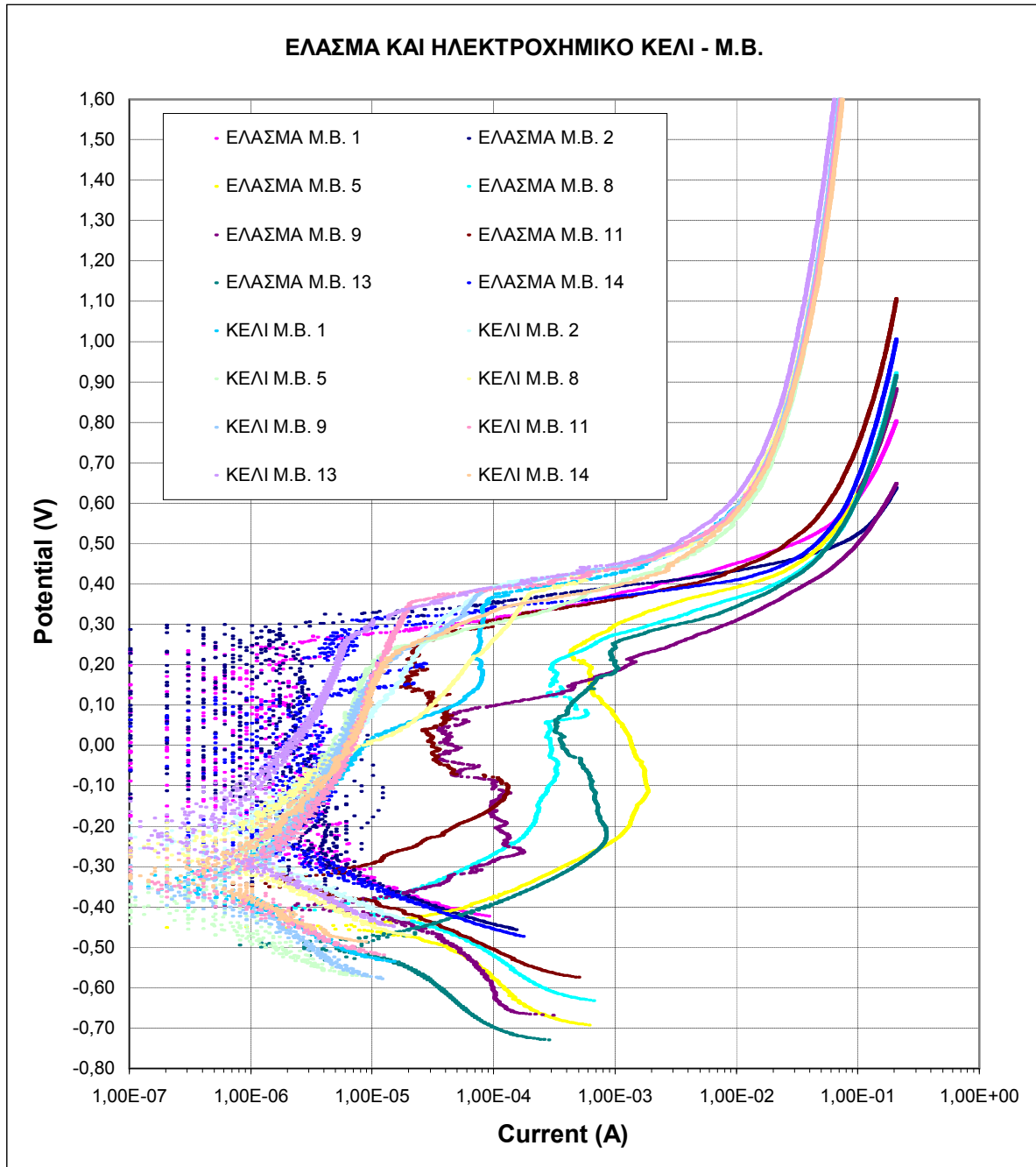
Σχήμα 2.20. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης της ζώνης τήξης στο κελί.



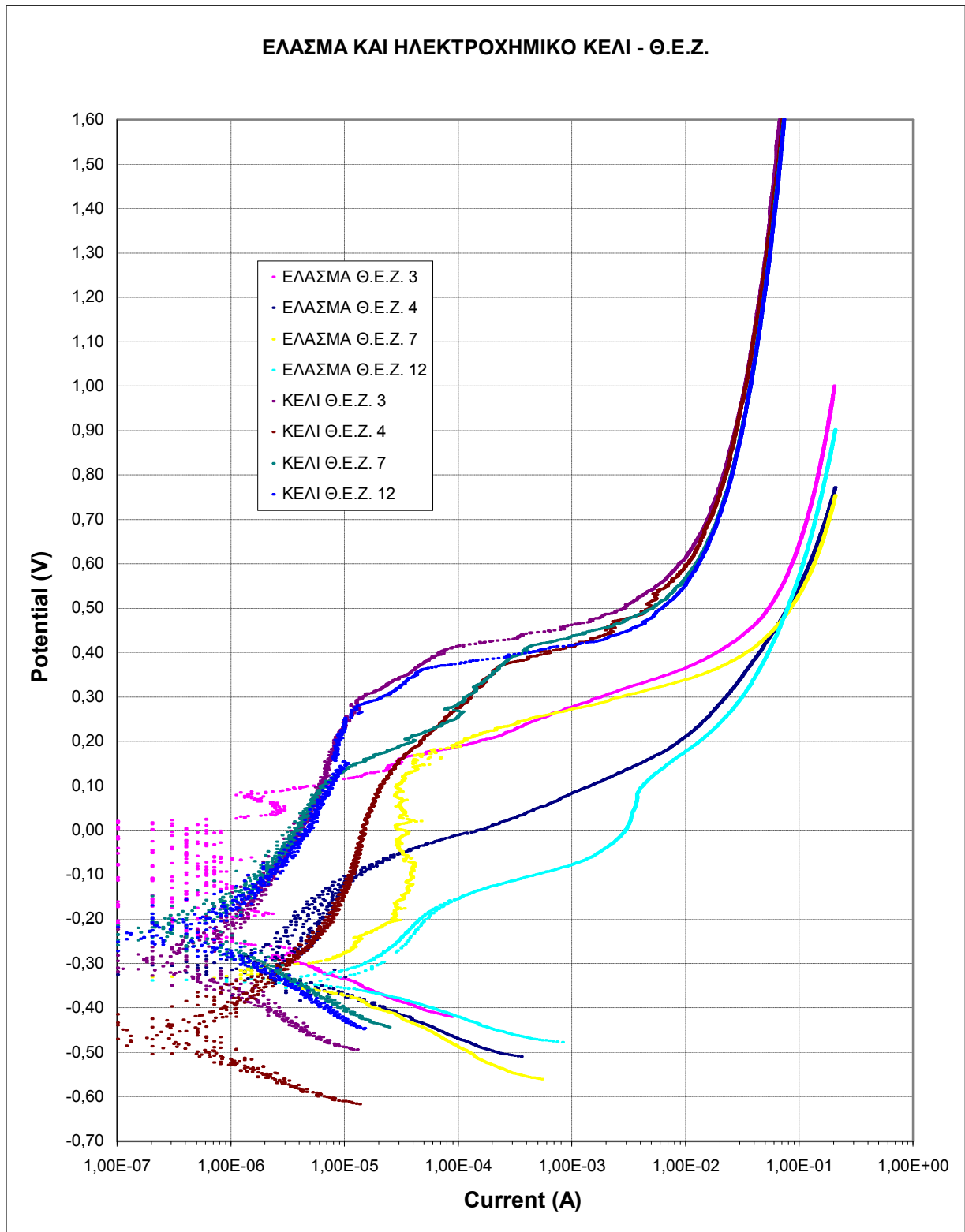
Σχήμα 2.21. Καμπύλες Ανοδικής πόλωσης στο κελί για τις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης.

### 2.4.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα γραφικών παραστάσεων

Στα παρακάτω σχήματα 2.22, 2.23, 2.24 απεικονίζονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες της Ανοδικής Πόλωσης (στο ηλεκτροχημικό κελί και στο έλασμα) για κάθε περιοχή της συγκόλλησης.

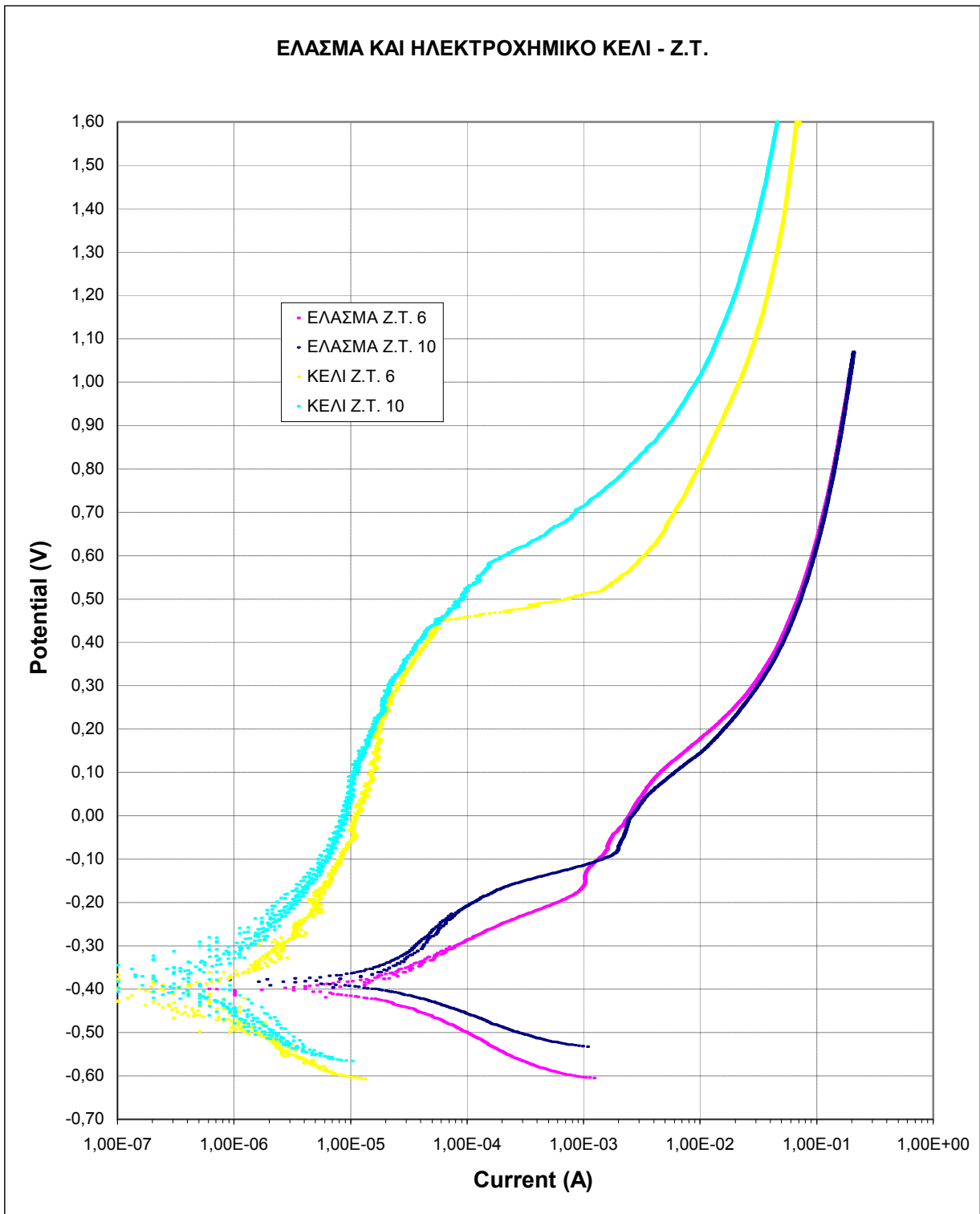


Σχήμα 2.22. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης του μετάλλου βάσης στο κελί και στο έλασμα.



Διάγραμμα 2.23. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης της ΘΕΖ στο κελί και στο έλασμα.





Διάγραμμα 2.24. Καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης της ζώνης τήξης στο κελί και στο έλασμα.

#### 2.4.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Για την αποτίμηση των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων λαμβάνεται υπόψη τόσο το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$ , όσο και ο ρυθμός διάβρωσης  $Corr. Rate$ , μέγεθος το οποίο προκύπτει από το ρεύμα διάβρωσης  $I_{corr}$ . Από τα μεγέθη αυτά το δυναμικό διάβρωσης δίνει πληροφορίες για την τάση για διάβρωση που έχει το υλικό, δηλαδή τη θερμοδυναμική του φαινομένου της διάβρωσης, ενώ για την κινητική του φαινομένου οι πληροφορίες προέρχονται από το ρυθμό διάβρωσης  $Corr. Rate$ , και το ρεύμα διάβρωσης  $I_{corr}$ . Επίσης στην περίπτωση του ανοξειδωτού χάλυβα, πολύτιμες πληροφορίες για τη συμπεριφορά στη διάβρωση του υλικού και ειδικότερα για τα χαρακτηριστικά της παθητικοποίησής του παρέχουν οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης.

Σχετικά με τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος της γραμμική πόλωσης παρέχει την πληροφορία για το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  του φαινομένου, καθώς και για το ρεύμα  $I_{corr}$  και το ρυθμό διάβρωσης  $Corr. Rate$ . Ειδικότερα για το ρυθμό διάβρωσης όπως έχει ήδη αναφερθεί λαμβάνεται η κλίση της ευθείας για πόλωση εύρους  $\pm 10mV$ . Η μέθοδος αυτή αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τα μεγέθη αυτά.

Η μέθοδος της ανοδικής πόλωσης υποδεικνύει την παθητική συμπεριφορά του υλικού, δηλαδή το μέγιστο ρεύμα της ανοδικής διάλυσης του μετάλλου, του εύρους της παθητικής περιοχής και τέλος το δυναμικό βελονισμού όπου πλέον αστοχεί το παθητικό στρώμα. Η μέθοδος αυτή δίνει επίσης το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$ , αλλά ως προς το ρεύμα  $I_{corr}$  και το ρυθμό διάβρωσης  $Corr. Rate$ , επειδή το συνολικό εύρος του δυναμικού της καμπύλης ανοδικής πόλωσης ( $\sim 700mV$  έως  $100mV$ ) είναι μεγάλο και το ρεύμα διάβρωσης υπολογίζεται από μικρό εύρος δυναμικού ( $\max \pm 60mV$ , για τέτοια κράματα), οι τιμές για το ρεύμα διάβρωσης δεν μπορούν να θεωρηθούν τόσο ακριβείς όσο οι τιμές από τη γραμμική πόλωση.

Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι από τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε ότι το εύρος της Θερμικά Επηρασμένης Ζώνης στις συγκολλήσεις αυτές είναι μικρό : 40- 80 $\mu m$ . Συνεπώς τα κελιά που δημιουργήθηκαν πάνω στη ΘΕΖ στο έλασμα, ή ακόμα και η επιφάνεια στο ηλεκτρολυτικό κελί ( $1cm^2$ ), δεν είναι στην πραγματικότητα αντιπροσωπευτικά της περιοχής αυτής. Όπως προκύπτει από τις καμπύλες που ονομάστηκαν ΘΕΖ, η συμπεριφορά στην περιοχή αυτή ομοιάζει είτε με τη συμπεριφορά του μετάλλου βάσης, είτε με τη συμπεριφορά της ζώνης τήξης. Για το λόγο αυτό στα συμπεράσματα οι ακολουθούν συγκρίνεται το μέταλλο βάσης με τη ζώνη τήξης.

## i. Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο έλασμα

### **Γραμμική πόλωση**

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (Πιν.2.2) και των καμπυλών της **γραμμικής πόλωσης** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Σχετικά με το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  την υψηλότερη τάση για διάβρωση παρουσιάζει το μέταλλο βάσης ( $E_{corr} = -406,41\text{mV}$ ), ενώ τη μικρότερη τάση για διάβρωση παρουσιάζει η ζώνη τήξης ( $E_{corr} = -326,82\text{mV}$ ).
- Σχετικά με το ρυθμό διάβρωσης τις υψηλότερες τιμές παρουσιάζει η ζώνη τήξης ( $Corr. Rate = 1,419\text{mpy}$ ) και ακολουθεί το μέταλλο βάσης ( $Corr. Rate = 0,925\text{mpy}$ ).
- Δηλαδή ενώ το μέταλλο βάσης δείχνει ότι θερμοδυναμικά έχει υψηλότερη τάση να διαβρωθεί, στη συνέχεια παθητικοποιείται, οπότε η ανοδική του διάλυση αναστέλλεται. Αν για κάποιο λόγο δεν παθητικοποιηθεί το μέταλλο βάσης, τότε το μέταλλο βάσης και η ζώνη τήξης που βρίσκονται σε αγώγιμη επαφή, θα παρουσιάσουν γαλβανική διάβρωση με άνοδο το μέταλλο βάσης και κάθοδο τη ζώνη τήξης.
- Ο υψηλότερος ρυθμός διάβρωσης της ζώνης τήξης εξηγείται από τη μεταλλογραφία της συγκόλλησης των ανοξειδωτων χαλύβων : το μέγεθος των κόκκων στη ζώνη τήξης (15-20 $\mu\text{m}$ ) είναι μικρότερο από το μέγεθος στο μέταλλο βάσης (80-100 $\mu\text{m}$ ). Επίσης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στη ζώνη τήξης στις συγκολλήσεις των ωστενιτικών ανοξειδωτων κατακρημνίζεται φερρίτης και σ-φάση, καθώς και καρβίδια  $M_{23}C_6$  του Cr στα όρια των κόκκων, ενώ η άμεσα γειτονική περιοχή των ορίων των κόκκων απεμπλουτίζεται σε Cr. Αυτός ο απεμπλουτισμός σε Cr δημιουργεί τοπικά γαλβανικά στοιχεία, με αποτέλεσμα φαινόμενα διάβρωσης, όπως βελονισμούς ή περικρυσταλλική διάβρωση. Όπως φαίνεται στο επόμενο κεφάλαιο 2.5 ο υψηλός ρυθμός διάβρωσης της ζώνης τήξης εμφανίζεται ως περικρυσταλλική διάβρωση.
- Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης στη ζώνη τήξης είναι πιθανόν και η συσσώρευση παραμενουσών τάσεων στην περιοχή αυτή. Ο ρόλος τους στη διάβρωση του ελάσματος θα πρέπει να μελετηθεί.

**Ανοδική πόλωση**

Από τη μελέτη των καμπυλών **ανοδικής πόλωσης** (Σχ.2.8 – 2.11) και των τιμών των ηλεκτροχημικών παραμέτρων (Πιν.2.3) παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Σχετικά με το δυναμικό διάβρωσης, η τάση για διάβρωση εμφανίζει τα ίδια χαρακτηριστικά όπως και τα αποτελέσματα της γραμμικής πόλωσης : την υψηλότερη τάση για διάβρωση παρουσιάζει το μέταλλο βάσης ( $E_{corr} = -419,15\text{mV}$ ) και ακολουθεί η ζώνη τήξης ( $E_{corr} = -391,35\text{mV}$ ).
- Σχετικά με το ρυθμό διάβρωσης τις υψηλότερες τιμές παρουσιάζει το μέταλλο βάσης ( $Corr. Rate = 0,624\text{mpy}$ ) και ακολουθεί η ζώνη τήξης ( $Corr. Rate = 0,489\text{mpy}$ ).
- Η διαφορά στο ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου βάσης και της ζώνης τήξης δεν θεωρείται σημαντική.

Από τη μελέτη των καμπυλών **ανοδικής πόλωσης** στο **μέταλλο βάσης** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Μεταξύ των καμπυλών πόλωσης απεικονίζεται σημαντική διαφοροποίηση για τις διαφορετικές θέσεις στο έλασμα.
- Στις θέσεις 1, 2 και 14 (Σχήμα 2.8) οι καμπύλες εμφανίζουν σημαντική διασπορά στις τιμές, στο ανοδικό τμήμα, αμέσως μετά το δυναμικό διάβρωσης, δηλαδή στο παθητικό τμήμα της καμπύλης. Παρόλα αυτά διακρίνεται σαφώς η τάση για παθητικοποίηση του μετάλλου και η παθητική περιοχή εκτείνεται από περίπου  $-200\text{mV}$  έως  $250\text{mV}$ . Αντίστοιχα το ρεύμα παθητικοποίησης για τις καμπύλες αυτές δεν είναι σταθερό, εξαιτίας της διασποράς των τιμών και κυμαίνεται  $1 \times 10^{-6}\text{A}$  έως  $5 \times 10^{-6}\text{A}$ .
- Αντίθετα οι καμπύλες στις θέσεις 5, 8, 9, 11 και 13 (Σχήμα 2.8) παρουσιάζουν με σαφήνεια τα χαρακτηριστικά καμπυλών παθητικοποιήσιμου κράματος, όπως ο ανοξειδωτός 316L.
- Έτσι για παράδειγμα η καμπύλη της θέσης 13 εμφανίζει μέγιστη τιμή ανοδικής διάλυσης ίση με  $2 \times 10^{-3}\text{A}$ , παθητική περιοχή :  $\sim -200$  έως  $220\text{mV}$ , ρεύμα παθητικοποίησης  $\sim 1 \times 10^{-3}\text{A}$  και δυναμικό βελονισμού  $E_{pit.} \sim 220\text{mV}$ . Το δυναμικό διάβρωσης είναι  $\sim -450\text{mV}$ .
- Το ανοδικό τμήμα των καμπυλών καταδεικνύει με σαφήνεια την τάση για παθητικοποίηση του μετάλλου.
- Η παθητική περιοχή για το σύνολο των θέσεων κυμαίνεται από  $-250\text{mV}$  (ελάχιστο, θέση 9) έως περίπου  $250\text{mV}$  (θέση 2), ενώ το εύρος της είναι σχεδόν για όλες τις θέσεις περίπου  $400\text{mV}$ .

- Το δυναμικό βελονισμού (E<sub>pit</sub>) παρουσιάζει σημαντικό εύρος και κυμαίνεται από κυμαίνεται από 100mV (θέση 9) έως περίπου 250mV.
- Το δυναμικό διάβρωσης κυμαίνεται από -500mV έως -250mV.
- Το ρεύμα διάβρωσης για τις καμπύλες που δεν εμφανίζουν διασπορά είναι περίπου  $7 \times 10^{-6}$  A έως  $1 \times 10^{-5}$  A.

Από τη μελέτη των καμπυλών **ανοδικής πόλωσης** και των αποτελεσμάτων στη **ζώνη τήξης** (Σχήμα 2.10) παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Οι καμπύλες στις θέσεις 6 και 10 δεν εμφανίζουν τα χαρακτηριστικά της παθητικοποίησης. Αντίθετα ομοιάζουν με κοινές καμπύλες ανοδικής διάλυσης των μετάλλων και μάλιστα παρουσιάζουν και πολύ καλή επαναληψιμότητα. Ειδικότερα παρουσιάζουν ρεύμα διάβρωσης 15,96μΑ και 13,97μΑ αντίστοιχα.
- Το δυναμικό βελονισμού (E<sub>pit</sub>) είναι για τη μία καμπύλη περίπου -150 mV και για την άλλη σχεδόν -100mV.
- Το ρεύμα διάβρωσης στη ζώνη τήξης είναι 15,96 μΑ και 13,97μΑ, και ο ρυθμός διάβρωσης 0,519 mpy έως 0,459 mpy, αντίστοιχα.

Συνολικά για το έλασμα, συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα και τις καμπύλες από δύο περιοχές της συγκόλλησης, παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Όπως και στις μετρήσεις στο κελί, ενώ το μέταλλο βάσης δείχνει ότι θερμοδυναμικά έχει υψηλότερη τάση να διαβρωθεί, στη συνέχεια παθητικοποιείται, οπότε η ανοδική του διάλυση αναστέλλεται. Αν για κάποιο λόγο δεν παθητικοποιηθεί το μέταλλο βάσης, τότε το μέταλλο βάσης και η ζώνη τήξης που βρίσκονται σε αγώγιμη επαφή, θα παρουσιάσουν γαλβανική διάβρωση με άνοδο το μέταλλο βάσης και κάθοδο τη ζώνη τήξης.
- Στις μετρήσεις του ρυθμού διάβρωσης στο έλασμα το μέταλλο εμφανίζει ελαφρά υψηλότερες τιμές από τη ζώνη τήξης. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην τραχύτητα της επιφάνειας, ή και σε άλλους παράγοντες που απομένει να διερευνηθούν.
- Σχετικά με τις καμπύλες ανοδικής πόλωσης, οι καμπύλες στη ζώνη τήξης δεν παρουσιάζουν παθητικοποίηση. Αυτό οφείλεται στους μεταλλουργικούς παράγοντες, οι οποίοι έχουν περιγραφεί στην προηγούμενη παράγραφο. Επίσης στην περίπτωση του ελάσματος η μη παθητικοποίηση μπορεί να αποδοθεί και σε παραμένουσες τάσεις στη ζώνη τήξης.

## ii. Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο ηλεκτροχημικό κελί

### Γραμμική πόλωση

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (Πιν.2.4) και των καμπυλών της **γραμμικής πόλωσης** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Σχετικά με το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  την υψηλότερη τάση για διάβρωση παρουσιάζει η ζώνη τήξης ( $E_{corr} = -315,76\text{mV}$ ), ενώ το μέταλλο βάσης παρουσιάζει  $E_{corr} = -229,12\text{mV}$ .
- Αυτό, όπως προαναφέρθηκε αποδίδεται στους μεταλλουργικούς μετασχηματισμούς στη ζώνη τήξης κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης και της απόψυξης.
- Σχετικά με το ρυθμό διάβρωσης, δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης : ζώνη τήξης  $Corr. Rate = 0,254\text{mpy}$ , μέταλλο βάσης  $Corr. Rate = 0,218\text{ mpy}$ .
- Οι μικρές διαφορές στο ρυθμό διάβρωσης ζώνη τήξης – μετάλλου βάσης στο κελί, πιθανόν θα μπορούσαν να οδηγήσουν στο συμπέρασμα ότι οι αντίστοιχες διαφορές που παρατηρήθηκαν στο έλασμα, οφείλονται κυρίως στις παραμένουσες τάσεις, οι οποίες ανακουφίστηκαν όταν το δοκίμιο κόπηκε, λειάνθηκε και πολώθηκε στο κελί.

### Ανοδική πόλωση

Από τη μελέτη των καμπυλών **ανοδικής πόλωσης** (Σχ.2.18 – 2.21) και των τιμών των ηλεκτροχημικών παραμέτρων (Πιν. 2. 4) παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Σχετικά με το δυναμικό διάβρωσης, η ζώνη τήξης εμφανίζει ελαφρώς χαμηλότερες τιμές  $E_{corr} = -396,78\text{mV}$ , και συνεπώς μεγαλύτερη τάση για διάβρωση από το μέταλλο βάσης που έχει τιμή  $E_{corr} = -317,41\text{mV}$ .
- Αυτό, όπως προαναφέρθηκε αποδίδεται στους μεταλλουργικούς μετασχηματισμούς στη ζώνη τήξης κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης και της απόψυξης.
- Σχετικά με το ρυθμό διάβρωσης δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης : ζώνη τήξης  $Corr. Rate = 0,254\text{mpy}$  και μέταλλο βάσης  $Corr. Rate = 0,234\text{ mpy}$ .

Από τη μελέτη των καμπυλών **ανοδικής πόλωσης** και των αποτελεσμάτων στο **μέταλλο βάσης** (Σχήμα 2.18) παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Οι καμπύλες της ανοδικής πόλωσης στο μέταλλο βάσης εμφανίζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα. Ωστόσο δεν εμφανίζουν με σαφήνεια τα χαρακτηριστικά της καμπύλης ενός παθητικοποιήσιμου κράματος, όπως είναι ο ωστενιτικός ανοξειδωτός 316L.
- Γύρω από το δυναμικό διάβρωσης οι τιμές εμφανίζουν πολύ μεγάλη διασπορά, η οποία είναι χαρακτηριστική των καμπυλών πόλωσης των ανοξειδωτων χαλύβων όπως ο 316L.
- Το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  κυμαίνεται περίπου από -300mV έως -200mV (-296mV, θέση 5, -166mV, θέση 13). Οι τιμές αυτές του  $E_{corr}$  συμφωνούν με αυτές του 316L που καταγράφονται στη βιβλιογραφία.
- Το ανοδικό τμήμα των καμπυλών καταδεικνύει την τάση για παθητικοποίηση του μετάλλου.
- Το δυναμικό βελονισμού ( $E_{pit}$ ) κυμαίνεται από 200mV (θέσεις 5,14) έως περίπου 350mV (θέση 11).
- Το ρεύμα διάβρωσης στο μέταλλο βάσης κυμαίνεται από  $8,46 \times 10^{-5}$  A έως  $2,42 \times 10^{-4}$  A και ο ρυθμός διάβρωσης αντίστοιχα από  $3,46 \times 10^{-5}$  A έως  $9,91 \times 10^{-5}$  A.

Από τη μελέτη των καμπυλών **ανοδικής πόλωσης** και των αποτελεσμάτων στη **ζώνη τήξης** (Σχήμα 2.20) παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης στη ζώνη τήξης εμφανίζουν επαναληψιμότητα. Ωστόσο δεν εμφανίζουν με σαφήνεια τα χαρακτηριστικά της καμπύλης ενός παθητικοποιήσιμου μετάλλου.
- Το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  κυμαίνεται περίπου στα 310mV.
- Το δυναμικό βελονισμού ( $E_{pit}$ ) είναι για τη μία καμπύλη περίπου 450 mV και για την άλλη σχεδόν 600mV.
- Το ρεύμα διάβρωσης στη ζώνη τήξης είναι 0,666  $\mu$ A και 0,576  $\mu$ A, και ο ρυθμός διάβρωσης 0,273 mpy 0,235 mpy, αντίστοιχα.

### iii. Σύγκριση των διαφορετικών περιοχών κάθε συγκόλλησης

#### **Έλασμα**

Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα και τις καμπύλες από τη ζώνη τήξης και το μέταλλο βάσης, παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Το μέταλλο βάσης παρουσιάζει παθητική συμπεριφορά, παρά το γεγονός ότι σε κάποιες καμπύλες εμφανίζεται διασπορά των μετρήσεων.
- Οι καμπύλες της ζώνης τήξης δεν μοιάζουν με καμπύλες παθητικοποιήσιμου κράματος, αλλά περισσότερο με καμπύλες ανοδικής διάλυσης.
- Σχετικά με το δυναμικό διάβρωσης Ecorr την υψηλότερη τάση για διάβρωση παρουσιάζει το μέταλλο βάσης και ακολουθεί η ζώνη τήξης. Αυτό προκύπτει τόσο από τις μετρήσεις της γραμμικής πόλωσης, όσο και από τις μετρήσεις της ανοδικής πόλωσης.
- Ενώ το μέταλλο βάσης δείχνει ότι θερμοδυναμικά έχει υψηλότερη τάση να διαβρωθεί, στη συνέχεια παθητικοποιείται, οπότε η ανοδική του διάλυση αναστέλλεται. Αν για κάποιο λόγο δεν παθητικοποιηθεί το μέταλλο βάσης (π.χ. σε άλλο περιβάλλον), τότε το μέταλλο βάσης και η ζώνη τήξης που βρίσκονται σε αγώγιμη επαφή, θα παρουσιάσουν γαλβανική διάβρωση με άνοδο το μέταλλο βάσης και κάθοδο τη ζώνη τήξης.
- Σχετικά με το ρυθμό διάβρωσης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της γραμμικής πόλωσης, τις υψηλότερες τιμές παρουσιάζει η ζώνη τήξης και ακολουθεί το μέταλλο βάσης. Ο υψηλότερος ρυθμός διάβρωσης της ΖΤ στο έλασμα, μπορεί να αποδοθεί στους μεταλλουργικούς μετασχηματισμούς στη ζώνη τήξης (μικρό μέγεθος κόκκων, κατακρήμνιση καρβιδίων και συνεπώς απεμπλουτισμός σε Cr) καθώς και στις παραμένουσες τάσεις της ζώνης τήξης.

#### **Κελί**

Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα και τις καμπύλες από τις δύο διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης, παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης στο κελί παρουσιάζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα, χωρίς αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των δύο περιοχών της συγκόλλησης.
- Εμφανίζουν χαρακτηριστικά παθητικής συμπεριφοράς, όχι τόσο έντονα όσο στο έλασμα.
- Η ζώνη τήξης εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερη τάση για διάβρωση, καθώς και ελαφρώς υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης, φαινόμενα τα οποία μπορεί να αποδοθούν στους μεταλλουργικούς μετασχηματισμούς της ζώνης τήξης κατά τη



συγκόλληση και την απόψυξη (μικρό μέγεθος κόκκων, κατακρήμνιση καρβιδίων και συνεπώς απεμπλουτισμός σε Cr).

- Οι παράμετροι των ηλεκτροχημικών μεθόδων, δυναμικό διάβρωσης και ρυθμός διάβρωσης, δεν παρουσιάζουν διακριτές διαφορές μεταξύ των δύο περιοχών της συγκόλλησης.

### iii. Σύγκριση αποτελεσμάτων και καμπυλών ελάσματος - κελιού

#### *Γραμμική πόλωση*

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων όλων των ηλεκτροχημικών παραμέτρων παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Σημαντική διαφορά παρατηρείται στο δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου βάσης, με χαμηλότερες τιμές στο έλασμα, ενώ τα δυναμικά στην ΖΤ είναι σχεδόν παρόμοια τόσο στο έλασμα όσο και στο κελί.
- Αυτό μπορεί να οφείλεται στην τραχύτητα της επιφάνειας του μετάλλου βάσης, σε σύγκριση με τις λειασμένες επιφάνειες που πολώθηκαν στο κελί.
- Ο ρυθμός διάβρωσης στο κελί είναι σχεδόν παρόμοιος και για τις δύο περιοχές, ενώ στο έλασμα διαφοροποιείται σαφώς για την κάθε περιοχή. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι τιμές του ρυθμού διάβρωσης στο έλασμα είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές στο κελί (τουλάχιστον διπλάσιες).
- Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί :
  - στην τραχύτητα της επιφάνειας του μετάλλου βάσης, σε σύγκριση με τις λειασμένες επιφάνειες που πολώθηκαν στο κελί,
  - στους μεταλλουργικούς μετασχηματισμούς στη ζώνη τήξης (μικρό μέγεθος κόκκων, κατακρήμνιση καρβιδίων και συνεπώς απεμπλουτισμός σε Cr)
  - στις παραμένουσες τάσεις της ζώνης τήξης.

#### *Ανοδική πόλωση*

Από τη μελέτη των καμπυλών πόλωσης στο **μέταλλο βάσης** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- Οι καμπύλες πόλωσης στο έλασμα, παρά το θόρυβο που μπορεί να παρουσιάζουν, έχουν σαφή συμπεριφορά παθητικοποιήσιμου μετάλλου, σε

αντίθεση με τις καμπύλες από το κελί, όπου η παθητική συμπεριφορά δεν είναι τόσο σαφής.

- Τα δυναμικό διάβρωσης στο έλασμα είναι χαμηλότερο, που συνεπάγεται μεγαλύτερη τάση για διάβρωση του ελάσματος σε σχέση με το κελί. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην τραχύτητα των επιφανειών του ελάσματος σε σχέση με τις λειασμένες επιφάνειες των δοκιμών του κελιού.
- Επίσης και ο ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ υψηλότερος στο έλασμα απ'ότι στο κελί. Ομοίως αυτό μπορεί να αποδοθεί στην τραχύτητα των επιφανειών του ελάσματος σε σχέση με τις λειασμένες επιφάνειες των δοκιμών του κελιού.
- Το δυναμικό βελονισμού  $E_{pit}$  παρουσιάζει υψηλότερες τιμές στις καμπύλες του κελιού (350mV), από τις καμπύλες του ελάσματος (250mV). Δηλαδή το παθητικό στρώμα της επιφάνειας του κελιού αστοχεί σε υψηλότερες δυναμικού από τις τιμές του ελάσματος.

Από τη μελέτη των καμπυλών πόλωσης στη **ζώνη τήξης** παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Τόσο στο έλασμα όσο και στο κελί οι καμπύλες δε μοιάζουν με καμπύλες παθητικοποιήσιμου κράματος, αλλά περισσότερο με καμπύλες ανοδικής διάλυσης.
- Παρουσιάζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα.
- Οι τιμές για το δυναμικό διάβρωσης είναι παρόμοιες.
- Ο ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ υψηλότερος στο έλασμα από ότι στο κελί. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στην τραχύτητα της επιφάνειας του ελάσματος, αφετέρου στις παραμένουσες τάσεις της ζώνης τήξης του ελάσματος, σε σχέση με τα δοκίμια του κελιού.
- Το δυναμικό βελονισμού  $E_{pit}$  παρουσιάζει πολύ υψηλότερες τιμές στις καμπύλες του κελιού (600mV), από τις καμπύλες του ελάσματος (-100mV). Δηλαδή το παθητικό στρώμα της επιφάνειας του κελιού αστοχεί σε πολύ υψηλότερες δυναμικού από τις τιμές του ελάσματος.

## 2.5 Παρατήρηση των επιφανειών των δοκιμίων μετά την πόλωση

### 2.5.1 Εισαγωγή

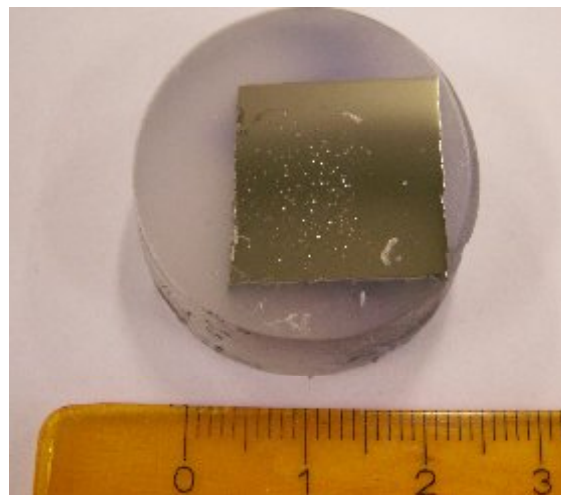
Μετά την ολοκλήρωση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων τα δοκίμια παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά, στο στερεοσκόπιο, στο οπτικό μικροσκόπιο, καθώς και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στόχος ήταν να διερευνηθεί η μορφολογία των βελονισμών που εμφανίστηκαν.

### 2.5.2 Μακροσκοπικές παρατηρήσεις

Μετά την ολοκλήρωση των ηλεκτροχημικών πειραμάτων ελήφθησαν φωτογραφίες από την επιφάνεια των δοκιμίων. Στα δοκίμια του ελάσματος παρατηρούνται μεγαλύτεροι βελονισμοί από αυτούς των δοκιμίων που πολώθηκαν στο κελί.



Εικόνα 2.21. Μέταλλο βάσης μετά την πόλωση (έλασμα, θέση 9, μέταλλο βάσης).



Εικόνα 2.22. Μέταλλο βάσης μετά την πόλωση (κελί, θέση 14, μέταλλο βάσης).



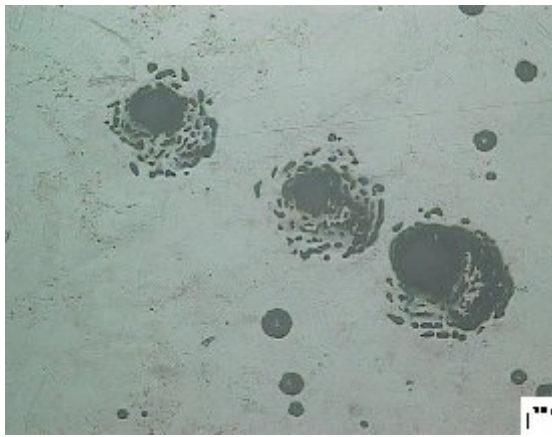
Εικόνα 2.23. Βελονισμοί στην επιφάνεια του δοκιμίου μετά την ανοδική πόλωση.

Στη συνέχεια τα δοκίμια παρατηρήθηκαν στο στερεοσκόπιο μετά την εφαρμογή της μεθόδου ανοδικής πόλωσης και στο έλασμα και στο κελί και ελήφθησαν εικόνες από την επιφάνεια σε μεγέθυνση. Στην εικόνα 2.24, θέση 12 ΘΕΖ, παρατηρείται στην επιφάνεια του δοκιμίου η μισή από την εκτεθειμένη επιφάνεια να έχει παρουσιάσει έντονους βελονισμούς και η άλλη μισή όχι. Η πλευρά με τους έντονους βελονισμούς είναι πάνω στην περιοχή της ΘΕΖ και η άλλη στο μέταλλο βάσης. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και σε άλλα δοκίμια της ΘΕΖ. Να σημειωθεί ότι οι καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων αυτών υποδεικνύουν έντονη διάβρωση.

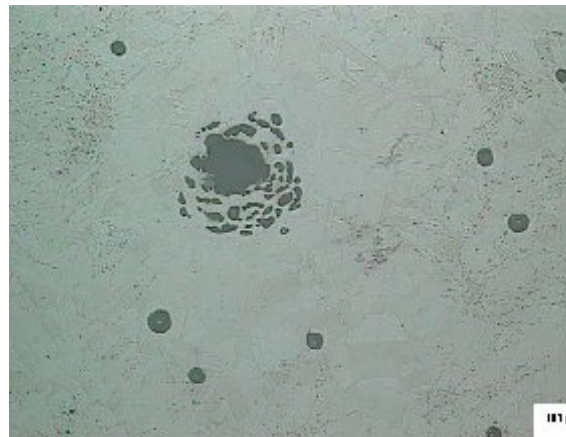


Εικόνα 2.24. Επιφάνεια του δοκιμίου μετά τη ανοδική πόλωση.

Από τις εικόνες από το Οπτικό Μικροσκόπιο παρατηρήθηκε ότι η μορφολογία αλλά και ο τρόπος ανάπτυξης των βελονισμών, είναι διαφορετικός στο μέταλλο βάσης από τη ζώνη τήξης. Έτσι στο μέταλλο βάσης οι βελονισμοί εμφανίζουν ένα κέντρο, έναν πυρήνα, γύρω από τον οποίο αναπτύσσονται κυκλικά και άλλοι βελονισμοί και στο τέλος ενώνονται δημιουργώντας βελονισμό μεγαλύτερης διαμέτρου (Εικόνα 2.25α, 2.25β). Στη ζώνη τήξης δεν εμφανίζεται αυτή η κυκλική ανάπτυξη. Οι βελονισμοί είναι πολύ μικρότερης διαμέτρου και αναπτύσσονται μάλλον τυχαία, πάντα κοντά ο ένας στον άλλον (Εικόνα 2.26α, 2.26β).



Εικόνα 2.25α. Βελονισμοί στο μέταλλο βάσης (x10).



Εικόνα 2.25β. Βελονισμοί στο μέταλλο βάσης (x10).

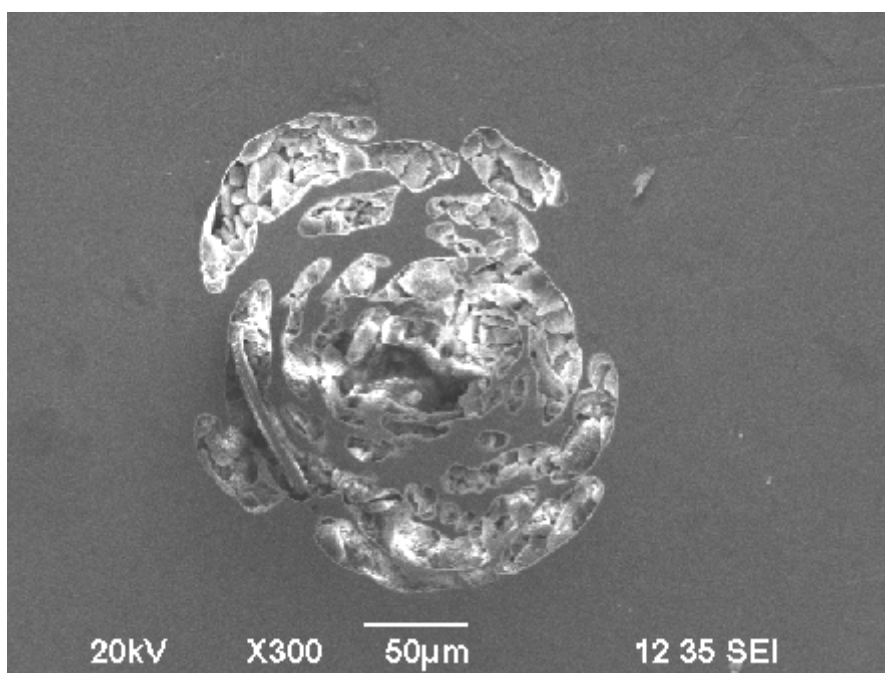


Εικόνα 2.26α. Βελονισμοί στο μέταλλο βάσης (x10).

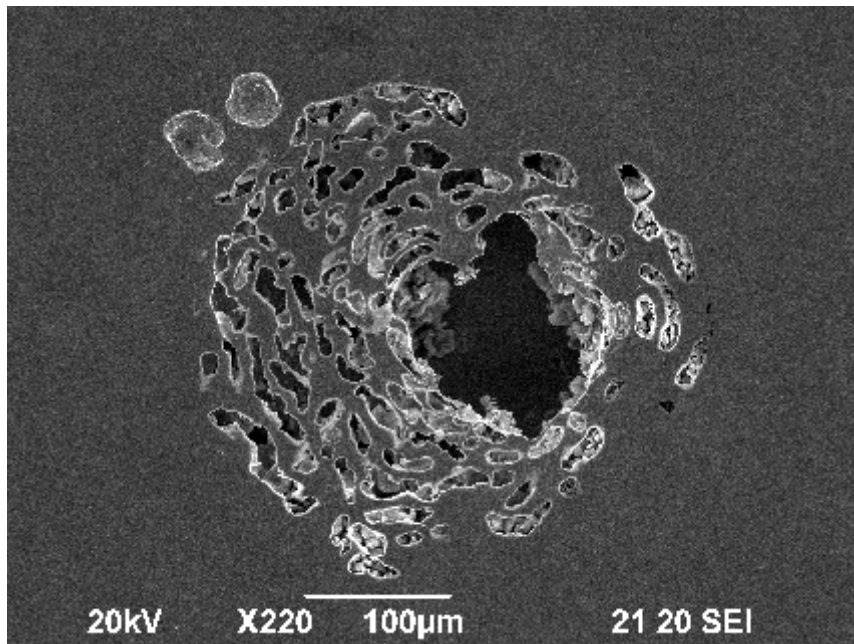


Εικόνα 2.26β. Βελονισμοί στη ζώνη τήξης (x50).

Αυτός ο διαφορετικός τρόπος ανάπτυξης των βελονισμών επιβεβαιώθηκε και από τις παρατηρήσεις στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Εικόνες 2.27 έως 2.32).

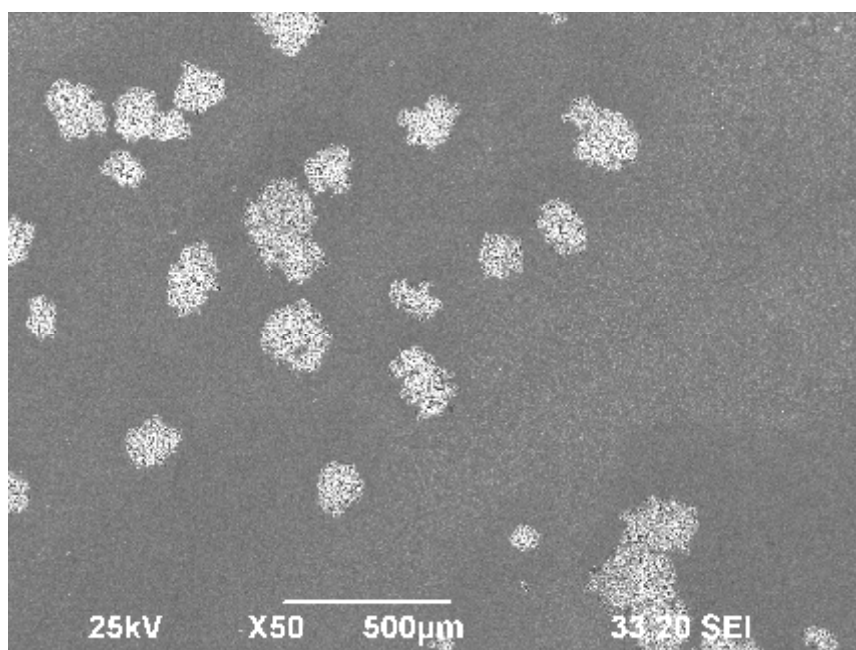


Εικόνα 2.27. Βελονισμοί στο μέταλλο βάσης. (x300).

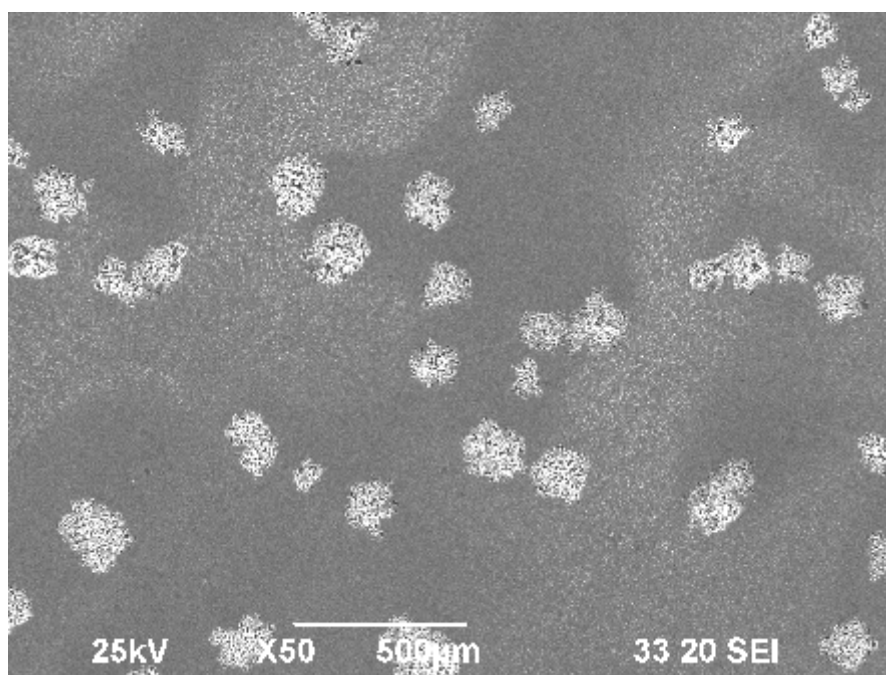


Εικόνα 2.28. Βελονισμοί στο μέταλλο βάσης (SEM x220).

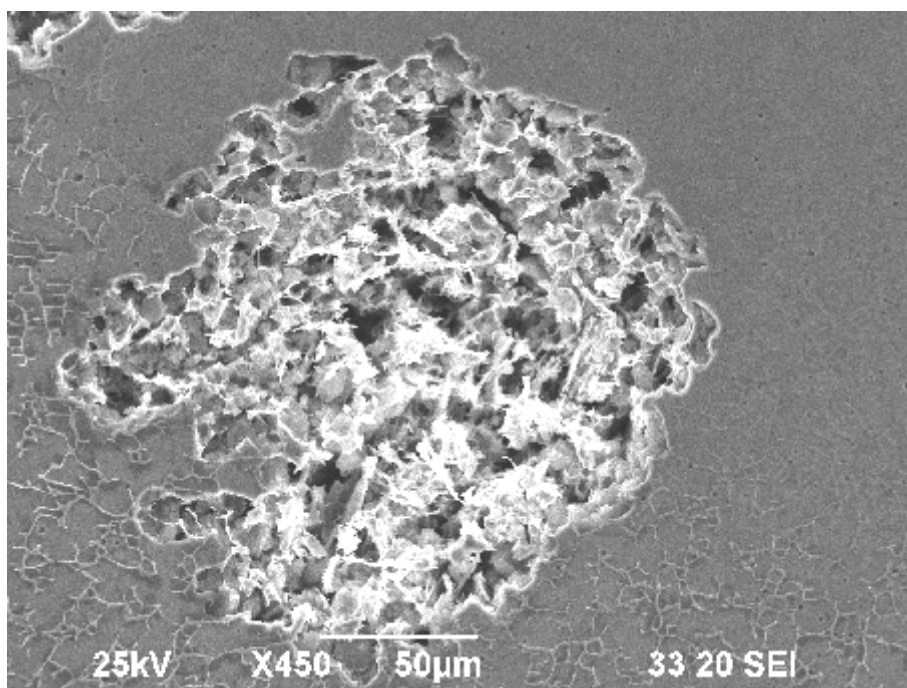




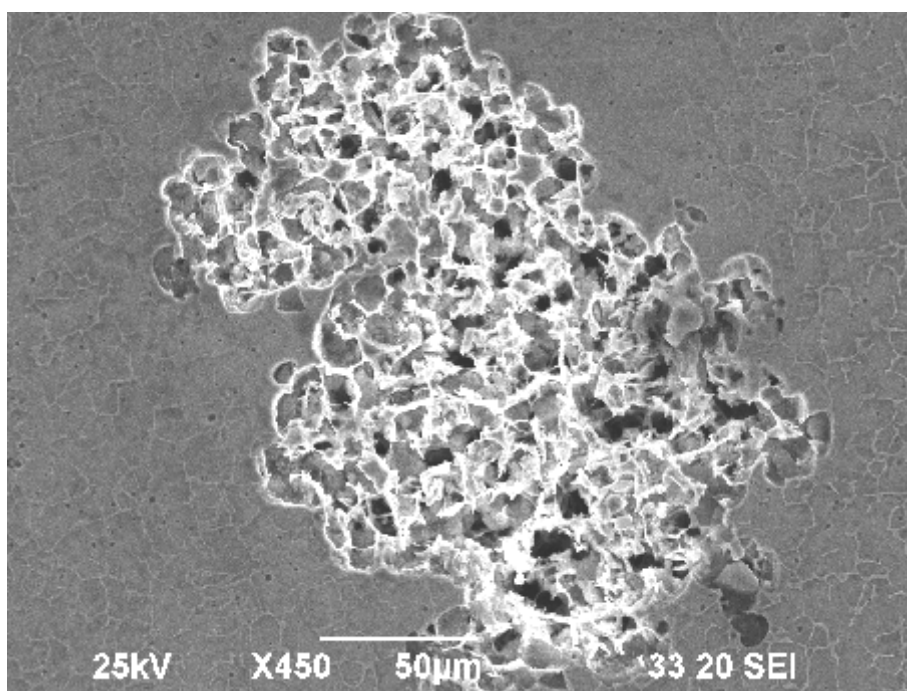
Εικόνα 2.29. Ανάπτυξη βελονισμών στη ζώνη τήξης (δοκίμιο 6). (SEM x50).



Εικόνα 2.30. Ανάπτυξη βελονισμών στη ζώνη τήξης (δοκίμιο 6). (SEM x50).



Εικόνα 2.31 Ανάπτυξη βελονισμών στη ζώνη τήξης (δοκίμιο 6). (SEM x450).



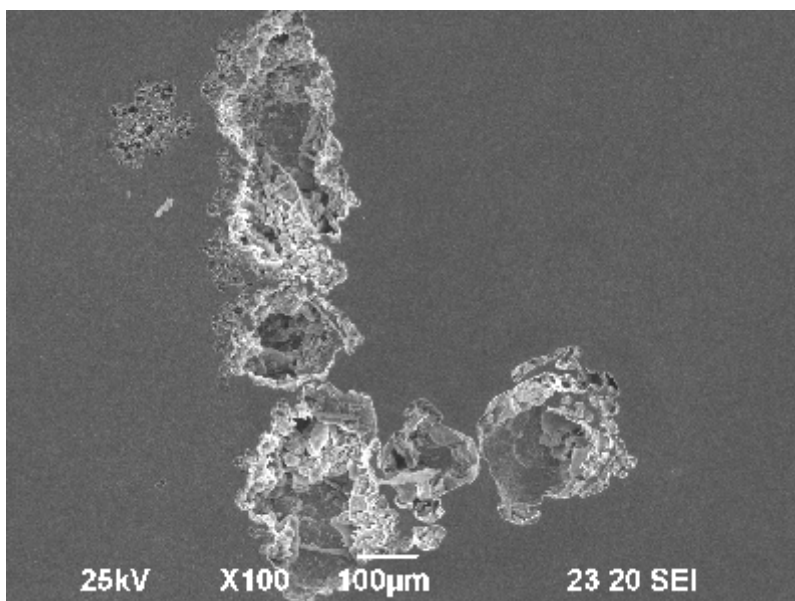
Εικόνα 2.32. Βελονισμοί στη ζώνη τήξης. Γύρω από τους βελονισμούς διακρίνεται το δίκτυο του φερρίτη στην ωστενιτική μήτρα.



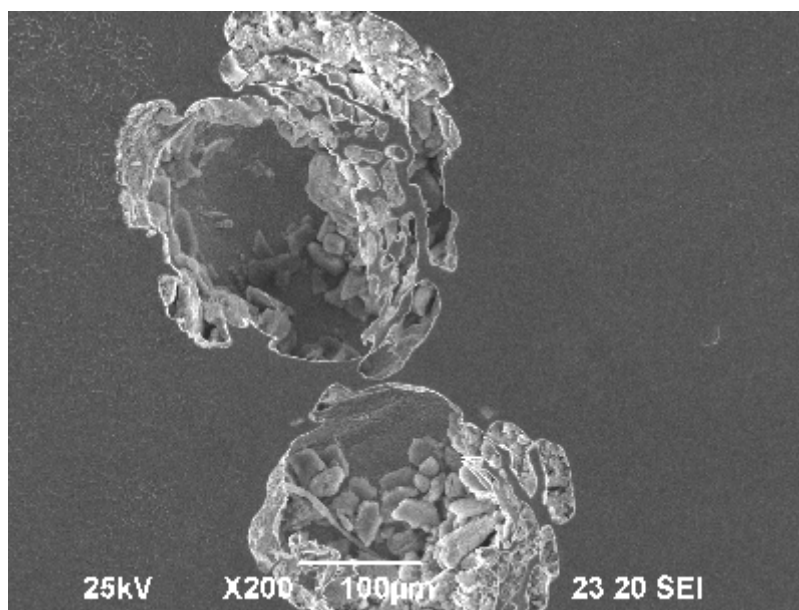
Παρατηρώντας τις εικόνες 2.24 έως 2.32 και λαμβάνοντας υπόψη τους μεταλλουργικούς μετασχηματισμούς που πραγματοποιούνται στη συγκόλληση των ανοξείδωτων χαλύβων κατά τη συγκόλληση και την απόψυξη (μικρότερο μέγεθος κόκκων στη ζώνη τήξης από το μέταλλο βάσης, κατακρήμνιση καρβιδίων στα όρια των κόκκων και συνεπώς απεμπλουτισμός των γειτονικών περιοχών σε Cr) μπορούμε να συμπεράνουμε τα ακόλουθα :

- Η διάβρωση που αναπτύσσεται στη ζώνη τήξης είναι περικρυσταλλική. Σε κάποιες εικόνες μάλιστα (εικ.2.32) παρατηρείται απομάκρυνση ολόκληρων κόκκων.
- Η διάβρωση αυτή αναπτύσσεται σε μάλλον τυχαίο σχήμα γύρω από το σημείο έναρξης.
- Η διάβρωση στο μέταλλο βάσης είναι βελονισμοί.
- Πρόκειται για κυκλική ανάπτυξη βελονισμών γύρω από το σημείο έναρξης, σπειροειδώς και μάλιστα αναπτύσσονται κάτω από την επιφάνεια (αυτοκαταλυτικός μηχανισμός).
- Αν επιχειρήσει κανείς να συγκρίνει τη διάβρωση στις δύο περιοχές, (που εκτέθηκαν σε πόλωση για το ίδιο εύρος δυναμικού, το ίδιο διάστημα, στο ίδιο διάλυμα), μπορεί να συμπεράνει ότι έχουν περίπου την ίδια διάμετρο. Για ασφαλή συμπεράσματα η μελέτη αυτή θα απαιτούσε την παρατήρηση πολύ περισσότερων επιφανειών.

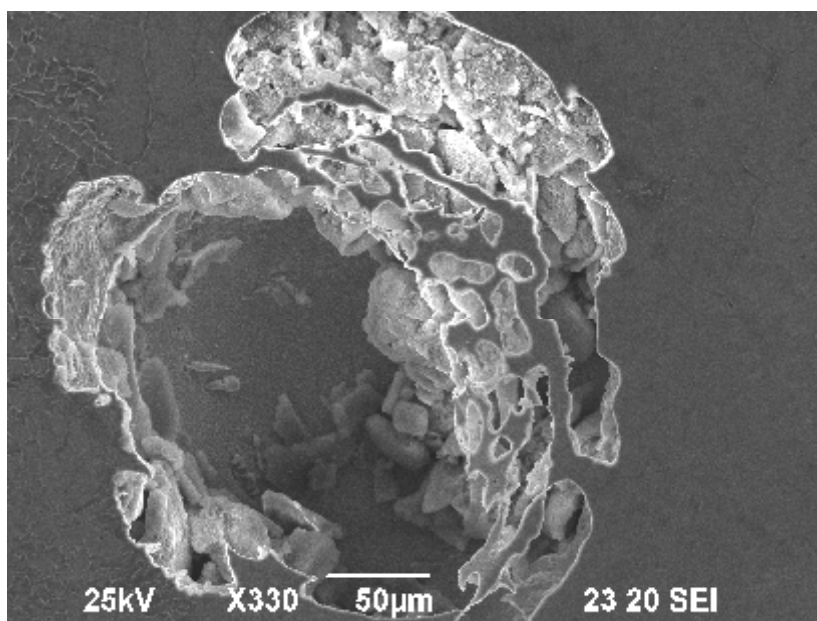
Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης έδειξε ανάπτυξη βελονισμών και πάνω στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη. Ενώ στο μέταλλο βάσης και στη ζώνη τήξης οι βελονισμοί αναπτύσσονταν σε τυχαία σημεία, στη ΘΕΖ οι βελονισμοί αναπτύσσονταν κατά μήκος της και με τάση να ενωθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας μια εμφανή γραμμή διάβρωσης (Εικόνες 2.33 έως 2.35).



Εικόνα 2.33. Ανάπτυξη βελονισμών στην περιοχή της ΘΕΖ. (SEM x100).



Εικόνα 2.34. Ανάπτυξη βελονισμών στην περιοχή της ΘΕΖ. (SEM x200). Διακρίνεται αριστερά των βελονισμών το δίκτυο του φερρίτη στην ωστενική μήτρα, ενώ δεξιά των βελονισμών ο ωστενίτης και οι διδυμίες.



Εικόνα 2.35. Λεπτομέρεια της εικόνας 2.34. Βελονισμός στην περιοχή της ΘΕΖ. Η αριστερή πλευρά του βελονισμού έχει αναπτυχθεί μέσα στη ζώνη τήξης και η δεξιά σχεδόν στο μέταλλο βάσης.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Παντελής, Δ.Ι., Χρυσουλάκης, Γ. Δ., Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών, Παπασωτηρίου, 1996.
- [2] Παντελής, Δ.Ι., Τσιούρβα Θ., Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών, 2006.
- [3] Παπάζογλου, Β.Ι., Επιστήμη και Τεχνική των Συγκολλήσεων, 1994.
- [4] Παπάζογλου, Β.Ι., Ναυπηγική Τεχνολογία, 1995.
- [5] Σκουλικίδης, Θ., Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Συμεών, 1998.
- [6] Σκουλικίδης, Θ., Βασιλείου, Π., Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Συμεών, 1994.
- [7] Καρύδης, Α. Π., Η μεταλλική κατασκευή του πλοίου, Γ. Αργυρόπουλος, 2000.
- [8] Καρύδης, Α. Π., Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2002.
- [9] Κυρτάτος Ν. Π., Σημειώσεις και Βοηθήματα για το μάθημα 'Συστήματα και Βοηθητικά Μηχανήματα Πλοίου'.
- [10] Βασιλείου Π., Ανδρεόπουλος Α., Υλικά, ξύλο, κεραμικά, πολυμερή και μέταλλα, ΕΜΠ, 2004.
- [11] Δημάρατος Λ., Διπλωματική εργασία "Μελέτη της διάβρωσης συγκολλήσεων ναυπηγικού χάλυβα υψηλής αντοχής", 2005.
- [12] ASM Metals HandBook Volume 09 - Metallography And Microstructures, 2004.
- [13] ASM Metals Handbook Volume 13 - Corrosion, 2003.
- [14] ASM Metals Handbook Volume 13A - Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection, 2003.
- [15] Corrosion of Weldments, edited by J. R. Davis, ASM, 2006.
- [16] ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [17] ASTM G5-94 (Reapproved 1999), Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [18] ASTM G59-97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- [19] David and James Talbot, Corrosion Science and Technology, CRC Press, 1998.

- [20] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, Corrosion and corrosion control, John Wiley & Sons, 2008.
- [21] Philippe Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, 2002.
- [22] Bard, Allen J., Electrochemical methods : fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 2001.
- [23] Robert G. Kelly, John R. Scully, David W. Shoesmith, Rudolph G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, 2002.
- [24] Philip A. Schweitzer, Fundamentals of Metallic Corrosion, CRC Press, 2007.
- [25] Philip A. Schweitzer, Metallic Materials, Marcel Dekker, 2003.
- [26] Nestor Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [27] Shackelford, James, Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, 2001.
- [28] Shreir I., Corrosion Volume 1 & 2, Butterworth Heinemann, 2000.
- [29] Roberge P.R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw Hill, 1<sup>st</sup> ed., 1999
- [30] J.-P. Birat, "Alternative ways of making steel: Retrospective and prospective..." La Revue de Métallurgie – CIT, année 101 (2006), n° 11, pp. 937–955.
- [31] T. D. Kelly and G. R. Matos, Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States, 2005.
- [32] D. J. Eyres, Ship Construction, Elsevier Ltd., 2008.
- [33] Dave Gerr, Propeller Handbook, International Marine 2001.
- [34] HYUNDAI, Procedure & Arrangement Manual, 2009.
- [35] Nigel Warren, Metal Corrosion in Boats, Adlard Coles Nautical, London 1998.
- [36] K. Henderson, Marine Propulsion - Issue five, Jane's Information Group, 2000.
- [37] Klaas van Dokkum, Ship Knowledge, Dokmar 2003.
- [38] Significant Ships of 1998, R.I.N.A. 1999.
- [39] Klaus Dieter Gerdsmeier, Economic Design Concept for Small LNG Carriers, Gastech 2006.
- [40] Woodside Presentation, LNG Shipping Basics, MLAANZ Nov 2008.
- [41] ESAB, Welding liquid natural gas tanks and vessels in 5% and 9% nickel steels, 2001.

- [42] Guidance Notes on Ice Class, ABS, 2005.
- [43] Guidance Notes on Strength Assessment of Membrane-type LNG Containment Systems under Sloshing Loads, ABS, 2006.
- [44] Rules for Material and Welding, Part 2, ABS, 2007.
- [45] AKSteel Product Data Bulletin for 316L, 2007.
- [46] David G Enos, The Potentiodynamic Polarization Scan, Solartron Group, 1997.
- [47] Electrochemistry PowerSuite user manual, Princeton Applied Research, 2003.
- [48] Basics of Corrosion measurements, Princeton Applied Research, 1982.
- [49] Electrochemistry and Corrosion overview and techniques, Princeton Applied Research, 1982.
- [50] C. Garcia, F. Martin, P. de Tiedra, Y. Blanco, M. Lopez, Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, *Corrosion Science* 50, pp. 1184-1194, 2008.
- [51] C. Garcia, M.P. de Tiedra, Y. Blanco, O. Martin, F. Martin, Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, *Corrosion Science* 50, pp. 2390-2397, 2008.
- [52] Ivan Saunders, Facilitating potentiodynamic anodic polarization measurement in corrosion testing, *Journal of Anti-Corrosion Methods and Materials*, Volume 43, Number 3, pp. 21-25, 2002.
- [53] Jeff Boyczuk, Passivity Analysis using Anodic Potentiostatic Method for Various Stainless Steels, Honors Thesis, 2008.
- [54] Ames U. Malik and Saleh Al Fozan, Localized corrosion of AISI 316L S.S in Arabian Gulf seawater, *Salination* 97, pp. 199-212, 1994.
- [55] B.T. Lu, Z.K. Chen, J.L. Luo, Pitting and stress corrosion cracking behavior in welded austenitic stainless steel, *Electrochimica Acta* 50, pp. 1391-1403, 2005.
- [56] Khalid S.E. Al-Malahy, T. Hodgkiessb, Comparative studies of the seawater corrosion behaviour of a range of materials, *Desalination* 158, pp. 35-42, 2003.
- [57] Y. Cui, Carl D. Lundin, Evaluation of initial corrosion location in E316L austenitic stainless steel weld metals, *Materials Letters* 59, pp. 1542-1546, 2005.
- [58] C. A. Picone, E. C. Souza, Corrosion Resistance in stainless steel AISI-316L recycled by powder metallurgy process, Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, November 07-10, Búzios, Rio de Janeiro, Brazil, 2008.

- [59] Ziad Bou-Saleh, Abdullah Shahryari, Sasha Omanovic, Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by potentiodynamic cyclic polarization, *Thin Solid Films* 515, pp. 4727-4737, 2007.
- [60] Martin Matula, Ludmila Hyspecka, Milan Svoboda, Intergranular corrosion of AISI 316L steel, *Materials Characterization* 46, pp. 203-210, 2001.
- [61] B. Bramfitt, A. Benscoter, *Metallographer's Guide, Practices and Procedures for Iron and Steel*, ASM International 2002,
- [62] B.L. Gabriel, *SEM : A user's manual for materials science*, ASM 1988.