



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη της τάσης για διάβρωση συγκολλήσεων κάλυβα υψηλής αντοχής ΑΗ36 με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων



Ασημίνα Ντεμάγκου

Καθηγητής Δ. Ι. Παντελής – Επιβλέπων

ΑΘΗΝΑ 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Μελέτη διάβρωσης συγκόλλησης κάλυβα υψηλής αντοχής ΑΗ36 » εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2009-2010 στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα, κ. Δ. Παντελή, Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, για την ανάθεση αυτού του ενδιαφέροντος θέματος και για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης θερμά τον κ. Ν. Τσούβαλη, Αν. Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών και τον κ. Π. Καρύδη, Αν. Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κ. Θ. Τσιούρβα Χημικό Μηχανικό, μέλος του επιστημονικού προσωπικού του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για την πολύτιμη βοήθειά της, τόσο στην εκτέλεση των πειραμάτων όσο και τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δ. Λαμπράκη, Μεταλλειολόγο Μηχανικό, για τη βοήθεια του στη διαδικασία των αμμοβολών, τον κ. Γ. Καρατάσιο, του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” για τη βοήθεια του στη λήψη φωτογραφιών στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), τη Ν. Βασιλείου και το Ν. Δανιόλο, Υ.Δ. της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, την κ. Βέρα Μπουγιούρη, επιστημονικό συνεργάτη της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, τον Κ. Τσουκαλά, φοιτητή Μηχ. Μηχανικό για τις φωτογραφίες των δοκιμίων, καθώς και τους Υ.Δ. της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Β.Καρατζά, Η. Ζηλάκο και Κ. Ανυφαντή για τη βοήθεια τους καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να κάνω ιδιαίτερη μνεία στην οικογένειά μου, για την αμέριστη συμπαράστασή της, τόσο κατά τη διάρκεια της διπλωματικής αυτής εργασίας, όσο και καθ’ όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Πολυτεχνείο, καθώς και στους φίλους μου.

Περιεχόμενα

	Σελ.
<i>Πρόλογος</i>	i
<i>Εισαγωγή</i>	vi
<i>Summary</i>	vii
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ	1
1.1 Ορισμός - Γενικά χαρακτηριστικά του φαινομένου	1
1.2 Ηλεκτροχημεία της διάβρωσης	2
1.3 Θερμοδυναμική της διάβρωσης	6
1.4 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης	10
1.4.1 Μέθοδος Γραμμικής Πόλωσης ή Αντίστασης πόλωσης (Linear Polarization or Polarization Resistance)	12
1.4.2 Μέθοδος Προεκβολής Ευθειών Tafel	17
2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	22
2.1 Είδη διάβρωσης - Ταξινόμηση	23
2.1.1 Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση	23
2.1.2 Διάβρωση με βελονισμούς	24
2.1.3 Διάβρωση Χαραγής	26
2.1.4 Γαλβανική Διάβρωση	28
2.1.5 Περικρυσταλλική Διάβρωση	29
2.1.6 Εκλεκτική προσβολή – Έκπλυση	31
2.1.7 Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση	32
2.1.8 Διάβρωση με απόξεση	33
2.1.9 Ρωγμάτωση από Διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση	34
2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση	36

3	ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	38
3.1	Εισαγωγή	38
3.2	Τύποι Σύνδεσης	39
3.3	Μέθοδοι Συγκόλλησης	42
3.3.1	Συγκόλληση με αέριο (Oxyfuel gas welding)	42
3.3.2	Συγκόλληση με επενδεδυμένα ηλεκτρόδια (Shielded metal arc welding, SMAW)	42
3.3.3	Συγκόλληση με ηλεκτρόδιο βολφραμίου και προστασία αερίου (Gas Tungsten Arc Welding-GTAW)	42
3.3.4	Συγκόλληση βυθισμένου τόξου (Submerged arc welding-SAW)	43
3.3.5	Αυτόματες μέθοδοι κατακόρυφης συγκόλλησης (Vertical automatic welding processes)	43
3.3.6	Συγκόλληση με τόξο πλάσματος (Plasma arc welding-PAW)	44
3.3.7	Συγκόλληση με Laser	44
3.3.8	Συγκόλληση με τηκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (Gas metal arc welding-GMAW)	45
3.3.8.1	Χαρακτηριστικά τόξου GMAW, τάση και ένταση ρεύματος	46
3.3.8.2	Ρυθμός τήξης ηλεκτροδίου	47
3.3.8.3	Αέρια προστασίας	48
3.3.8.4	Τύποι ηλεκτροδίων και κλίση κατά τη συγκόλληση	49
3.3.8.5	Πιστόλι συγκόλλησης	50
3.3.8.6	Τρόποι μεταφοράς υλικού	51
3.3.8.7	Σύγκριση των διαφόρων μεθόδων συγκόλλησης	52
3.4	Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων	53
3.5	Στοιχεία μεταλλουργίας συγκολλήσεων	54
4	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΩΝ ΤΟΥ	58
4.1	Οι χάλυβες	58
4.1.1	Εισαγωγή	58
4.1.2	Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες	59
4.1.3	Κραματωμένοι χάλυβες	59
4.1.4	Ιστορική εξέλιξη και χρήση των χαλύβων στη Ναυπηγική	60
4.1.5	Χάλυβες υψηλής αντοχής	62

4.1.6	Μικροκραματωμένοι χάλυβες (HSLA)	64
4.2	Διάβρωση συγκολλήσεων χάλυβα	65
4.2.1	Γενικά	65
4.2.2	Ο ρόλος της μικροδομής της συγκόλλησης	66
4.2.2.1	Ο ρόλος της σύστασης του μετάλλου συγκόλλησης και του μετάλλου βάσης	68
4.2.2.2	Εκλεκτική διάβρωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ)	69
4.2.2.3	Εκλεκτική διάβρωση του μετάλλου συγκόλλησης	71
4.2.3	Παραμένουσες τάσεις	73
4.2.4	Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση και βλάβη από υδρογόνο	74
4.2.5	Ο ρόλος των ατελειών της συγκόλλησης	76
4.2.6	Προστασία της συγκόλλησης	76

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	79
5.1	Στόχος – Πειραματικές μέθοδοι	79
5.2	Συνοπτική περιγραφή της όλης πειραματικής διαδικασίας	80
5.3	Υλικό – Χάλυβας AH36	82
5.4	Συγκολλήσεις	84
5.5	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις	87
5.5.1	Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων	87
5.5.2	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο συγκολλημένο έλασμα του χάλυβα AH36 με φορητό κελί	92
5.5.3	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δοκίμια του χάλυβα AH36 με flat Cell	95
5.5.3.1	Προετοιμασία των δοκιμίων	95
5.5.3.2	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο flat Cell	96
5.5.4	Επεξεργασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων	97
5.5.4.1	Λήψη καμπυλών πόλωσης	97
5.6	Χημική Προσβολή και Οπτική Μικροσκοπία	104
5.6.1	Χημική Προσβολή	104
5.6.2	Οπτική Μικροσκοπία	104
5.7	Μικροσκληρότητα	105

5.8	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	109
5.8.1	Πειραματική διαδικασία	109
5.8.2	Αρχή της μεθόδου	110
5.8.2.1	Γενικά	110
5.8.2.2	Λειτουργία του οργάνου	110
5.8.2.3	Τα βασικά μέρη του SEM	111
6	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	112
6.1	Εισαγωγή	112
6.2	Μεταλλογραφική μελέτη δοκιμίων	112
6.2.1	Μέταλλο βάσης	112
6.2.2	Ζώνη τήξης	116
6.2.3	Θερμικά Επηρασμένη Ζώνη	119
6.3	Μετρήσεις μικροσκληρότητας	122
6.4	Πειραματικά Αποτελέσματα	124
6.4.1	Πίνακας μετρήσεων και διαγράμματα για έλασμα	125
6.4.2	Πίνακας μετρήσεων και διαγράμματα για κελί	131
6.4.3	Συγκεντρωτικά διαγράμματα	136
6.4.4	Συζήτηση αποτελεσμάτων	158
7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
7.1	Συμπεράσματα	165
7.2	Προτάσεις	166
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	167
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση των συγκολλήσεων κάλυβα υψηλής αντοχής ΑΗ36 σε διάλυμα 3,5% κ.ό NaCl.

Η συγκόλληση εξετάστηκε ως προς τις τρεις ζώνες : τη ζώνη τήξης, τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και το μέταλλο βάσης. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων με χρήση ηλεκτρολυτικού κελιού, μέσω του λογισμικού Powercorr. Τα αποτελέσματα των δύο ηλεκτροχημικών μεθόδων, της Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization) και της μεθόδου Προεκβολής Ευθειών Tafel (Tafel Extrapolation), συγκρίνονται όσον αφορά στις τρεις ζώνες για την εξαγωγή συμπεράσματος ως προς την τάση για διάβρωση. Εκτός από την αντίσταση διάβρωσης, μετρήθηκαν στο εργαστήριο και η μικροσκληρότητα του μετάλλου βάσης, της θερμικά επηρεασμένης ζώνης και της ζώνης τήξης και τα δοκίμια μελετήθηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο για το συσχετισμό των αποτελεσμάτων με την τάση για διάβρωση.

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, ενώ στο πειραματικό μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων. Στο παράρτημα παρατίθενται τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεθόδων.

SUMMARY

The aim of this thesis is the study of the corrosion behavior of high tensile (AH36) steel's welds, which are widely used in the shipbuilding industry in NaCl 3.5% solution. The thesis was accomplished in the Shipping Technology Laboratory in the Department of Naval Architecture and Marine Engineering, NTUA.

The fusion zone, the heat affected zone and the base metal of the welds were isolated (cut) and examined separately. Two electrochemical methods, Linear Polarization and Tafel extrapolation, were employed in order to evaluate the corrosion rate of each zone, using an electrochemical cell. Specimens were placed in the cell and the corrosion resistance, as well as other parameters were determined using special software, Powercorr®.

Apart from measuring the corrosion resistance, the microhardness of the specimens after polarization was measured. The specimens were also examined in an optical microscope, in order to determine each zone's microstructure.

Firstly a description of the types of corrosion that are found in the maritime industry and in welds is presented accompanied by theoretical models that explain the physics of corrosion. A detailed description of the experiments and representative results for each experiment are presented in the experimental part of the thesis. In the appendix all experimental results are available.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ**1.1 Ορισμός - Γενικά χαρακτηριστικά του φαινομένου. [3], [6], [7]**

Η διάβρωση ορίζεται με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, αλλά η συνήθης ερμηνεία του όρου είναι: “αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του (ISO 8044 ,1986).” Η έννοια της διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πιο ευρύ πεδίο, όπου συμπεριλαμβάνεται και η επίθεση σε μη μεταλλικά υλικά, αλλά τέτοιου είδους περιπτώσεις διάβρωσης είναι εκτός της οπτικής γωνίας της παρούσας διπλωματικής.

Διάβρωση εν γένει θεωρείται η καταστρεπτική επίθεση που υφίσταται ένα μέταλλο από το περιβάλλον του με ηλεκτροχημική ή χημική αντίδραση. Η υποβάθμιση του υλικού από φυσικά αίτια δεν ονομάζεται διάβρωση αλλά εκτριβή, φθορά. Σε μερικές περιπτώσεις η χημική επίθεση συνοδεύεται και από φυσική υποβάθμιση. Παραδείγματα αυτής είναι η διάβρωση λόγω απόξεσης και λόγω εκτριβής.

Η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων είναι εντονότερη και ταχύτερη και έχει ως συνέπεια μεγαλύτερες οικονομικές επιπτώσεις από ότι η διάβρωση άλλων υλικών (όπως π.χ. ξύλο, πέτρα, μάρμαρα, πλαστικά κλπ). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες που κατέχουν τα μέταλλα και τα κράματα αυτών, οι οποίες οδηγούν σε μεγαλύτερη τάση για υποβάθμιση, δηλαδή διάβρωση.

Ο έλεγχος της διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με την αναγνώριση και την κατανόηση των μηχανισμών του φαινομένου, με τη χρήση και το σχεδιασμό υλικών ανθεκτικών στη διάβρωση, και με τη χρήση και εφαρμογή συστημάτων και μεθόδων προστασίας.

1.2 Ηλεκτροχημεία της διάβρωσης [3]

Η φύση της διάβρωσης είναι κατ' εξοχήν ηλεκτροχημική, δηλαδή εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων.

Για να περιγράψουμε την ηλεκτροχημική διεργασία της διάβρωσης, θα θεωρήσουμε ψευδάργυρο (Zn) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl). Όταν το μέταλλο τοποθετηθεί στο διάλυμα αυτό, λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



Η εξίσωση αυτή ανάγεται σε δύο απλούστερες: μία οξείδωση και μία αναγωγή.

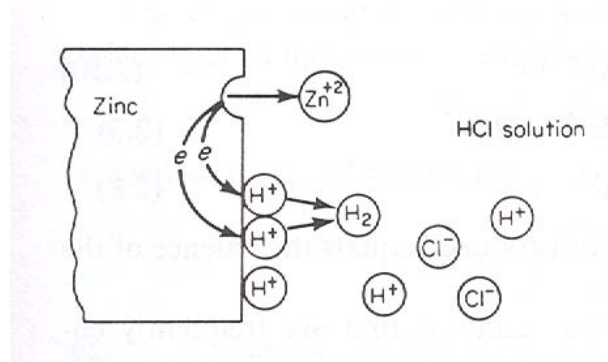


Ο ψευδάργυρος στο διάλυμα HCl οξειδώνεται προς ιόντα ψευδαργύρου Zn^{2+} και τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται προς αέριο υδρογόνο.

Η **οξείδωση** ή ανοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει **αναγωγή** ή καθοδική αντίδραση. Στις εξισώσεις (1.2) και (1.3) παρουσιάζονται οι επιμέρους αντιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Αν δεν συνέβαινε αυτό, το μέταλλο θα αποκτούσε αμέσως ηλεκτρικό φορτίο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης : κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός της οξείδωσης ισούται με το ρυθμό της αναγωγής (με όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων).

Η ανωτέρω αρχή παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ. 1.1. Ένα άτομο ψευδαργύρου μετατρέπεται σε ιόν ψευδαργύρου και ελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά που παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου, καταναλώνονται αμέσως από την αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου. Στο σχήμα αυτό οι δύο διεργασίες παρουσιάζονται ξεχωριστά για λόγους ευκρίνειας. Ανεξάρτητα από το αν οι δύο διεργασίες είναι διαχωρισμένες ή συμβαίνουν στο ίδιο σημείο της επιφάνειας, η αρχή διατήρησης του φορτίου δεν επηρεάζεται. Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της

οξειδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι εντοπισμένη και συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές.

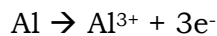
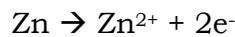


Σχ.1.1. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση ψευδαργύρου σε απαερωμένο διάλυμα HCl.

Η **ανοδική αντίδραση** σε κάθε περίπτωση διάβρωσης είναι η οξείδωση του μετάλλου προς τα ιόντα του :

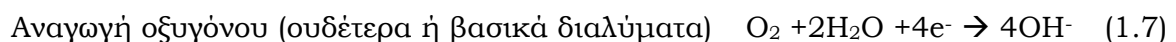


Π.χ.



Σε κάθε περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο του ιόντος.

Υπάρχουν ωστόσο, πολλές διαφορετικές καθοδικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στη διάβρωση των μετάλλων. Οι συνηθέστερες είναι :



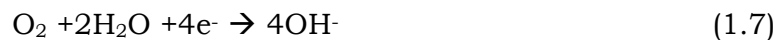
Η έκλυση υδρογόνου αποτελεί κοινή καθοδική αντίδραση αφού οξέα και όξινα μέσα συναντώνται συχνά. Επίσης η αναγωγή του οξυγόνου είναι συνήθης αφού κάθε υδατικό διάλυμα σε επαφή με τον αέρα μπορεί να παράξει αυτήν την αντίδραση. Οι αντιδράσεις της αναγωγής του μετάλλου καθώς και της απόθεσης δε συμβαίνουν πολύ συχνά, αλλά αποτελούν μέρος χημικών διεργασιών. Όλες οι ανωτέρω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με δαπάνη ηλεκτρονίων.

Με βάση τις ανωτέρω επιμέρους αντιδράσεις ερμηνεύονται ουσιαστικά όλα τα θέματα της διάβρωσης.

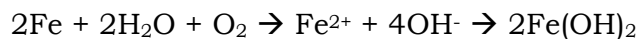
Στην περίπτωση σιδήρου εμβαπτισμένου σε νερό ή θαλασσινό νερό που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα και διαβρώνεται, η ανοδική αντίδραση είναι :



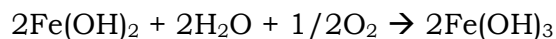
Αφού το υδατικό μέσο εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, περιέχει διαλυμένο οξυγόνο. Το νερό και το θαλασσινό νερό είναι σχεδόν ουδέτερα διαλύματα και γι' αυτό η καθοδική αντίδραση είναι η ακόλουθη :



Έχοντας υπόψη ότι τα ιόντα του νατρίου και του χλωρίου δε συμμετέχουν στην αντίδραση, η συνολική αντίδραση από τις (1.7) και (1.10) είναι :



Από το διάλυμα κατακρημνίζεται υδροξείδιο του σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Ωστόσο, η ένωση αυτή δεν είναι σταθερή σε διαλύματα που περιέχουν οξυγόνο και έτσι οξειδώνεται σε σιδηρούχο άλας, που αποτελεί και το τελικό προϊόν (κοινή σκουριά):

Κατά τη διάβρωση μπορεί να συμβούν περισσότερες από μία αντιδράσεις αναγωγής ή/και οξειδωσης. Όταν διαβρώνεται ένα κράμα, στοιχεία του μετάλλου περνούν στο διάλυμα με τη μορφή των αντίστοιχων ιόντων. Επίσης,

περισσότερες από μία καθοδικές αντιδράσεις μπορεί να συμβούν κατά τη διάβρωση (όξινο διάλυμα που περιέχει O_2 , εξισώσεις 1.4 και 1.6), με αποτέλεσμα μεγαλύτερη δαπάνη ηλεκτρονίων και συνεπώς αύξηση του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου. Συνεπώς, όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο είναι περισσότερο διαβρωτικά από εκείνα που δεν περιέχουν.

Επειδή οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στη διάβρωση είναι αλληλοεξαρτώμενες, μείωση του ρυθμού διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του ρυθμού πραγματοποίησης κάθε αντίδρασης.

Αν η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από βαφή ή άλλο μη αγωγίμο υλικό οι ρυθμοί οξείδωσης και αναγωγής μειώνονται δραστικά και η διάβρωση επιβραδύνεται. Οι αναστολείς διάβρωσης είναι ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται σε διαβρωτικό μέσο μειώνουν τη διαβρωτικότητα του. Οι αναστολείς διάβρωσης δρουν παρεμβαίνοντας στην καθοδική αντίδραση, στην ανοδική ή και στις δύο. Πολλές από αυτές τις ουσίες είναι οργανικές. Δημιουργούν αδιαπέραστη μεμβράνη στην επιφάνεια του μετάλλου ή παρεμβαίνουν στην αντίδραση οξείδωσης ή αναγωγής. Αμίνες υψηλού μοριακού βάρους επιβραδύνουν την έκλυση υδρογόνου μειώνοντας έτσι το ρυθμό διάβρωσης. Είναι προφανές ότι η καλή αγωγιμότητα θα πρέπει να διατηρείται στο μέταλλο και στον ηλεκτρολύτη κατά τη διάβρωση. Βέβαια δεν είναι πρακτικό να αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση του μετάλλου, αφού οι ανοδικές και οι καθοδικές περιοχές δεν είναι γνωστές και δεν μπορούν να προβλεφθούν. Ωστόσο, αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη συνεπάγεται μείωση της διάβρωσης. Το καθαρό νερό είναι πολύ λιγότερο διαβρωτικό από το ακάθαρτο ή το φυσικό νερό. Η χαμηλή διαβρωτικότητα του νερού υψηλής καθαρότητας οφείλεται στην υψηλή ηλεκτρική του αντίσταση.

1.3 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Όλα τα μέταλλα (και αυτά που προορίζονται για ναυπηγική χρήση) με εξαίρεση το χρυσό, τον υδράργυρο και το λευκόχρυσο δε βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μορφή αλλά σε οξειδωμένη (μεταλλεύματα). Έτσι, τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλα με κατάλληλες φυσικοχημικές κατεργασίες στις οποίες απαιτείται ενέργεια .

Ένα μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔG) παραμένει στα μεταλλικά υλικά. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα να αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από αυτή του αρχικού μεταλλεύματος. Κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών είναι συνήθως υλικό αναβαθμισμένο ενεργειακά σε σχέση με τις πρώτες ύλες του. Επομένως, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, έχει την προδιάθεση να ελαττώσει την ελεύθερη ενέργεια (G) ή την ελεύθερη ενθαλπία (H) και να αυξήσει την εντροπία του (S). Έχει την τάση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, γεγονός που στη περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων ισοδυναμεί με τάση προς οξείδωση (επιστροφή στην αρχική τους κατάσταση) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Αυτή είναι η αιτία διάβρωσης των μεταλλικών υλικών.

Μια ηλεκτροχημική δράση, η οποία εξελίσσεται από μία κατάσταση A προς μία κατάσταση B , είναι θερμοδυναμικά δυνατή μόνο όταν η μετάβαση από την κατάσταση A στην κατάσταση B συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενέργειας ΔG του συστήματος. Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών δράσεων ισχύει :

$$\Delta G = -nFE$$

όπου,

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση,

F : η σταθερά του Faraday ($96490 \text{ Cb}\cdot\text{mol}^{-1}$)

E : το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων A και B .

Η μετάβαση από το A στο B δεν είναι δυνατή παρά μόνο όταν η διαφορά των δυναμικών ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων B και A είναι αρνητική ($\Delta E < 0$), δηλαδή όταν $E_A > E_B$. Η παραπάνω συνθήκη αν και αναγκαία δεν είναι ικανή για την πραγματοποίηση της δράσης $A \rightarrow B$. Πρέπει, επιπλέον η ταχύτητα της δράσης να μην είναι αμελητέα.

Στον Πίνακα 1.1, δίνεται η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG^0 κατά Gibbs κατά το σχηματισμό τεσσάρων χαρακτηριστικών οξειδίων μετάλλων σε θερμοκρασία 25°C (298 °K).

Οξειδοαναγωγική δράση	Οξείδιο	ΔG^0 σε kJ/mol
$2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow$	Cu_2O	-146.0
$\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow$	FeO	-245.1
$2\text{Cr} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow$	Cr_2O_3	-1058.1
$2\text{Al} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow$	Al_2O_3	-1582.4

Πιν. 1.1. Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG^0 κατά Gibbs

Από τον πίνακα 1.1 φαίνεται ότι το αλουμίνιο Al έχει τη μεγαλύτερη τάση μεταξύ των τεσσάρων μετάλλων να μετατραπεί σε οξείδιο. Στην πράξη όμως το αλουμίνιο ενώνεται αμέσως με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δημιουργώντας λεπτή στοιβάδα οξειδίου που είναι πολύ συνεκτική με το μέταλλο, με αποτέλεσμα να το προστατεύει από την περαιτέρω οξείδωση (παθητικοποίηση). Το φαινόμενο αυτό βρίσκει εφαρμογή ως μέθοδος προστασίας του Al (ανοδίωση).

Από τον πίνακα 1.1 φαίνεται επίσης ότι ο χαλκός έχει τη μικρότερη τάση σχηματισμού οξειδίου, που σημαίνει ότι δε διαβρώνεται εύκολα παρουσία οξυγόνου.

Από τα προηγούμενα οδηγούμαστε στα συμπεράσματα:

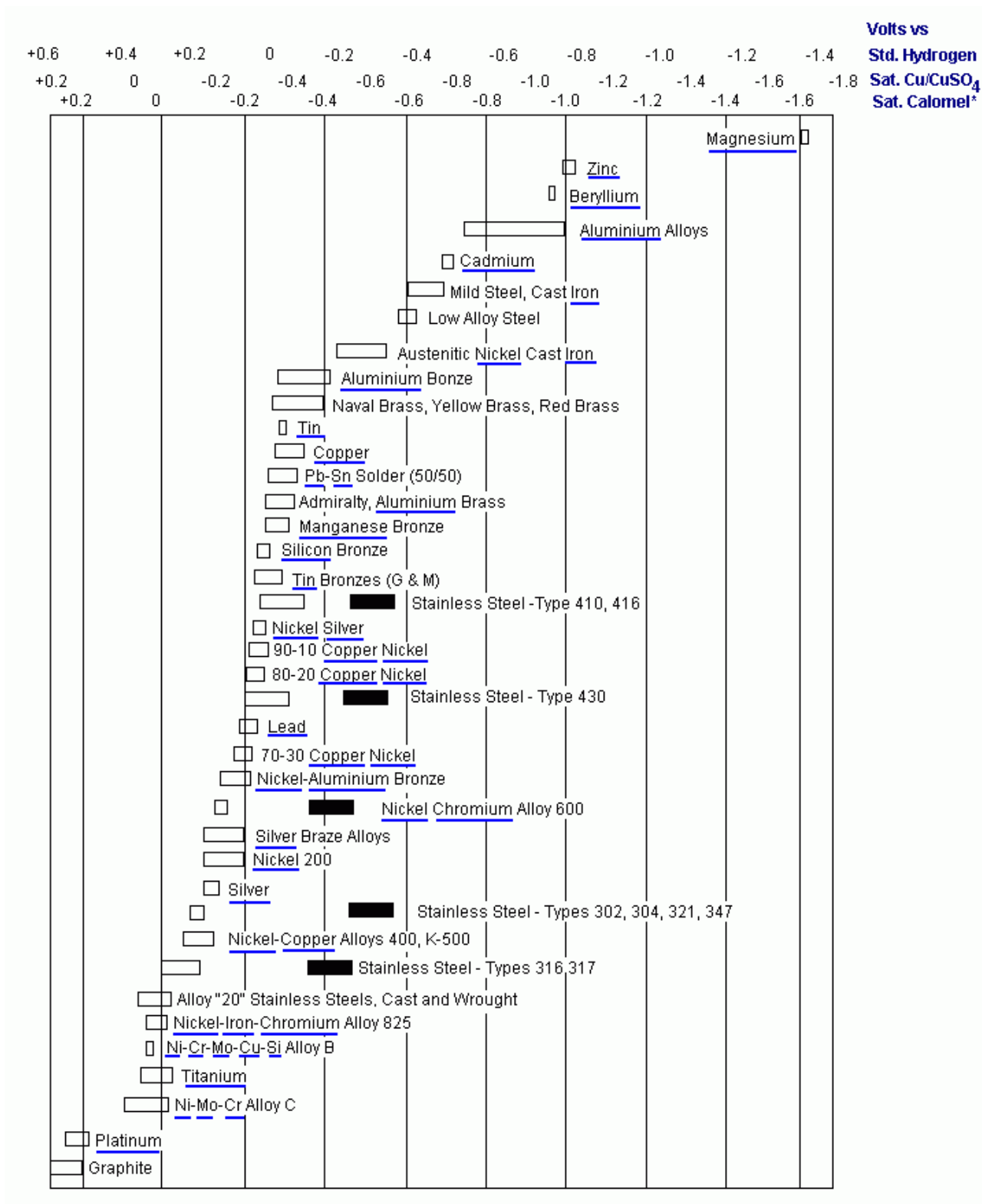
- από τα θερμοδυναμικά δεδομένα μιας αντίδρασης, δε μπορεί να προβλεφθεί η εξέλιξη και η ταχύτητα της διάβρωσης στην πράξη.
- ο ρόλος του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι καθοριστικός.

Σχετικό μέτρο τάσης για την διάβρωση ενός μετάλλου είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου του μετάλλου (μέταλλο διαλύματος των ιόντων του) ως προς ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. υδρογόνου, καλομέλινα, χαλκού/θεικού χαλκού, αργύρου/χλωριούχου αργύρου) σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες.

Η συστηματική κατάταξη των μετάλλων με ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση είναι η γνωστή ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων. Όμως η κατάταξη αυτή έχει σχετική αξία στη μελέτη της διάβρωσης για δύο λόγους :

- αναφέρεται σε καθαρά μέταλλα και όχι σε κράματα που χρησιμοποιούνται στην πράξη,
- το ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν αντιστοιχεί στο διαβρωτικό περιβάλλον στη πράξη.

Αυτό οδήγησε στη διαμόρφωση πρακτικών πινάκων ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των μετάλλων και των κραμάτων τους. Ένας τέτοιος πίνακας είναι αυτός που ακολουθεί (Πίν. 1.2). Στον πίνακα αυτό φαίνονται οι τιμές δυναμικών διαφόρων μετάλλων ως προς τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια αναφοράς (υδρογόνου, χαλκού/θεικού χαλκού και καλομέλινα) για ταχύτητες ροής θαλασσινού νερού από 2.4 έως 4 m/sec και σε θερμοκρασιακή διακύμανση από 10 –27 °C.



Πιν 1.2. : Γαλβανική σειρά στοιχείων και κραμάτων σε θαλασσινό νερό

1.4 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης [7], [8], [16], [17], [19]

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 μεταξύ των άκρων του δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό με τη δημιουργία ανόδου ή/και καθόδου, ανάλογα με το προς μελέτη φαινόμενο κάθε φορά. 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:

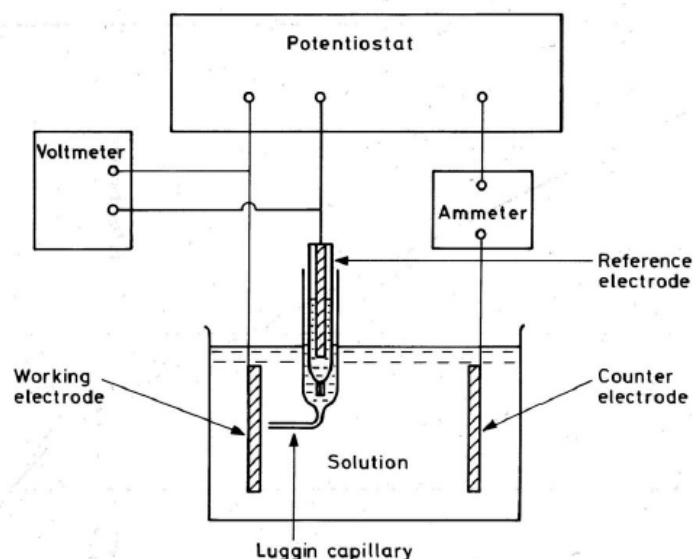
Μεταβατικές καμπύλες πόλωσης:

- Ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης :
 - ο Γραμμικής πόλωσης
 - ο 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**. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μέθοδο αυτή σε κάθε περίπτωση, αποτελείται από ένα κελί που περιέχει το διαβρωτικό διάλυμα και στο οποίο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο του εξεταζόμενου μετάλλου (working electrode) και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary ή counter electrode, συνήθως από λευκόχρυσο). Χρησιμοποιείται επίσης και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, π.χ. καλομέλινα) το οποίο για λόγους ακρίβειας της μέτρησης μπορεί να τοποθετηθεί σε ξεχωριστό δοχείο με ειδικό διάλυμα και η επαφή του με το διαβρωτικό διάλυμα του κελιού γίνεται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο (γέφυρα). Μέρος της διάταξης αποτελεί και ένας ποτενοσιστάτης (Σχ. 1.2).



Σχ.1.2. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για τον καθορισμό των καμπυλών πόλωσης μετάλλου με τη χρήση ποτενοσιστάτη.

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, θεωρείται η ύπαρξη ενός δυναμικού, το οποίο εξαρτάται από το ίδιο το μέταλλο και τη φύση του διαλύματος. Αυτό το δυναμικό «ανοικτού κυκλώματος» (δεν εφαρμόζεται εξωτερικά δυναμικό στο κελί) αναφέρεται ως το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} . Το E_{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.

1.4.1 Μέθοδος Γραμμικής Πόλωσης ή Αντίστασης Πόλωσης (Linear Polarization ή Polarization Resistance)

Η ηλεκτροχημική τεχνική πολωτικής αντίστασης χρησιμοποιείται για να μετρήσει απόλυτους ρυθμούς διάβρωσης, εκφρασμένους σε milli-inches ανά έτος (mpy) ή σε mils 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.

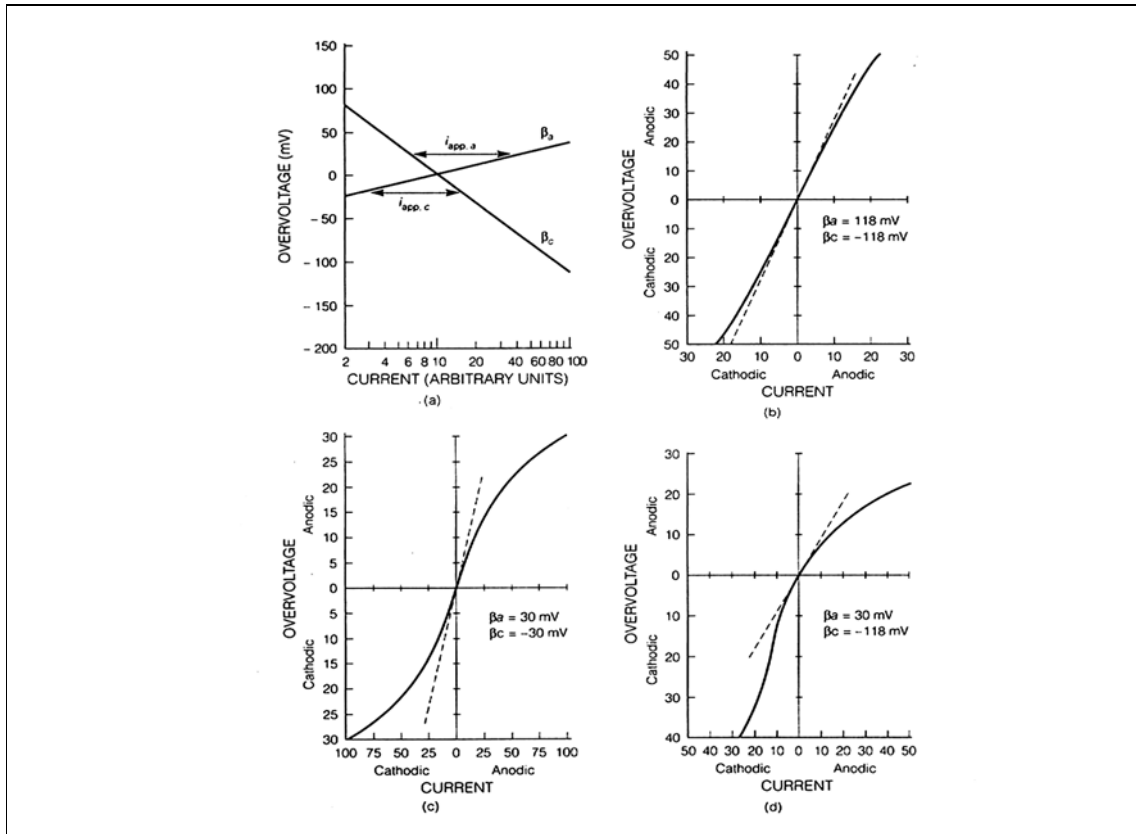
Το ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} , σχετίζεται με την παράγωγο του γραφήματος (Σχήμα 1.3) σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2.3 \cdot i_{corr}} \quad (1.11)$$

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

β_a , β_c : ανοδική και καθοδική σταθερά Tafel αντίστοιχα, οι οποίες καθορίζονται από το γράφημα Tafel (Volts /decade of current)

i_{corr} : ρεύμα διάβρωσης (μA)



Σχήμα 1.3. Υποθετικές ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σχεδίαση προσομοιωμένων πειραματικών καμπυλών πόλωσης σε γραμμικές συντεταγμένες με χρήση των σταθερών Tafel β_a , β_c .

Άρα,

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (1.12)$$

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

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{0.13 \cdot I_{\text{corr}} \cdot (E.W.)}{d}, \quad \text{σε (mpy)} \quad (1.13)$$

όπου :

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

d : πυκνότητα του μετάλλου (gr/cm^3)

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

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 οξείδωσης του M είναι ίσος με τον ρυθμό αναγωγής του Z^+ . Το δυναμικό ισορροπίας των ζευγών στις εξισώσεις (1.15) και (1.16) ονομάζεται $E_{EQ,M}$ και $E_{EQ,Z}$, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το ρεύμα του δικτύου είναι η διαφορά μεταξύ του ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής, το μετρούμενο ρεύμα με μια εξωτερική συσκευή θα είναι μηδέν.

$$\text{για } E = E_{CORR} \quad i_{MEASUR} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \quad (1.16)$$

$$\text{και} \quad i_{CORR} = i_{O,M} = i_{R,Z} \quad (1.17)$$

όπου :

$i_{O,M}$: ρεύμα οξείδωσης

$i_{R,Z}$: ρεύμα αναγωγής

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

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

$$i_{MEASUR} = i_{O,M} - i_{R,Z} \quad (1.16)$$

Τα ανοδικά και τα καθοδικά ρεύματα ακολουθούν τις εξισώσεις Tafel :

$$\eta = \beta_a \cdot \log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (1.18)$$

$$\eta = -\beta_c \cdot \log \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} \quad (1.19)$$

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

Οι (1.18), (1.19) μπορούν να γίνουν :

$$\log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} = \eta / \beta_a \quad (1.20)$$

$$\log \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} = - \eta / \beta_c \quad (1.21)$$

Γνωρίζουμε ότι $\log x = y \Leftrightarrow 10^y = x$. Άρα, οι (1.18), (1.19) γίνονται:

$$10^{\eta / \beta_a} = \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (1.22)$$

$$10^{-\eta / \beta_c} = \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} \quad (1.23)$$

Αντικατάσταση των (1.22), (1.23) στην (1.16) δίνει :

$$i_{MEASUR} = i_{corr} \cdot (10^{\eta / \beta_a} - 10^{-\eta / \beta_c}) \quad (1.24)$$

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

$$10^x = 1 + 2.3 \cdot x + \frac{(2.3 \cdot x)^2}{2!} + \dots + \frac{(2.3 \cdot x)^v}{v!} \quad (1.25)$$

Αν το x είναι μικρό, ο τρίτος και οι υπόλοιποι όροι, της σειράς μπορούν να αγνοηθούν χωρίς σημαντικό σφάλμα. Αντικαθιστώντας το x με η/β_a και με $-\eta/\beta_c$ έχουμε :

$$10^{\eta / \beta_a} = 1 + 2.3 \cdot \eta / \beta_a \quad (1.26)$$

$$10^{-\eta / \beta_c} = 1 - 2.3 \cdot \eta / \beta_c \quad (1.27)$$

Αντικαθιστώντας τις (1.26) και (1.27) στην :

$$i_{MEASUR} = i_{corr} \cdot (10^{\eta / \beta_a} - 10^{-\eta / \beta_c}) \quad (1.24)$$

και μετά την απλοποίηση, έχουμε :

$$i_{MEASUR} = 2.3 \cdot i_{corr} \cdot \eta \cdot \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c} \quad (1.28)$$

Δηλαδή :

$$\frac{\eta}{i_{MEASUR}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2.3 \cdot I_{corr}} \quad (1.29)$$

η οποία είναι όμοια με την εξίσωση (1.11) που έχουμε αναφέρει στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2.3 \cdot i_{corr}}$$

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

- ο η εξίσωση $\frac{\eta}{i_{MEASUR}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2.3 \cdot i_{corr}}$ (1.29), αντιστοίχως και η σχέση

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2.3 \cdot i_{corr}} \quad (1.11) \text{ ισχύουν όταν } \frac{\eta}{\beta} \text{ είναι μικρός. Αυτό}$$

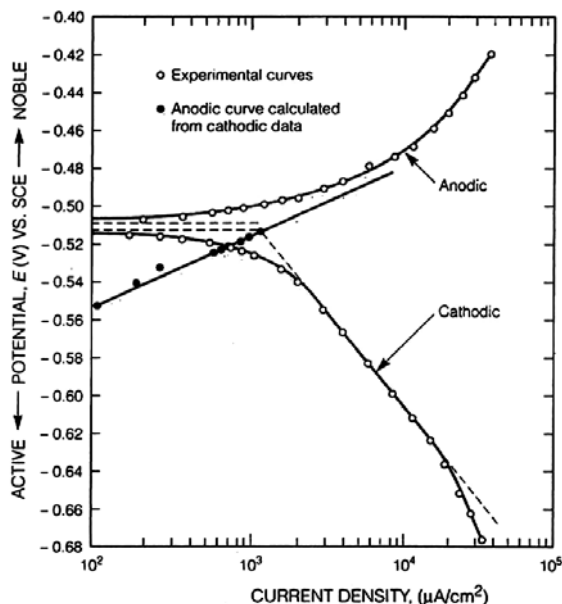
σημαίνει ότι το η πρέπει να είναι μικρό συγκρινόμενο με το β . Μια τυπική τιμή του β είναι 100 mV/decade. Στην περίπτωση αυτή η υπέρταση δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 10 mV,

- ο 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,
- ο 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),
- ο για περισσότερο ακριβή αποτελέσματα οι σταθερές Tafel, β_a και β_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,
- ο εάν τα β_a και β_c υποτεθούν 0.1 V/decade, ο υπολογιζόμενος ρυθμός διάβρωσης είναι σωστός.

1.4.2 Η μέθοδος Προεκβολής των ευθειών Tafel.

Θεωρία ηλεκτροχημικής διάβρωσης και γραφήματα Tafel

Η μέθοδος προεκβολής ευθειών Tafel για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης εφαρμόστηκε από τους Wagner και Traud για την επιβεβαίωση της θεωρίας του μικτού δυναμικού. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται δεδομένα μετρήσεων ανοδικής και καθοδικής πόλωσης (Σχ. 1.4). Προτιμώνται γενικά τα δεδομένα της καθοδικής πόλωσης, δεδομένου ότι αυτά λαμβάνονται ευκολότερα πειραματικά. Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης για την εφαρμογή μετρήσεων καθοδικής πόλωσης φαίνεται στο σχ. 1.2. Στο δείγμα του μετάλλου (ηλεκτρόδιο εργασίας) εφαρμόζεται καθοδικό ρεύμα, μέσω βοηθητικού ηλεκτροδίου από κάποιο αδρανές υλικό, όπως πλατίνα. Το ρεύμα μετράται με αμπερόμετρο και το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας προσδιορίζεται σε σχέση με ηλεκτρόδιο αναφοράς μέσω κυκλώματος ποτενοιστάτη. Πρακτικά, το ρεύμα αυξάνεται μειώνοντας την τιμή της μεταβλητής αντίστασης R. Το δυναμικό και το ρεύμα σε διάφορα σημεία προσδιορίζονται αυτόματα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το Σχ.1.2 αποτελεί εξαιρετικά απλουστευμένο σχηματικό διάγραμμα, ενώ οι πραγματικές διατάξεις είναι εξαιρετικά πολύπλοκες.

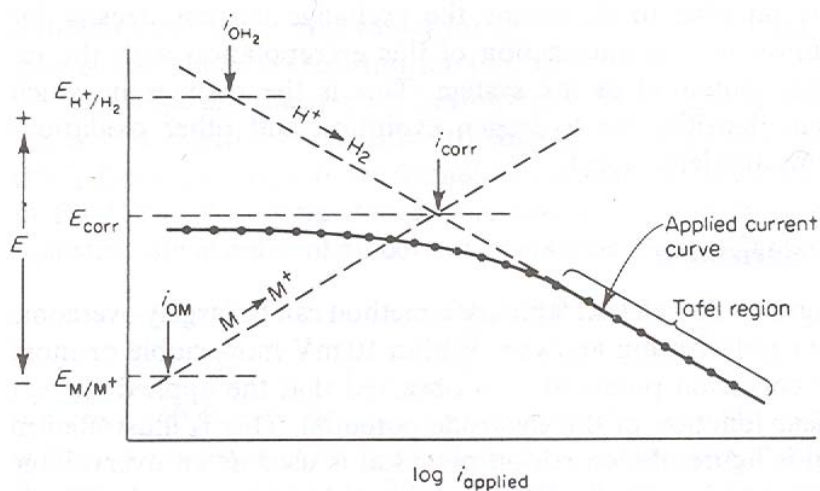


Σχ. 1.4 Γράφημα Tafel

Ας θεωρήσουμε τα δεδομένα από την καθοδική πόλωση μετάλλου M σε όξινο απαερωμένο διάλυμα. Πριν την εφαρμογή του καθοδικού ρεύματος, το βολτόμετρο δείχνει το δυναμικό διάβρωσης του δοκιμίου E_{corr} σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Αν το δυναμικό του ηλεκτροδίου σχεδιαστεί σε συνάρτηση με το λογάριθμο του ρεύματος, προκύπτει το διάγραμμα του Σχ. 1.4. Η καμπύλη της πόλωσης σημειώνεται από σημεία και συνεχή γραμμή. Η καμπύλη είναι μη γραμμική για χαμηλές τιμές ρεύματος, αλλά σε υψηλότερες τιμές ρεύματος γίνεται γραμμική σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα.

Το εφαρμοζόμενο καθοδικό ρεύμα ισούται με τη διαφορά μεταξύ του ρεύματος που αντιστοιχεί στην αντίδραση αναγωγής και στην αντίδραση οξείδωσης. Με βάση την εξίσωση 1.16 και το διάγραμμα 1.4 είναι φανερό ότι για σχετικά υψηλές τιμές το εφαρμοζόμενο ρεύμα αρχίζει να προσεγγίζει το συνολικό καθοδικό ρεύμα, δεδομένου ότι το αντίστοιχο ανοδικό ρεύμα γίνεται αμελητέο.

Πρακτικά η εφαρμοζόμενη καμπύλη πόλωσης γίνεται γραμμική σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα σε δυναμικό περίπου 50mV πιο υψηλό από το δυναμικό διάβρωσης. Αυτή η περιοχή αναφέρεται ως περιοχή Tafel. Στο διάγραμμα του σχ. 1.5 οι συνολικές ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης που αντιστοιχούν στην έκλυση υδρογόνου και στη διάβρωση του μετάλλου εμφανίζονται ως διακεκομμένες γραμμές.



Σχ.1.5 Καμπύλη καθοδικής πόλωσης μετάλλου σε διάλυση σε προεκβολή Tafel

Για σχετικά υψηλή εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος η θεωρητική και η πειραματική καμπύλη συμπίπτουν. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού

διάβρωσης από μετρήσεις ηλεκτροχημικής πόλωσης, η περιοχή Tafel προεκβάλλεται έως το δυναμικό διάβρωσης. Στο δυναμικό διάβρωσης, ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου είναι ίσος με το ρυθμό διάλυσης του μετάλλου και το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο ρυθμό διάβρωσης του συστήματος που εκφράζεται με την πυκνότητα ρεύματος.

Ηλεκτροχημικά, η μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης, βασίζεται στον καθορισμό του ρεύματος οξείδωσης στο δυναμικό διάβρωσης. Αυτό το ρεύμα οξείδωσης, καλείται και ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} .

$$i_{MEASUR} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \quad (1.16) \text{ για } E=E_{corr} .$$

Ένα γράφημα Tafel, εκπονείται για να καθορίσει πειραματικά το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} , από το οποίο υπολογίζεται ο ρυθμός διάβρωσης.

Υπολογισμός ρυθμού διάβρωσης

Το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} προκύπτει από ένα γράφημα Tafel προεκτείνοντας το γραμμικό τμήμα της καμπύλης στο E_{corr} όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα 2.4. Ο ρυθμός διάβρωσης, δηλαδή το Corrosion Rate (C.R), μπορεί να υπολογισθεί από το i_{corr} , χρησιμοποιώντας την εξίσωση :

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{0.13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W.)}{d}, \quad (1.30) \text{ σε (mpy)}$$

όπου : $E.W.$: ισοδύναμο βάρος διάβρωσης (gr)

d : πυκνότητα (gr/cm³)

I_{corr} : πυκνότητα ρεύματος (μΑ/cm²).

Το ανοδικό και καθοδικό τμήμα της καμπύλης Tafel, περιγράφεται από την εξίσωση Tafel :

$$\eta = \beta \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (1.18-1.19)$$

όπου

η = διαφορά δυναμικού του δοκιμίου και του δυναμικού διάβρωσης

β = σταθερά Tafel

i_{corr} = ρεύμα στο η (μΑ).

Η εξίσωση (1.18-1.19) γίνεται :

$$\eta = \beta \cdot (\log i - \log i_{corr}) \quad (1.31).$$

Αυτή η εξίσωση έχει τύπο $y = m \cdot x + b$. Έτσι ένα γράφημα του η συναρτήσεως του $\log i$ είναι μια ευθεία γραμμή με παράγωγο β.

Σημείωση που προκύπτει από την εξίσωση (1.31) είναι ότι όταν $\eta=0$ (στο $E=E_{\text{corr}}$) τότε $\log \frac{i}{i_{\text{corr}}} = 0 \Rightarrow \frac{i}{i_{\text{corr}}} = 1 \Rightarrow i = i_{\text{corr}}$ (1.32)

Οι σταθερές Tafel, β_a , β_c πρέπει να υπολογίζονται και για το ανοδικό και για το καθοδικό τμήμα του γραφήματος Tafel. Η μονάδα των σταθερών Tafel είναι ή mV/ decade ή V/ decade.

Οι σταθερές Tafel χρησιμοποιούνται για να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης με την μέθοδο της αντίστασης πόλωσης.

Υπολογισμοί ρυθμού διάβρωσης από το ρεύμα διάβρωσης

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday :

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot W}{M} \quad (1.33),$$

όπου :

Q = Coulombs

n = αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετείχαν στην ηλεκτροχημική αντίδραση

F = η σταθερά Faraday που είναι ίση με 96487 Cb

W = βάρος ηλεκτροενεργών σωματιδίων

M = μοριακό βάρος.

Από την εξίσωση (2.23),

$$W = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} \quad (1.34)$$

Ισχύει ότι το ισοδύναμο βάρος είναι $(E.W.) = \frac{M}{n}$.

Άρα ,

$$W = \frac{Q \cdot E.W}{F} \quad (1.35)$$

Ενώ $Q = i \cdot t \Rightarrow W = \frac{i \cdot t \cdot E.W}{F} \quad (1.36).$

Επίσης $\frac{w}{t}$ είναι ο ρυθμός διάβρωσης σε gr/sec. Παραδοσιακά ο ρυθμός διάβρωσης εκφράζεται με mils per year (mpy). Αυτές οι μονάδες παρέχουν μια ένδειξη του βάθους της διάβρωσης.

Διαιρώντας την ισότητα (1.36) με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και την πυκνότητα, έχουμε:

$$C.R = \frac{i \cdot (E.W.)}{d \cdot F \cdot A}, \quad (1.37) \text{ σε (cm/sec)}$$

Η μετατροπή δευτερολέπτου σε χρόνια, εκατοστόμετρα σε mils, της σταθεράς του Faraday από $\frac{A \cdot \text{sec}}{eq}$ σε μA οδηγεί από την προηγούμενη σχέση στην εξής :

$$C.R = \frac{i \cdot (E.W.) \cdot 31.6 \cdot 10^6 \cdot 10^3}{d \cdot F \cdot A \cdot 2.5 \cdot 10^6}, \quad (1.38) \text{ σε (mpy)}.$$

Εκφράζοντας το λόγο $\frac{i}{A}$ ως πυκνότητα ρεύματος και κάνοντας τις αριθμητικές πράξεις καταλήγουμε στον τύπο :

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{0.13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W.)}{d}, \quad (1.30) \text{ σε (mpy)}$$

όπου :

E.W. : ισοδύναμο βάρος διάβρωσης (gr)

d : πυκνότητα υλικού ηλεκτροδίου (gr/cm³)

I_{corr} : πυκνότητα ρεύματος (μA/cm²).

Η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης από το i_{corr} .

Υπό ιδανικές συνθήκες, η ακρίβεια της μεθόδου Tafel αντιστοιχεί ή είναι μεγαλύτερη από συμβατικές μεθόδους απώλειας μάζας. Με την τεχνική αυτή μπορούν να μετρηθούν εξαιρετικά χαμηλοί ρυθμοί διάβρωσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συνεχή καταγραφή του ρυθμού αυτού. Αν και μπορεί να γίνει γρήγορα και με μεγάλη ακρίβεια υπάρχουν διάφοροι περιορισμοί που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η περιοχή Tafel θα πρέπει να εκτείνεται για πυκνότητα ρεύματος τουλάχιστον μιας τάξης μεγέθους. Επίσης η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με ακρίβεια σε συστήματα όπου συμβαίνει μια μόνο διεργασία αναγωγής.

Συνοψίζοντας, η μέθοδος Tafel είναι πολύ χρήσιμη και μπορεί να εφαρμοστεί, υπό συγκεκριμένες συνθήκες για τον ταχύ προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [2], [5], [6], [7], [12]**2.1. Είδη διάβρωσης – Ταξινόμηση**

Η ταξινόμηση των ειδών και μορφών της διάβρωσης γίνεται με βάση τους παράγοντες που αναφέρονται ακολούθως. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα μέταλλα, με την αυστηρή ηλεκτροχημική επεξήγηση του ορισμού της διάβρωσης, δηλαδή την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από την μεταλλική επιφάνεια, δεν απαιτείται άμεση επαφή του μετάλλου με το διαβρωτικό περιβάλλον (υγρασία ή οξυγόνο) για να διαβρωθούν. Η διαφοροποίηση του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται το μέταλλο δεν επηρεάζει το γεγονός της πραγματοποίησης ή μη της διάβρωσης. Λόγω όμως της διαφορετικής επίδρασης που έχουν οι συνθήκες του εκάστοτε διαβρωτικού περιβάλλοντος στα χαρακτηριστικά της διάβρωσης (ταχύτητα, ρυθμός, αποτέλεσμα, συνέπειες κλπ) υπάρχει η ακόλουθη ταξινόμηση:

Η διάβρωση αρχικά ταξινομείται με βάση τη φύση του περιβάλλοντος στο οποίο λαμβάνει χώρα το φαινόμενο. Δηλαδή:

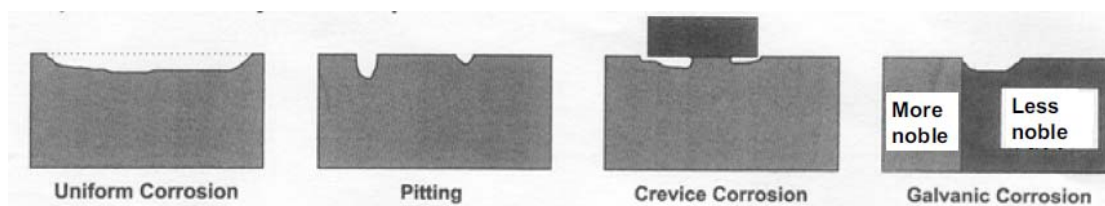
-Υγρή διάβρωση ή απλώς διάβρωση: Η υγρή διάβρωση λαμβάνει χώρα παρουσία υδατικού διαλύματος ή υγρασίας.

-Ξηρή Διάβρωση ή οξειδωση: Αναφέρεται στη διάβρωση που λαμβάνει χώρα απουσία υγρού στοιχείου σε ξηρό αέριο περιβάλλον. Το συγκεκριμένο είδος προκαλείται από ατμούς και αέρια και συνήθως κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.

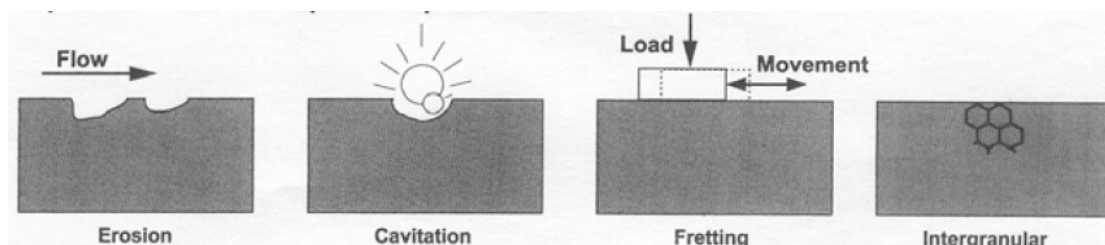
Μία ακόμα ταξινόμηση γίνεται με βάση το αίτιο που προκαλεί τη διάβρωση και χωρίζεται σε: ηλεκτροχημική, χημική, μηχανική και μικροβιολογική.

Στο μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας, η διάβρωση ταξινομείται με βάση τον μηχανισμό της διάβρωσης, σε συνδυασμό με τη μορφή του διαβρωμένου μετάλλου (Εικ. 2.1). Αυτός ο τρόπος ακολουθείται παρακάτω, όπου παρατίθενται μία συνοπτική περιγραφή των ειδών της διάβρωσης.

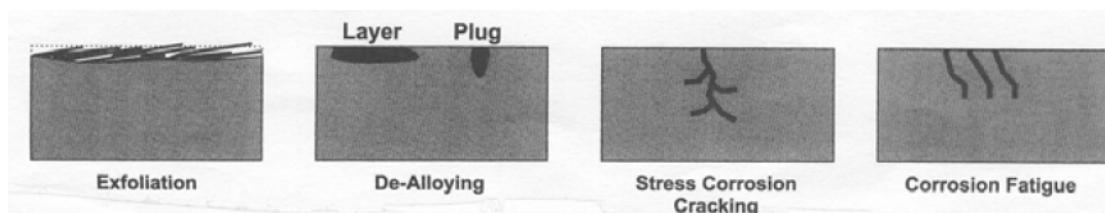
α.



β.



γ.



Εικ. 2.1: Απλή απεικόνιση των διάφορων μορφών διάβρωσης. Είδη διάβρωσης που εντοπίζονται μέσω (α) οπτικής επιθεώρησης, (β) ειδικών εργαλείων και (γ) μικροσκοπικής εξέτασης.

2.1.1. Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση (Uniform or General Corrosion)

Η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, όπως υπονοεί και ο όρος, καταλήγει σε μία σχεδόν ομοιόμορφη διείσδυση (ή μείωση του πάχους) καθ' όλη την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου ή στο μεγαλύτερο μέρος αυτής. Η γενική επίθεση επέρχεται από τοπική δράση διαβρωτικού κελιού, δηλαδή πολλαπλές άνοδοι και κάθοδοι λειτουργούν πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Η θέση των ανοδικών και των καθοδικών περιοχών μετακινείται πάνω στην επιφάνεια, καταλήγοντας σε ομοιόμορφη διάβρωση.

Η ομοιόμορφη διάβρωση αντιπροσωπεύει τη σοβαρότερη καταστροφή που μπορεί να υποστεί ένα μέταλλο. Αυτή η μορφή της διάβρωσης δεν είναι σοβαρή από την τεχνική οπτική, επειδή η ζωή του μεταλλικού στοιχείου μπορεί να εκτιμηθεί με σχετικά απλά πειράματα. Τα πειράματα αυτά επιτρέπουν την παρακολούθηση της απώλειας μάζας και μπορεί να υπολογιστεί η μείωση του πάχους ως συνάρτηση του χρόνου. Η μορφή αυτή της διάβρωσης συνήθως

προκύπτει από την έκθεση στην ατμόσφαιρα (ειδικά σε επιβαρυμένα, με έντονη μόλυνση περιβάλλοντα), σε νερά γλυκά, στάσιμα και θαλασσινά ή σε απόβλητα και χημικά.

Όλα τα μέταλλα επηρεάζονται από την ομοιόμορφη διάβρωση, αν και υλικά που παθητικοποιούνται όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας ή τα κράματα νικελίου – χρωμίου συνήθως υπόκεινται σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Η οξείδωση (rusting) του χάλυβα, η πράσινη πατίνα που σχηματίζεται στο χαλκό και η αμαύρωση του ασημιού αποτελούν τυπικά παραδείγματα ομοιόμορφης διάβρωσης. Σε τέτοιες αντιδράσεις λεπτά σχετικά προστατευτικά φιλμ δημιουργούνται και η επιφάνεια του μετάλλου παραμένει λεία.

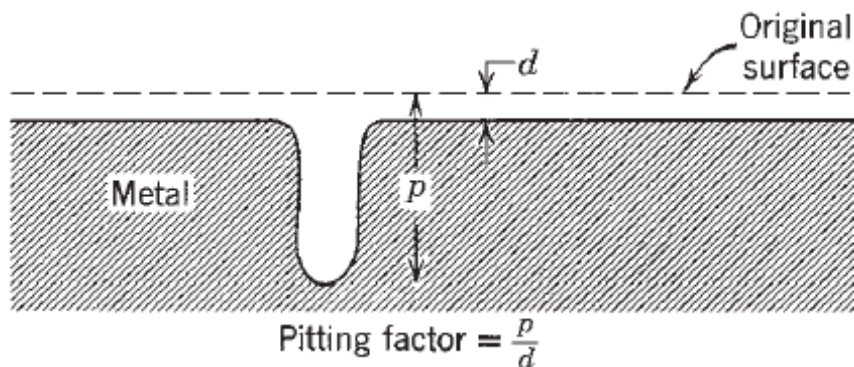


Φωτ. 2.1: ομοιόμορφη διάβρωση

2.1.2. Διάβρωση με Βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Αποτελεί ένα είδος τοπικής διάβρωσης, όπου ο ρυθμός της διάβρωσης είναι μεγαλύτερος σε κάποιες περιοχές από ότι σε άλλες. Εάν σημαντική επίθεση περιορίζεται σε μικρού μεγέθους περιοχή του μετάλλου, λειτουργώντας ως άνοδος, οι προκύπτουσες οπές θα είναι βαθιές. Εάν η περιοχή της επίθεσης είναι σχετικά μεγαλύτερη και όχι τόσο βαθιά, οι οπές λέγονται ρηχές. Το βάθος των ρωγμών μερικές φορές εκφράζεται από τον παράγοντα των βελονισμών (pitting factor), δηλαδή το λόγο της βαθύτερης διείσδυσης των ρωγμών στο μέταλλο προς τη μέση διείσδυση όπως αυτή καθορίζεται από την απώλεια

μάζας του δοκιμίου. Ένας μοναδιαίος παράγοντας βελονισμών αντιπροσωπεύει γενική επίθεση της διάβρωσης (Σχ. 2.1).



Σχ. 2.1: αναπαράσταση οπής σε σχέση με τη μέση διείσδυση στο μέταλλο και τον παράγοντα βελονισμού (Pitting factor)

Μέταλλα τα οποία τοποθετούνται στο έδαφος διαβρώνονται σχηματίζοντας ρηχές οπές, ενώ οι ανοξειδωτοι χάλυβες βυθισμένοι στο θαλασσινό νερό διαβρώνονται χαρακτηριστικά με σχηματισμό βαθιών οπών. Πολλά μέταλλα, όταν βρίσκονται σε υγρά υψηλής ταχύτητας υποβάλλονται σε ένα είδος διάβρωσης με βελονισμούς, τη λεγόμενη διάβρωση λόγω πρόσκρουσης (impingement attack).

Η διάβρωση εκτριβής προκύπτει από μικρή σχετική κίνηση (όπως η παλινδρόμηση) δύο υλικών σε επαφή, εκ των οποίων το ένα είναι μέταλλο. Η διάβρωση αυτή, συνήθως οδηγεί σε μία σειρά από οπές στην μεταλλική διεπιφάνεια. Τα προϊόντα της διάβρωσης εκτριβής συνήθως γεμίζουν τα κενά των οπών, με αποτέλεσμα αυτές να μην είναι ορατές, παρά μόνο μετά την αφαίρεση αυτών.



Φωτ. 2.2: Διάβρωση Βελονισμών.

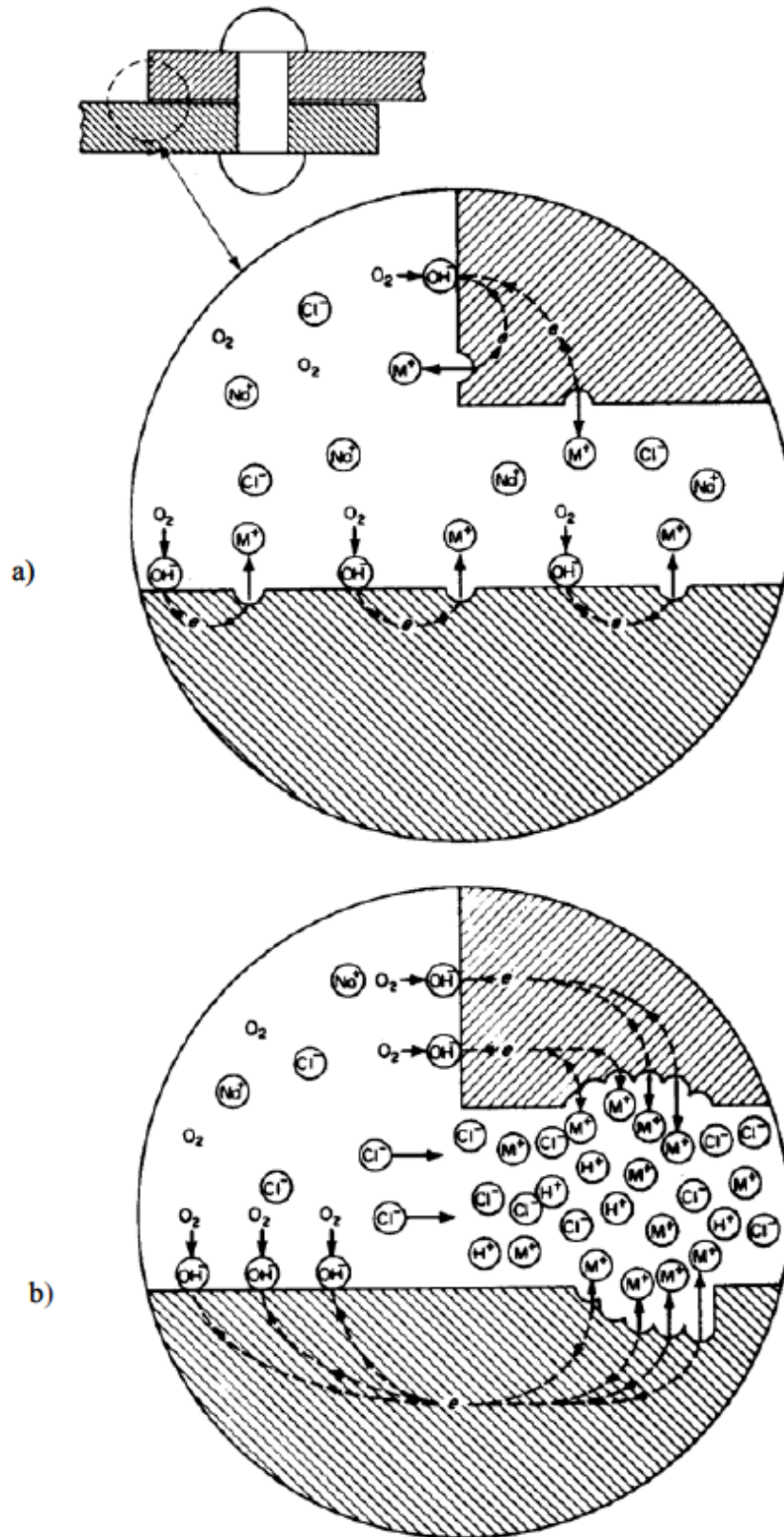
2.1.3. Διάβρωση Χαραγής (Crevice Corrosion)

Η διάβρωση χαραγής αποτελεί και αυτή μία τοπική μορφή διάβρωσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε ρωγμές όπου το μέγεθος του κενού της ρωγμής είναι αρκετά ευρύ ώστε να επιτρέπει στο υγρό να εισχωρεί μέσα στη ρωγμή αλλά και αρκετά στενό ώστε να είναι στάσιμο. Είναι αποτέλεσμα διαφοράς συγκεντρώσεων σε οξυγόνο, σε συνδέσεις, σε κοκλίες, εκεί γενικά που ευνοείται η συγκέντρωση και η στασιμότητα των υγρών.

Η διάβρωση χαραγής μπορεί να εμφανιστεί σε οποιουδήποτε είδους περιβάλλον και μέταλλο. Ωστόσο, πλέον επιρρεπή σε αυτού του τύπου τη διάβρωση είναι τα μέταλλα που έχουν προπαθητικοποιηθεί ή που έχουν την τάση να παθητικοποιούνται (ανοξειδωτοι χάλυβες, αλουμίνιο, μη κραματωμένος ή μικροκραματωμένος χάλυβας σε λιγότερο αλκαλικά περιβάλλοντα), όταν αυτά εκτίθενται σε διαβρωτικά στοιχεία όπως το χλώριο, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του φιλμ, με αποτέλεσμα το περιβάλλον υγρό να εισχωρήσει μέσα στη ρωγμή και να έρθει σε απευθείας επαφή με το μέταλλο.

Το κενό που ορίζει μία ρωγμή είναι αρκετά μεγάλο για την παγίδευση του νερού αλλά αρκετά μικρό ώστε να επιτραπεί ροή του υγρού. Το πλάτος είναι συνήθως της τάξεως μερικών χιλιοστών του εκατοστού, αλλά δεν ξεπερνά τα 3.18 mm.

Η πρόληψη για τη διάβρωση χαραγής περιλαμβάνει κατάλληλο σχεδιασμό και διαδικασίες λειτουργίας.



Σχ. 2.2: Διάβρωση Χαραγής. α) αρχικό β) επόμενο στάδιο

2.1.4. Γαλβανική Διάβρωση (Galvanic Corrosion)

Όταν υπάρχει επαφή μεταξύ ενός περισσότερο και ενός λιγότερο δραστικού μετάλλου, με απαραίτητη προϋπόθεση την ύπαρξη ηλεκτρολύτη ώστε το κύκλωμα να είναι κλειστό, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται στο τελευταίο και μειώνεται στο πρώτο.

Οι γαλβανικές σειρές των μετάλλων δείχνουν πως θα είναι η ροή του ρεύματος μεταξύ δύο μετάλλων και ποιο από τα δύο μέταλλα θα διαβρωθεί όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή και παρουσία ενός ηλεκτρολύτη (για παράδειγμα νερό).

Όταν δύο διαφορετικά μέταλλα συνδέονται με ηλεκτρικό κύκλωμα και τοποθετούνται σε αγώγιμο μέσο (ηλεκτρολύτης), υπάρχει διαφορά δυναμικού. Αυτή η διαφορά δυναμικού αποτελεί την κινητήριο δύναμη που οδηγεί στη διάλυση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου. Μειώνει επίσης την τάση του περισσότερο ευγενούς μετάλλου να διαβρωθεί. Παρατηρούμε στον πίνακα 1.2 ότι ο χρυσός και η πλατίνα παρουσιάζουν το υψηλότερο δυναμικό (περισσότερο ευγενή ή αλλιώς κάθοδοι), ενώ ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο είναι στο τέλος της λίστας, δηλαδή εμφανίζουν το χαμηλότερο δυναμικό. Αυτή είναι και η αρχή πάνω στην οποία βασίζεται και η προστασία των σκαφών μέσω της μεθόδου των θυσιαζόμενων ανόδων. Παρατηρούμε ότι μερικά υλικά βρίσκονται σε δύο θέσεις στον πίνακα. Αυτό εξηγείται από την τάση που έχουν μερικά μέταλλα και κράματα να σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα, ειδικά σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Αυτό το φιλμ κατευθύνει το μετρούμενο δυναμικό προς μία πιο ευγενή θέση. Σε αυτή την κατάσταση το υλικό θεωρείται παθητικοποιημένο.

Ο ακριβής τρόπος με τον οποίο θα συμπεριφερθεί ένα υλικό μπορεί να προβλεφθεί από την θέση του στον πίνακα. Όταν πρέπει να επιλεγούν διαφορετικά μέταλλα, η επιλογή τους πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε αυτά να βρίσκονται σε κοντινές θέσεις στον πίνακα των γαλβανικών σειρών, γιατί σε διαφορετική περίπτωση, ο ρυθμός της διάβρωσης θα είναι ιδιαίτερα αυξημένος.

Ο ρυθμός της διάβρωσης επηρεάζεται ακόμα από τις σχετικές περιοχές που αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο. Επειδή το ρεύμα ρέει από την άνοδο προς την κάθοδο, ο συνδυασμός μικρής ανοδικής περιοχής και μεγάλης καθόδου είναι ανεπιθύμητος. Η διάβρωση της ανόδου μπορεί να είναι 100 – 1000 φορές μεγαλύτερη από την περίπτωση όπου οι δύο περιοχές είναι ίσες. Στην ιδανική περίπτωση, θα πρέπει η ανοδική περιοχή να είναι μεγαλύτερη της καθοδικής.

Η παθητικοποίηση του ανοξειδωτου κάλυβα είναι αποτέλεσμα της παρουσίας του προστατευτικού φιλμ οξειδίων που έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια. Στα περισσότερα περιβάλλοντα έκθεσης των μετάλλων, αυτά παραμένουν στην κατάσταση παθητικοποίησης και τείνουν να αποτελούν κάθοδο σε σχέση με το σίδηρο ή τον κάλυβα. Όταν οι συγκεντρώσεις του χλωρίου είναι υψηλές, όπως στο θαλασσινό νερό, θα επέλθει αλλαγή προς πιο ενεργή κατάσταση. Η έλλειψη οξυγόνου αποτελεί επίσης αιτία για τέτοιου είδους αλλαγή κατάστασης. Αυτό λαμβάνει χώρα όταν δεν υπάρχει ελεύθερη δίοδος προς το οξυγόνο, όπως στις ρωγμές.

Διαφορές στη συγκεντρώσεις της υγρασίας και στην ανθεκτικότητα απέναντι στη διάβρωση θεωρούνται υπεύθυνες για τη δημιουργία ανοδικών και καθοδικών περιοχών. Όπου υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό με το οποίο βρίσκονται σε επαφή τα μέταλλα σε διαφορετικές περιοχές, αναπτύσσονται άνοδοι και κάθοδοι στα σημεία όπου οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές. Οι περιοχές του μετάλλου που βρίσκονται υπό καταπόνηση τείνουν να αποτελούν την άνοδο, ενώ οι μη καταπονημένες περιοχές την κάθοδο.



Φωτ. 2.3: Γαλβανική Διάβρωση.

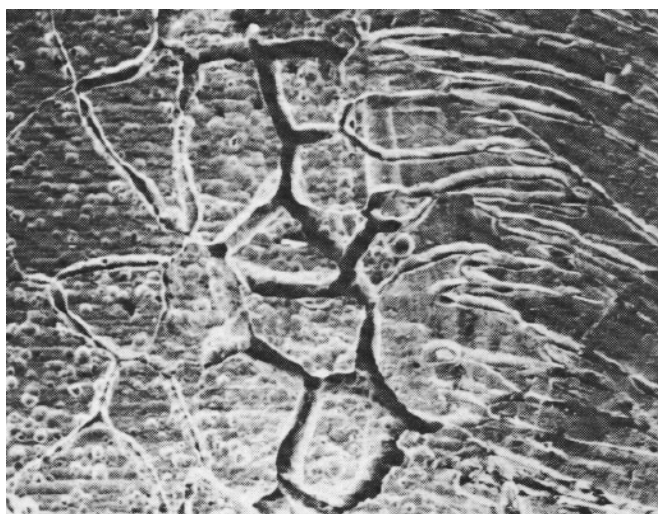
2.1.5. Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion)

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μία τοπική μορφή διάβρωσης. Είναι επιλεκτική μορφή επίθεσης στα όρια των κόκκων ή στις παρακείμενες σε αυτά, ζώνες . Αποτελεί επικίνδυνη μορφή διάβρωσης επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις

μεταξύ των κόκκων μπορεί να είναι πολύ μικρές για να ανθίστανται στις εφελκυστικές τάσεις, η σκληρότητα του υλικού ελαττώνεται σε μεγάλο βαθμό και απότομα και μπορεί να συμβεί θραύση χωρίς να προϋπάρχει κανενός είδους προειδοποίηση. Μικρή ή και καθόλου επίθεση παρατηρείται στο κυρίως σώμα του κόκκου. Αυτό επιδρά σε απώλεια αντοχής και ολκιμότητας. Η επίθεση είναι συνήθως ταχεία, η διείδυση γίνεται σε βάθος προκαλώντας αστοχία.

Ο μηχανισμός που οδηγεί σε αυτό το είδος διάβρωσης, είναι η δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων λόγω της διαφορετικής σύστασης της ζώνης που βρίσκεται ακριβώς στα όρια των κόκκων και της αμέσως παρακείμενης περιοχής, γεγονός που οδηγεί σε διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε αυτές τις δύο περιοχές. Συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων, οι συγκεντρώσεις ακαθαρσιών ή των διάφορων κραματικών στοιχείων στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό αυτών. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, υπάρχει μία ζώνη ενός λιγότερου ευγενούς υλικού στα όρια των κόκκων, η οποία λειτουργεί ως άνοδος, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία της επιφάνειας σχηματίζουν την κάθοδο. Ο λόγος των επιφανειών ανόδου – καθόδου είναι μεγάλος, επομένως η ένταση της διάβρωσης είναι επίσης υψηλή. Όλοι οι παράγοντες που οδηγούν σε αυτού του είδους τη διάβρωση προέρχονται από την θερμική διεργασία του υλικού, όπως είναι η συγκόλληση και διάφορες άλλες θερμικές κατεργασίες.

Η ενδοκρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται συνήθως σε ανοξειδωτους χάλυβες και κράματα με βάση το νικέλιο, το αλουμίνιο, το χρώμιο, το χαλκό και τον χυτό ψευδάργυρο.



Φωτ. 2.4: Περικρυσταλλική Διάβρωση.

2.1.6. Εκλεκτική Προσβολή – Έκπλυση (Selective Attack, Leaching)

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο (συνήθως το κραματικό στοιχείο) απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό, για αυτό και αναφέρεται και ως “αποκραματοποίηση” (Dealloying). Το μέταλλο είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο τμήμα του κράματος διατηρεί τη μεταλλική του μορφή, με ταυτόχρονη υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Η κατοχή των κραμάτων σε αυτού του είδους τη διάβρωση εξαρτάται από τη σύνθεση τους και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού, αν δε αυτή ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή, η αντίσταση του κράματος γίνεται περίπου ίση με αυτή του ευγενέστερου συστατικού στην καθαρή του μορφή.

Μία μορφή αποκραματοποίησης, η αποψευδαργύρωση (dezincification), είναι ένας τύπος επίθεσης που λαμβάνει χώρα σε κράματα χαλκού - ψευδαργύρου, και στην οποία ο ψευδάργυρος διαβρώνεται επιλεκτικά, αφήνοντας ένα πορώδες κατάλοιπο χαλκού και προϊόντων διάβρωσης. Το κράμα αν και διαβρωμένο επανακτά μερικές φορές την αρχική του κατάσταση και πολλές φορές φαίνεται ανέπαφο εκτός από το επιφανειακό μαύρισμα, αλλά μειώνεται σημαντικά η αντοχή του σε εφελκυσμό και η αγωγιμότητά του.

Στην εκλεκτική προσβολή, όπως είναι και η αποψευδαργυροποίηση, ένα ή περισσότερα κραματικά στοιχεία διαβρώνονται επιλεκτικά, αφήνοντας ένα πορώδες υπόλοιπο το οποίο μπορεί να επανακτήσει το αρχικό σχήμα του κράματος. Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται συνήθως σε πιο ευγενή μεταλλικά κράματα, όπως χρυσού - χαλκού ή χρυσού - αργύρου και χρησιμοποιείται στον εξευγενισμό του χρυσού.



Φωτ. 2.5: Αποκραματοποίηση.

2.1.7. Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση (Cavitation Corrosion)

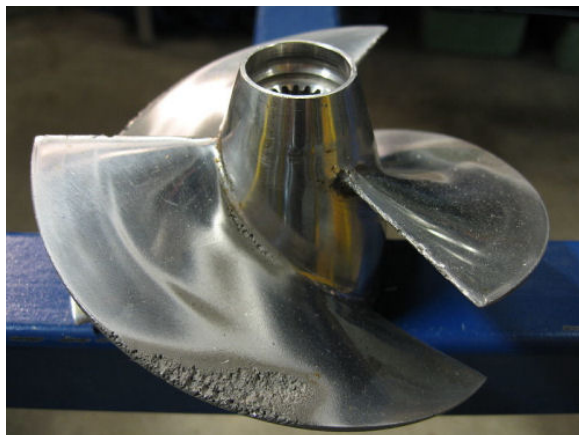
Αυτό το είδος της διάβρωσης έχει πολλά κοινά στοιχεία με τη διάβρωση με απόξεση αλλά η εμφάνιση της επίθεσης (Φωτ. 2.7 και 2.8) διαφέρουν από αυτήν. Ενώ η δομή της επιφάνειας που έχει υποστεί erosion corrosion ακολουθεί τη μορφή που της έχει δοθεί από την ροή του υγρού, στην σπηλαιώδη διάβρωση δημιουργούνται βαθιές οπές κάθετα στην επιφάνεια. Οι οπές αυτές συνήθως βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους δημιουργώντας μία σπογγώδη επιφάνεια.

Η σπηλαιώση έχει έναν ειδικό μηχανισμό, για αυτό το λόγο και θεωρείται ξεχωριστό είδος διάβρωσης και όχι υποκατηγορία της erosion corrosion.

Η σπηλαιώδης διάβρωση εμφανίζεται σε ροές υψηλών ταχυτήτων και δυναμικές συνθήκες του ρευστού προκαλώντας μεγάλες αποκλίσεις πιέσεων, όπως συμβαίνει στις τουρμπίνες και στις προπέλες. Σχηματίζονται φυσαλίδες σε περιοχές χαμηλής πίεσης ή σε περιοχές όπου έστω και στιγμιαία έχουμε χαμηλή πίεση, αυτές σπάνε απότομα με αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλών πιέσεων στην εν λόγω περιοχή. Όταν αυτό το φαινόμενο λαμβάνει χώρα στη μεταλλική επιφάνεια, η κατάρρευση της φυσαλίδας προκαλεί στιγμιαία συγκεντρωμένη δύναμη στο μέταλλο μαζί με υψηλές τοπικές τάσεις και πιθανόν πλαστική παραμόρφωση του υλικού και αφαιρούνται μέρη του προστατευτικού φιλμ. Επαναλήψεις του φαινομένου μπορεί να οδηγήσουν σε μικροσκοπική κόπωση και σχηματισμό ρωγμών στη μεταλλική επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας το υλικό καθίσταται ιδιαίτερα ενεργό, ειδικά στα σημεία όπου έχει συμβεί η επίθεση.

Μέτρα πρόληψης αυτού του είδους της διάβρωσης αποτελούν τα παρακάτω:

- Αποφυγή υψηλών ταχυτήτων της ροής του υγρού.
- Αποφυγή επικάθισης και σχηματισμού φυσαλίδων μέσω του καλού καθαρισμού της μεταλλικής επιφάνειας.
- Χρήση ανθεκτικών επιστρωμάτων και προσοχή στην τοποθέτησή του.
- Καλός σχεδιασμός ώστε να αποφθεχθούν απότομες και μεγάλες αλλαγές στην πίεση.



Φωτ. 2.7: Διάβρωση Σπηλαιώσης.

2.1.8. Διάβρωση με Απόξεση (Erosion Corrosion)

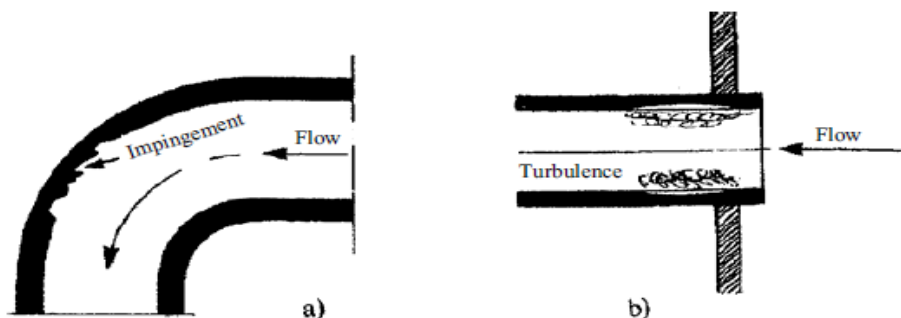
Όταν υπάρχει μία σχετική κίνηση του υγρού σε σχέση με ένα μεταλλικό υλικό βυθισμένο σε αυτό, η μεταλλική επιφάνεια σε πολλές περιπτώσεις υπόκειται μηχανική φθορά γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη διάβρωση, τη λεγόμενη διάβρωση με απόξεση (erosion).

Ο μηχανισμός αυτού του είδους σχετίζεται με το ότι παρεμποδίζεται ο σχηματισμός των εναποθέσεων των προϊόντων της διάβρωσης ή των κατακρημνίσεων των αλάτων από τη διαδικασία της διάβρωσης, με αποτέλεσμα η επιφάνεια του μετάλλου να καθίσταται καθαρή από οτιδήποτε άλλο και συνεπώς πιο ενεργή. Σε μερικές σπάνιες περιπτώσεις, η διάβρωση αυτή μπορεί να συνοδεύεται και από μηχανική φθορά (mechanical erosion), στην οποία στερεά μόρια που κυκλοφορούν μέσα στο εν λόγω υγρό παρασύρουν μόρια από την μεταλλική επιφάνεια και προκαλούν κατ' αυτόν τον τρόπο πλαστική παραμόρφωση, που καθιστά το μέταλλο ακόμη πιο ενεργό.

Τα αποτελέσματα αυτής της διάβρωσης είναι αυλάκια ή ρωγμές με προσανατολισμό, ο οποίος καθορίζεται από τη ροή του υγρού και τις τοπικές συνθήκες αυτής.

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα, ότι η erosion corrosion είναι τυπική μορφή διάβρωσης σε μεγάλες ταχύτητες μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του υγρού και είναι ιδιαίτερα έντονη σε περιπτώσεις ροής δύο φάσεων ή πολυφασικές (για παράδειγμα ροή υγρού – αερίου ή υγρού με στερεά μόρια μέσα στη ροή). Τα στοιχεία τα οποία είναι πιο ευπαθή απέναντι σε αυτού του είδους τη διάβρωση είναι οι προπέλες, οι αντλίες, τα διάφορα μέλη των τουρμπινών, οι βαλβίδες, τα ακροφύσια και άλλα. Τα πλέον ευαίσθητα υλικά

είναι αυτά που κατά κανόνα προστατεύονται από τα προϊόντα της παθητικοποίησης με εσωτερικές δυνάμεις και προσκόλληση στο υπόστρωμα, όπως είναι για παράδειγμα ο χαλκός, ο μόλυβδος και τα κράματά τους, ο χάλυβας και κάτω από ορισμένες συνθήκες το αλουμίνιο και τα κράματά του. Ο ανοξείδωτος χάλυβας και τα κράματα νικελίου είναι πιο ανθεκτικά λόγω του φαινομένου της παθητικοποίησης στο οποίο υπόκεινται.



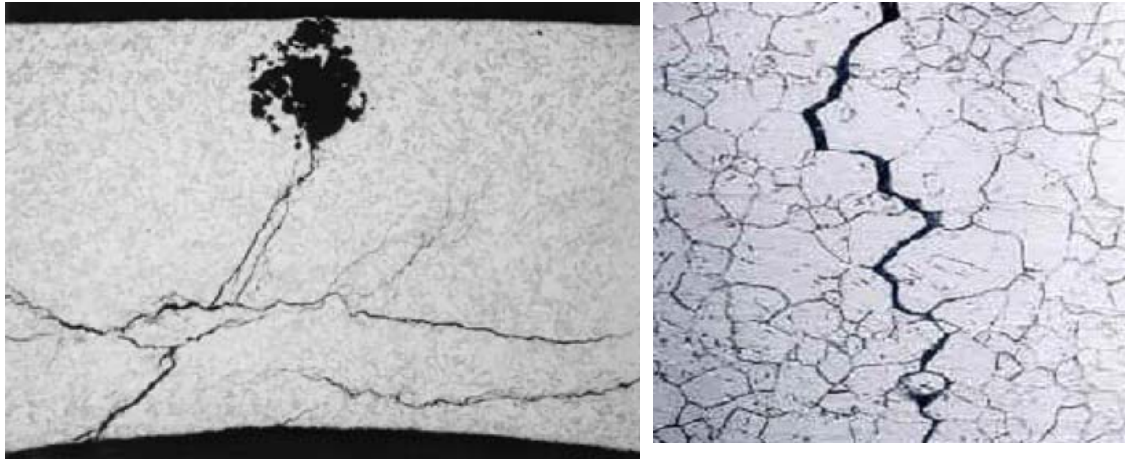
Σχ. 2.3: Διάβρωση από: α) πρόσκρουση β) τυρβώδη ροή

2.1.9. Ρωγμάτωση από Διάβρωση υπό Μηχανική Καταπόνηση (SCC Environmentally Assisted Cracking)

Η ρωγμάτωση από διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση ορίζεται ως η καθυστερημένη αστοχία των κραμάτων από ρωγμάτωση όταν αυτά εκτίθενται σε συγκεκριμένο περιβάλλον υπό την παρουσία στατικών εφελκυστικών τάσεων. Η σημασία της ταυτόχρονης δράσης της διάβρωσης και των τάσεων φαίνεται από τον ορισμό. Μία διαφορετικά εφαρμοζόμενη τάση και ένα διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον, δεν θα παράγουν SCC. Τα επίπεδα των τάσεων στα οποία συμβαίνει η αστοχία είναι αρκετά πιο χαμηλά από αυτά στα οποία θα συμβεί η ρωγμάτωση με την απουσία διάβρωσης. Η χαμηλότερη τάση, κάτω από την οποία εμφανίζεται η SCC ονομάζεται τάση κατωφλίου και σε μερικά συστήματα μπορεί να είναι και μόλις το 10% της τάσης διαρροής. Η ύπαρξη της διάβρωσης από μόνη της δεν αποτελεί ικανή συνθήκη για να προκαλέσει SCC.

Η διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση λαμβάνει χώρα στα σημεία όπου εφαρμόζονται τάσεις. Συνήθως το μέταλλο ή το κράμα επιφανειακά φαίνονται να είναι ανεπηρέαστα από τη διάβρωση, όμως ρωγμές εισχωρούν στο εσωτερικό του σε εκείνα τα σημεία. Ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού παράγοντα, η ρωγμάτωση μπορεί να είναι περικρυσταλλική (intergranular) ή

ενδοκρυσταλλική (transgranular). Ο ρυθμός της διάδοσης μπορεί να ποικίλει αρκετά και επηρεάζεται από τα επίπεδα των τάσεων, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαβρωτικού. Αυτού του είδους η διάβρωση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα μέσα. Όλα τα μέταλλα είναι πιθανό να υποστούν SCC. Οι απαραίτητες συνθήκες για αυτού του είδους τη διάβρωση είναι: 1. Κατάλληλο διαβρωτικό περιβάλλον. 2. Εφελκυστικές τάσεις. 3. Ευπαθές μέταλλο. 4. Κατάλληλη θερμοκρασία και pH.



Φωτ. 2.8: Ρωγμές από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

2.2. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Το φαινόμενο της διάβρωσης καθορίζεται από πολλούς διαφορετικούς παράγοντες εκ των οποίων οι σημαντικότεροι, καθώς και ο ρόλος τους στο φαινόμενο καθορίζονται στη συνέχεια.

- ◇ Θερμοκρασία : Όπως όλες οι χημικές αντιδράσεις, ο ρυθμός της διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- ◇ pH : Γενικά, όσο η τιμή του pH τείνει προς περισσότερο όξινες ή βασικές τιμές, αυξάνεται και η ταχύτητα της διάβρωσης.
- ◇ Παρουσία οξυγόνου : Η παρουσία οξυγόνου αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης του σιδήρου καθώς και πολλών άλλων μετάλλων.
- ◇ Διαβρωτικά στοιχεία: Η συγκέντρωση και το είδος των διαβρωτικών παραγόντων στο περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται το μέταλλο επηρεάζει τόσο το ποσοστό εμφάνισης της διάβρωσης, όσο και το ρυθμό του φαινομένου.
- ◇ Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος : Αυξάνει τη διάβρωση είτε απομακρύνοντας το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του μετάλλου εκθέτοντας έτσι τα απρόσβλητα ως τότε τμήματα στο διαβρωτικό περιβάλλον, είτε επηρεάζοντας τη διάχυση ιόντων του διαλύματος (για παράδειγμα αυξημένη ροή νερού σε κάποιο σωλήνα).
- ◇ Επαφή ανόμοιων μετάλλων : Η επαφή ανόμοιων μετάλλων προκαλεί τη δημιουργία γαλβανικού ζεύγους και ως εκ τούτου επιταχύνει την εμφάνιση διάβρωσης .
- ◇ Ανομοιογένεια επιφάνειας : Η αύξηση της ανομοιογένειας (χημική σύσταση ή γεωμετρικές ατέλειες, αταξίες δομής) της επιφάνειας, αυξάνει και τη διάβρωση.
- ◇ Πλαστικές παραμορφώσεις : Οι μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες χωρίς ανόπτηση, οδηγούν τοπικά στη δημιουργία σημείων περισσότερο ανοδικών (ενεργειακά αναβαθμισμένων), με συνέπεια την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων, που επιτείνουν το φαινόμενο.
- ◇ Μηχανικές τάσεις : Η ύπαρξη εσωτερικών μηχανικών τάσεων επιταχύνει τη διάβρωση και οδηγεί συχνά σε ψαθυρή θραύση της μεταλλικής κατασκευής.

- ◇ Υπαρξη τριεπιφάνειας : Σε κάθε περίπτωση που υπάρχει τριεπιφάνεια (κάλυβας-θαλασσινό νερό-αέρας) όπως π.χ. στην ίσαλο γραμμή των πλοίων, η διάβρωση του μετάλλου ή του κράματος είναι εντονότερη.
- ◇ Εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή των ιδιοτήτων του : Γενικά η εναλλαγή ή διακύμανση ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος, αυξάνουν τη διάβρωση.
- ◇ Ακτινοβολίες : Η έκθεση των μετάλλων ή κραμάτων σε ακτινοβολία συνεπάγεται τη δημιουργία πρόσθετων αταξιών δομής που καθιστούν το μέταλλο πιο ανοδικό (ενεργειακά αναβαθμισμένο) και προκαλούν την ταχύτερη διάβρωση του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**3.1. Εισαγωγή [5]**

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 :

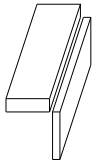
1. **Συγκόλληση με τήξη (fusion welding)**, όπου προσδίδεται θερμότητα στα υπό ένωση μέταλλα μέχρι να συμβεί σύντηξη. Δεν απαιτείται η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης.
2. **Συγκόλληση με ηλεκτρική αντίσταση (electric-resistance welding)**, όπου πρώτα προσδίδεται θερμότητα με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος 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.

3.2. Τύποι σύνδεσης [5]

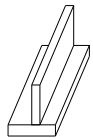
Οι βασικοί τύποι σύνδεσης (joint types) είναι πέντε και είναι οι εξής :



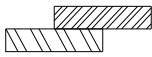
α) **Μετωπική σύνδεση (butt joint)**, όπου η σύνδεση γίνεται μεταξύ δύο μελών που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.



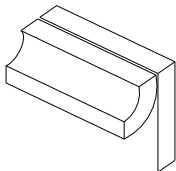
β) **Γωνιακή σύνδεση (corner joint)**, όπου η σύνδεση γίνεται μεταξύ των δύο μελών που βρίσκονται κάθετα μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν γωνία 90°.



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.



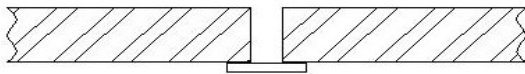
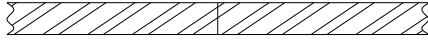
ε) **Σύνδεση κατά ακμή (edge joint)**, όπου η σύνδεση γίνεται μεταξύ των ακμών δύο ή περισσότερων, παράλληλων ή περίπου παράλληλων μελών.

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.

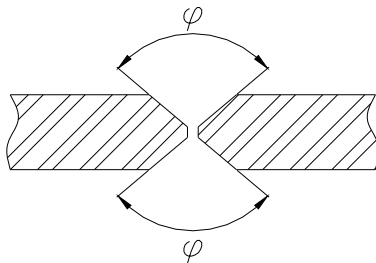
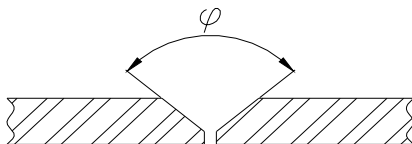
α) **Μετωπική συγκόλληση**

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.

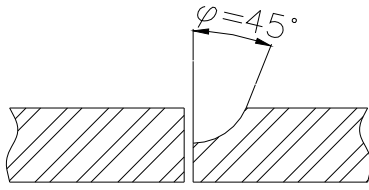


Ανοικτή συμβολή : απομακρύνονται λίγο οι ακμές των ελασμάτων ώστε να δημιουργηθεί ένα κενό μεταξύ τους. Σε περιπτώσεις που είναι αδύνατη ή μη επιθυμητή η αμφίπλευρη συγκόλληση, είναι δυνατόν να γίνει συγκόλληση πλήρους διείσδυσης των ελασμάτων με τη βοήθεια της επικαλύπτρας (backing strip).

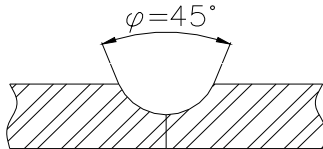
Τύπου V : η συγκόλληση πλήρους διείσδυσης σε μεγαλύτερα πάχη ελασμάτων μπορεί να γίνει μόνο με κατάλληλη διαμόρφωση των ακμών των ελασμάτων. Η πιο συνήθης διαμόρφωση είναι η V.



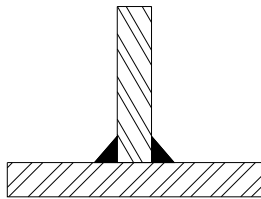
Τύπου X : σε πολύ παχιά ελάσματα η διαμόρφωση τύπου V οδηγεί σε πολύ μεγάλες ποσότητες προστιθέμενου μετάλλου, ενώ η συγκόλληση από τη μία μόνο πλευρά δημιουργεί μη αποδεκτές παραμορφώσεις. Για να παρακαμφθούν αυτά τα προβλήματα χρησιμοποιείται η συγκόλληση τύπου X, με την οποία μπορούν να συγκολληθούν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



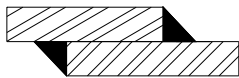
Τύπου J : αυτός ο τύπος συγκόλλησης είναι παραλλαγή της 1/2V και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ελάσματα μεγάλου πάχους.



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°. 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.

3.3. Μέθοδοι Συγκόλλησης

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

3.3.1. 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.

3.3.2. 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 λήκη 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 .

3.3.3. 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 αναλίσκεται. 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.

3.3.4. 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 περισσότερων ηλεκτρικών τόξων που δημιουργούνται μεταξύ ενός ή περισσότερων 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 διείσδυση και να είναι δυνατή η συγκόλληση ελασμάτων μεγάλου πάχους.

3.3.5. 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.

3.3.6. 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.

3.3.7. 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 CO₂ με μήκος κύματος στην περιοχή του μακρινού υπέρυθρου, είτε με Laser YAG-Nd⁺³ με μήκος κύματος στο κοντινό υπέρυθρο, με παλμική ή με συνεχή λειτουργία. Η μεταφορά της δέσμης YAG-Nd⁺³ 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

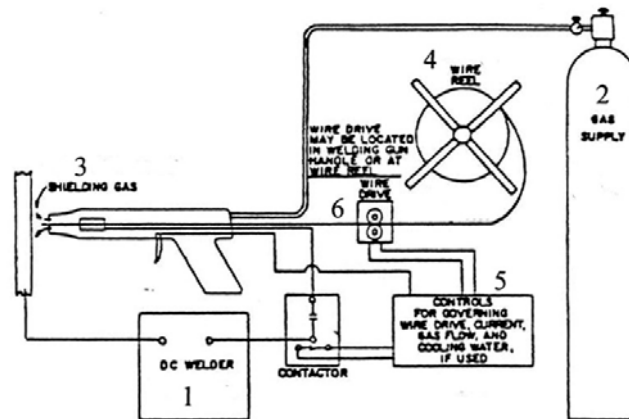
απορρέουν από τη “φορητότητα” των οπτικών ινών. Η δέσμη Laser εστιάζεται σε μια μικρή επιφάνεια με συνέπεια την τήξη και την εξαχνωση του υλικού.

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 βαθειά 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/mm², τη στιγμή που στη συγκόλληση με πλάσμα είναι $5 \cdot 10^6$ - 10^{10} W/mm² και στη SMAW είναι $5 \cdot 10^6$ - 10^8 W/mm², ενώ και η περιοχή της ζώνης τήξης είναι στενότερη αφού η μέθοδος εστιάζει στην περιοχή που χρειάζεται.

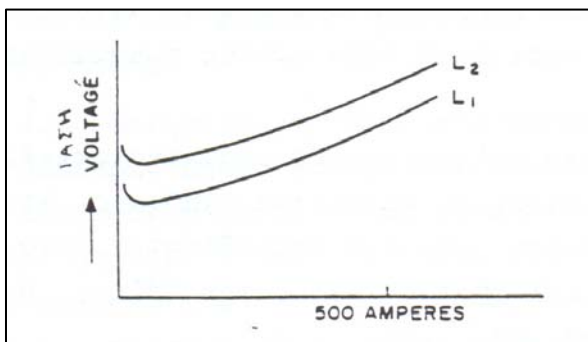
3.3.8. Συγκόλληση με τηκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (Gas metal arc welding-GMAW)

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 CO₂.



Σχήμα 3.1. Συγκόλληση με καταναλισκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (1) γεννήτρια, (2) φιάλη αερίου προστασίας, (3) αέριο προστασίας, (4) ανέμη, (5) έλεγχοι, (6) προώθηση ηλεκτροδίου.

3.3.8.1. 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.

3.3.8.2. 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.

3.3.8.3. 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 ανοξείδωτου 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

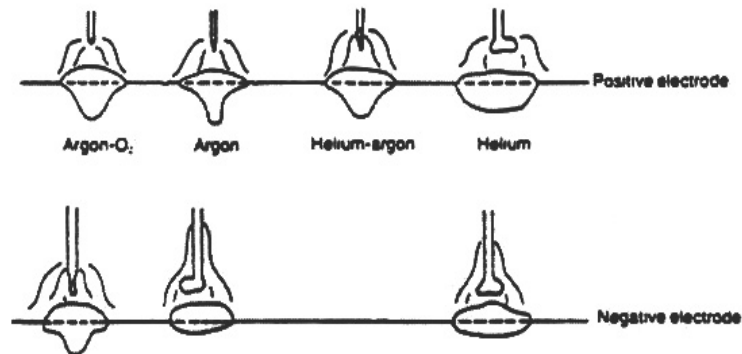
2) Μαλακός χάλυβας

- α. Μίγμα Ar + 5% O₂
- β. Για μεταφορά με βύθιση Ar + 25% CO₂ για πάχη μικρότερα των 3.2 mm, Ar + 50% CO₂ για μεγαλύτερα πάχη, ή σκέτο CO₂ για μεγαλύτερη διείσδυση

3) Ανοξείδωτος χάλυβας

- α. Μίγμα Ar + 1-2% O₂
- β. Για μεταφορά με βύθιση μίγμα 90% He + 7,5% Ar + 2,5 CO₂ .

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 οξείδια και νιτρίδια στη λίμνη συγκόλλησης (σχήμα 2.3).



Σχήμα 3.3. Επίδραση του αερίου προστασίας στην όψη και τη διείσδυση της συγκόλλησης.

3.3.8.4. 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 CO₂, 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 διαμέτροι, 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*.

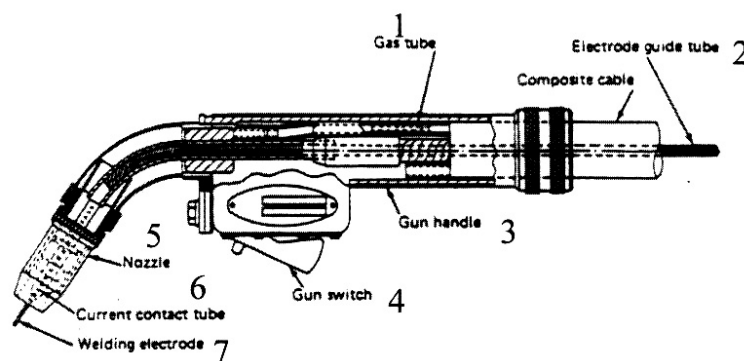
Η μέγιστη διείσδυση επιτυγχάνεται με την *backhand welding* και υπό γωνία 25 μοιρών, αν και η γωνία που χρησιμοποιείται περισσότερο στην πράξη είναι μεταξύ των 5 και 15 μοιρών. Επίσης αυτή η τεχνική διακρίνεται για το σταθερότερο τόξο της, τις λιγότερες εκτοξεύσεις υλικού αλλά και για τη μορφή

του «κορδονιού» της συγκόλλησης, το οποίο είναι πιο κυρτό και πιο στενό. Αυτή η τεχνική προτιμάται για τη συγκόλληση χαλύβδινων ελασμάτων.

3.3.8.5. 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 προστιθέμενου 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 3.4 Πιστόλι συγκόλλησης GMAW (1)σωλήνας αερίου, (2)σωλήνας-οδηγός ηλεκτροδίου,(3)λαβή πιστολιού,(4)διακόπτης πιστολιού, (5) ακροφύσιο, (6) σωλήνας επαφής, (7) ηλεκτρόδιο συγκόλλησης.

3.3.8.6. 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, CO₂ 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 CO₂. 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.

3.4. 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.

	SMAW	GTAW	Electroslag/ Electrogas	Βυθισμένου τόξου	GMAW
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.

3.5. Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων [4]

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 ₂)
Συναρμολόγηση τομέων (assembly)	Επίπεδα ελάσματα	Κατά συμβολή	μονόπλευρη
	Καμπύλα ελάσματα	Κατά συμβολή	μονόπλευρη GMAW (CO ₂ , CO ₂ +Ar)
	Εσωτερικό γάστρας	Αυχενική	Βαρύτητας GMAW (με CO ₂)
Τελική συναρμολόγηση (final assembly)	Εξωτερικά ελάσματα	Κατά συμβολή (επίπεδη)	μονόπλευρη GMAW (CO ₂ , CO ₂ +Ar)
		Κατά συμβολή (κατακόρυφη)	electroslag GMAW (CO ₂ , CO ₂ +Ar)
		Κατά συμβολή (μετωπική)	Βυθισμένου τόξου GMAW (με CO ₂)
	Εσωτερικό γάστρας	Κατά συμβολή (κατακόρυφη)	Electroslag αναλίσκόμενου οδηγού
		Κατά συμβολή (επίπεδη)	Βυθισμένου τόξου GMAW (με CO ₂)

Πίνακας 3.2. Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων.

3.6. Στοιχεία Μεταλλουργίας Συγκολλήσεων

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.

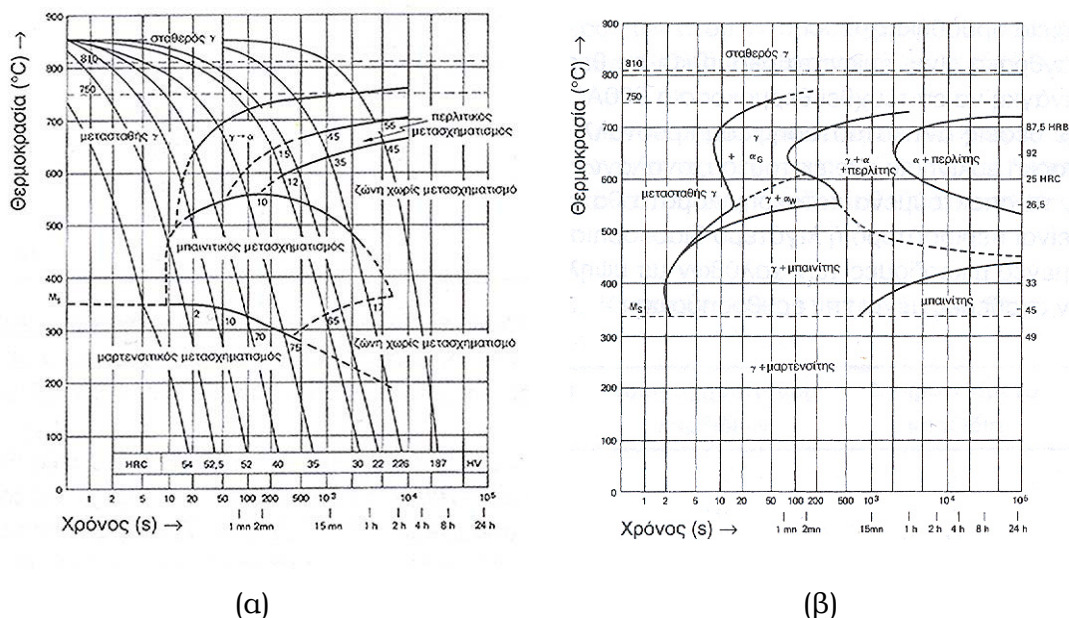
- *Διακρυστάλλωση* είναι η δημιουργία μικρογραφικού ιστού δηλαδή ανομοιομορφης ανάπτυξης κρυστάλλων-κόκκων σε προνομιακές διευθύνσεις και οφείλεται στην- έστω και μικρή- ανισοθερμία του τήγματος και στη ροή της θερμότητας κατά τη στερεοποίηση.
- *Χημικός διαφορισμός* είναι η ετερογένεια στην περιεκτικότητα 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 δενδριτών, οι οποίοι είναι τόσο λεπτότεροι όσο η ταχύτητα απόψυξης είναι μεγαλύτερη. Η αργή απόψυξη ευνοεί τους μεγάλους και χονδρούς δενδρίτες, 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 A₁. 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 μεταλλογνώσια (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..

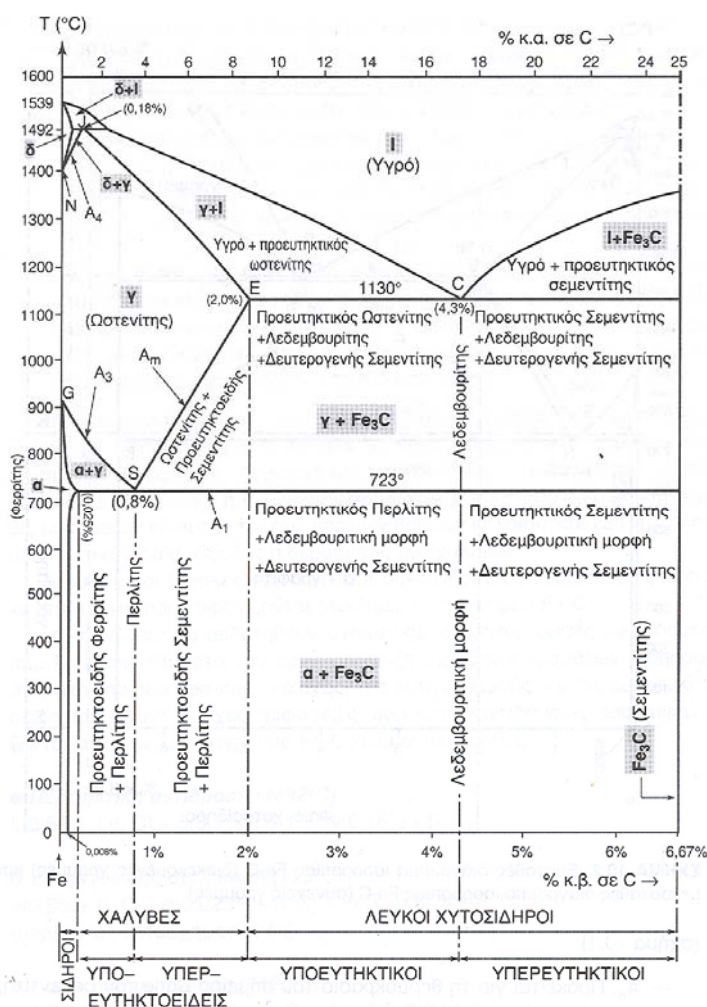


Σχήμα 3.5 Τυπικές καμπύλες (α) CCT και (β) TTT κραματωμένου χάλυβα 0.35%C.

Στην περίπτωση ενός κοινού ανθρακούχου κάλυβα 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 κάλυβας.

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 κάλυβα με 0,8% C : $\theta \gg A_3$ ή $A_m = 723^\circ\text{C}$, ή, για κάλυβα 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 3.6. Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C.

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°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 100-200°C/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 4 – ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΩΝ ΤΟΥ

4.1 Οι χάλυβες [1], [2], [5], [24], [25], [26], [18], [27]

4.1.1. Εισαγωγή

Οι χάλυβες συνιστούν κράματα Fe-C με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη ή ίση του 1.5% κ.β. Ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται οι χάλυβες περιέχουν και ορισμένα άλλα στοιχεία κραμάτωσης, σε μικρές ή μεγαλύτερες ποσότητες, τα οποία τροποποιούν τις φυσικοχημικές ή και τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Ως προς τη χημική τους σύσταση οι χάλυβες διακρίνονται σε:

- ο Κοινούς ή ανθρακούχους χάλυβες και
- ο Κραματωμένους ή ειδικούς χάλυβες.

Ως προς τον προορισμό τους οι χάλυβες διακρίνονται σε :

- ο χάλυβες διαμόρφωσης και
- ο χυτοχάλυβες

Ως προς τις χρήσεις τους οι χάλυβες διακρίνονται σε :

- ο χάλυβες κατασκευών
- ο εργαλειοχάλυβες
- ο ανοξείδωτους ή πυρίμαχους
- ο χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών
- ο κ.λ.π.

Ο σίδηρος και ο χάλυβας που αποτελεί το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο μεταλλικό κράμα διαβρώνεται σε πολλές διαφορετικές συνθήκες. Η επιλογή για τη χρήση τους βασίζεται κυρίως σε ιδιότητες όπως η αντοχή, η ευκολία διαμόρφωσης και το κόστος και δευτερευόντως στην αντοχή τους σε διάβρωση. Όλοι οι χάλυβες και οι χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης διαβρώνονται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας. Σε κάποιες περιπτώσεις η προσθήκη Cu σε ποσοστό περίπου 3% μπορεί να επιφέρει μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε ποσοστό 25 ή και 50%. Στοιχεία όπως ο Cu, ο P, το Cr και το Ni έχει αποδειχτεί ότι βελτιώνουν την αντίσταση σε διάβρωση. Ο σχηματισμός συμπαγούς, στενά συνδεδεμένης σκουριάς, ως προϊόν της διάβρωσης, μειώνει το ρυθμό της διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνήθως υψηλότερος τον

πρώτο χρόνο της έκθεσης στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα επόμενα χρόνια, ενώ αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της ρύπανσης και της υγρασίας.

4.1.2. Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες

Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες καλούνται τα κράματα Fe-C, τα οποία εκτός από τις συνήθεις ακαθαρσίες (έως 0.04%P και 0.05%S), δεν περιέχουν άλλα στοιχεία κραμάτωσης εκτός από μικρά ποσοστά σε Mn (0.25-1%)

Ανάλογα με το ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες διακρίνονται σε :

- Υποευτηκτοειδείς, με ποσοστό άνθρακα μικρότερο από 0.80% κ.β. Όσοι περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό από 0.10% έως 0.25% ονομάζονται μαλακοί χάλυβες, από 0.20% έως 0.50% χάλυβες μετρίου άνθρακα και, τέλος, για ποσοστά μεγαλύτερα από 0.50% ονομάζονται χάλυβες υψηλού άνθρακα.
- Ευτηκτοειδείς, που περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό 0.80% κ.β.
- Υπερευτηκτοειδείς, που περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό 0.80-2.00%

Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα, η μηχανική αντοχή των χαλύβων αυξάνεται, ενώ η ολκιμότητά τους ελαττώνεται. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή συμπεριφορά και καθιστά το χάλυβα δύσκολα συγκολλησιμο. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος υπάρχουν χάλυβες με χαμηλό ποσοστό άνθρακα, που οφείλουν την αντοχή τους στην κραμάτωση.

4.1.3. Κραματωμένοι χάλυβες

Το ποσοστό του άνθρακα στους κραματωμένους χάλυβες δεν υπερβαίνει στην πράξη το 1% ενώ τα συνήθη στοιχεία προσθήκης είναι : Ni, Mn, Cr, Si και Mo (κύριες προσθήκες) και V, W, Cu, Ti, Al, B, Pb, Nb (δευτερεύουσες προσθήκες). Οι κραματωμένοι χάλυβες διακρίνονται σε :

- ο Ελαφρά κραματωμένους ή μικροκραματωμένους, όπου το ποσοστό των στοιχείων προσθήκης είναι μικρότερο του 2%.

- ο Μειρίως κραματωμένους, με ποσοστό στοιχείων προσθήκης από 2% έως 10%.
- ο Ισχυρά κραματωμένους, όπου το ποσοστό των στοιχείων προσθήκης είναι μεγαλύτερο του 10%.

Γενικά οι κοινοί χάλυβες παρουσιάζουν μικρή αντοχή σε μηχανική φθορά, διάβρωση και ανεπαρκή δυσθραυστότητα, ιδιότητες που βελτιώνονται με προσθήκη στοιχείων. Ανάλογα με την προσθήκη στοιχείων μπορούμε να πάρουμε χάλυβες διαφόρων μικροδομών, όπως μαρτενσιτικούς χάλυβες οι οποίοι έχουν δομή μαρτενσίτη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος με κύρια χαρακτηριστικά την αυξημένη σκληρότητα και αντοχή και τη μειωμένη ολκιμότητα, ωστενιτικούς χάλυβες με μικροδομή ωστενίτη μετασταθούς κατάστασης, φερριτικούς χάλυβες, κ.λ.π.

ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΚΟΙΝΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ				
Εμβαιότητα	Αντοχή στην επαναφορά	Μηχανικές ιδιότητες	Αντοχή στη φθορά	Αντοχή στη διάβρωση
Ni		Ni		(Ni)
Mn				
(Cr)	Cr		Cr	Cr
		(Si)		(Si)
	Mo	Mo	Mo	(Mo)
	W		W	
	V		V	

() = ελαφρά

Πιν. 4.1. Στοιχεία κραμάτωσης για τη βελτίωση των ιδιοτήτων κοινών χαλύβων

4.1.4. Ιστορική εξέλιξη και χρήσεις των χαλύβων στη Ναυπηγική

Από την αρχή του 20^{ου} αιώνα, οπότε ο σίδηρος αντικαταστάθηκε τελείως από το χάλυβα, ο τελευταίος παραμένει το σημαντικότερο ναυπηγικό υλικό για την ανέγερση της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου.

Κατά τη διάρκεια των πρώτων δεκαετιών χρήσης του χάλυβα ως Ναυπηγικού υλικού το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή του ήταν η αντοχή, όπως αυτή ορίζεται από το όριο διαρροής ή την τάση θραύσης. Η σημασία της ιδιότητας της δυσθραυστότητας και της αντίστασης στη διάδοση προϋπαρχουσών ρωγμών έγινε αντιληπτή για πρώτη φορά όταν επεκτάθηκε η

αρχή της ανέγερσης πλοίων εξ' ολοκλήρου με συγκόλληση, κάτι που συνέβη κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Συγκεκριμένα, στη δεκαετία 1942-52 αναφέρθηκαν τουλάχιστον 200 περιπτώσεις πλοίων που υπέστησαν σημαντικές θραύσεις. Από το σύνολο αυτό, τουλάχιστον εννέα πετρελαιοφόρα τύπου T-2 και επτά πλοία τύπου Liberty κόπηκαν στα δύο. Αν και οι περισσότερες από τις αστοχίες αυτές προκλήθηκαν από λάθη στη σχεδίαση λεπτομερειών ή από λανθασμένες πρακτικές συγκόλλησης, αυτό αποτέλεσε την αφορμή για την ανάπτυξη νέων τύπων χαλύβων άνθρακα-μαγγανίου με βελτιωμένη αντοχή σε ψαθυρή θραύση.

Σημαντική ώθηση στην ανάπτυξη νέων χαλύβων υψηλής αντοχής και καλής δυσθραυστότητας προέκυψε από την ανάγκη κατασκευής υποβρυχίων που να λειτουργούν σε ολόένα μεγαλύτερα βάθη. Στη δεκαετία του 1940 και στις αρχές της δεκαετίας του 1950 τα υποβρύχια κατασκευάζονταν από χάλυβες υψηλής τάσης θραύσης (high-tensile strength, HTS steel), με όριο διαρροής 350 MPa σε αντικατάσταση του μαλακού χάλυβα που εκρησιμοποιείτο μέχρι τότε και που είχε όριο διαρροής περίπου 225 MPa. Από το τέλος της δεκαετίας του 1950 κυριαρχεί η χρήση του χάλυβα HY-80 με όριο διαρροής 560 MPa. Περαιτέρω εξελίξεις του χάλυβα αυτού υψηλής αντοχής περιλαμβάνουν τους τύπους HY-100 και HY-130 με όρια διαρροής 690 MPa και 900 MPa αντίστοιχα. Όλοι οι χάλυβες της σειράς HY έχουν αποκτήσει τις ιδιότητές τους από σειρά μεταλλουργικών διαδικασιών οι οποίες απαιτούν πολύ αυστηρές προδιαγραφές και ελέγχους για τη συγκόλλησή τους, έτσι ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία ρωγμών.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 και των αρχών της δεκαετίας του 1970 σημειώθηκαν σημαντικές εξελίξεις στην τεχνολογία βελτίωσης μιας άλλης ομάδας χαλύβων, των φερριτικών. Την ώθηση προς την κατεύθυνση αυτή έδωσαν η βιομηχανία κατασκευής θαλάσσιων εξέδρων εξόρυξης πετρελαίου (offshore industry) που αναζητούσε χάλυβες υψηλής αντοχής και δυσθραυστότητας, που να μπορούν ωστόσο να συγκολλούνται εύκολα, καθώς και οι νέες δυνατότητες των χαλυβουργείων να παράγουν “καθαρούς” χάλυβες, χωρίς δηλαδή ανεπιθύμητες προσμίξεις. Οι φερριτικοί χάλυβες είχαν και έχουν χρήση ως το πιο κοινό υλικό για μεταλλικές κατασκευές ξηράς, λόγω του μικρού κόστους τους και της εξαιρετικής συγκολλησιμότητάς τους. Σήμερα είναι δυνατή η παραγωγή τέτοιων χαλύβων με χαρακτηριστικά αντοχής και δυσθραυστότητας ίδια ή καλύτερα εκείνων του χάλυβα HY-80. Αυτό οφείλεται στο συνδυασμό “καθαρών” μεθόδων παρασκευής, ακριβούς προσθήκης μικρών

ποσοτήτων βελτιωτικών στοιχείων και κατάλληλων θερμικών κατεργασιών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φερριτικής μικροδομής που οδηγεί σε πολύ καλύτερη συγκολλησιμότητα. Αυτή η ομάδα χαλύβων έχει ονομαστεί “μικροκραματωμένοι χάλυβες υψηλής αντοχής” (high strength low alloy, HSLA steels), και θεωρείται ένα από τα πολλά υποσχόμενα υλικά για Ναυπηγικές εφαρμογές.

4.1.5. Χάλυβες υψηλής αντοχής

Η γάστρα του πλοίου και οι δεξαμενές κατασκευάζονται συνήθως από κοινό ναυπηγικό χάλυβα. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια διευρύνεται η χρήση χαλύβων υψηλής αντοχής, με αποτέλεσμα μικρότερου πάχους ελάσματα και χαμηλότερο βάρος, σε σχέση με τους ανθρακούχους χάλυβες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ο χάλυβας AH36, που ανήκει στους χάλυβες υψηλής αντοχής.

Σε σχέση με τον κοινό μαλακό χάλυβα (mild steel) ο χάλυβας υψηλής αντοχής AH36 :

- έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα ,
- έχει μεγαλύτερη σκληρότητα
- υψηλότερη αντοχή,
- εμφανίζει την ίδια αντοχή σε κόπωση,
- εξίσου καλή συγκολλησιμότητα, ενώ
- η αντοχή του σε διάβρωση είναι παρόμοια

Ship's Steel	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Al	Nb	V
Normal Strength	0.18-0.21	min 0.60	0.35-0.50	max 0.04	max 0.04							
High-Strength	max 0.18	0.9 - 1.6	0.10 - 0.5	max 0.04	max 0.04	max 0.35	max 0.2	max 0.40	max 0.08	max 0.08	max 0.05	max 0.1

Πιν.4.2. Στοιχεία κραμάτωσης κοινού ναυπηγικού χάλυβα και χάλυβα υψηλής αντοχής

Ωστόσο, ο χάλυβας υψηλής αντοχής υφίσταται μεγαλύτερες τάσεις (λόγω του μειωμένου πάχους), συνεπώς η απόξεση των προστατευτικών επικαλύψεων γίνεται πιο γρήγορα, άρα αυξάνεται η πιθανότητα έναρξης ρωγμής και συνεπώς ο κίνδυνος διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση. Τέλος, λόγω του μειωμένου

πάχους κατά τη χρήση χάλυβα υψηλής αντοχής, μειώνεται και το περιθώριο διάβρωσης (Περιθώριο διάβρωσης, corrosion margin : είναι το πάχος του χάλυβα που μπορεί να θυσιαστεί χωρίς τη δημιουργία προβλημάτων αντοχής στην κατασκευή). Συνεπώς κατασκευές από χάλυβα HS μπορεί να είναι ευπαθέστερες στη διάβρωση από τμήματα από κοινό χάλυβα.

Το γεγονός αυτό φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, όπου γίνεται μια σύγκριση του περιθωρίου διάβρωσης στην περίπτωση χρήσης του χάλυβα υψηλής αντοχής AH32 και του AH36 στα διάφορα μέρη της κατασκευής ενός πλοίου. Τα στοιχεία είναι από τον DNV. Είναι προφανές ότι η διαφορά αυτή είναι ακόμα μεγαλύτερη στην περίπτωση χρήσης κοινού χάλυβα.

Όπως φαίνεται στον πίνακα το αρχικό πάχος στην περίπτωση χρήσης του AH36 είναι μικρότερο σε όλες τις περιπτώσεις λόγω της αυξημένης αντοχής, ωστόσο το ελάχιστο επιτρεπόμενο πάχος δεν είναι ανάλογα μικρότερο, σε κάποιες περιπτώσεις δε, είναι το ίδιο με αυτό στην περίπτωση του AH32. Επομένως, με χρήση του χάλυβα AH32 υπάρχει 0.5-1 mm μεγαλύτερο περιθώριο απώλειας υλικού.

Panel description	HT32		HT36	
	t _{initial}	t _{min}	t _{initial}	t _{min}
Bottom	19.0	15.0	18.5	15.0
Side, general	21.0	17.0	19.0	16.0
Side upper	17.5	14.0	17.5	14.0
Deck	19.0	15.5	17.0	15.5
Inner side, mid height	16.5	13.5	15.0	12.5
Inner side, upper	20.0	16.0	20.0	16.0
Inner bottom	20.0	16.0	19.0	15.5
LBHD, lower strake	21.5	17.5	19.0	15.5
LBHD, mid height	15.5	12.5	14.0	12.5
LBHD upper strake	18.0	14.5	17.5	14.0
Stringers in double side	12.5	10.5		
Transv. frame, bottom	19.0	15.5		
Transv. Frame, deck, COT	12.0	9.5		
Transv. Bhd, BWT	20.0	16.0		
Transv. Bhd, COT, mid height	14.0	11.0		
Stringers in double side	12.5	10.0		

Πιν.4.3. Σύγκριση χάλυβα AH32 και AH36 ως προς το περιθώριο διάβρωσης

4.1.6. Μικροκραματωμένοι χάλυβες (HSLA)

Οι μικροκραματωμένοι χάλυβες οφείλουν την αντοχή τους στην ύπαρξη πολλών στοιχείων κραμάτωσης σε μικρή ποσότητα και σε κατάλληλες θερμομηχανικές κατεργασίες που υφίστανται. Ανάμεσα στα στοιχεία προσθήκης είναι το μαγγάνιο Mn, σε ποσοστό έως 1.5%, το νιόβιο Nb, το βανάδιο V, το τιτάνιο Ti, σε συνολικό ποσοστό έως 0.1%, ο χαλκός Cu, ο φώσφορος P, κ.ά. Το όριο διαρροής τους κυμαίνεται από 400-650 MPa, ενώ η επιμήκυσή τους έως τη θραύση είναι σημαντική, από 14% έως 27%. Η θερμοκρασία μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή συμπεριφορά είναι χαμηλή, λόγω του μικρού μεγέθους των κόκκων και η ικανότητα μορφοποίησης τους εν ψυχρώ είναι μικρή.

Οι βελτιωμένες ιδιότητες των χαλύβων HSLA οδηγούν στη μείωση του κόστους συντήρησης και σε πολλές περιπτώσεις και κατασκευής-λόγω του μικρότερου απαιτούμενου πάχους-αν και είναι ακριβότεροι από τους κοινούς χάλυβες. Επίσης, αν και ανθεκτικότεροι και σκληρότεροι σε σχέση με τους απλούς χάλυβες, οι χάλυβες υψηλής αντοχής έχουν ικανοποιητική όλκιμότητα και διαμορφώνονται και συγκολλούνται σχετικά εύκολα. Επιπλέον, επειδή πολλοί χάλυβες HSLA έχουν βελτιωμένη αντίσταση σε διάβρωση, επιτυγχάνεται ίδιος χρόνος ζωής για μικρότερο πάχος, ή μεγαλύτερος χρόνος ζωής για ίδιο πάχος σε σχέση με τους κοινούς χάλυβες. Επίσης η αντοχή σε κόπωση και σε φθορά κατά τη διάρκεια ζωής είναι πολύ καλή.

Διάβρωση των χαλύβων HSLA

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει σε θαλάσσιο περιβάλλον σε διάφορους τύπους χαλύβων HSLA, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά στην επίδραση των στοιχείων κραμάτωσης στη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης.

Σημαντικό ρόλο παίζει φυσικά ο χρόνος έκθεσης του υλικού στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Τα κυριότερα στοιχεία κραμάτωσης που φαίνεται να καθορίζουν τη συμπεριφορά του υλικού, είναι το Cr χρώμιο, το Al αλουμίνιο και το Mo μολυβδαίνιο. Το ποσοστό του άνθρακα δεν φαίνεται να επιδρά. Τόσο το Cr όσο και το Al έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού διάβρωσης αν και η αλληλεπίδρασή τους δεν είναι ευνοϊκή. Το Mo, αν και σε μικρότερο βαθμό, έχει

επίσης θετική επίδραση, όταν η περιεκτικότητά του κυμαίνεται στο 0.5%, ενώ σε περιεκτικότητα που φτάνει το 1.5% είναι επιζήμιο. Ωστόσο, αν και η ύπαρξη Mo και Al μειώνει το ρυθμό διάβρωσης, αυξάνεται το βάθος των βελόνων στη διάβρωση με βελονισμούς.

Εκτός των στοιχείων που προαναφέρθηκαν, το Ni νικέλιο και ο Cu χαλκός δείχνουν να ελαττώνουν το ρυθμό διάβρωσης, σε περιεκτικότητες 0.2%-1.3%. Χάλυβες χωρίς αυτά τα στοιχεία διαβρώνονται με υψηλότερο ρυθμό. Η ύπαρξη των στοιχείων κραμάτωσης, δε συντελεί μόνο στην μείωση του ρυθμού διάβρωσης, αλλά καθορίζει και τη μορφή των προϊόντων της διάβρωσης. Στην περίπτωση των χαλύβων HSLA, σχηματίζεται ένα στρώμα μαγνητίτη (magnetite) με καλή πρόσφυση στο μέταλλο βάσης. Στην αντίθετη περίπτωση λιγότερο προστατευτικών στρωμάτων, τα όρια του μαγνητίτη φαίνονται διαμέσου της σκουριάς, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός της σκουριάς ξεκίνησε αρκετές φορές πάνω σε στρώματα μαγνητίτη που αποξέστηκαν από την επιφάνεια του χάλυβα.

4.2. Διάβρωση συγκολλήσεων χάλυβα [4], [28], [25], [29], [17], [30-34], [35]

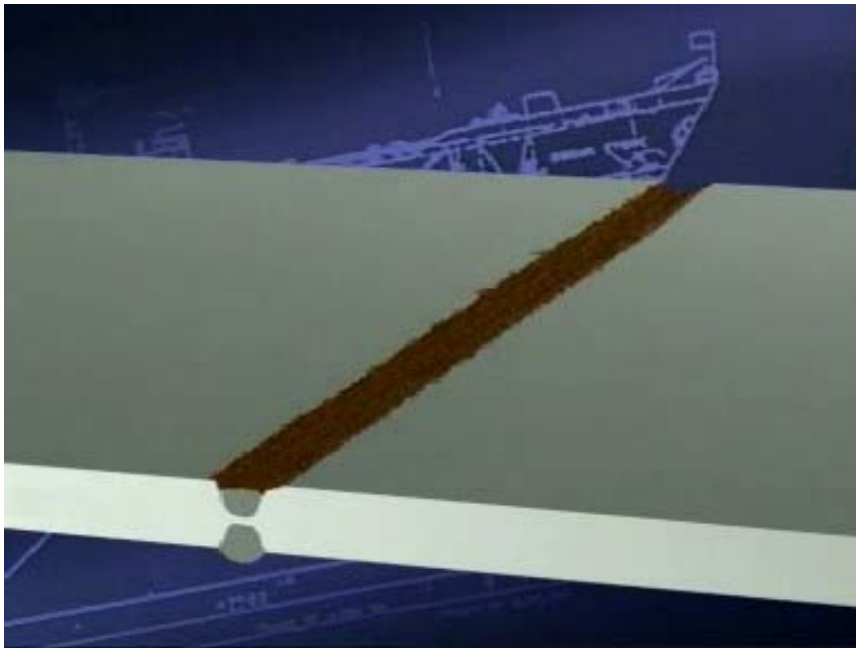
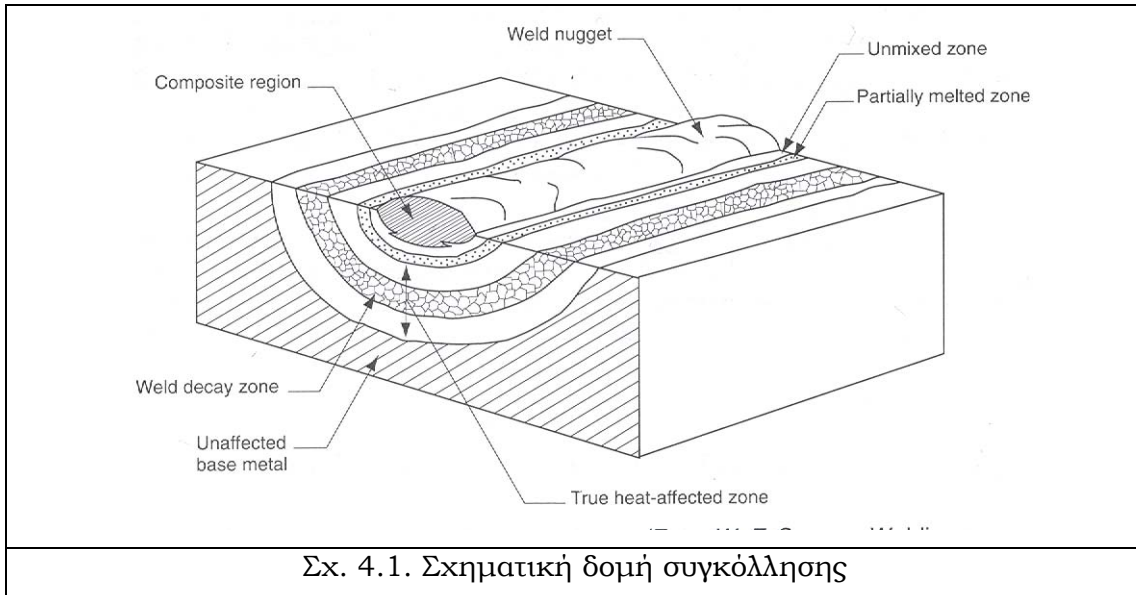
4.2.1 Γενικά

Η διάβρωση στην περιοχή της συγκόλλησης αποτελεί πρόβλημα που εμφανίστηκε ταυτόχρονα με την εφαρμογή της τεχνικής της συγκόλλησης. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των συγκολλήσεων χάλυβα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες.

Η τάση για διάβρωση εξαρτάται σημαντικά από μεταλλουργικούς παράγοντες, όπως είναι η επιλεκτική διάβρωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ) ή του μετάλλου βάσης, καθώς επίσης και από τη σύσταση τόσο του προστιθέμενου όσο και του μετάλλου βάσης. Σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης παράμετροι που αφορούν στη γεωμετρία, όπως είναι η συγκέντρωση τάσεων στη βάση μιας αυχενικής συγκόλλησης και η δημιουργία ρωγμών λόγω της σχεδίασης της ένωσης, καθώς και οι ατέλειες που σχεδόν αναπόφευκτα υπάρχουν σε μια συγκόλληση.

Επιπλέον, η συμπεριφορά σε διάβρωση είναι πάντα συνάρτηση του περιβάλλοντος αφού μπορεί να εμφανιστεί τοπική διάβρωση, λόγω της θερμοκρασίας ή της αγωγιμότητας του διαβρωτικού υγρού.

Σε ορισμένες περιπτώσεις τόσο μεταλλουργικοί όσο και γεωμετρικοί παράγοντες επηρεάζουν τη συμπεριφορά του υλικού, όπως στην περίπτωση της ρωγμάτωσης λόγω μηχανικών τάσεων και διαβρωτικού περιβάλλοντος (stress corrosion cracking-SCC)



Φωτ. 4.1: Διάβρωση συγκόλλησης

Είναι δύσκολο να προβλεφθεί εάν η διάβρωση θα συγκεντρωθεί κατά κύριο λόγο στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, στο μέταλλο βάσης, ή και στις δύο περιοχές. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητος ο εργαστηριακός έλεγχος των περιοχών αυτών.

4.2.2. Ο ρόλος της μικροδομής της συγκόλλησης

Το μέταλλο βάσης κατά τη διαδικασία 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 μεταλλουργικοί μετασχηματισμοί, τόσο στο μέταλλο συγκόλλησης, όσο και στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και η τελική μικροδομή αλλάζει σημαντικά την πραγματική ταχύτητα διάβρωσης του χάλυβα.

Η μικροδομή που διαμορφώνεται στην περιοχή της συγκόλλησης εξαρτάται κυρίως από το ρυθμό ψύξης, από το πάχος του μετάλλου, από το μέγεθος της όλης κατασκευής και από την πιθανή επαναθέρμανση, λόγω πολλαπλών στρώσεων συγκόλλησης.

Η μικροδομή του μετάλλου συγκόλλησης, της θερμικά επηρεασμένης ζώνης και του μετάλλου βάσης διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους και αντίστοιχα διαφέρει και η συμπεριφορά σε διάβρωση.

Μέσα στο μέταλλο βάσης μπορεί να υπάρχουν επίσης ακαθαρσίες ή εγκλείσματα, υπό μορφή “φλεβών” προσανατολισμένων παράλληλα στη διεύθυνση μορφοποίησης, ενώ στην περίπτωση “χυτού” μετάλλου οι ακαθαρσίες εμφανίζονται στα όρια των κόκκων και των δενδριτών.

Στην περιοχή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης συμβαίνει κάτι ενδιάμεσο, με τις ακαθαρσίες να διασκορπίζονται και να καταλήγουν και στα όρια των κόκκων.

Στην περίπτωση που οι ακαθαρσίες έχουν μικρότερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με το μέταλλο, τότε ο βαθμός διάβρωσης του μετάλλου συγκόλλησης θα είναι μεγαλύτερος από αυτόν της θερμικά επηρεασμένης ζώνης και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης μεγαλύτερος από αυτόν του μετάλλου βάσης.



Φωτ. 4.2: Διάβρωση στην περιοχή της συγκόλλησης

4.2.2.1 Ο ρόλος της σύστασης του μετάλλου συγκόλλησης και του μετάλλου βάσης

Η σύσταση του προστιθέμενου μετάλλου συνήθως διαφέρει ελαφρά από αυτήν του μετάλλου βάσης. Η ίδια η συγκόλληση έχει διαφορετική μικροδομή από το υπόλοιπο υλικό και κατά συνέπεια έχει διαφορετικές-συνήθως κατώτερες-μηχανικές ιδιότητες. Η συγκόλληση ενισχύεται συνήθως με ένα δεύτερο στρώμα (πάσο) που εξασφαλίζει ότι η εγκάρσια τομή κατά μήκος της συγκόλλησης έχει μεγαλύτερο πάχος από το μέταλλο βάσης. Το γεγονός αυτό μπορεί ωστόσο να δημιουργήσει προβλήματα σε ό,τι αφορά στη συμπεριφορά της σε διάβρωση. Μια επιφάνεια που διαθέτει ασυνέχειες μπορεί να οδηγήσει σε διαταραχή της ροής γύρω από τη συγκόλληση, η οποία δεν είναι πάντα επιθυμητή, όταν η συγκόλληση αποτελεί μέρος του προφίλ ομοιόμορφης επιφάνειας. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατό να αλλάξει η σύνθεση του μετάλλου συγκόλλησης, ώστε αυτό να διαθέτει την ίδια αντοχή μετά τη συγκόλληση με το μέταλλο βάσης. Στην περίπτωση των μικροκραματωμένων χαλύβων υψηλής αντοχής αυτό μπορεί να γίνει με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων νικελίου, βαναδίου, μολυβδαινίου, ή χρωμίου στο προστιθέμενο μέταλλο. Η μικροκραμάτωση έχει πάντως ως αποτέλεσμα το μέταλλο συγκόλλησης να είναι κάθοδος ως προς το μέταλλο βάσης, με αποτέλεσμα τον κίνδυνο γαλβανικής διάβρωσης ανάμεσα στις δύο περιοχές. Ωστόσο ο

συνολικός βαθμός γαλβανικής διάβρωσης είναι γενικά χαμηλός, διότι η άνοδος του γαλβανικού στοιχείου (μέταλλο βάσης) έχει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια από την κάθοδο (συγκόλληση). Μόνο σε περιπτώσεις που η μεγάλη αντίσταση του ηλεκτρολύτη περιορίζει την περιοχή της ανόδου σε μια στενή ζώνη, γειτονικά της περιοχής τήξης και το βασικό μέταλλο διαθέτει μικροδομή μαρτενσίτη ή μπαινίτη στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να είναι σημαντικός.

4.2.2.2 Εκλεκτική διάβρωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ)

Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) κατά τη συγκόλληση ξεπερνά τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης και κατά συνέπεια κατά την ψύξη της περιοχής αυτής η μικροδομή που θα προκύψει θα είναι φερριτική, περλιτική, μπαινιτική, μαρτενσιτική, ή μικτή, ανάλογα με το υλικό, τη θερμοκρασία και το ρυθμό ψύξης. Κατά συνέπεια η αντίσταση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης σε διάβρωση θα ποικίλλει αρκετά, ανάλογα και με το περιβάλλον. Μακρύτερα από τη συγκόλληση το υλικό φτάνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία, οπότε η ωστενιτοποίηση δεν είναι πλήρης, ενώ οι περιοχές στις οποίες η θερμοκρασία δεν ξεπερνά τη θερμοκρασία ωστενιτικού μετασχηματισμού ($AC_1=723^\circ C$) δεν επηρεάζονται σημαντικά, εκτός ίσως από την αύξηση της σκληρότητας.

Η δομή και το εύρος της θερμικά επηρεασμένης ζώνης εκατέρωθεν της συγκόλλησης εξαρτώνται από τη μορφή και τη θέση της συγκόλλησης, από την προσδιδόμενη θερμότητα μέσω της διαδικασίας συγκόλλησης και από τη σύσταση του υλικού. Παρά τις τόσες διαφορετικές μικροδομές στις περισσότερες εφαρμογές η συμπεριφορά σε διάβρωση δεν επηρεάζεται και η διάβρωση ειδικά της θερμικά επηρεασμένης ζώνης είναι μάλλον σπάνια. Η διάβρωση της συγκεκριμένης περιοχής έχει παρατηρηθεί σε υδατικό περιβάλλον συνήθως με τιμή pH –όχι χωρίς εξαίρεση- μεταξύ 7 και 8.

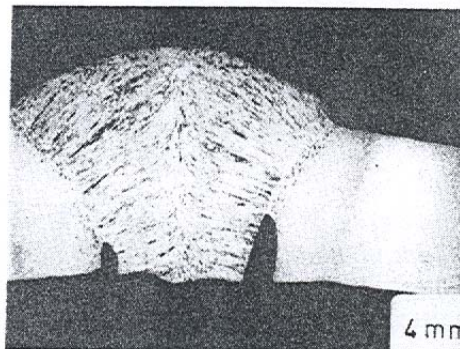
Στο θαλάσσιο περιβάλλον, η διάβρωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης παρατηρείται σε μικροδομές όπως μαρτενσίτης, μπαινίτης, ωστενίτης.

Επομένως χάλυβες που ευνοούν την ανάπτυξη μικροδομών αυξημένης σκληρότητας (π.χ. χάλυβες με μεγάλη περιεκτικότητα σε Mn) μπορεί να εμφανίσουν τοπική διάβρωση στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη. Από την άλλη, οι μικροκραματωμένοι χάλυβες δεν είναι ευαίσθητοι, διότι κατά την απόψυξη της

θερμικά επηρεασμένης ζώνης ο κίνδυνος σχηματισμού μαρτενσίτη είναι πολύ μικρός.

Η σχέση ανάμεσα στην προκύπτουσα μικροδομή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης και στην τάση για διάβρωση της περιοχής είναι δεδομένη και η προδιάθεση αυτή για διάβρωση αυξάνεται όσο οι παράμετροι συγκόλλησης και το ίδιο το μέταλλο ευνοούν το σχηματισμό σκληρής φάσης. Εξάλλου, είναι γνωστό ότι ο σκληρός χάλυβας διαβρώνεται γρηγορότερα, λόγω των τοπικών μικροκαθόδων στην επιφάνειά του, οι οποίες ευνοούν την αντίδραση του υδρογόνου.

Προς αποκατάσταση της επιθυμητής μικροδομής και μείωση της τάσης για διάβρωση είναι δυνατό να γίνει θερμική κατεργασία μετά το πέρας της συγκόλλησης. Είναι προτιμότερο πάντως να επιλεγεί και να εφαρμοστεί η καταλληλότερη διαδικασία συγκόλλησης προς μείωση της σκληρότητας, διότι η θερμική κατεργασία απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για μείωση της σκληρότητας, γεγονός που την καθιστά πολλάκις μη πρακτική.



Φωτ.4.3: Εκλεκτική διάβρωση στο όριο ζώνης τήξης – θερμικά επηρεασμένης ζώνης

Ένα άλλο είδος διάβρωσης είναι αυτό που προσβάλλει τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη στην περιοχή που συνορεύει με την περιοχή τήξης και για το λόγο αυτό καλείται διάβρωση σιδηροτροχιάς (tramline corrosion) και έχει παρατηρηθεί σε όξινο υδάτινο περιβάλλον. Κατά τη συγκόλληση δημιουργείται ένα τηγμένο μέταλλο που προέρχεται από το τηγμένο προστιθέμενο μέταλλο και από το μέταλλο βάσης που τήκεται κατά τη συγκόλληση. Το τηγμένο μέταλλο αναμιγνύεται από το τόξο συγκόλλησης και είναι ομογενές. Όταν το τόξο περάσει, το τήγμα παραμένει τηγμένο για συγκεκριμένο διάστημα και κατά την περίοδο αυτή είναι ακίνητο. Η διάχυση τότε τηγμένου υλικού που προέρχεται

από το μέταλλο βάσης στο όριο της συγκόλλησης, (δίπλα στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη), έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή στενής ζώνης διαβαθμισμένης σύστασης. Υπό ορισμένες συνθήκες η περιοχή αυτή μπορεί να είναι ισχυρά ανοδική τόσο ως προς το μέταλλο βάσης, όσο και ως προς τη συγκόλληση, με αποτέλεσμα γαλβανική διάβρωση σε στενή περιοχή μεταξύ του ορίου συγκόλλησης και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (βλ. Φωτ. 4.3.).

4.2.2.3. Εκλεκτική διάβρωση του μετάλλου συγκόλλησης

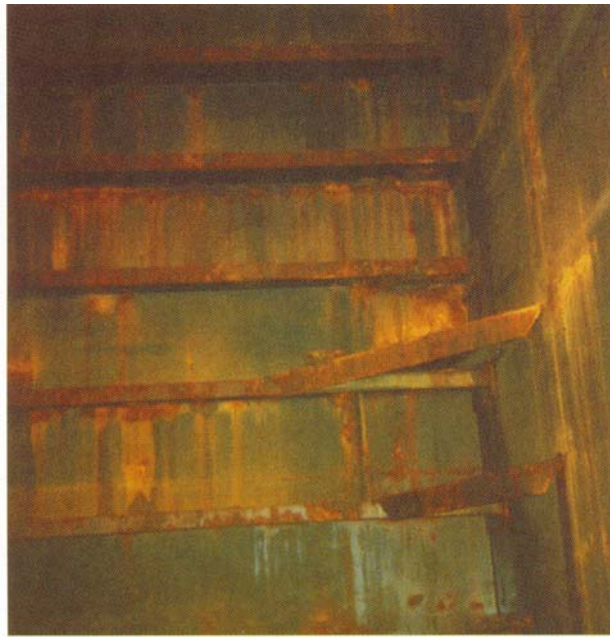
Το μέταλλο συγκόλλησης ενός χάλυβα, όπως και στην περίπτωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, έχει την τάση να διαβρωθεί, αλλά και στην περίπτωση αυτή εάν υπάρχει αντιδιαβρωτική προστασία για την κύρια κατασκευή όπως επικαλύψεις ή καθοδική προστασία, η τάση αυτή μειώνεται. Ωστόσο σε περίπτωση αστοχίας των μεθόδων προστασίας εμφανίζεται τοπική διάβρωση στο μέταλλο συγκόλλησης.

Η εκλεκτική διάβρωση του μετάλλου συγκόλλησης των συγκολλήσεων χάλυβα εμφανίζεται σε διάφορες συνθήκες και για διάφορες διαδικασίες συγκόλλησης. Ιδιαίτερη σημασία έχουν το είδος του χάλυβα, η προσδιδόμενη θερμότητα, η προθέρμανση του υλικού, οι παραμένουσες τάσεις, το μέγεθος των κόκκων και το προστιθέμενο μέταλλο συγκόλλησης. Προφανώς, όπως και στην περίπτωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, ισχύουν όσα προαναφέρθηκαν για τις σχηματιζόμενες μικροδομές και την τάση για διάβρωση του μετάλλου βάσης. Στην περίπτωση αυτή όμως η κατάσταση γίνεται πολύπλοκότερη λόγω της ύπαρξης αποξειδωτικών, ο τύπος και η ποσότητα των οποίων εξαρτάται από το είδος της προστασίας που χρησιμοποιείται.

Ο μεγαλύτερος ρυθμός διάβρωσης εμφανίζεται σε συγκολλήσεις για τις οποίες χρησιμοποιούνται βασικά ηλεκτρόδια. Στο θαλασσινό νερό, ο βαθμός διάβρωσης μιας συγκόλλησης η οποία έγινε με χρήση βασικού ηλεκτροδίου με επένδυση (flux) είναι τριπλάσιος από μια συγκόλληση που έγινε με επενδεδυμένο ηλεκτρόδιο ρουτιλίου.

Σε ότι αφορά πιο ειδικές μεθόδους συγκόλλησης όπως η συγκόλληση βυθισμένου τόξου (submerged arc welding), η συμπεριφορά των μετάλλων που συγκολλήθηκαν με τη διαδικασία αυτή βρίσκεται κάπου ανάμεσα στις δυο προηγούμενες.

Η αιτία της διάβρωσης του μετάλλου βάσης ή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης είναι η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο μέταλλο συγκόλλησης και στο γειτονικό χάλυβα, στην περίπτωση που το μέταλλο συγκόλλησης είναι ανοδικότερο του μετάλλου βάσης.



Φωτ. 4.4: Τοπική κατάρρευση στις άκρες των ενισχυτικών και στις συγκολλήσεις

Γενικά για τη διάβρωση του μετάλλου βάσης και του μετάλλου συγκόλλησης έχουν παρατηρηθεί τα ακόλουθα :

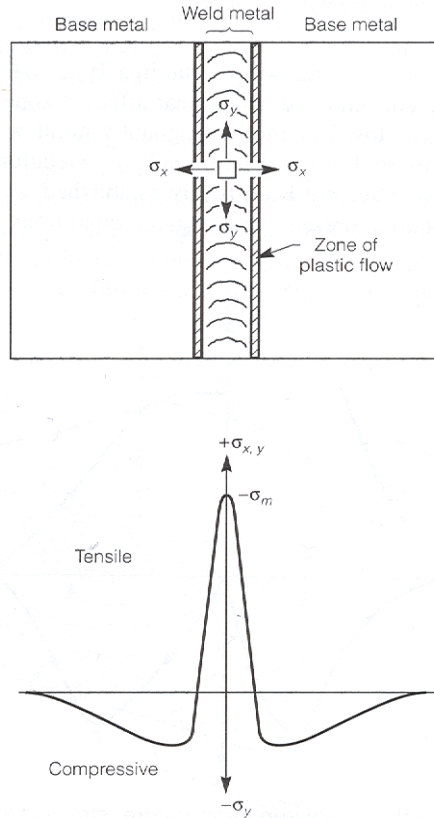
- Σε χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε Mn η διάβρωση επικεντρώνεται στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, αν και το γεγονός αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με θερμική κατεργασία. Αυτό οφείλεται στο ότι η αυξημένη ποσότητα Mn αυξάνει τη σκληρότητα, με αποτέλεσμα η μικροδομή που προκύπτει κατά την απόψυξη στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη να είναι αυξημένης σκληρότητας, άρα επιδεκτικότερη σε διάβρωση.
- Ο βαθμός διάβρωσης του μετάλλου συγκόλλησης εξαρτάται από τις περιεκτικότητες σε Ni και Cu του τηκόμενου ηλεκτροδίου και λιγότερο

από τη σύσταση του ίδιου του χάλυβα, αν και έχει παρατηρηθεί ότι και σε χάλυβες με στοιχεία κραμάτωσης Cu, Ni και Cr η διάβρωση του μετάλλου συγκόλλησης επιταχύνεται.

- Χάλυβες με μικρή περιεκτικότητα σε Si παρουσιάζουν ευαισθησία του μετάλλου συγκόλλησης σε διάβρωση, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι περιεκτικότητα σε Si μικρότερη του 0.2% είναι επιζήμια. Το αντίθετο ισχύει όμως για το Si όταν αυτό βρίσκεται στο προστιθέμενο μέταλλο.

4.2.3. Παραμένουσες τάσεις

Κατά τη συγκόλληση, το μέταλλο βάσης, η θερμικά επηρεασμένη ζώνη και οι υποκείμενες στρώσεις συγκόλλησης, υπόκεινται σε τάσεις λόγω της διάδοσης της θερμότητας και της συστολής κατά την ψύξη. Η ανομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασιών έχει ως συνέπεια τη δημιουργία παραμορφώσεων, λόγω θερμικών τάσεων, πολύπλοκης κατανομής, τόσο στο μέταλλο συγκόλλησης, όσο και στο μέταλλο βάσης. Το μέγεθος των παραμορφώσεων είναι τέτοιο που το υλικό διαρρέει πλαστικά στην περιοχή του μετάλλου συγκόλλησης. Όταν πλέον τα συγκολλημένα τμήματα ψυχθούν και αποκτήσουν τη θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν επανέρχονται σε μηδενική εντατική κατάσταση. Οι τάσεις που παραμένουν καλούνται παραμένουσες τάσεις. Κατά τη στερεοποίηση οι παραμένουσες τάσεις, που είναι αποτέλεσμα της συρρίκνωσης της συγκόλλησης, φτάνουν την τιμή του ορίου διαρροής του υλικού. Στην περιοχή γύρω από τη συγκόλληση παρατηρούνται υψηλές εφελκυστικές τάσεις, ενώ θλιπτικές τάσεις παρατηρούνται σε απομακρυσμένες περιοχές (Σχ.4.2). Η συγκέντρωση τάσεων ως αποτέλεσμα γεωμετρικών ασυνεχειών, όπως είναι η τοποθέτηση πλεονάζοντος μετάλλου συγκόλλησης ή η έλλειψη πλήρους διείδυσης, είναι επίσης πολύ σημαντικό φαινόμενο διότι μπορούν να οδηγήσουν σε ρωγμάτωση σε συνδυασμό με διαβρωτικό περιβάλλον (διάβρωση από μηχανική καταπόνηση stress corrosion cracking).



Σχ. 4.2. Κατανομή των τάσεων κατά μήκος της συγκόλλησης

4.2.4. Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση και βλάβη από υδρογόνο

Η ρωγμάτωση που οφείλεται στη συνδυασμένη δράση παραμενουσών τάσεων και διαβρωτικού περιβάλλοντος (stress corrosion cracking) αποτελεί πολύ σοβαρή μορφή τοπικής αστοχίας. Το αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης των τάσεων και του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι πολύ σημαντικότερο από αυτό που θα ανέμενε κανείς αν άθροιζε τα αποτελέσματα της δράσης των παραμενουσών τάσεων και του διαβρωτικού περιβάλλοντος χωριστά. Η θραύση από παραμένουσες τάσεις είναι η ψαθυρή θραύση ενός υλικού, το οποίο είναι κατά τα άλλα όλκιμο. Η επιφανειακή διεύθυνση των ρωγμών είναι παράλληλη στη διεύθυνση του φορτίου.

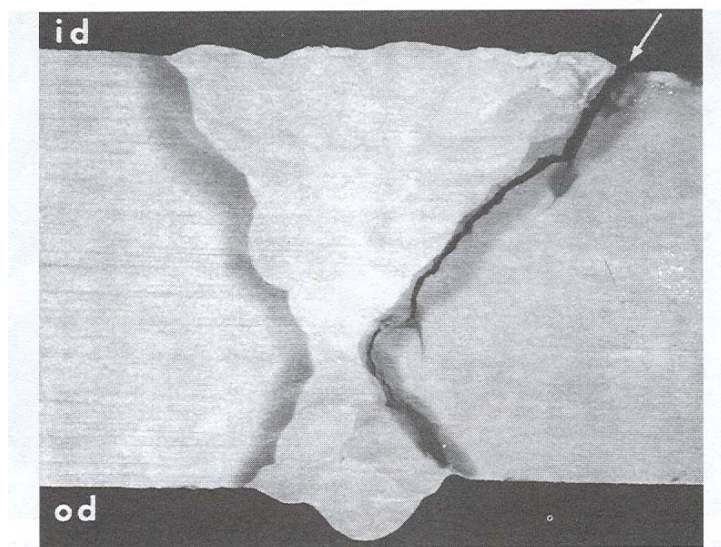
Η αντίσταση σε ρωγμάτωση σε διαβρωτικό περιβάλλον με ταυτόχρονη ύπαρξη παραμενουσών τάσεων βελτιώνεται, όσο πλουσιότερο είναι το κράμα σε καθαρό μέταλλο. Ορισμένα κράματα είναι πιο ανθεκτικά σε ρωγμάτωση από τη φύση τους σε σχέση με άλλα. Τέτοιου είδους κράματα είναι τα κράματα αλουμινίου, χαλκού και μαγνησίου. Στις περιπτώσεις αυτές, η αντίσταση σε

ρωγμάτωση βελτιώνεται όσο τα στοιχεία κραμάτωσης μειώνονται και η σύσταση πλησιάζει αυτήν του καθαρού μετάλλου.

Η αστοχία είναι περισσότερο πιθανή σε συγκολλήσεις με μικρή προσδιδόμενη θερμότητα (όπως είναι για παράδειγμα η GTAW και λιγότερο οι GMAW, SMAW), λόγω της αυξημένης ευαισθησίας των σκληρότερων δομών που δημιουργούνται αναπόφευκτα.

Σε ότι αφορά στο διαβρωτικό περιβάλλον, η διαβρωτικότητα ενός χημικού μέσου δεν μπορεί να αποτελέσει κριτήριο για το αν το μέσο αυτό ευνοεί τη ρωγμάτωση ή όχι. Ένα χημικό μέσο που είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό, μπορεί να μην προκαλεί ρωγμάτωση. Για τους χάλυβες, η ρωγμάτωση παρουσία παραμενουσών τάσεων και διαβρωτικού περιβάλλοντος επιτείνεται όταν το περιβάλλον είναι αλκαλικό, νιτρικό, κυανιούχο, περιέχει θειικό άλας, άνυδρη αμμωνία, διαλύματα χλωριούχου νατρίου, θαλάσσιο περιβάλλον.

Σημαντικό φαινόμενο είναι αυτό της ψαθυροποίησης από υδρογόνο (hydrogen embrittlement). Το υδρογόνο της ατμόσφαιρας διαλύεται σε μεγάλη αναλογία στο τήγμα σιδήρου, σε σημαντική αναλογία στον ωστενίτη, αλλά σε πολύ μικρότερη στο φερρίτη και στο μαρτενσίτη. Κατά τη στερεοποίηση του τήγματος της συγκόλλησης, το υδρογόνο περνάει εν μέρει στον ωστενίτη και αποβάλλεται από τον φερρίτη ως αέριο, όταν γίνεται ο μετασχηματισμός ωστενίτη → φερρίτη κατά την απόψυξη. Κατά την έκλυσή του στο εσωτερικό του στερεού φερρίτη ή μαρτενσίτη το υδρογόνο δρα κατά τρόπο εκρηκτικό, ασκώντας τεράστιες πιέσεις, ώστε μπορεί να δημιουργήσει ρωγματώσεις και να προκαλέσει ψαθυρότητα (Φωτ.4.5).



Φωτ.4.5: Ρωγμάτωση από υδρογόνο της θερμικά επηρεασμένης ζώνης σε συγκόλληση χάλυβα.

Η ψαθυροποίηση συμβαίνει δηλαδή όταν το ποσοστό του υδρογόνου ξεπερνά το όριο διαλυτότητάς του στο μέταλλο. Στο χάλυβα υψηλής αντοχής, η ποσότητα του υδρογόνου ικανή να προκαλέσει ψαθυροποίηση είναι πολύ μικρή, έως και 1 ppm, γι' αυτό το φαινόμενο είναι πολύ πιο έντονο.

Το υδρογόνο μπορεί να προέλθει από τη διάσπαση του νερού ή οργανικών ουσιών στη θερμοκρασία του τόξου, μπορεί να υπάρχει ήδη μέσα στο μέταλλο και να προέρχεται από προηγούμενες κατεργασίες, μπορεί να προέλθει από την υγρασία των αερίων μιγμάτων στην περίπτωση προστατευτικής ατμόσφαιρας αερίου ή από την επένδυση του ηλεκτροδίου. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται καθαριότητα στην περιοχή της συγκόλλησης, ξήρανση των ηλεκτροδίων και σωστή επιλογή του τύπου τους. Τα βασικά ηλεκτρόδια εξασφαλίζουν χαμηλές περιεκτικότητες σε υδρογόνο σε σχέση με τα ηλεκτρόδια κυτταρίνης, ενώ όσο η αντοχή του χάλυβα αυξάνεται επιβάλλεται η χρήση βασικών ηλεκτροδίων χαμηλού υδρογόνου.

4.2.5. Ο ρόλος των ατελειών της συγκόλλησης

Οι ατέλειες της συγκόλλησης παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των συγκολλημένων κατασκευών. Η ατελής τήξη, οι πόροι και τα εγκλείσματα είναι ιδανικά για την ανάπτυξη τοπικής διάβρωσης όπως βελονοειδή διάβρωση (pitting corrosion) και διάβρωση χαραγής (crevice corrosion) και να ευνοήσουν τη διάβρωση από μηχανική καταπόνηση (stress corrosion cracking), τη στιγμή που η ίδια επιφάνεια χωρίς σφάλματα θα ήταν απρόσβλητη.

Επιπλέον η λείανση της περιοχής της συγκόλλησης μπορεί να αυξήσει την προδιάθεση για διάβρωση.

4.2.6 Προστασία της συγκόλλησης

Όπως είδαμε, η συμπεριφορά σε διάβρωση των συγκολλήσεων χάλυβα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η σχεδίαση της ένωσης, η χρησιμοποιούμενη τεχνική, η ακολουθία της συγκόλλησης, η ευαισθητοποίηση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, η παγίδευση στη συγκόλληση υγρασίας, θείου, χλωριδίων, οργανικών και μεταλλικών ενώσεων και ακαθαρσιών από τη συγκόλληση και από τη διαδικασία τελικού φινιρίσματος.

Προκειμένου να επιτύχουμε καλή προστασία της συγκόλλησης από διάβρωση απαιτείται βέλτιστη επιλογή διαδικασίας συγκόλλησης, ώστε να εξασφαλίσουμε

καλή ποιότητα, πλήρη διεύθυνση του μετάλλου συγκόλλησης και όσο το δυνατόν λιγότερες παραμένουσες τάσεις. Η επιφανειακή λείανση της συγκόλλησης-μια δαπανηρή μέθοδος- εξασφαλίζει μείωση των γεωμετρικών ατελειών.

Με θερμική κατεργασία είναι δυνατόν να μειωθούν οι παραμένουσες τάσεις και η αυξημένη σκληρότητα σε πιο χαμηλά επίπεδα, ώστε να προστατευθεί η συγκόλληση από ρωγμάτωση σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η θερμική κατεργασία για χαλάρωση των τάσεων έχει ευεργετικά αποτελέσματα και για τη συμπεριφορά σε διάβρωση της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, αν και όπως έχει ήδη αναφερθεί οι απαιτούμενες θερμοκρασίες μπορεί να είναι αρκετά υψηλές γεγονός που καθιστά τη διαδικασία δυσχερή.

Όσον αφορά στη μέθοδο συγκόλλησης, η χρήση των μεθόδων SMAW και GTAW είναι η πιο ενδεδειγμένη λύση στην περίπτωση ύπαρξης διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η μέθοδος GMAW τυχάνει ευρείας αποδοχής, ενώ η SAW χρησιμοποιείται επιλεκτικά.

Το μέταλλο συγκόλλησης που προστίθεται κατά την ένωση έχει συνήθως διαφορετική σύσταση από το μέταλλο βάσης. Το γεγονός αυτό δίνει τη δυνατότητα να αντιμετωπιστούν οι συνέπειες των παραμένουσων τάσεων και της μειωμένης αντοχής της συγκόλλησης σε διάβρωση. Με κατάλληλη χρήση στοιχείων κραμάτωσης στο μέταλλο συγκόλλησης, αυτό καθίσταται καθοδικότερο του γειτονικού μετάλλου βάσης. Με αυτόν τον τρόπο, το δυναμικό διάβρωσης γίνεται τέτοιο ώστε να προστατεύεται η συγκόλληση, διότι το μέταλλο συγκόλλησης γίνεται κάθοδος στο γαλβανικό ζεύγος μέταλλο συγκόλλησης- μέταλλο βάσης. Στην περίπτωση αυτή, παρόλο που η συγκόλληση γίνεται κάθοδος σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό, δεν ευνοείται η διάβρωση του μετάλλου βάσης, επειδή ο λόγος των επιφανειών της ανόδου προς της καθόδου είναι πολύ μεγάλος.

Γενικά πάντως δεν θα πρέπει να συνάγεται ότι μια μέθοδος προστασίας που χρησιμοποιείται σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον ενδείκνυται και για διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητος ο εργαστηριακός έλεγχος ενός υλικού σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς στην κατάσταση λειτουργίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Στόχος – Πειραματικές μέθοδοι

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση συγκολλήσεων χάλυβα ΑΗ36. Ειδικότερα, εξετάστηκαν ως προς την τάση για διάβρωση οι τρεις περιοχές της συγκόλλησης, δηλαδή η ζώνη τήξης (ΖΤ), η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) και το μέταλλο βάσης (ΜΒ). 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 (προσομοίωση κατά κάποιον τρόπο των πραγματικών συνθηκών στις οποίες θα βρισκόταν μία συγκόλληση του συγκεκριμένου υλικού σε ένα πλοίο) 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 των παραμέτρων της διάβρωσης, δηλαδή η επιρροή στο φαινόμενο, παραγόντων όπως η τραχύτητα 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 (SEM). Επισημαίνεται ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνονται εικόνες που ελήφθησαν με το νέο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) του Δημόκριτου.

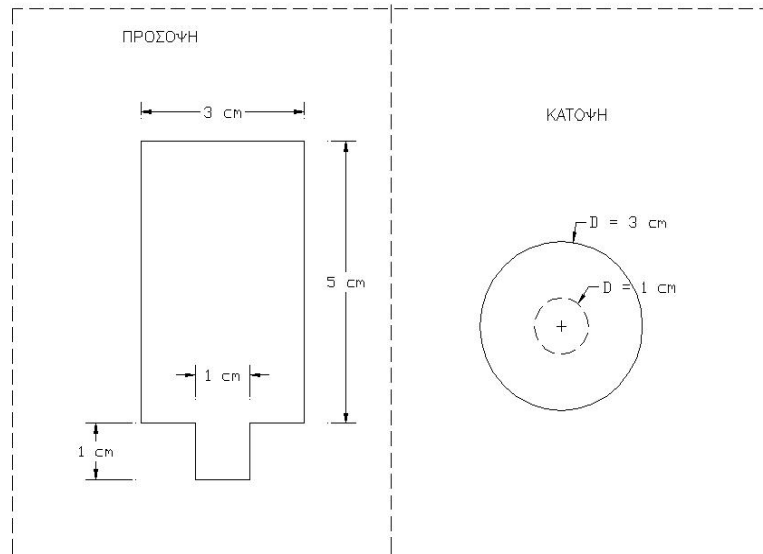
Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται συνοπτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και στη συνέχεια δίνονται συνοπτικά οι αρχές των

πειραματικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν. Στο 2^ο Κεφάλαιο του πειραματικού μέρους δίνονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν και τα συμπεράσματα.

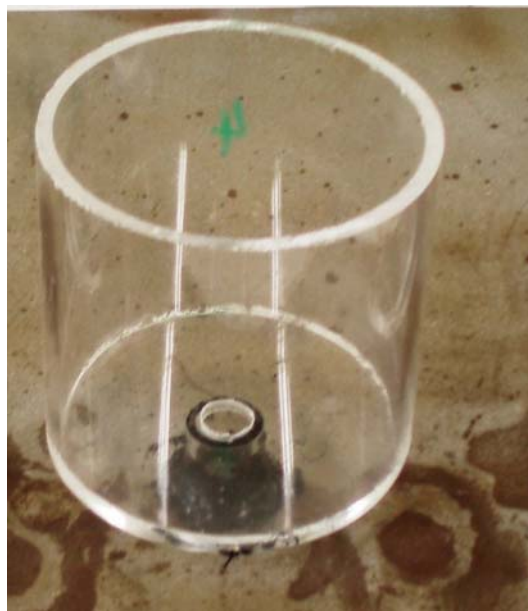
5.2 Συνοπτική περιγραφή της όλης πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά, ελάσματα χάλυβα ΑΗ36, πάχους 7mm, συγκολλήθηκαν με τη μέθοδο GMAW. Τα συγκολλημένα ελάσματα καθαρίστηκαν με αιθανόλη και πάνω σε αυτά επικολλήθηκαν με αδιάβροχη σιλικόνη ειδικές κατασκευές από Plexiglas («φορητά κελιά»). Οι κατασκευές αυτές δημιουργήθηκαν ειδικά για αυτή τη διπλωματική, με σκοπό να γίνει λήψη καλύτερων αποτελεσμάτων για την κάθε περιοχή του συγκολλημένου χάλυβα.

Οι κατασκευές από Plexiglas έπρεπε να σχεδιαστούν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να είναι εφικτό να τοποθετηθούν μέσα σε αυτές τα απαραίτητα εργαλεία που συνθέτουν το κύκλωμα ενός ηλεκτροχημικού κελιού (όπως το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο της πλατίνας, καθώς και το σωληνάκι του αζώτου) αλλά και να “φαίνεται” η επιφάνεια (διαμέτρου 1 cm) από την οποία θα λάμβανε τις μετρήσεις το σύστημα. Αυτό επιτεύχθηκε κολλώντας 2 σωλήνες Plexiglas διαφορετικής διαμέτρου (ο ένας 3cm περίπου και ο άλλος 1cm) (Σχ. 5.1 και Εικ. 5.1). Οι κατασκευές αυτές δημιούργησαν με τον τρόπο αυτό φορητά κελιά σε διαφορετικά σημεία του ελάσματος, όπου έγιναν στη συνέχεια οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Ο στόχος αυτών των κατασκευών ήταν να καταλαμβάνεται από το φορητό κελί επιφάνεια από μία και μόνο θέση. Αυτό κατέστη εφικτό στη ζώνη τήξης η οποία είχε διάσταση 1cm, αλλά στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη φάνηκε από τα αποτελέσματα ότι η επιφάνεια του φορητού κελιού κατελάμβανε επιφάνεια και από τις τρεις θέσεις του ελάσματος (ζώνη τήξης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη και μέταλλο βάσης). Για αυτόν το λόγο δεν μπορέσαμε να εξαγάγουμε ικανοποιητικά συμπεράσματα για τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Βλ. §6.4.4).



Σχ. 5.1: Πρόσοψη και κάτοψη της κατασκευής από Plexiglas, όπου φαίνονται όλες οι διαστάσεις.



Εικ. 5.1: Φωτογραφία της κατασκευής του φορητού κελιού από Plexiglas.

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 δοκιμών 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.

5.3 Υλικό – Χάλυβας AH36 [5], [9]

Το υλικό που μελετήθηκε είναι, όπως έχει προαναφερθεί, ο χάλυβας υψηλής αντοχής AH36, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία HTS (High Tensile Steel).

Η ονομασία και κατάταξη του ως ναυπηγικού χάλυβα τύπου AH36, ακολουθεί το πρότυπο A131M της ASTM και προέρχεται από τον Lloyd's Register of Shipping Steels. Με αυτήν την ονομασία είναι παγκόσμια γνωστός, ωστόσο συναντάται και με άλλη ονομασία, σύμφωνα με την κωδικοποίηση κάποιων χωρών (π.χ. K11852 Η.Π.Α, A36 Ρωσία, 1.0565 Γερμανία κλπ). Η χημική σύσταση του εν λόγω χάλυβα δίνεται στον Πίνακα 5.1.

C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	V	Ti	Cu	Cr	Ni	Mo
max 0.18	0.90- 1.60	0.10- 0.50	max 0.04	max 0.04	min 0.15	0.02- 0.05	0.05- 0.1	max 0.02	max 0.35	max 0.20	max 0.40	max 0.08

Πίν. 5.1: Χημική σύσταση (% κ.β.) του χάλυβα AH36.

Το όριο διαρροής του χάλυβα είναι 36 Kp/mm^2 ή 353.2 MPa

Για πάξη έως 12.5 mm (0.50 in) ο χάλυβας είναι συνήθως ημικαθησασμένος, δηλαδή μερικώς αποξειδωμένος, ενώ για μεγαλύτερα πάξη ο χάλυβας είναι καθησασμένος, δηλαδή πλήρως αποξειδωμένος. Επίσης, για πάχος ελάσματος έως 12.5 mm η ελάχιστη περιεκτικότητα σε Mn μπορεί να

φτάσει το 0.70% κ.β., ενώ για τέτοια πάξη και για ημι-καθουσασμένο χάλυβα, η κατώτερη περιεκτικότητα σε Si μπορεί να είναι χαμηλότερη του 0.10% κ.β.

Όταν χρησιμοποιείται ένα εκ των Al, Nb και V πρέπει να ικανοποιείται η ελάχιστη περιεκτικότητα που έχει οριστεί για το καθένα, ενώ όταν γίνεται συνδυασμός, το συνολικό άθροισμα της περιεκτικότητας σε Al, Nb και V δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0.12% κ.β.

Η σκληρότητα του AH36 είναι της τάξης των 180 Vickers.

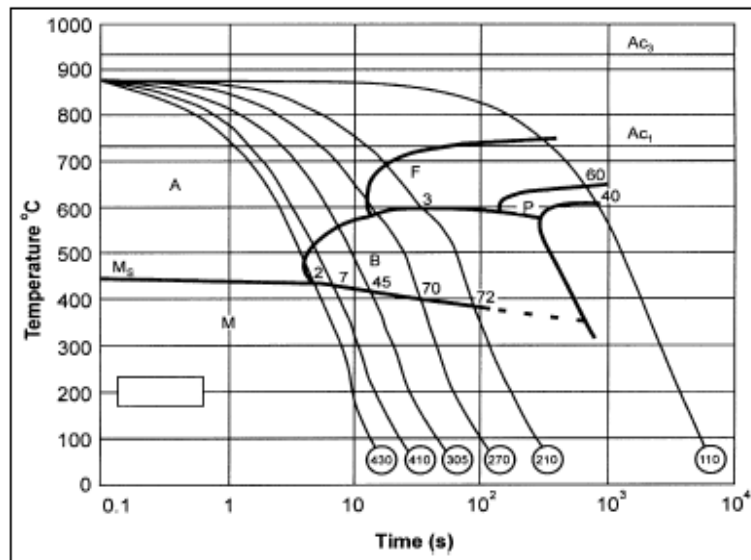
Η ποσότητα του ισοδύναμου άνθρακα (equivalent carbon content-ECC) του χάλυβα υψηλής αντοχής AH36 δίνεται από τη σχέση:

$$ECC = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cr + \%Mo + \%V}{5} + \frac{\%Ni + \%Cu}{15}$$

Η τιμή του ισοδύναμου άνθρακα C_{eq} για τον AH36 ποικίλει από 0,38 – 0,57, αφού υπάρχει πολύ μεγάλη διακύμανση στην περιεκτικότητα του Mn. Συνήθως η τιμή του C_{eq} για τον AH36 του εμπορίου δεν ξεπερνάει το 0,40.

Ο χάλυβας AH36 που μελετάται στην εργασία αυτή παρασκευάστηκε από την εταιρεία AZOVSTAL IRON AND STEEL WORKS το 2001 και φέρει πιστοποιητικό του Germanischer Lloyd (15/10/2003) για τη σύστασή του και τις μηχανικές του ιδιότητες που πληρούν όσα γράφτηκαν παραπάνω για τον χάλυβα AH36.

Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα CCT του χάλυβα AH36.



Σχ.5.2: Διάγραμμα CCT για τον χάλυβα AH36

5.4 Συγκολλήσεις

Στα Ναυπηγεία Ελευσίνας εκτελέστηκαν οι συγκολλήσεις των δύο ελασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων αυτής της διπλωματικής. Οι συγκολλήσεις στα Ναυπηγεία έγιναν από έμπειρους συγκολλητές. Οι συγκολλήσεις αυτές (Εικ. 5.2) δεν εμφανίζουν ατέλειες και οι τυπικές συνθήκες με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πιν.5.2.

Συγκολλήσεις	Ένταση I (A)	Τάση V(volts)	Ταχύτητα U(cm/min)	Παροχή αερίου l/min	Διάκενο mm
NE 1 ^η στρώση	185-195	23	21.5	15	3.5
2 ^η στρώση	205-210	28	25.6	15	

Πίν. 5.2: Τυπικές συνθήκες συγκολλήσεων στα Ναυπηγεία Ελευσίνας.



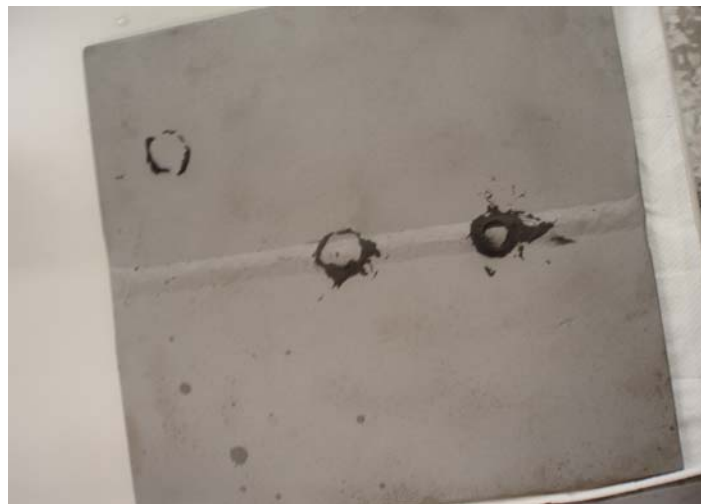
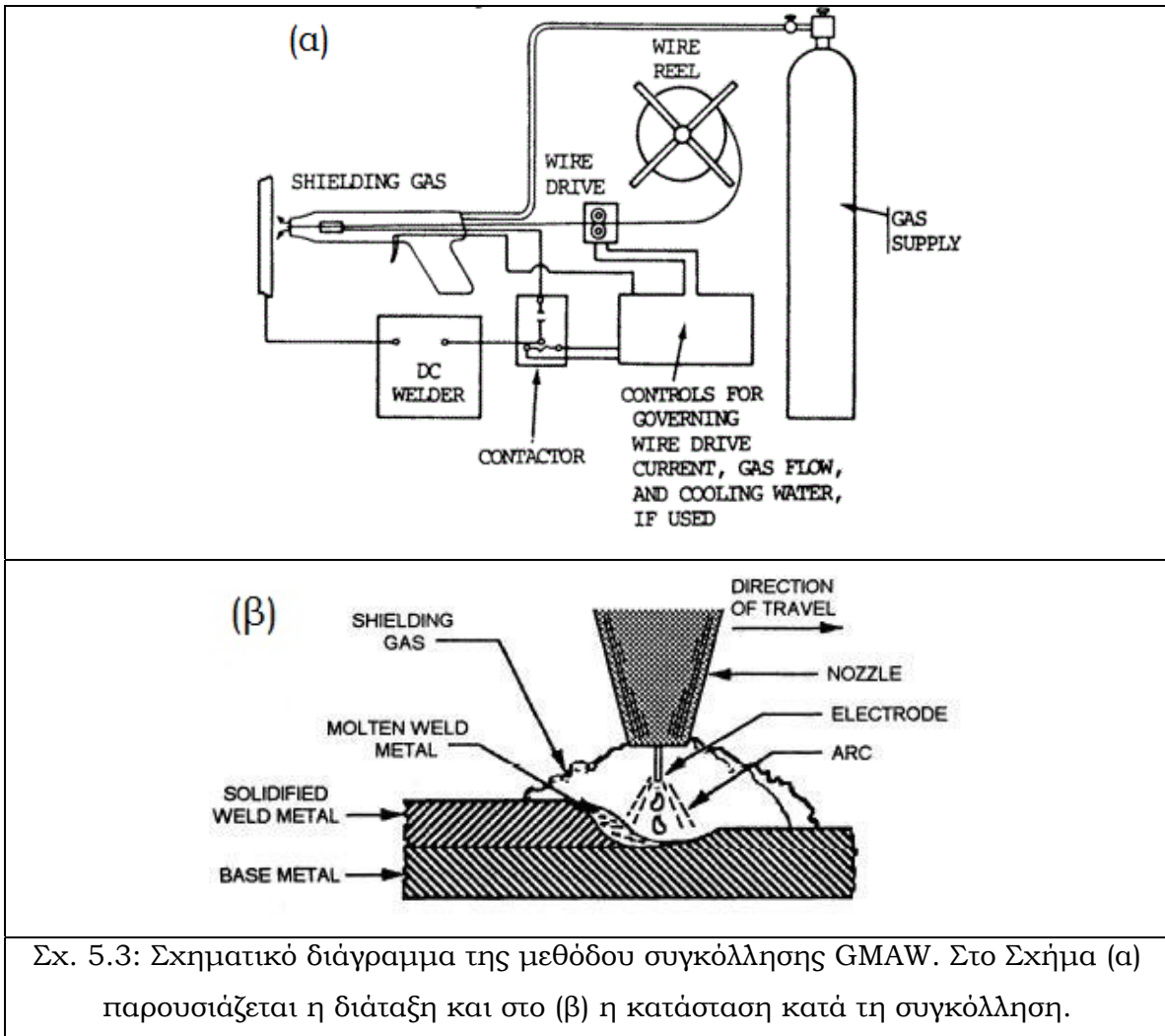
Εικ. 5.2: Τομή της συγκόλλησης

Το ηλεκτρόδιο συγκόλλησης που χρησιμοποιείται συνήθως στα ναυπηγεία (και στην εργασία αυτή) για τον χάλυβα AH36 είναι το **ER 70 S-6** κατά το πρότυπο AWS, ή 8559 SG3 κατά DIN, ή αλλιώς 440 G4 Si 1 EN. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή κατασκευάστηκε από την εταιρεία ERLIKON S.A KILKIS PLANT στην Ελλάδα, έχει διάμετρο 1.2 mm και φέρει πιστοποιητικό για τη χημική σύσταση (Πίν. 5.3).

Χημική Σύσταση Ηλεκτροδίου Συγκόλλησης (% κ.β.)									
Διάμετρος (mm)	C	Mn	Si	S	P	Ni	Mo	Al	Cu
1.2	0.08	1.78	1.12	0.013	0.010	0.018	0.005	0.003	0.038

Πίν. 5.3: Χημική σύσταση (% κ.β.) του ηλεκτροδίου συγκόλλησης

Οι συγκολλήσεις των ελασμάτων του χάλυβα υψηλής αντοχής AH36 έγιναν με την μέθοδο GMAW, η οποία έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο αυτής της διπλωματικής. Ο χάλυβας AH36 ήταν σε μορφή ελασμάτων. Η διάταξη για τη συγκόλληση τύπου GMAW παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3α και η κατάσταση στο μέταλλο κατά τη συγκόλληση παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3β. Στην Εικ. 5.3 παρουσιάζεται το συγκολλημένο έλασμα.



Εικ. 5.3: Το συγκολλημένο έλασμα κάλυβα AH36

5.5 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

5.5.1 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
- φορητών 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:

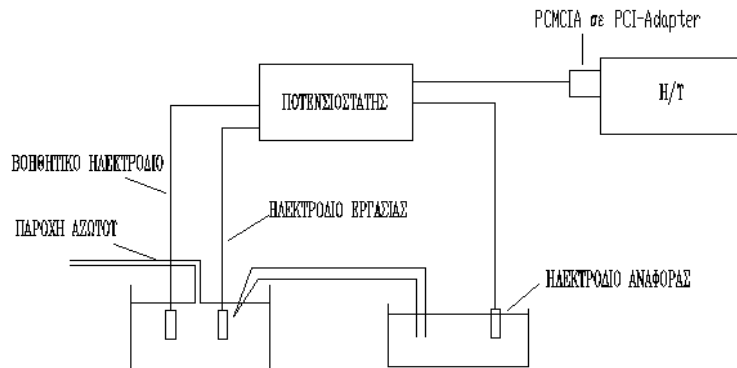
- του ρυθμού διάβρωσης,
- της έντασης του ρεύματος και
- του δυναμικού διάβρωσης

είναι:

- η Γραμμική Πόλωση και
- η προεκβολή ευθειών Tafel

Η πειραματική διάταξη για την εκτέλεση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (Σχ. 5.4), 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

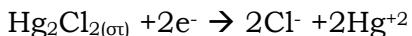


Σχ. 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του Εργαστηρίου.

- 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.

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** (Σχ. 5.4, Εικ. 5.4) 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:



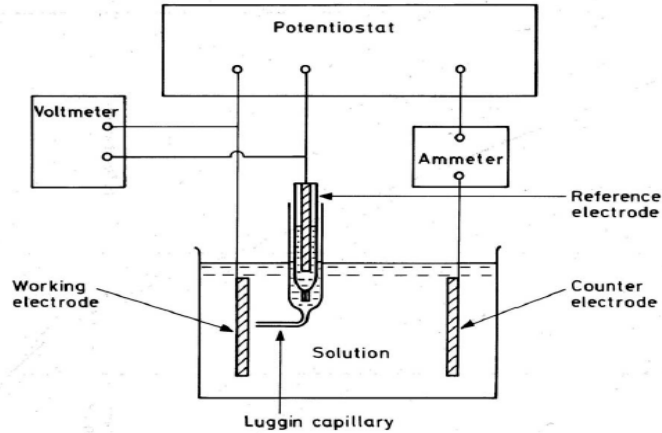
Στην πράξη συνήθως χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολύτης του ηλεκτροδίου αναφοράς, κορεσμένο διάλυμα KCl με λίγους κρυστάλλους στερεού KCl για να διατηρείται πάντοτε ο κορεσμένος χαρακτήρας του διαλύματος.

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.

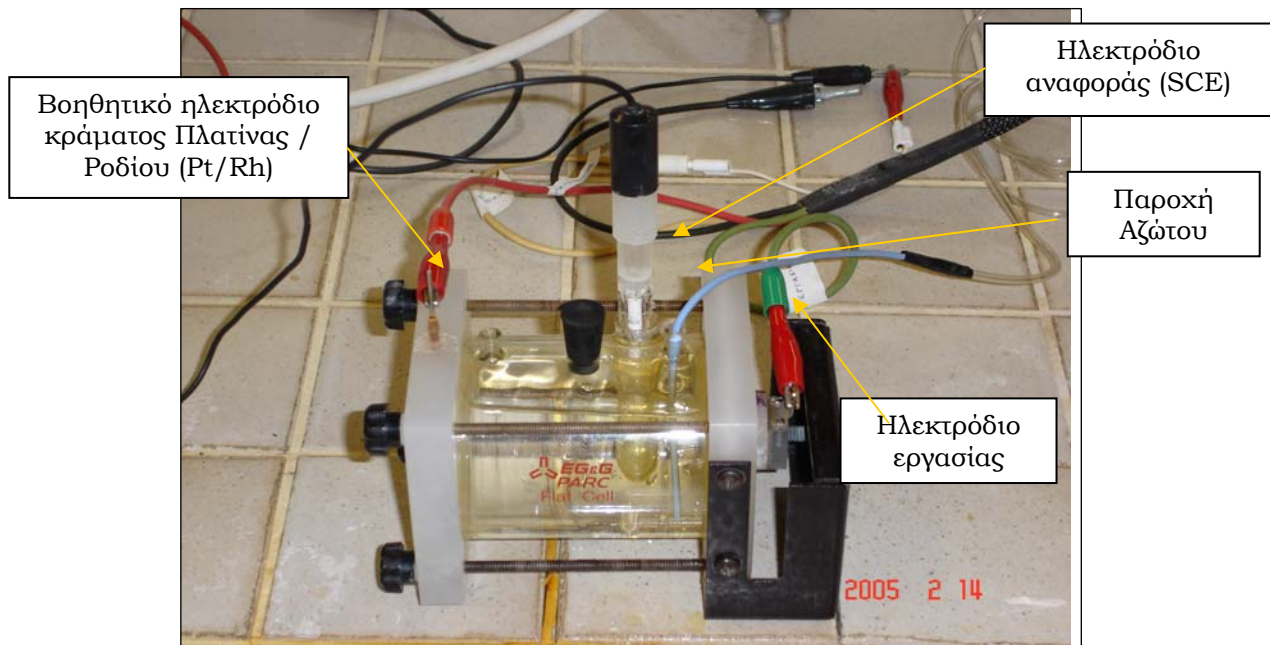
Για την ελαχιστοποίηση τυχόν πτώσης τάσης, εξαιτίας της αντίστασης του διαλύματος (φαινόμενο ωμικής πτώσης τάσης ($\text{IR}_s \text{ drop}$) στον ηλεκτρολύτη, μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας), το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μέσω σωλήνα 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 (Σχ. 5.4, Εικ. 5.4). 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

διοχετεύτηκε αδρανές αέριο 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.



Σχ. 5.5. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για τον καθορισμό των καμπυλών πόλωσης μετάλλου σε διάλυμα με τη χρήση ποτενσιοστάτη.



Εικ. 5.4: 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 (Σχ. 5.5, Εικ. 5.4).

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.

5.5.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο συγκολλημένο έλασμα του κάλυβα ΑΗ36 με φορητό κελί.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για να μελετηθούν οι τρεις ζώνες διαχωρίστηκαν οι περιοχές της συγκόλλησης, δηλαδή το Μέταλλο Τήξης, η Θερμικά Επηρασαμένη Ζώνη και το Μέταλλο Βάσης. Στο έλασμα γινόταν επικόλληση των κατασκευών Plexiglas με συγκολλητικό στεγανοποιητικό λάστιχο πολυουραθάνης (SIKA SICAFLEX 291). Το υλικό αυτό επιλέχθηκε ώστε να μην υπάρχουν επιδράσεις στο φαινόμενο της διάβρωσης που μελετάται και συνεπώς στις ληφθείσες μετρήσεις (Εικ.5.5). Οι κατασκευές αυτές ανέλαβαν το ρόλο του ηλεκτροχημικού κελιού στα διάφορα σημεία της συγκόλλησης και του ελάσματος. Το εμβαδόν της επιφάνειας που εκτέθηκε στο διαβρωτικό περιβάλλον ήταν 1cm². Στην ακρίβεια της κατασκευής αυτών των φορητών κελιών έγκειται και η συνεισφορά αυτής της διπλωματικής στο πεδίο της μελέτης της διάβρωσης. Η κατασκευή ήταν τέτοια ώστε η εκτιθέμενη στη διάβρωση επιφάνεια να είναι τόσο μικρή ώστε να μπορεί να αντιστοιχηθεί η κάθε μέτρηση απευθείας με μία ζώνη (ΘΕΖ, Ζώνη Τήξης και Μέταλλο βάσης), χωρίς να υπάρχουν επιδράσεις στα αποτελέσματα από τις γειτονικές ζώνες (όσο αυτό είναι δυνατό). Με αυτόν τον τρόπο, είναι εφικτό να εξαχθούν συμπεράσματα για την τάση προς διάβρωση κάθε ζώνης ξεχωριστά.

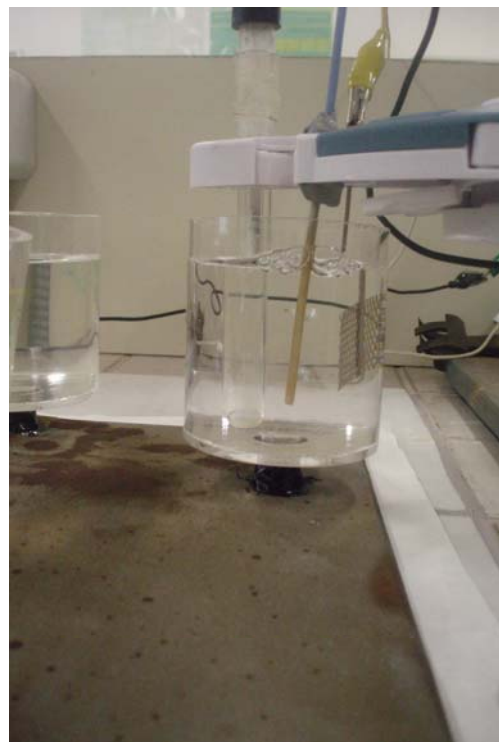


Εικ. 5.6: Το έλασμα του κάλυβα ΑΗ36 με τα φορητά κελιά.

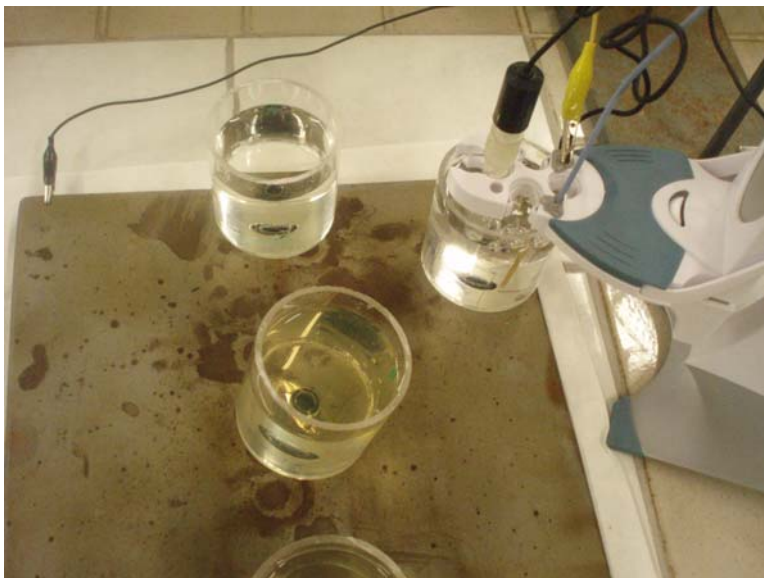
Στα δοκίμια αυτά προσαρμόστηκε η κατάλληλη διάταξη ώστε να γίνουν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Σχ. 5.4, Εικ. 5.6 & 5.7). Έτσι για κάθε μέτρηση τοποθετήθηκε στο σωλήνα το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, ενώ η σύνδεση για το ηλεκτρόδιο εργασίας φαίνεται στην Εικόνα 5.8.



Εικ. 5.6: Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο έλασμα.



Εικ. 5.7: Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο έλασμα.



Εικ. 5.8: Απεικόνιση της διάταξης όπου φαίνεται η τοποθέτηση του ηλεκτροδίου εργασίας.

Η αρχή των ηλεκτροχημικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν περιγράφεται στο Θεωρητικό μέρος της διπλωματικής και τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται στο επόμενο Κεφάλαιο 2: Αποτελέσματα και Συζήτηση.

Μετά το πέρας κάθε σειράς ηλεκτροχημικών μετρήσεων, οι κατασκευές από Plexiglas αποκολλήθηκαν και η πλάκα καθαρίστηκε με τη διεργασία της αμμοβολής για την απομάκρυνση των προϊόντων της διάβρωσης που προήλθαν από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, ώστε να καθίσταται δυνατό να επαναληφθούν τα πειράματα και να ληφθεί ένας επαρκής αριθμός μετρήσεων, με σκοπό να επιβεβαιωθεί η επαναληψιμότητα των πειραμάτων.

5.5.3 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δοκίμια του κάλυβα ΑΗ36 με flat Cell.

5.5.3.1 Προετοιμασία των δοκιμών

Όταν ολοκληρώθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο έλασμα και το έλασμα καθαρίστηκε, στη συνέχεια κόπηκαν δοκίμια από τις 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 δοκιμών έχει ως εξής:

- **Κοπή των δοκιμών:** Λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιφάνεια του δοκιμίου στο ηλεκτρολυτικό κελί (flat cell), καθώς και στο φορητό κελί, που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα πρέπει να είναι 1cm^2 , τα δοκίμια από κάθε περιοχή κόπηκαν αναλόγως.
- **Λείανση:** Το πρώτο στάδιο της λείανσης έγινε στην κορδέλα της μονάδας Σύνθετων Υλικών που διαθέτει αρκετά τραχύ γυαλόχαρτο (50). Έπειτα, η λείανση γίνεται σε ειδικό τριβείο χειροκίνητα ή μηχανικά, ανάλογα με το δοκίμιο, πάνω σε γυαλόχαρτα από καρβίδια του πυριτίου (SiC), ξεκινώντας από το τραχύτερο (120) προς το λιγότερο τραχύ (2400), κλιμακωτά (Εικ. 5.9). Τα λειαντικά χαρτιά τοποθετούνται διαδοχικά σε περιστρεφόμενο δίσκο και η λείανση γίνεται χειροκίνητα για τα δοκίμια των οποίων οι διαστάσεις δεν επέτρεπαν εγκιβωτισμό. 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 $1\mu\text{m}$ και στη συνέχεια $0.1\mu\text{m}$ μέγεθος κόκκων, το οποίο στίλβώνει την επιφάνεια του δοκιμίου. 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.

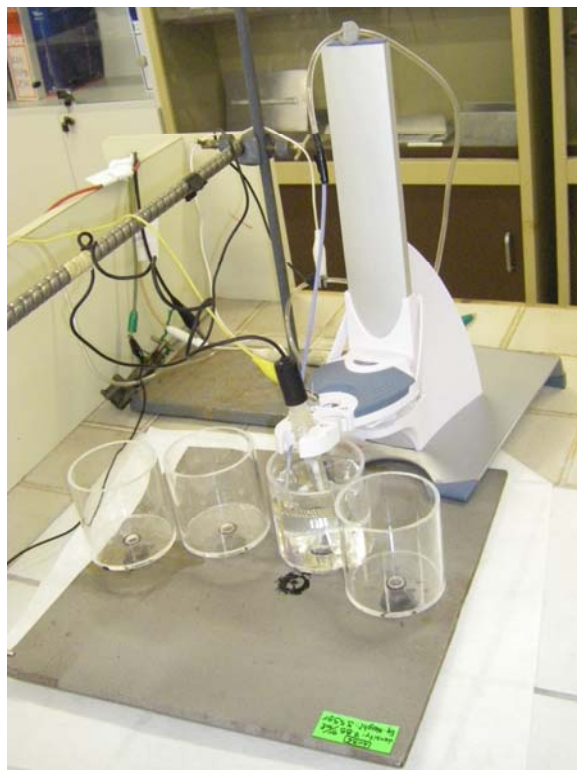


Εικ. 5.9: Λειαντικό μηχάνημα Struers.

5.5.3.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο flat Cell

Τα δοκίμια που διαμορφώθηκαν τελικά, μετά την κοπή, τη στίλβωση και τη λείανση, τοποθετήθηκαν στο κελί για τη λήψη των καμπυλών πόλωσης. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στις Εικόνες 5.6, 5.8 και 5.10.

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 5.5.1 του παρόντος Κεφαλαίου. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και Συζήτηση.



Εικ. 5.10. Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο φορητό κελί.

5.5.4 Επεξεργασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Όλα τα πειραματικά δεδομένα μεταφέρονται, μέσω ενός interface καλωδίου, 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®.

5.5.4.1 Λήψη καμπυλών πόλωσης

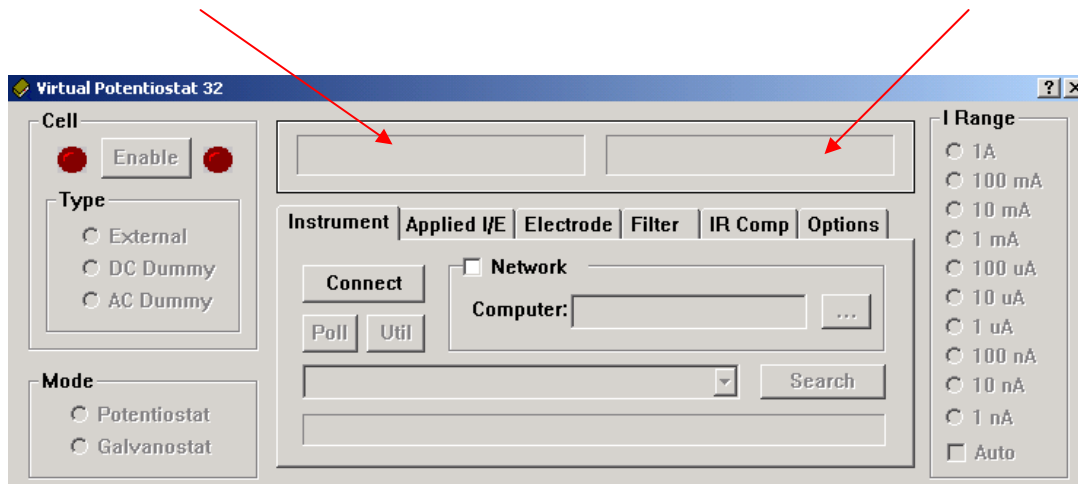
Στην πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε η ίδια μέθοδος λήψης καμπυλών πόλωσης για το σύνολο των πειραμάτων που εκτελέστηκαν, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα.

Αρχικά, για τα πειράματα στο έλασμα, οι κατασκευές οι οποίες είναι κολλημένες πάνω στο έλασμα, γεμίζουν 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 γεμίζει με το υδατικό διάλυμα NaCl 3,5%κ.β. Έπειτα, τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

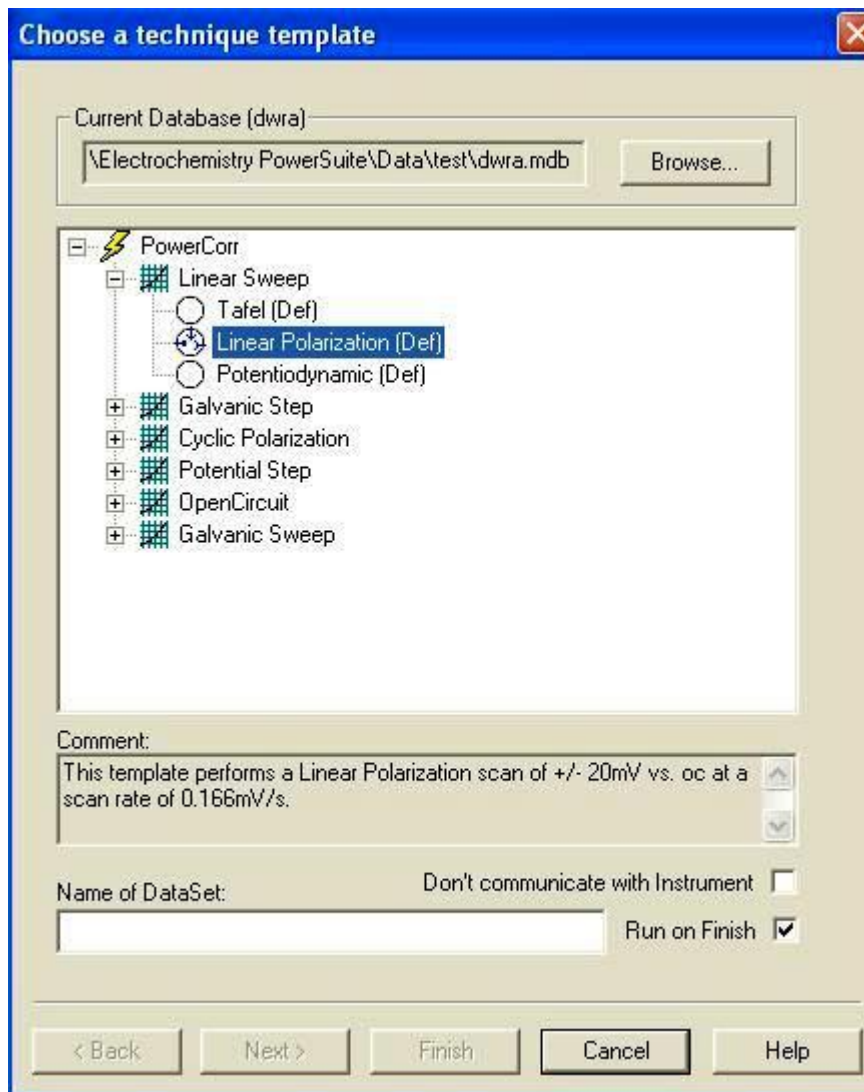
Το επόμενο στάδιο αφορά στη σταθεροποίηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος των δοκιμίων, στην τιμή του δυναμικού διάβρωσης αυτών, E_{corr} . Η παρακολούθηση της σταθεροποίησης γίνεται με χρήση του προγράμματος Virtual Potentiostat. Στην εικόνα που ακολουθεί, φαίνεται το μενού ενεργοποίησης της καταγραφής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



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

Cell Definition

Comment
This template performs a Linear Polarization scan of +/- 20mV vs. oc at a scan rate of 0.166mV/s.

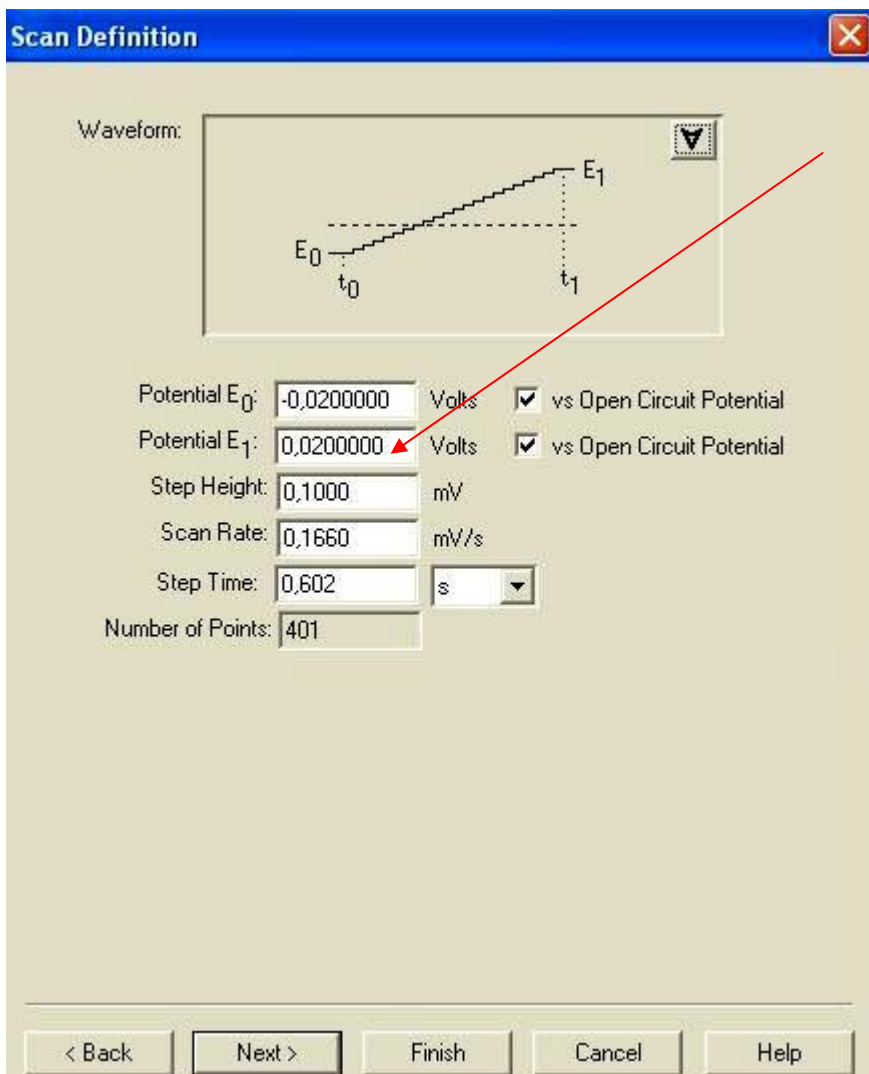
Instrument
Instrument Set: Model VersaStatII at address 14

Working Electrode
Type: Solid Electrode Area: 1,00000000 cm²
Density: 7,850 g/ml
Equivalent Weight: 55,500 g

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

< Back Next > Finish Cancel Help

Εδώ φαίνονται η επιφάνεια που εκτίθεται στη διάβρωση, η πυκνότητα του χάλυβα και το ειδικό του βάρος, καθώς και το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς.

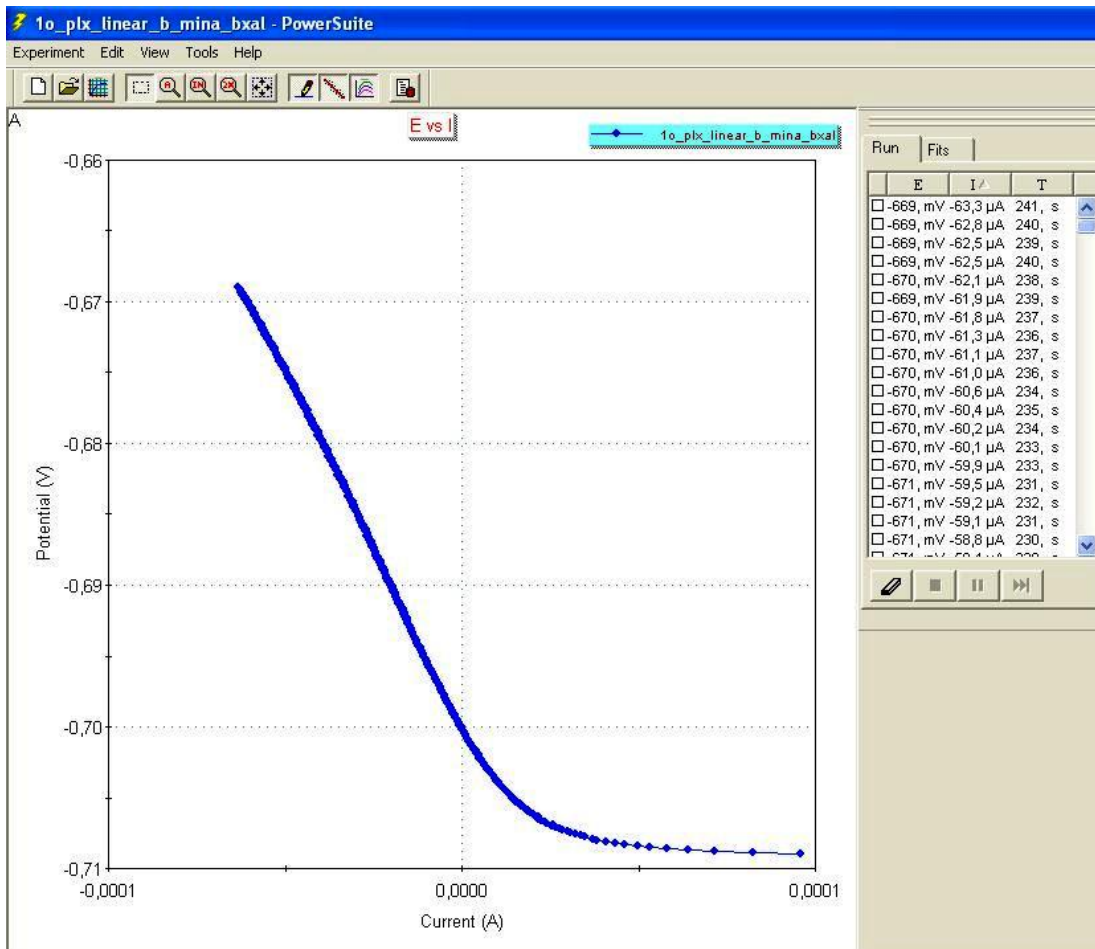


Το εύρος δυναμικού πόλωσης έχει οριστεί σε $\pm 20\text{mV}$:

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 mV/s), η πυκνότητα (density = 7.85 gr/ml), το ισοδύναμο βάρος (Equivalent Weight = 55.5 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:

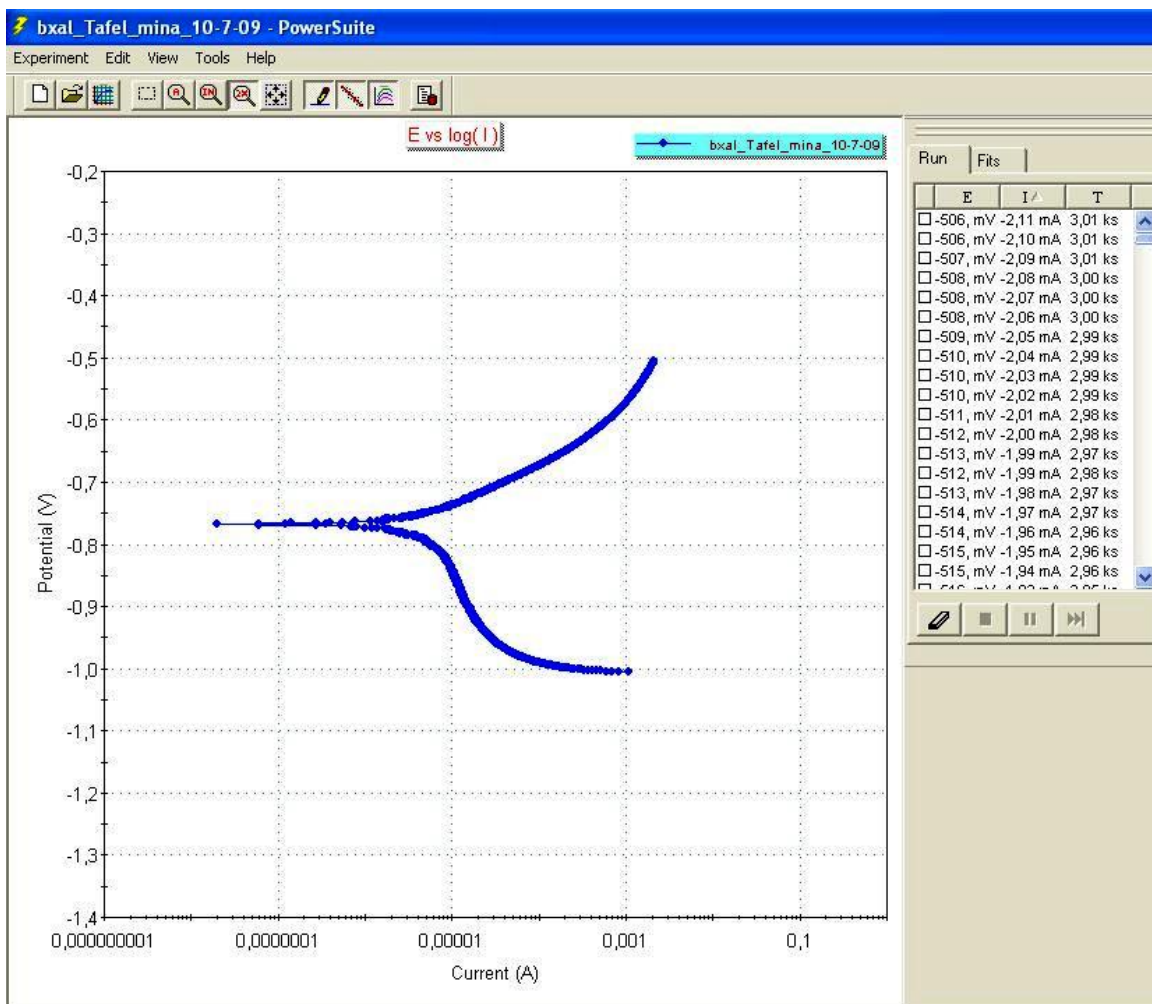


Η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης έχει το πλεονέκτημα ότι, επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή, η επιφάνεια του δοκιμίου δεν αλλοιώνεται και έτσι το δοκίμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις. Αφού αποθηκεύσουμε τη μέτρηση, προχωρούμε σε μία δεύτερη εφαρμογή της γραμμικής πόλωσης. 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. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι ακριβώς η ίδια που περιγράφηκε παραπάνω.

Όπως προαναφέρθηκε, μετά την εφαρμογή της γραμμικής πόλωσης στην επιφάνεια του δοκιμίου, είναι δυνατό να εφαρμοστεί και άλλη μέθοδος εν συνεχεία, χωρίς να απαιτείται καθαρισμός της επιφάνειας. Κατά συνέπεια, ακολουθεί την εφαρμογή των δύο γραμμικών πολώσεων, η προεκβολή ευθειών Tafel.

Μέθοδος Προεκβολής των ευθειών Tafel.

Οι καμπύλες που προκύπτουν από τη μέθοδο προεκβολής των ευθειών Tafel, παρατίθεται στην επόμενη εικόνα .



5.6 Χημική Προσβολή και Οπτική Μικροσκοπία

5.6.1 Χημική Προσβολή

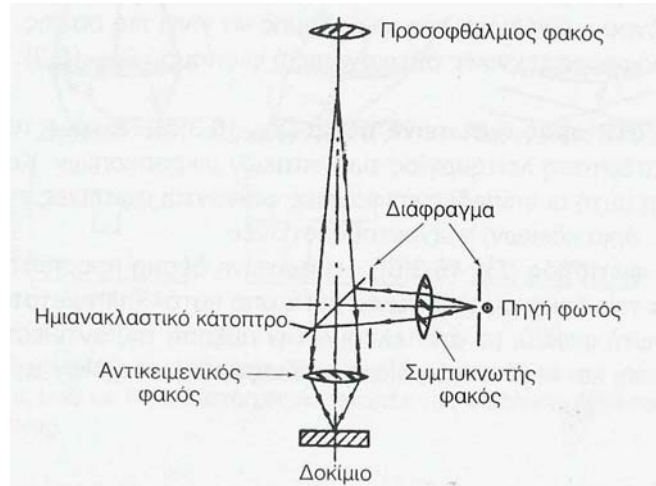
Η χημική προσβολή μιας μεταλλικής επιφάνειας γίνεται με σκοπό να αποκαλυφθούν λεπτομέρειες της μικροδομής του υλικού, κυρίως με τη μέθοδο της οπτικής μικροσκοπίας. Με τη χημική προσβολή μιας επιφάνειας, που αποτελεί τη συνηθέστερη μέθοδο, τα διαφορετικά συστατικά της επιφάνειας διαβρώνονται εκλεκτικά, με αποτέλεσμα να αντανακλούν διαφορετικά το φως και συνεπώς να εμφανίζονται διαφορετικά στο οπτικό μικροσκόπιο. Έτσι για παράδειγμα όταν ένα συστατικό αντανακλά πλήρως το φως εμφανίζεται να έχει ανοικτό 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.

5.6.2 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 (Σχ. 5.6):

- 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



Σχ. 5.6. 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.

5.7 Μικροσκληρότητα

Ως σκληρότητα ορίζεται η ικανότητα ενός υλικού να αντιστέκεται σε μόνιμη παραμόρφωση ή αλλοίωση, όταν έρθει σε επαφή με ένα διεισδυτή 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 (Σχ.5.7). 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 ότι 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:

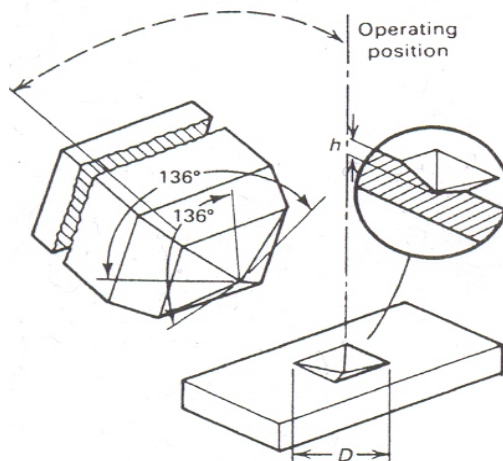
$$HV = \frac{2000 \cdot P \cdot \sin(\alpha/2)}{d^2} = \frac{1854.4 \cdot P}{d^2},$$

όπου:

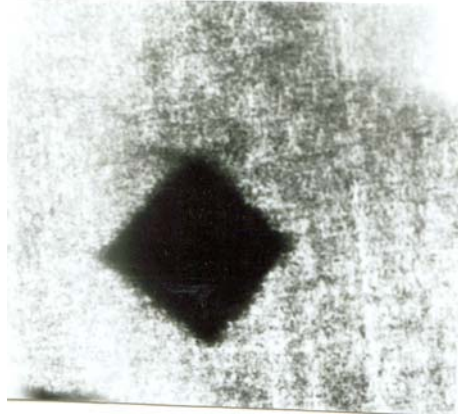
d: μέσος όρος διαγωνίων σε μm .

α : γωνία κορυφής = 136°

P: δύναμη σε gr.



Σχ. 5.7: Σχηματική αναπαράσταση μικροσκληρομέτρησης Vickers.



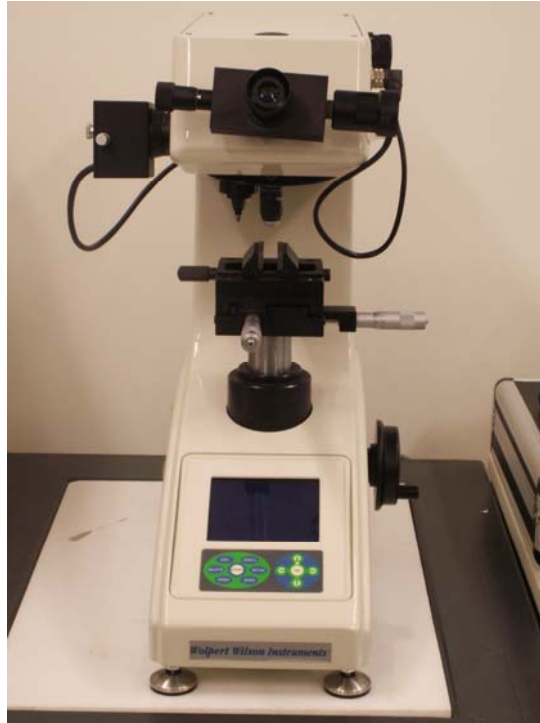
Εικ. 5.11: Αποτύπωμα μικροσκληρότητας Vickers.

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 διεισδυση, 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 (Εικ. 5.11).

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 μηχανήμα για 15 sec (Εικ. 5.12). Για τη λήψη των μικροσκληρομετρήσεων το δοκίμιο από την τομή της συγκόλλησης λειάνθηκε και σιλιβώθηκε ώστε να διαμορφωθεί η κατάλληλη επιφάνεια (Εικ. 5.13). 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.



Εικ. 5.12: Το μικροσκληρόμετρο του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας Wolpert Wilson Instruments, μοντέλο 402MVD.



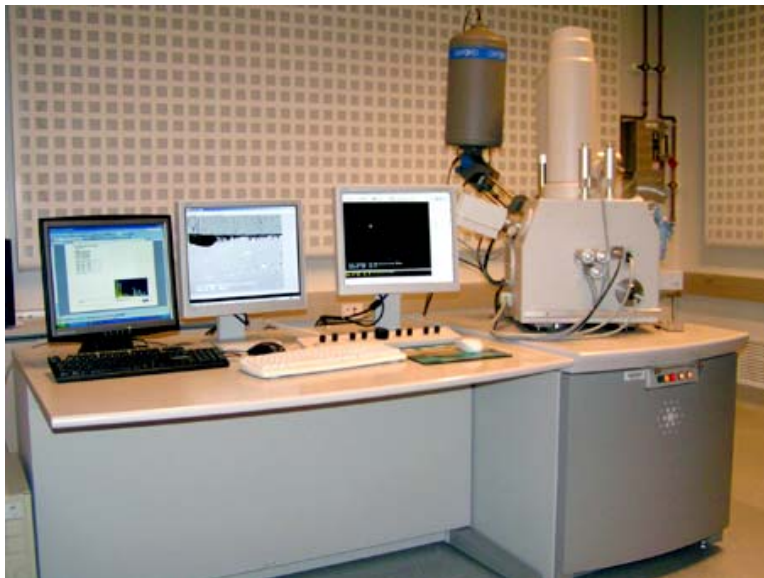
Εικ. 5.13: Λειασμένο και προσβεβλημένο δοκίμιο από την τομή της συγκόλλησης για τη δοκιμή της μικροσκληρομέτρησης.

5.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

5.8.1 Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope) του ερευνητικού κέντρου “Δημόκριτος”. Το Μικροσκόπιο είναι της εταιρείας FEI, τύπου inspect, υψηλού κενού, διακριτικής ικανότητας έως 3.5nm, δυναμικού επιτάχυνσης (accelerating voltage) 0.5 έως 30kV, με νήμα βολφραμίου (W). Το Μικροσκόπιο συνοδεύεται από σύστημα μικροανάλυσης ακτίνων x (x-rays Energy Dispersive Spectroscopy EDS) με υπέρλεπτο παράθυρο (super ultrathin window – SUTW) της εταιρείας IDAX (Εικ. 5.14).

Τα δοκίμια που παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο ήταν ελεύθερα, μη εγκιβωτισμένα, ώστε να εξασφαλίζεται η αγωγιμότητα. Στόχος των μικροσκοπικών παρατηρήσεων ήταν η μελέτη της μεταλλογραφίας των τριών θέσεων του δοκιμίου καθώς και των βελονισμών που εμφανίστηκαν στις επιφάνειες των δοκιμίων μετά τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις.



Εικ. 5.14: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης τύπου inspect της εταιρείας FEI. Διακρίνονται η στήλη των ηλεκτρονίων, ο θάλαμος του δοκιμίου και η οθόνη του SEM.

5.8.2 Αρχή της μεθόδου

5.8.2.1 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).

5.8.2.2 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 κλασική 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.

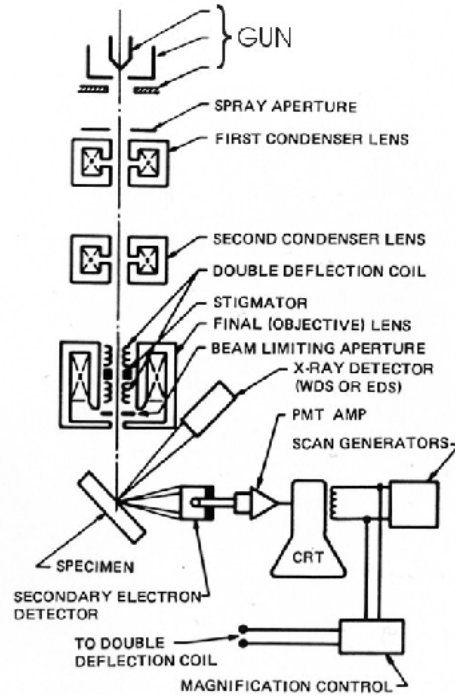
Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρέχουν την εικόνα του δοκιμίου: τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δείχνουν τη μορφολογία και την τοπογραφία του δοκιμίου και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δείχνουν την αντίθεση στη σύσταση. Η ακτινοβολία X παράγεται από τις ανελαστικές συγκρούσεις τυχαίων 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.

5.8.3 Τα βασικά μέρη του SEM

Στα βασικά μέρη ενός συμβατικού SEM περιλαμβάνονται τα ακόλουθα (Σχ.5.8):

- 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.



Σχ. 5.8: Τα βασικά μέρη ενός συμβατικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

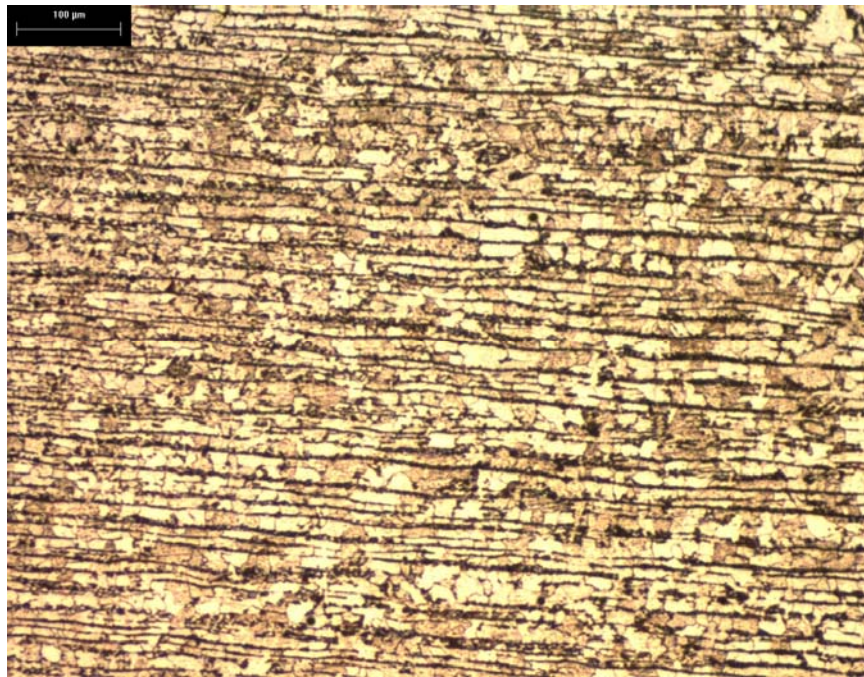
Στο παρόν Κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μεταλλογραφική μελέτη των δοκιμίων χάλυβα, τη μελέτη της μικροσκληρότητας, καθώς και αποτελέσματα σχετικά με την τάση διάβρωσης του χάλυβα από την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μεθόδων πόλωσης. Τα πειραματικά αποτελέσματα που ακολουθούν, αφορούν τις τρεις διαφορετικές περιοχές των συγκολλημένων δοκιμίων, δηλαδή του μετάλλου βάσης (MB), της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ) και της ζώνης τήξης (ΖΤ).

6.2. ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

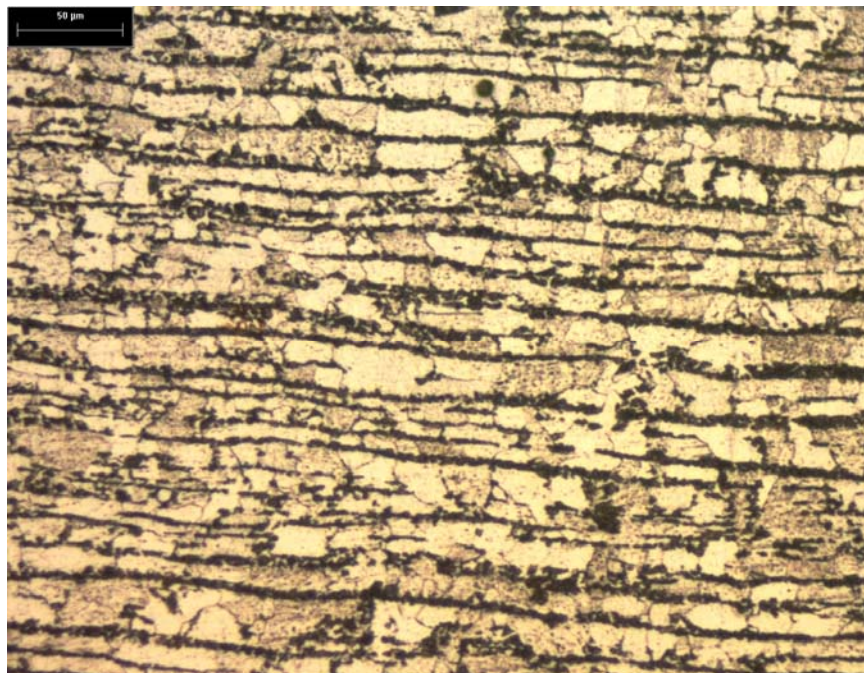
6.2.1. Μέταλλο βάσης

Παρατηρώντας τις οπτικές μικρογραφίες που αφορούν στο μέταλλο βάσης, (Εικ. 6.1 – 6.6) διαπιστώνεται ότι πρόκειται για φερριτο-περλιτική δομή. Η φερριτική δομή έχει μεγαλύτερη έκταση, πράγμα αναμενόμενο για τη χημική σύσταση του χάλυβα (0.18%C). Επίσης, οι κόκκοι του φερρίτη και του περλίτη έχουν έντονο προσανατολισμό, πράγμα που οφείλεται στον προσανατολισμό τους κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας (έλαση) των ελασμάτων χάλυβα. Ο προσανατολισμός των κόκκων είναι κάθετος στη διεύθυνση επιβολής του φορτίου.

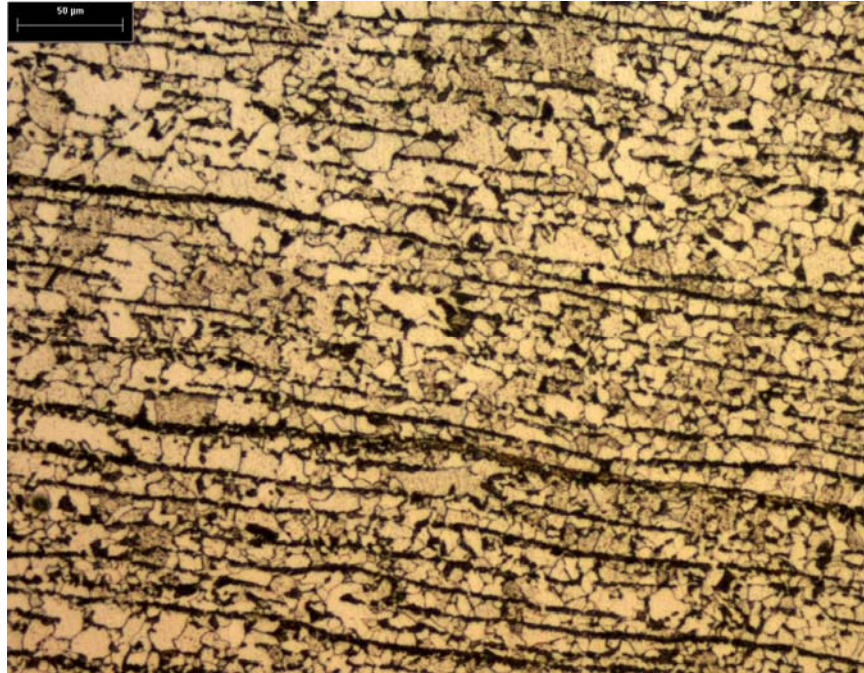
Στις Εικόνες 6.4 – 6.6, παρουσιάζονται οι ηλεκτρονικές μικρογραφίες, όπου διακρίνονται καλύτερα λόγω μεγαλύτερης μεγέθυνσης, οι εναλλαγές πλακιδίων σεμεντίτη – φερρίτη, με τις σκουρόχρωμες περιοχές εδώ να απεικονίζουν τον φερρίτη.



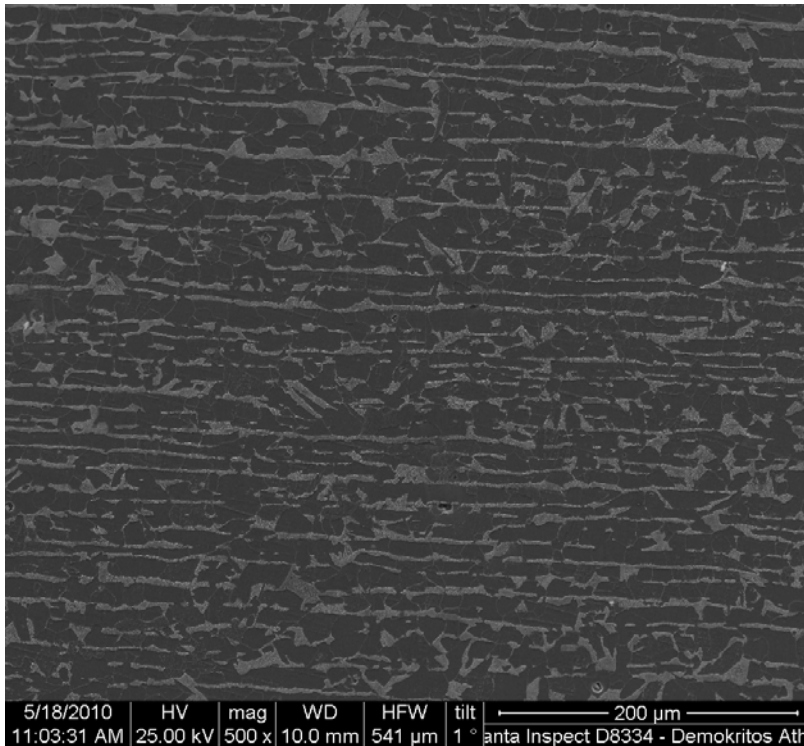
Εικ. 6.1: Μικρογραφία του Μετάλλου Βάσης



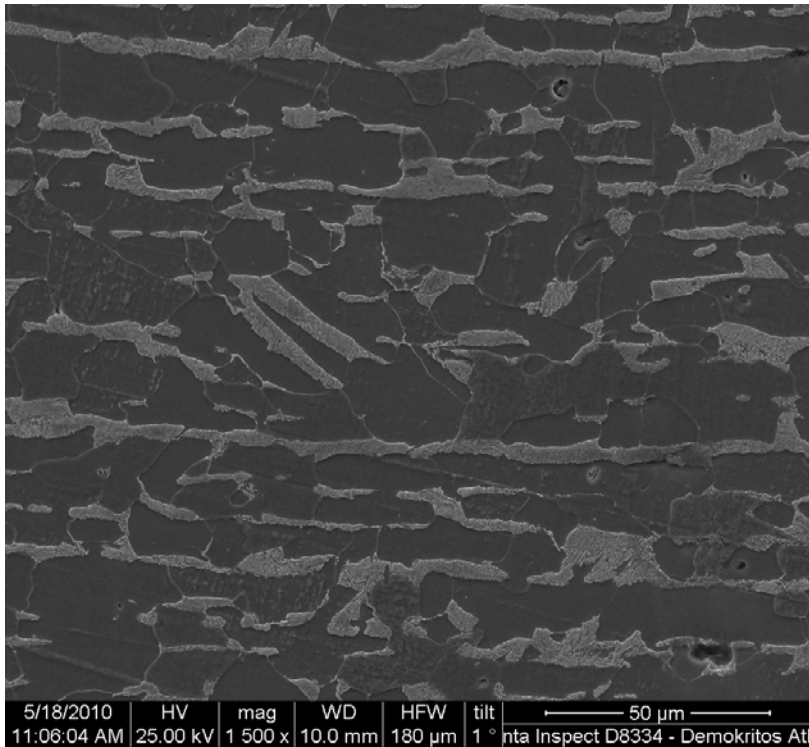
Εικ. 6.2: Μικρογραφία του Μετάλλου Βάσης



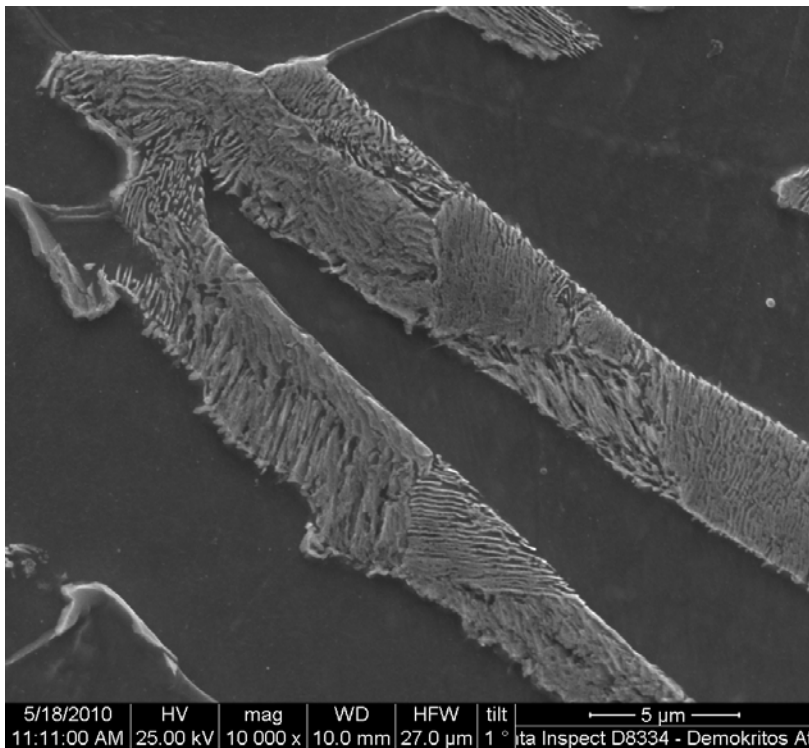
Εικ. 6.3: Μικρογραφία του Μετάλλου Βάσης σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, όπου διαφαίνεται ο προσανατολισμός των κόκκων.



Εικ. 6.4 Μικρογραφία του μετάλλου βάσης x500 (SEM).



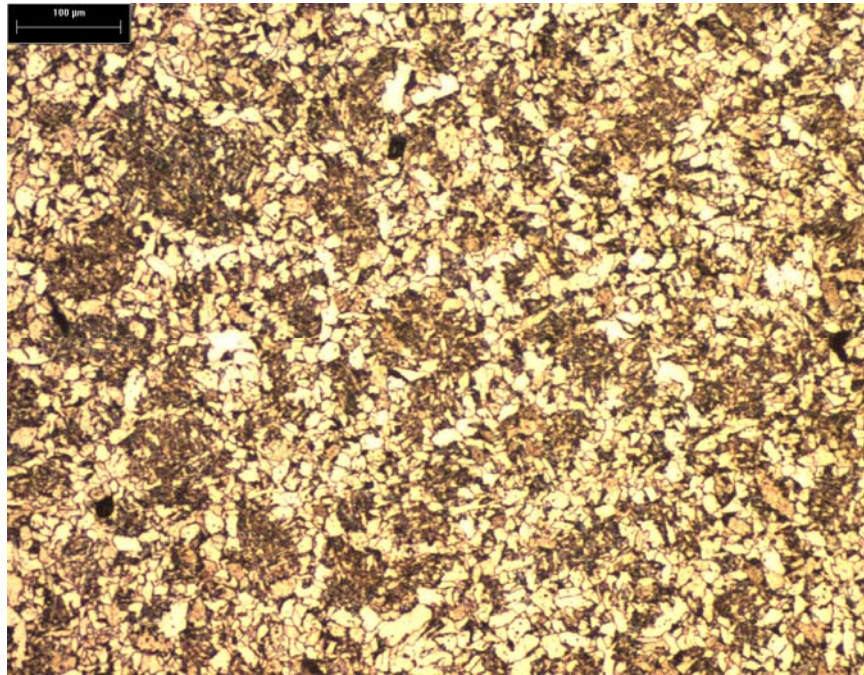
Εικ. 6.5 Μικρογραφία του μετάλλου βάσης x1500(SEM).



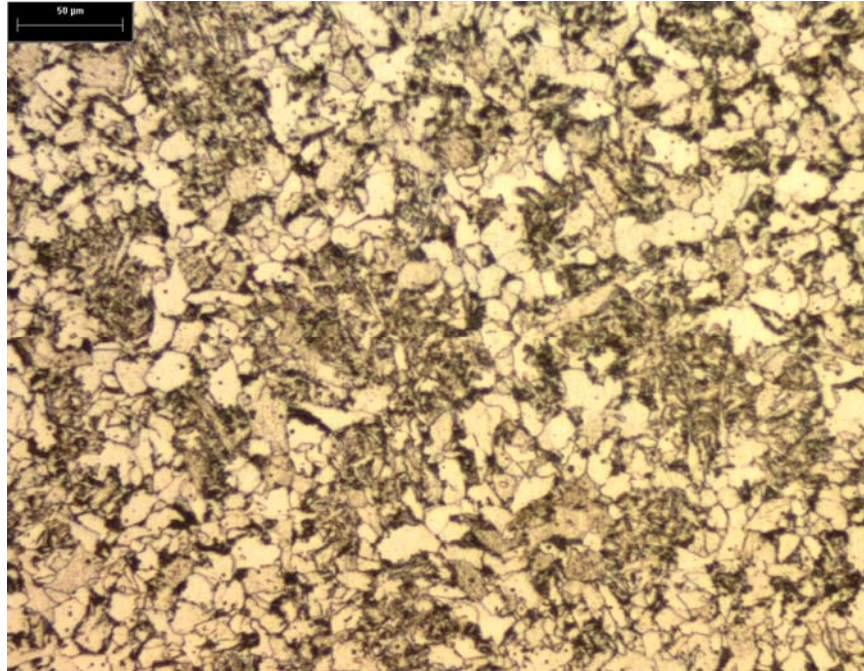
Εικ.6.6 Μικρογραφία του μετάλλου βάσης x10.000(SEM).

6.2.2. Ζώνη Τήξης

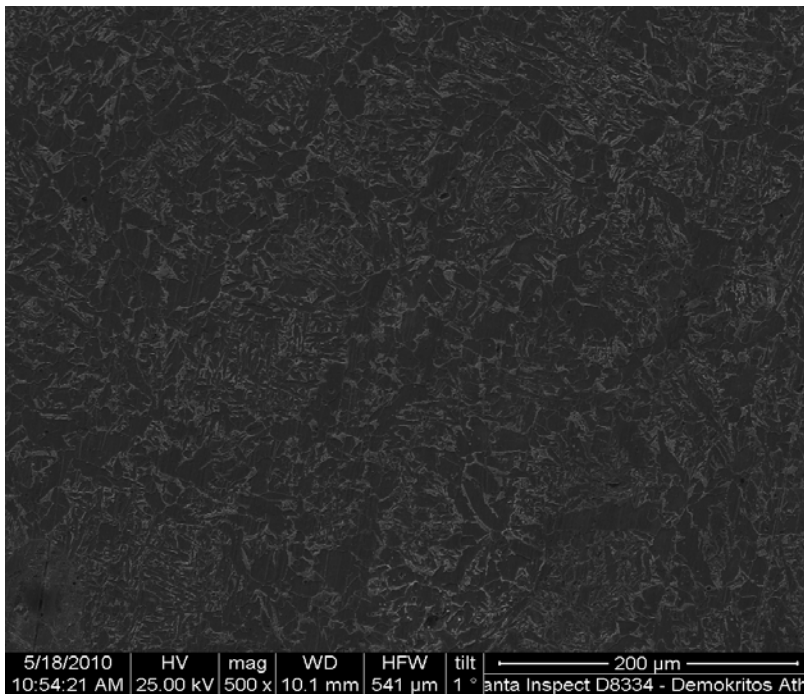
Μελετώντας τη μικροδομή των συγκολλημένων δοκιμίων, παρατηρείται ότι στη ζώνη τήξης η μικροδομή είναι φερριτο-περλιτική (Εικ. 6.7 έως 6.11). Επίσης εμφανίζεται ανομοιογένεια στο μέγεθος των κόκκων και χαρακτηριστική μορφολογία ταχείας στερεοποίησης του υλικού.



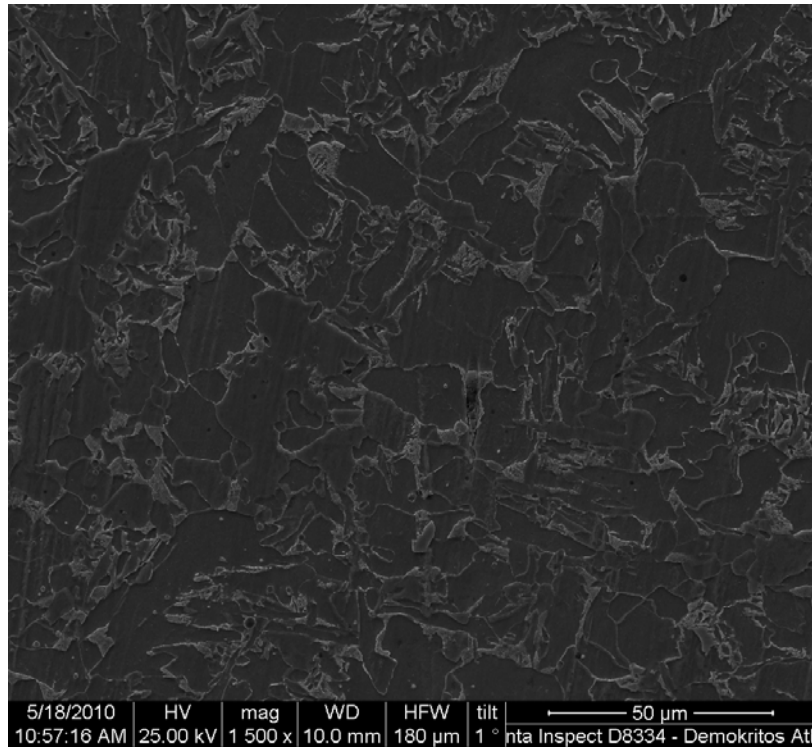
Εικ. 6.7: Μικρογραφία της Ζώνης Τήξης



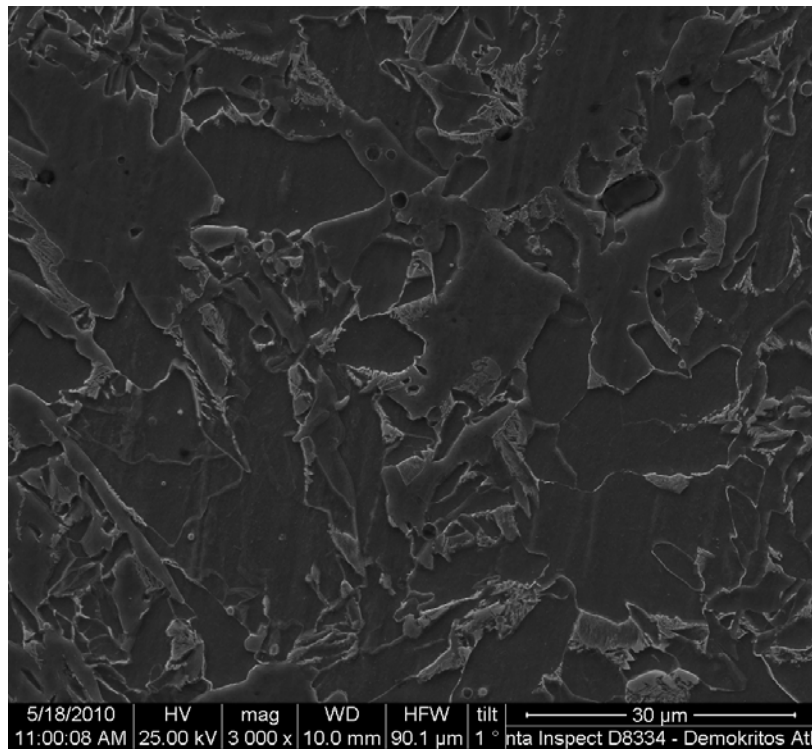
Εικ. 6.8: Μικρογραφία της Ζώνης Τήξης



Εικ. 6.9 Μικρογραφία της ζώνης τήξης x500 (SEM).



Εικ. 6.10 Μικρογραφία της ζώνης τήξης x1500 (SEM).



Εικ. 6.11: Μικρογραφία της ζώνης τήξης x3000 (SEM).

6.2.3. Θερμικά επηρεασμένη ζώνη

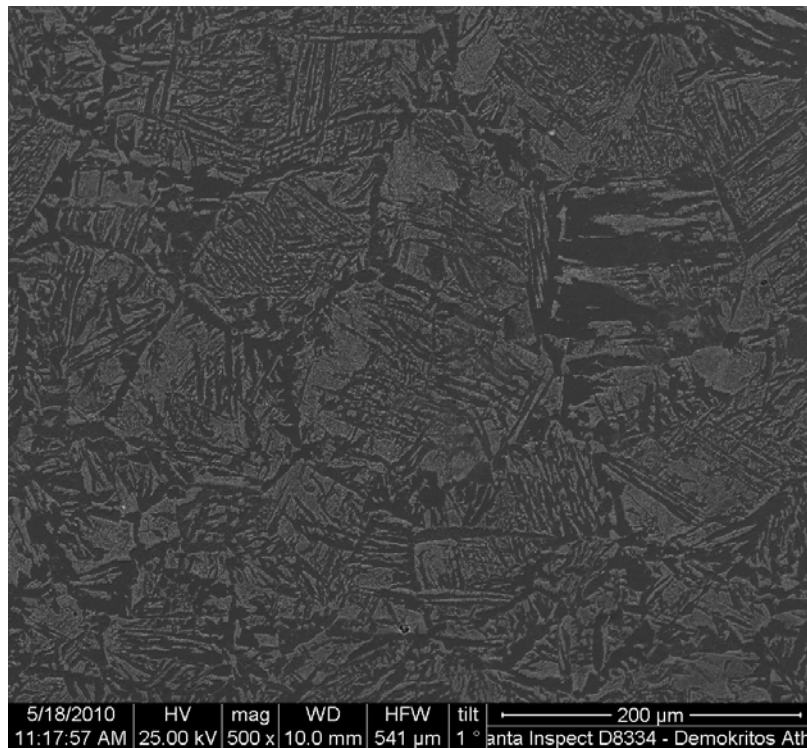
Στη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη παρατηρείται τοπικά η ύπαρξη βελονοειδούς φερρίτη Widmanstätten ο οποίος ευνοείται από την παρουσία καρβιδιογόνων στοιχείων όπως το Mn. Επίσης παρατηρείται η παρουσία μικρού ποσοστού ανώτερου μπαινίτη (όριο περλιτικής περιοχής 550°C), άποψη που ενισχύεται λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα CCT του χάλυβα AH36 (σχ.6.2), για ταχύτητα απόψυξης στις δεδομένες συνθήκες που κυμαίνεται στο διάστημα 230-110°C/sec.



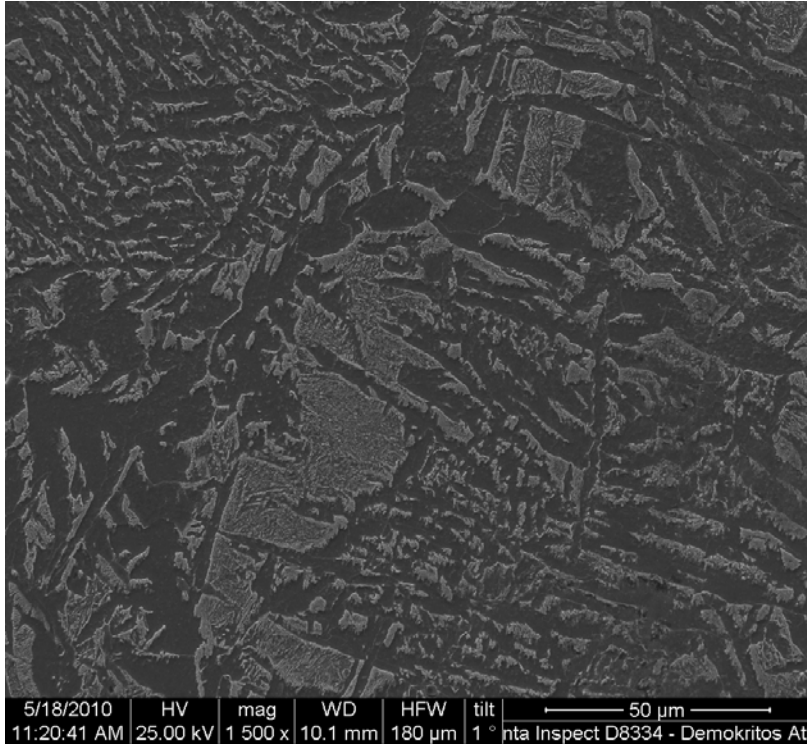
Εικ. 6.12: Μικρογραφία της Θερμικά Επηρεασμένης Ζώνης



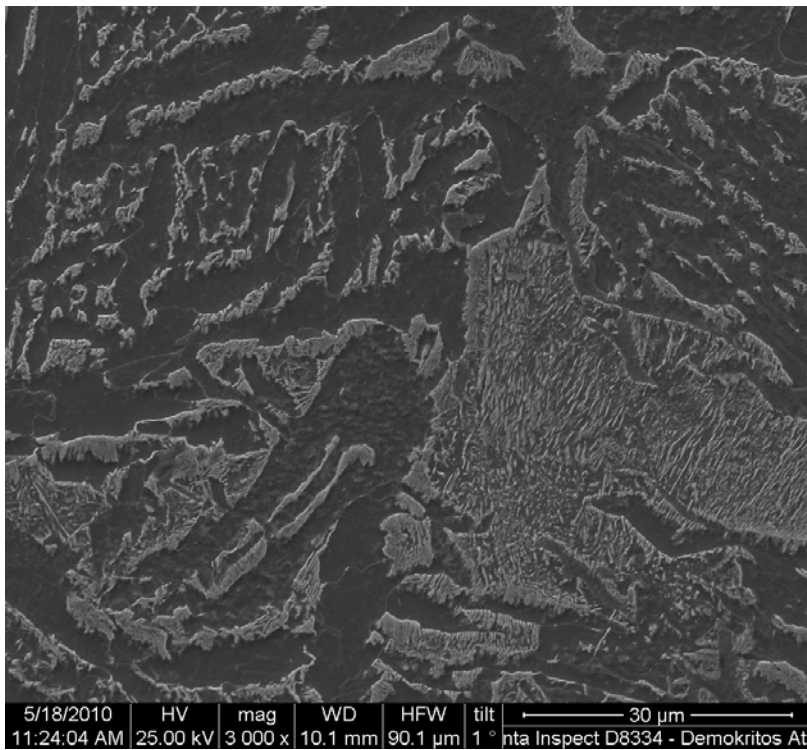
Εικ. 6.13: Μικρογραφία της Θερμικά Επηρεασμένης Ζώνης



Εικ. 6.14: Μικρογραφία της Θερμικά επηρεασμένης ζώνης x500 (SEM).



Εικ. 6.15 μικρογραφία της Θερμικά επηρεασμένης ζώνης x1500(SEM).



Εικ. 6.16 μικρογραφία της Θερμικά επηρεασμένης ζώνης x3000 (SEM).

6.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ

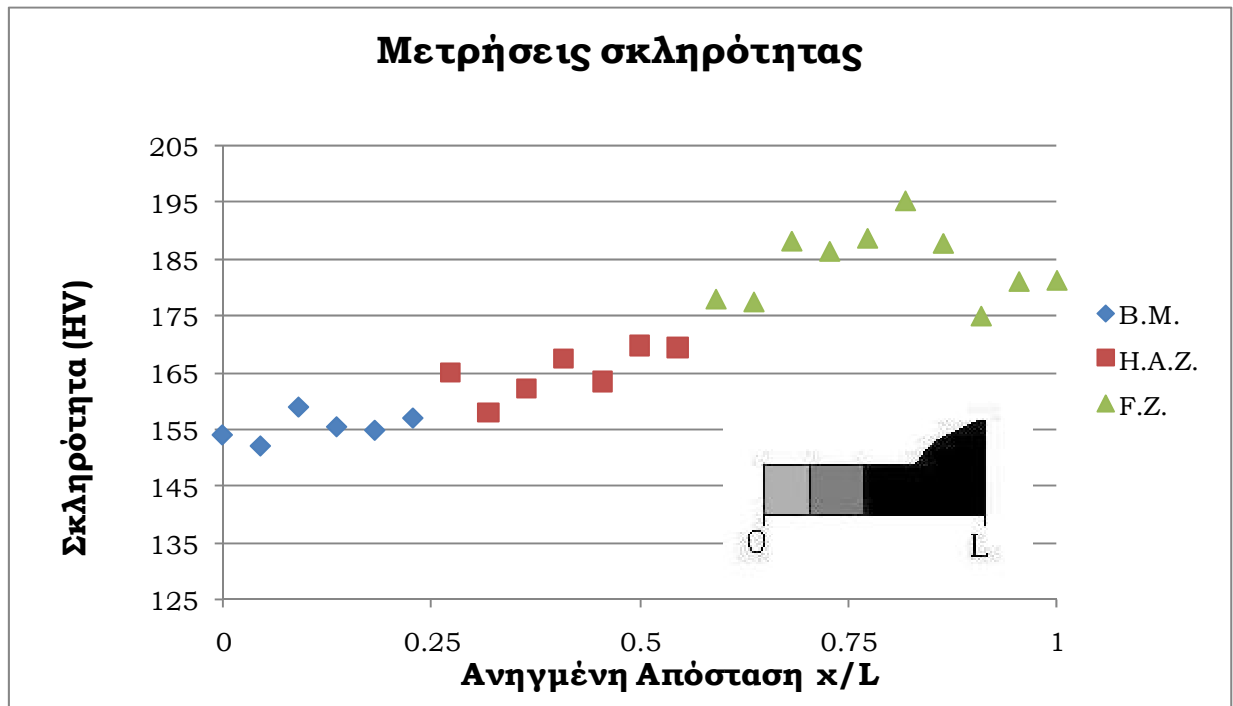
Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας έγιναν σε λειασμένη τομή της συγκόλλησης (Εικ. 5.13) και έδωσαν τα αποτελέσματα του πίνακα 6.1 και του σχήματος 6.1 που ακολουθούν. Καθώς τα δύο συγκολλημένα ελάσματα είναι από το ίδιο υλικό (χάλυβας υψηλής αντοχής, ΑΗ36), οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας λήφθηκαν από το αριστερό κομμάτι του δοκιμίου της τομής της συγκόλλησης.

Οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας στην τομή έγιναν ανά 0.5mm. Το διάγραμμα που παρατίθεται στην επόμενη σελίδα (Σχ. 6.1), απεικονίζει τις τιμές της μικροσκληρότητας για κάθε μία από τις τρεις περιοχές του δοκιμίου (βασικό μέταλλο, θερμικά επηρεασμένη ζώνη και ζώνη τήξης). Ο κάθετος άξονας είναι ο άξονας των τιμών της μικροσκληρότητας σε HV και ο οριζόντιος η ανηγμένη απόσταση x/L από το αριστερό άκρο του δοκιμίου ($x/L=0$), έως τη μέση της ζώνης τήξης ($x/L=1$).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η σκληρότητα βρίσκεται σε αποδεκτά επίπεδα. Η **οικετικά μεγαλύτερη σκληρότητα εμφανίζεται στη Ζώνη τήξης** και ακολουθούν η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) και τέλος το μέταλλο βάσης.

Πίν. 6.1. Μετρήσεις μικροσκληρότητας στις τρεις περιοχές του συγκολλημένου δοκιμίου.

B.M. (HV)_{0.3}	H.A.Z. (HV)_{0.3}	F.Z. (HV)_{0.3}
154.1	165.1	178
152.2	157.9	177.5
158.9	162.3	188.2
155.5	167.5	186.4
154.9	163.4	188.7
157	169.8	195.3
	169.4	187.8
		175
		181.1
		181.3



Σχ. 6.1: Οι τιμές της μικροσκληρότητας στις τρεις περιοχές της συγκόλλησης.

Από τις τιμές του Πίνακα 6.1, που αντιστοιχούν στις μετρήσεις της αριστερής πλευράς του δοκιμίου:

- Ο μέσος όρος της σκληρότητας του μετάλλου βάσης είναι 155.43 HV, της θερμικά επηρεασμένης ζώνης ο μέσος όρος είναι 165.06 HV και τέλος ο μέσος όρος της ζώνης τήξης είναι 183.93 HV.
- Η σκληρότητα της ζώνης τήξης είναι μεγαλύτερη κατά 10.3% από τη σκληρότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης.
- Η σκληρότητα της ζώνης τήξης είναι μεγαλύτερη κατά 15.5% από τη σκληρότητα του μετάλλου βάσης.
- Η σκληρότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης είναι μεγαλύτερη κατά 5.8% από τη σκληρότητα του μετάλλου βάσης.
- Όσον αφορά στη μεγαλύτερη μικροσκληρότητα της ζώνης τήξης σε σχέση με το μέταλλο βάσης, αυτό μπορεί να αποδοθεί στους μετασχηματισμούς φάσεων κατά τη συγκόλληση.

6.4. Πειραματικά Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ελήφθησαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων από το λογισμικό PowerCorr® 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 μεταξύ τους σύγκριση. Τα αναλυτικά αποτελέσματα όλων των πειραμάτων παρατίθενται στο Παράρτημα.

Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακες 6.2 έως 6.5), παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν: της Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization) και της Μεθόδου Προεκβολής των ευθειών Tafel (Tafel Polarization), για κάθε μια από τις τρεις περιοχές του συγκολλημένου ελάσματος : για το μέταλλο βάσης, τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τη ζώνη τήξης και έπειτα τα αντίστοιχα για τα δοκίμια στο flat cell.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η επεξεργασία των καμπυλών γραμμικής πόλωσης από το λογισμικό Powercorr®, έγινε με τη μέθοδο Rp fit για εύρος δυναμικού τέτοιο ώστε να λαμβάνεται υπόψη το γραμμικό τμήμα της καμπύλης ανοδικά και καθοδικά από το E_{corr} .

Η επεξεργασία των καμπυλών της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel με το λογισμικό PowerCorr® έγινε με τη μέθοδο Tafel Fit για εύρος δυναμικού $\pm 20\text{mV}$ ανοδικά και καθοδικά από το E_{corr} . Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκε η θεωρητική καμπύλη Tafel, με κριτήριο τη σύμπτωσή της με την πειραματική. Τέλος, από το ανοδικό και το καθοδικό τμήμα της θεωρητικής καμπύλης προσδιορίστηκε το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} .

6.4.1. Πίνακας μετρήσεων και διαγράμματα για έλασμα

Πιν. 6.2: Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων για τη μέθοδο της Γραμμικής πόλωσης (Linear polarization) στο έλασμα.

ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ - ΕΛΑΣΜΑ														
	Cor. Rate	Rp	E	I_{corr}		Cor. Rate	Rp	E	I_{corr}		Cor. Rate	Rp	E	I_{corr}
	(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μ A)
	Μέταλλο βάσης (MB)					Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)					Ζώνη τήξης (ZT)			
	79.24	249.625	-631.782	87.09		44.96	439.980	-661.086	49.41		85.60	228.583	-609.647	95.10
	68.44	289.018	-637.814	75.22		50.32	393.100	-659.515	55.30		60.37	327.661	-653.948	66.35
	58.31	339.259	-646.007	64.08		75.95	260.434	-601.648	83.47		51.80	381.836	-606.899	56.93
	45.80	431.905	-700.379	50.33		79.36	249.244	-613.800	87.22					
	40.40	489.672	-703.828	44.44		51.25	385.986	-574.331	56.32					
	39.66	498.750	-686.574	43.59										
	53.23	371.576	-691.122	58.51										
	74.24	266.429	-668.429	81.59										
M.O.	55.02	367.029	-670.742	63.11	M.O.	60.37	345.749	-622.08	66.34	M.O.	65.92	312.693	-623.498	72.79

Πίν. 6.3: Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων για τη μέθοδο της προεκβολής ευθειών Tafel στο έλασμα.

ΠΡΟΕΚΒΟΛΗ TAFEL – ΕΛΑΣΜΑ											
	Cor. Rate	E	I_{corr}		Cor. Rate	E	I_{corr}		Cor. Rate	E	I_{corr}
	(mpy)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(mV)	(μ A)
	Μέταλλο βάσης (MB)				Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)				Ζώνη τήξης (ΖΤ)		
	1.578	-793.371	1.717		5.894	-784.326	6.413		9.968	-812.246	1.096
	1.838	-846.035	2.000		2.174	-757.946	2.365		7.794	-840.034	8.566
	4.567	-768.433	4.969		5.421	-767.880	5.898		3.653	-784.176	4.015
	3.010	-826.192	3.275								
M.O.	2.748	-808.508	2.990	M.O.	4.496	-770.051	4.892	M.O.	7.138	-812.152	6.291

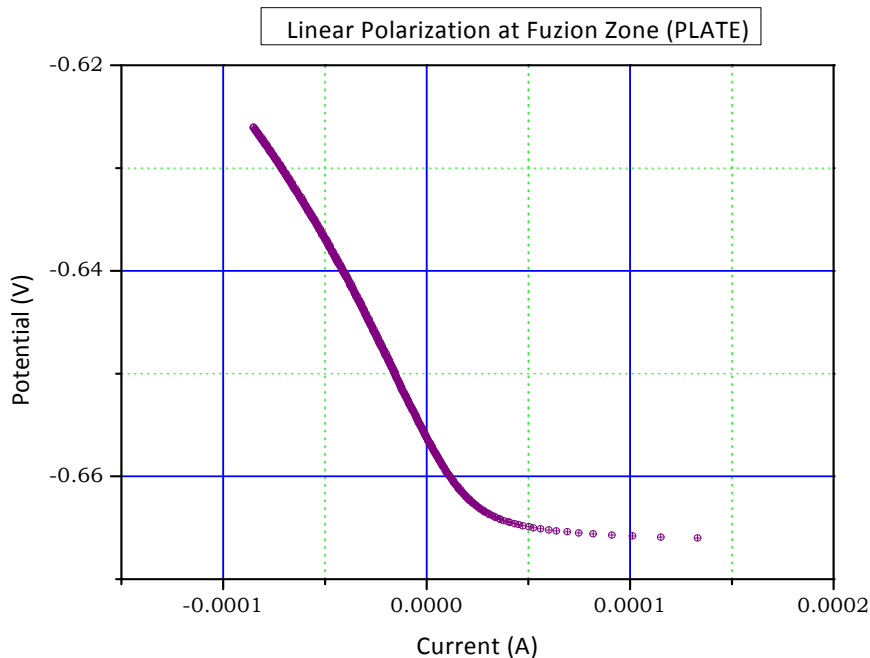
Ακολουθεί από ένα διάγραμμα για κάθε θέση του συγκολλημένου ελάσματος και για κάθε μέθοδο πόλωσης για μία αρχική εκτίμηση της μορφής αυτών των καμπυλών. Για τα διαγράμματα αυτά έγινε χρήση του προγράμματος OriginLab®. Τα διαγράμματα όλων των πειραμάτων παρατίθενται στο παράρτημα.

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.

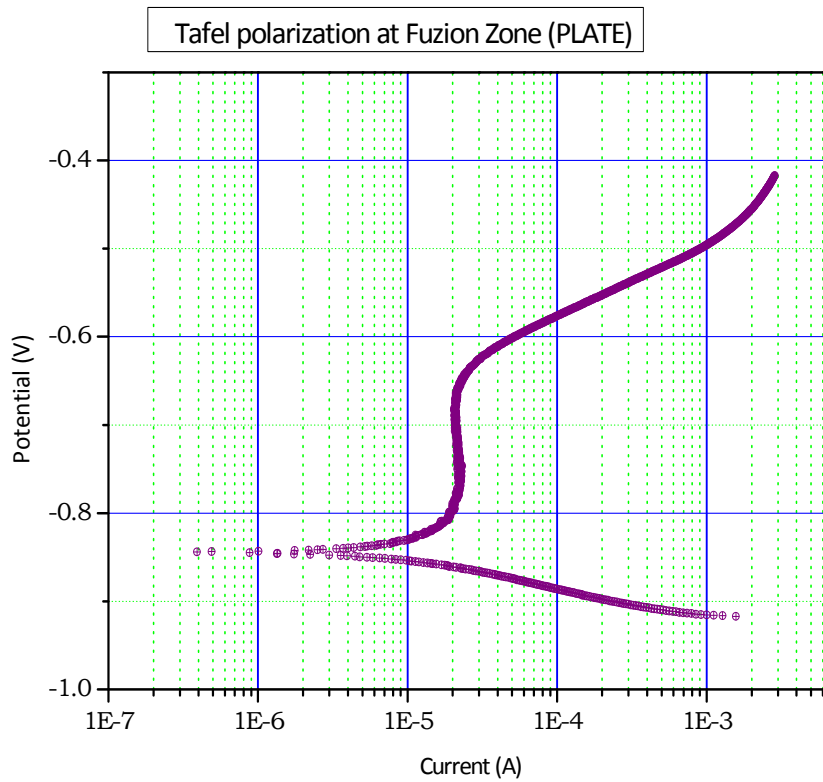
Γενική παρατήρηση για τα διαγράμματα: Κατά IUPAC η σύμβαση για το ρεύμα ορίζει το καθοδικό ρεύμα ως το αρνητικό και το ανοδικό ως το θετικό. Τα διαγράμματα των μεθόδων γραμμικής πόλωσης και προεκβολής των ευθειών Tafel που ακολουθούν σε αυτό το κεφάλαιο ακολουθούν την αμερικάνικη σύμβαση, όπου το καθοδικό ρεύμα λαμβάνει θετικές τιμές και αντίστοιχα το ανοδικό αρνητικές.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ

- ο **Ζώνη Τήξης:** Στα σχήματα 6.1 – 6.2 παρουσιάζονται, αντίστοιχα, οι καμπύλες της γραμμικής πόλωσης και της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel στη θέση της ζώνης τήξης (FZ).

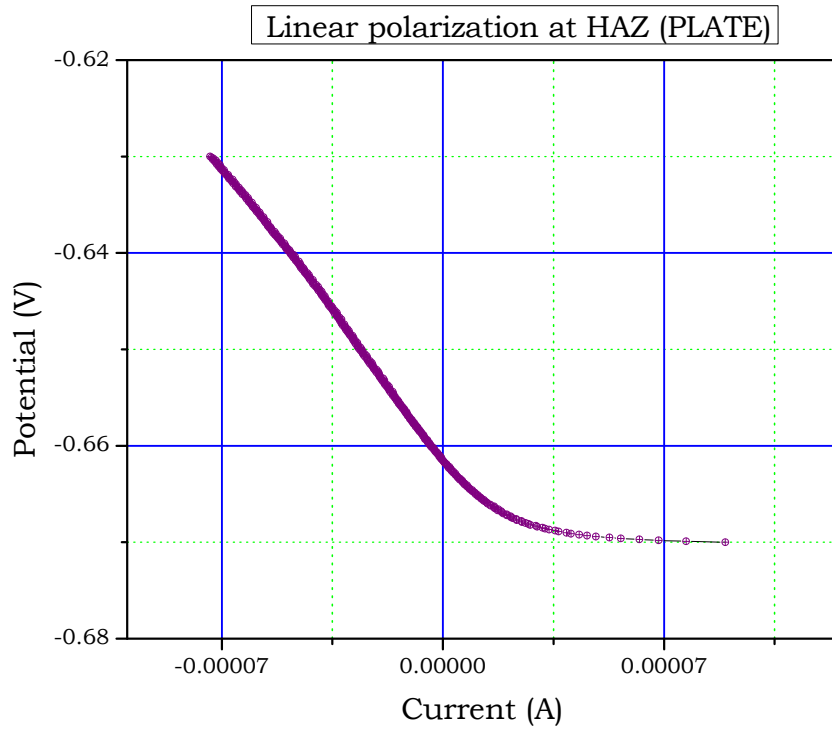


Σχ. 6.1 Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης στη ζώνη τήξης.

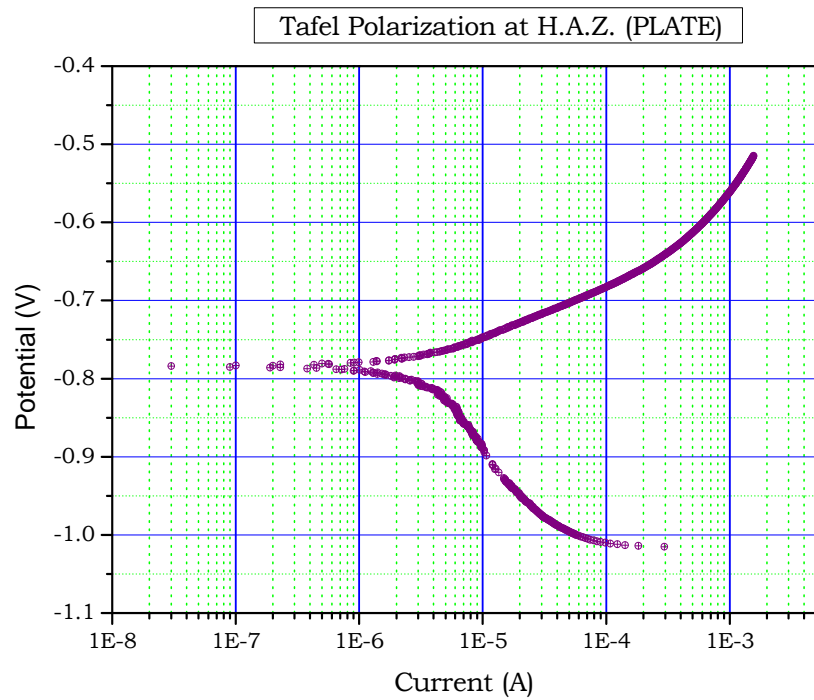


Σχ. 6.2: Καμπύλη προεκβολής ευθειών Tafel στη ζώνη τήξης.

- ο **Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη:** Στα σχήματα 6.3 – 6.4 παρουσιάζονται, αντίστοιχα, οι καμπύλες της γραμμικής πόλωσης και της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel στη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη.

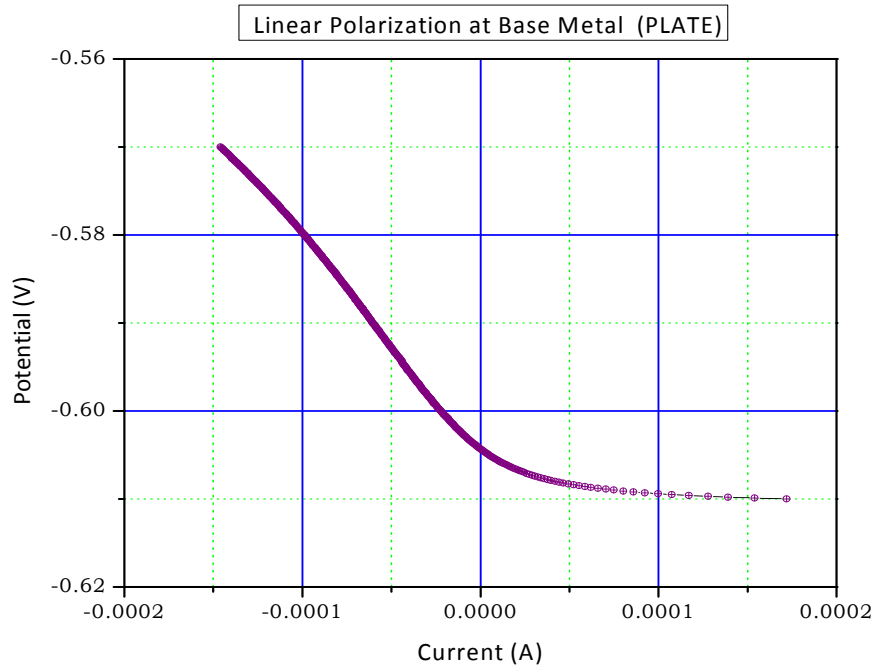


Σχ. 6.3: Καμπύλη γραμμικής πόλωσης στη ΘΕΖ.

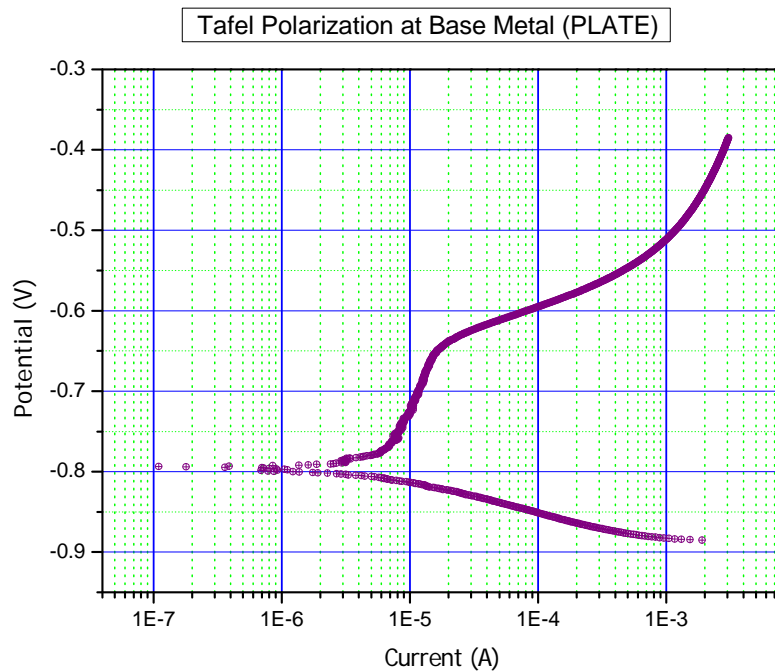


Σχ. 6.4: Καμπύλη προεκβολής ευθειών Tafel στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη .

- ο **Μέταλλο Βάσης:** Στα σχήματα 6.5 – 6.6 παρουσιάζονται, αντίστοιχα, οι καμπύλες της γραμμικής πόλωσης και της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel στο Μέταλλο Βάσης, στο έλασμα.



Σχήμα 6.5: Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης στο μέταλλο βάσης.



Σχ. 6.6: Καμπύλη προεκβολής ευθειών Tafel στο μέταλλο βάσης.

6.4.2. Πίνακας μετρήσεων και διαγράμματα για κελί

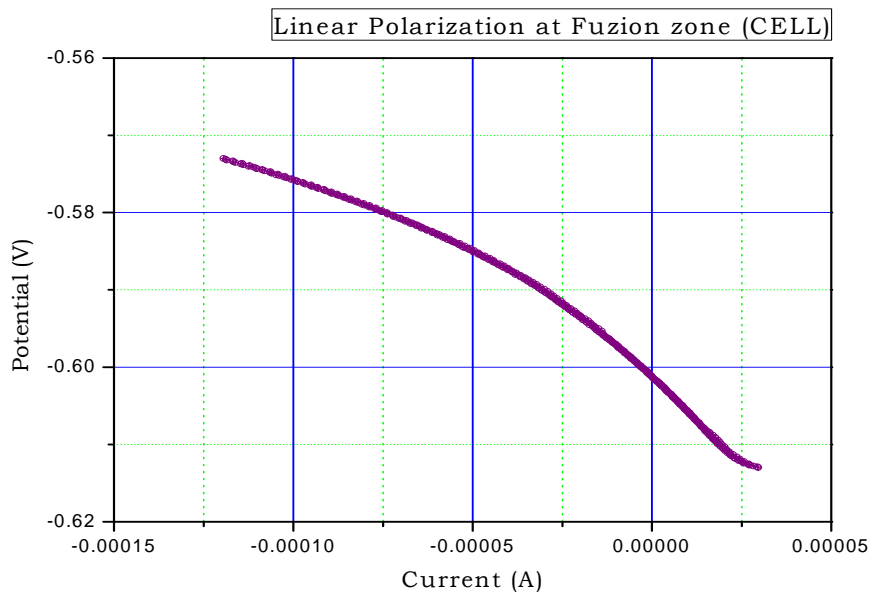
Πίν. 6.4: Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων για τη μέθοδο της Γραμμικής πόλωσης (Linear polarization) στο κελί

ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ - ΚΕΛΙ														
	Cor. Rate	Rp	E	I_{corr}		Cor. Rate	Rp	E	I_{corr}		Cor. Rate	Rp	E	I_{corr}
	(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(Ohms)	(mV)	(μ A)
	Μέταλλο βάσης (MB)					Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)					Ζώνη τήξης (ZT)			
	45.21	437.529	-629.769	49.69		76.22	259.520	-634.363	83.77		66.88	295.753	-601.762	73.5
	38.42	514.864	-642.098	42.22		58.71	336.949	-651.862	64.52		55.61	355.689	-625.781	61.12
	39.75	497.651	-668.118	43.68		38.97	507.609	-674.787	42.83		61.97	319.219	-633.700	68.1
	45.09	438.705	-649.774	49.55							57.85	341.935	-685.821	63.58
											44.41	447.634	-680.516	48.56
M.O.	42.12	472.187	-647.440	46.29	M.O.	57.97	298.235	-653.671	63.71	M.O.	57.34	352.046	-645.516	66.575

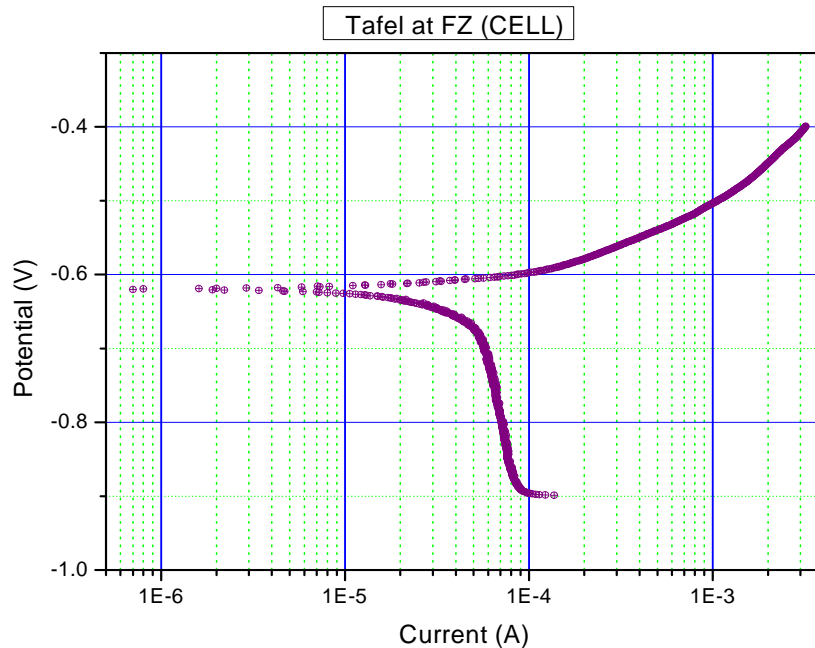
Πιν. 6.5: Τιμές ηλεκτροχημικών παραμέτρων για τη Μέθοδο Προεκβολής των ευθειών Tafel (Tafel Polarization) στο κελί

ΠΡΟΕΚΒΟΛΗ TAFEL – ΚΕΛΙ											
	Cor. Rate	E	I_{corr}		Cor. Rate	E	I_{corr}		Cor. Rate	E	I_{corr}
	(mpy)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(mV)	(μ A)		(mpy)	(mV)	(μ A)
	Μέταλλο βάσης (MB)				Θερμικά Επηρασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)				Ζώνη τήξης (ΖΤ)		
	18.01	-740.000	19.600		31.617	-729.000	34.400		27.480	-753.421	30.200
	23.07	-755.050	25.100		4.896	744.874	5.327		17.140	-764.396	18.840
									37.440	-760.043	41.150
M.O.	20.54	-735.375	22.350					M.O.	27.353	-759.287	30.063

- ο **Ζώνη Τήξης**: Στα σχήματα 6.7 – 6.8 παρουσιάζονται, αντίστοιχα, οι καμπύλες της γραμμικής πόλωσης και της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel ζώνη τήξης από το κελί.

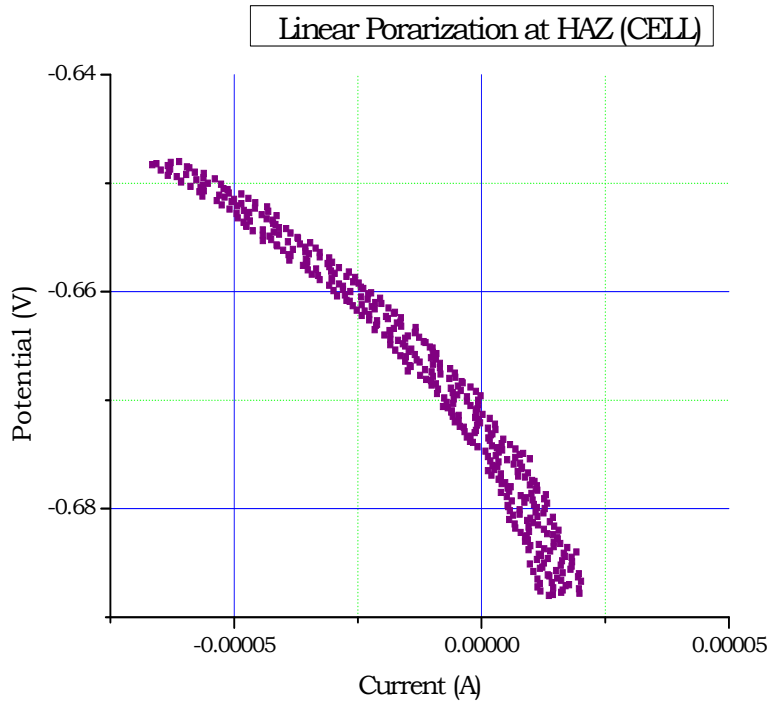


Σχ. 6.7: Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης στη Ζώνη Τήξης στο δοκίμιο.

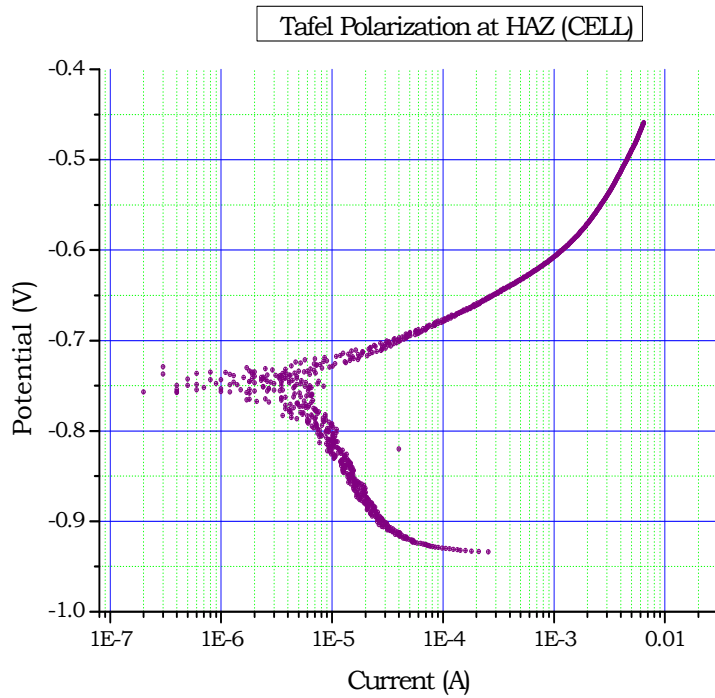


Σχ. 6.8: Καμπύλη προεκβολής ευθειών Tafel στη Ζώνη Τήξης στο δοκίμιο.

ο **Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη**

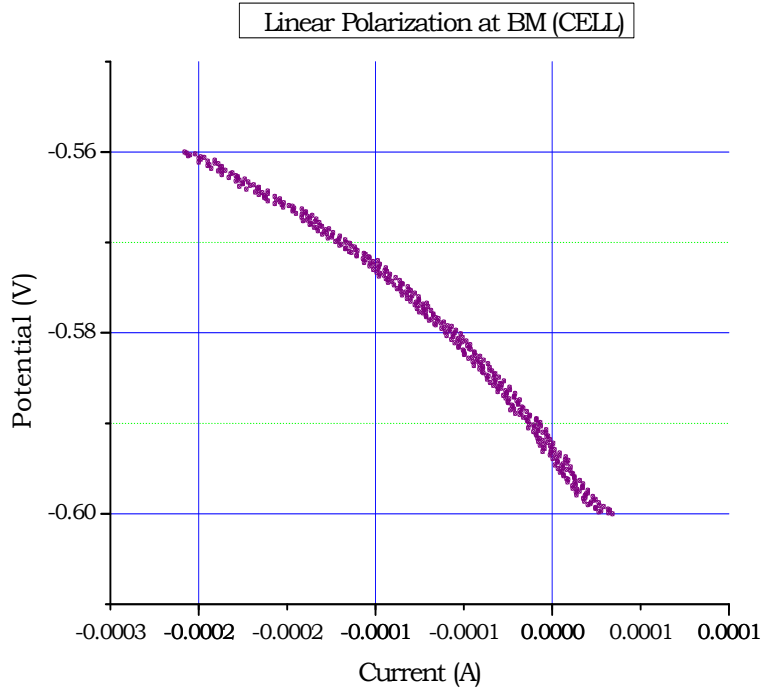


Σχ. 6.9: Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης στη Θ.Ε.Ζ. στο δοκίμιο.

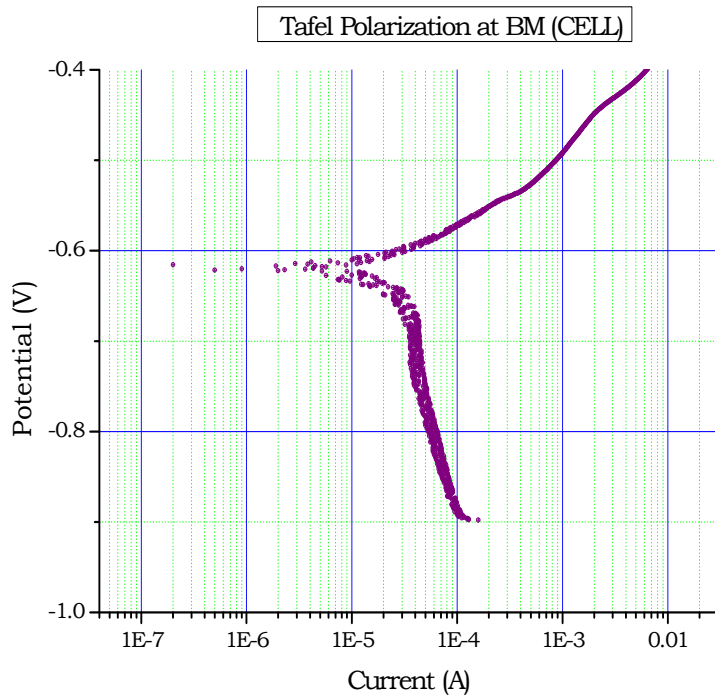


Σχ. 6.10: Καμπύλη προεκβολής ευθειών Tafel στη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη στο δοκίμιο.

ο **Μέταλλο Βάσης**



Σχ. 6.11: Καμπύλη Γραμμικής Πόλωσης στο Μέταλλο Βάσης.



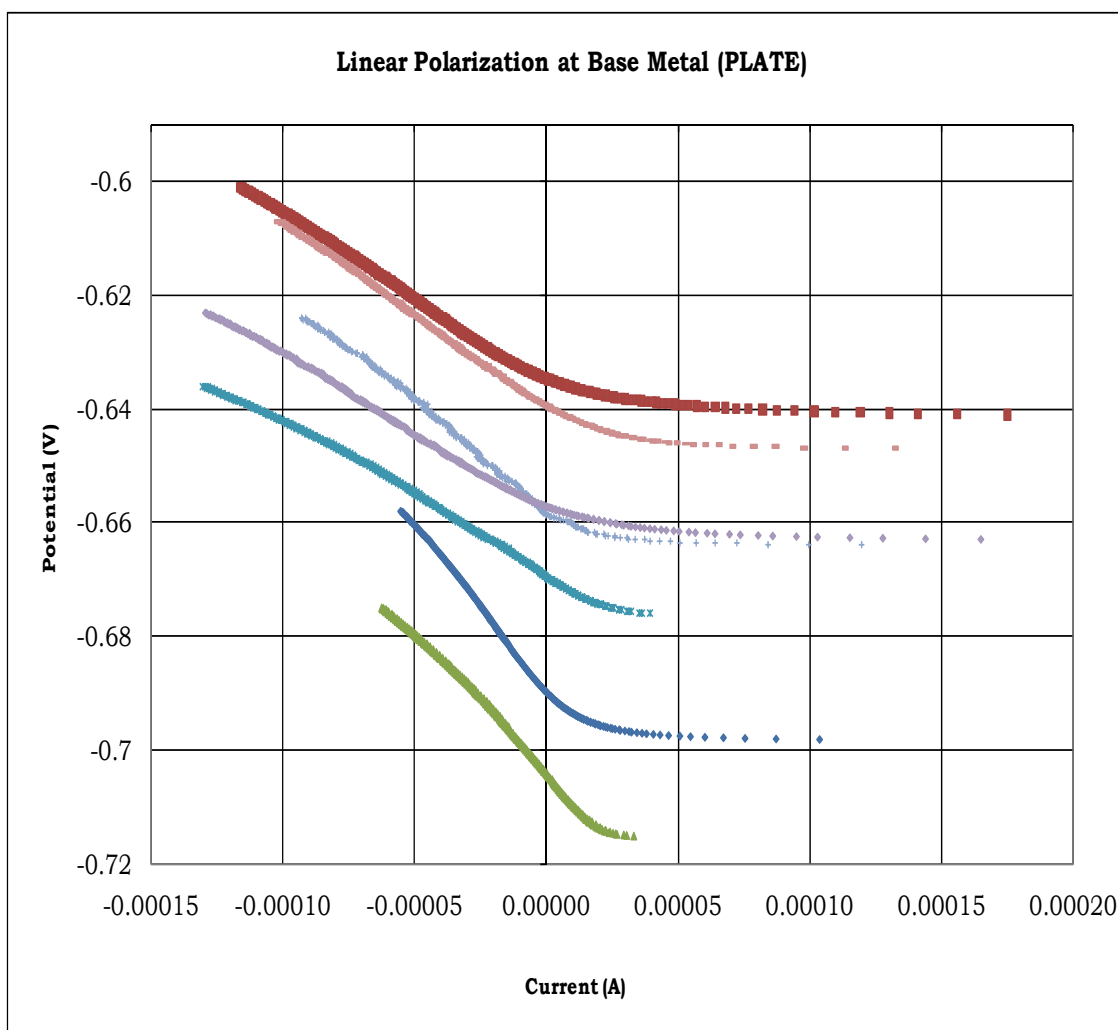
Σχ. 6.12: Καμπύλη προεκβολής ευθειών Tafel στ στο Μέταλλο Βάσης.

6.4.3. Συγκεντρωτικά διαγράμματα

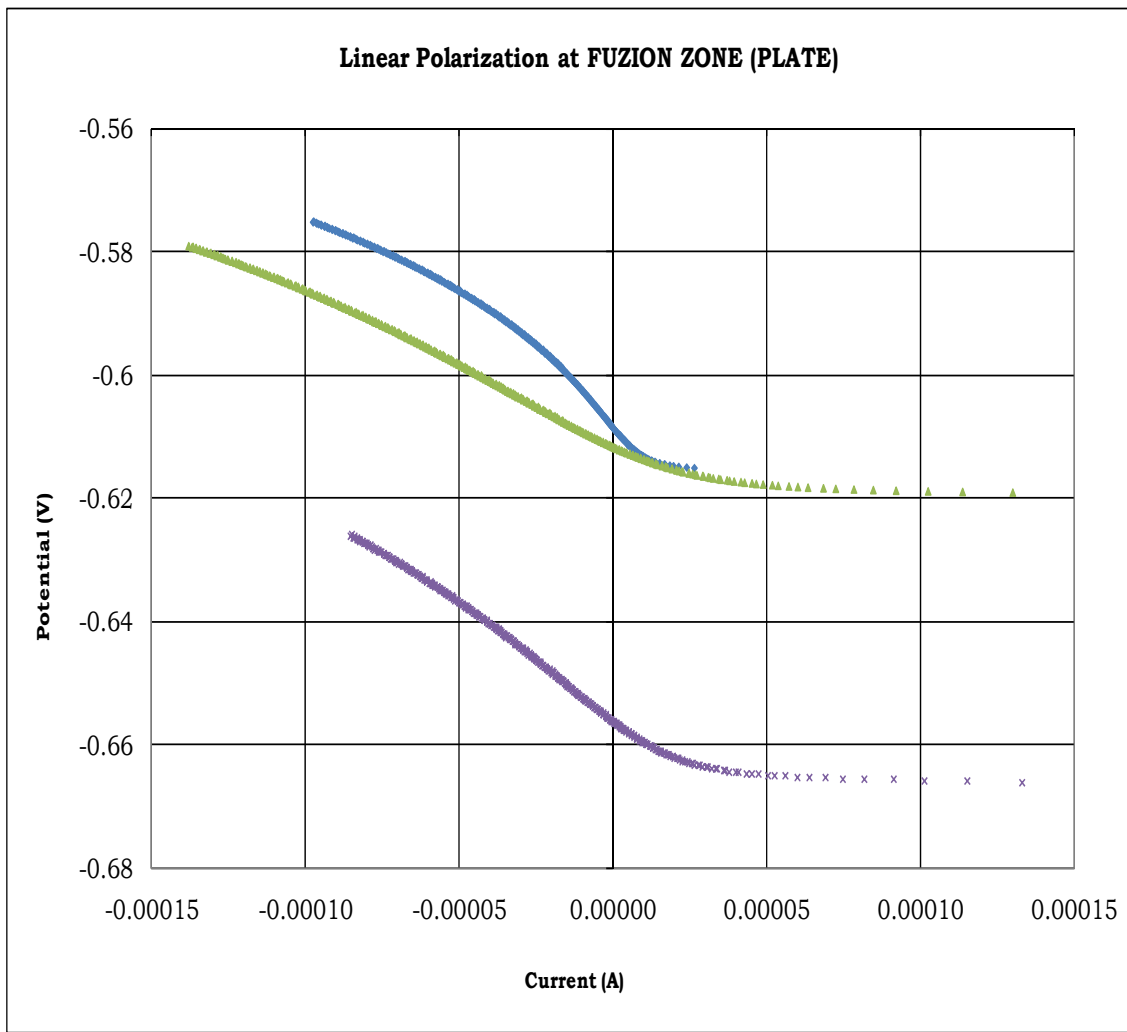
Τα διαγράμματα που ακολουθούν, αφορούν κάθε μία από τις εξεταζόμενες θέσεις στο έλασμα (MB, ΘΕΖ και ΖΤ) και απεικονίζουν τις καμπύλες, συγκεντρωτικά για κάθε μέθοδο, αρχικά για το έλασμα, έπειτα για το κελί και στο τέλος παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα για το κελί και το έλασμα μαζί.

ΕΛΑΣΜΑ

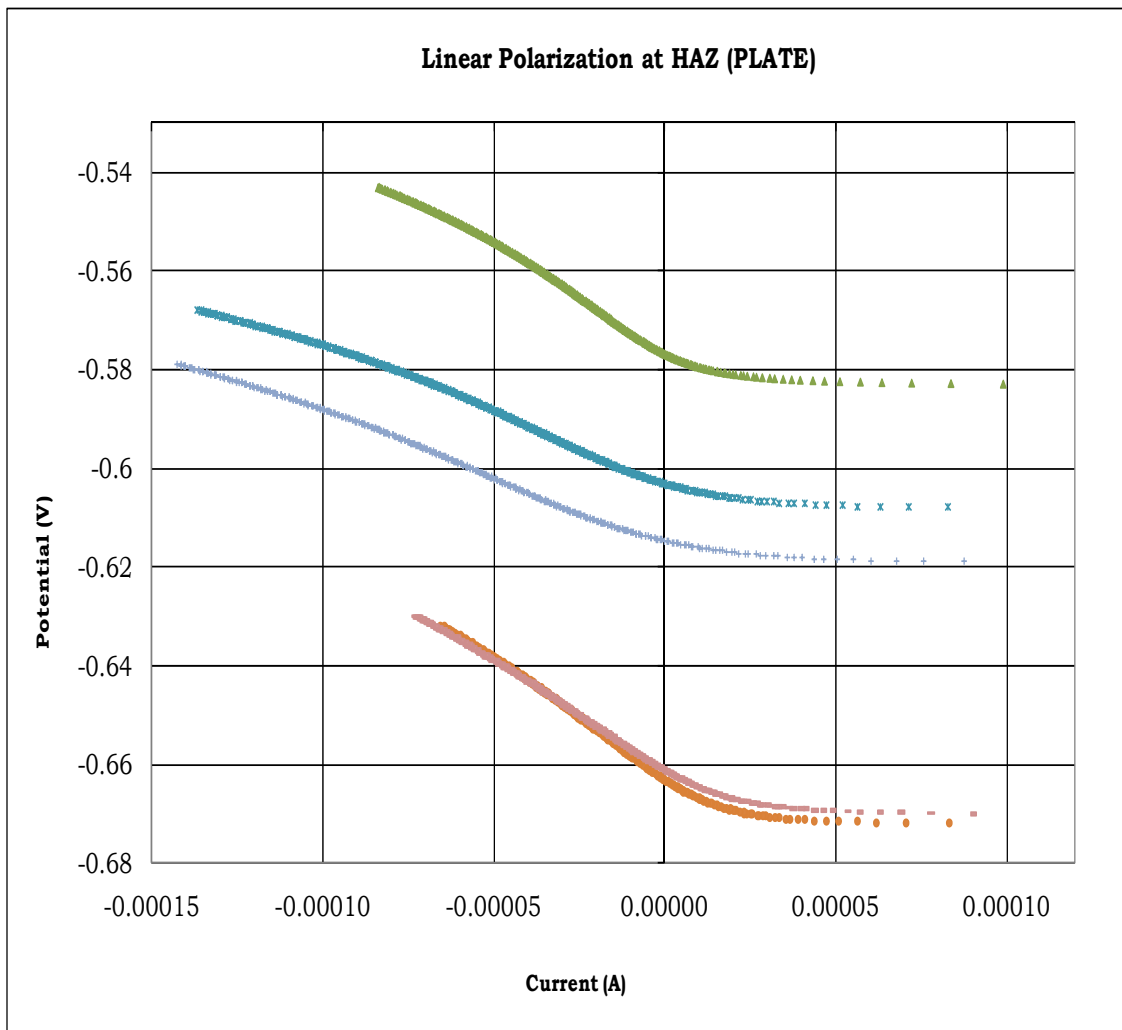
Στα Σχήματα 6.13 – 6.15 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες της Γραμμικής πόλωσης του ελάσματος για το Μέταλλο Βάσης, τη Ζώνη Τήξης και τη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη, αντίστοιχα.



Σχ. 6.13: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης στο Μέταλλο Βάσης.

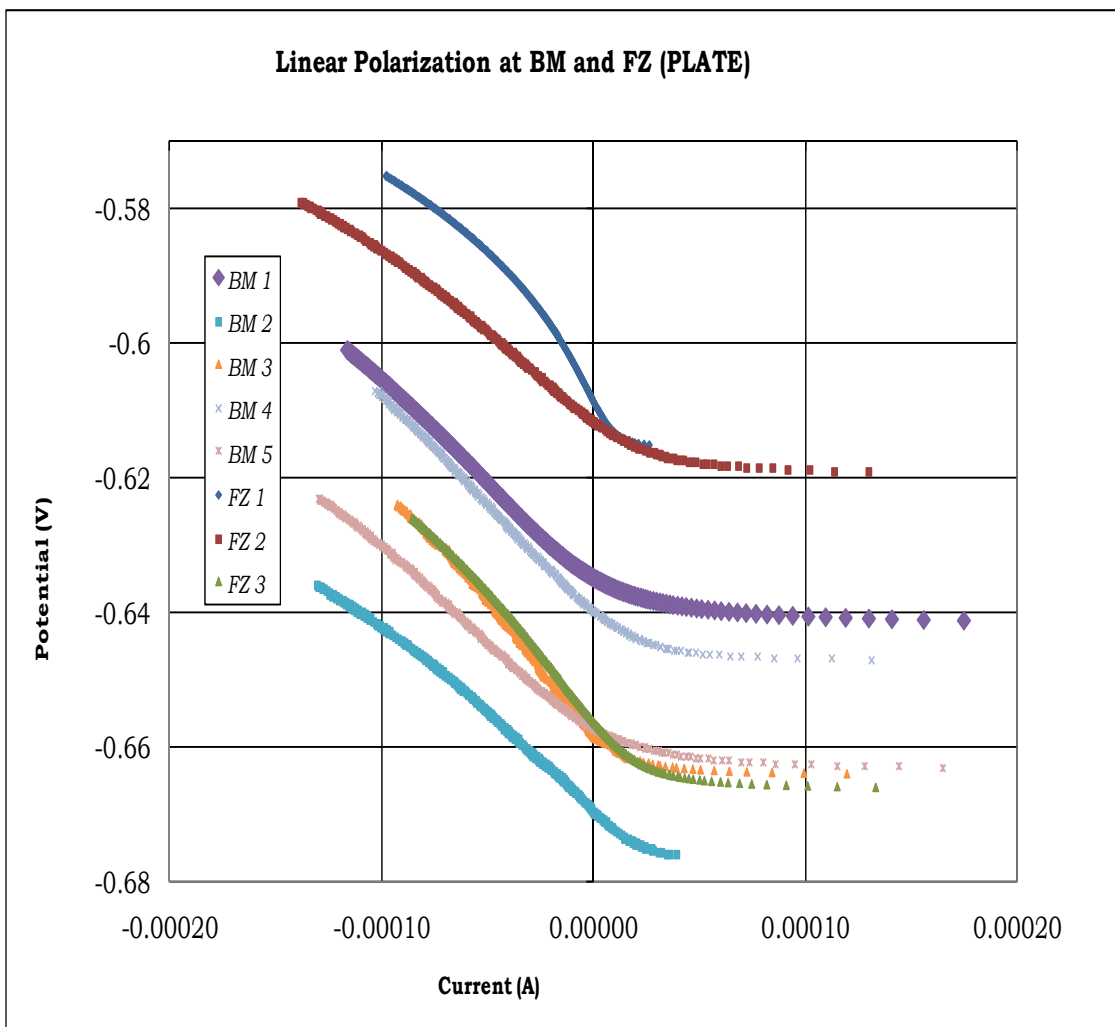


Σχ. 6.14: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης στη Ζώνη Τήξης.



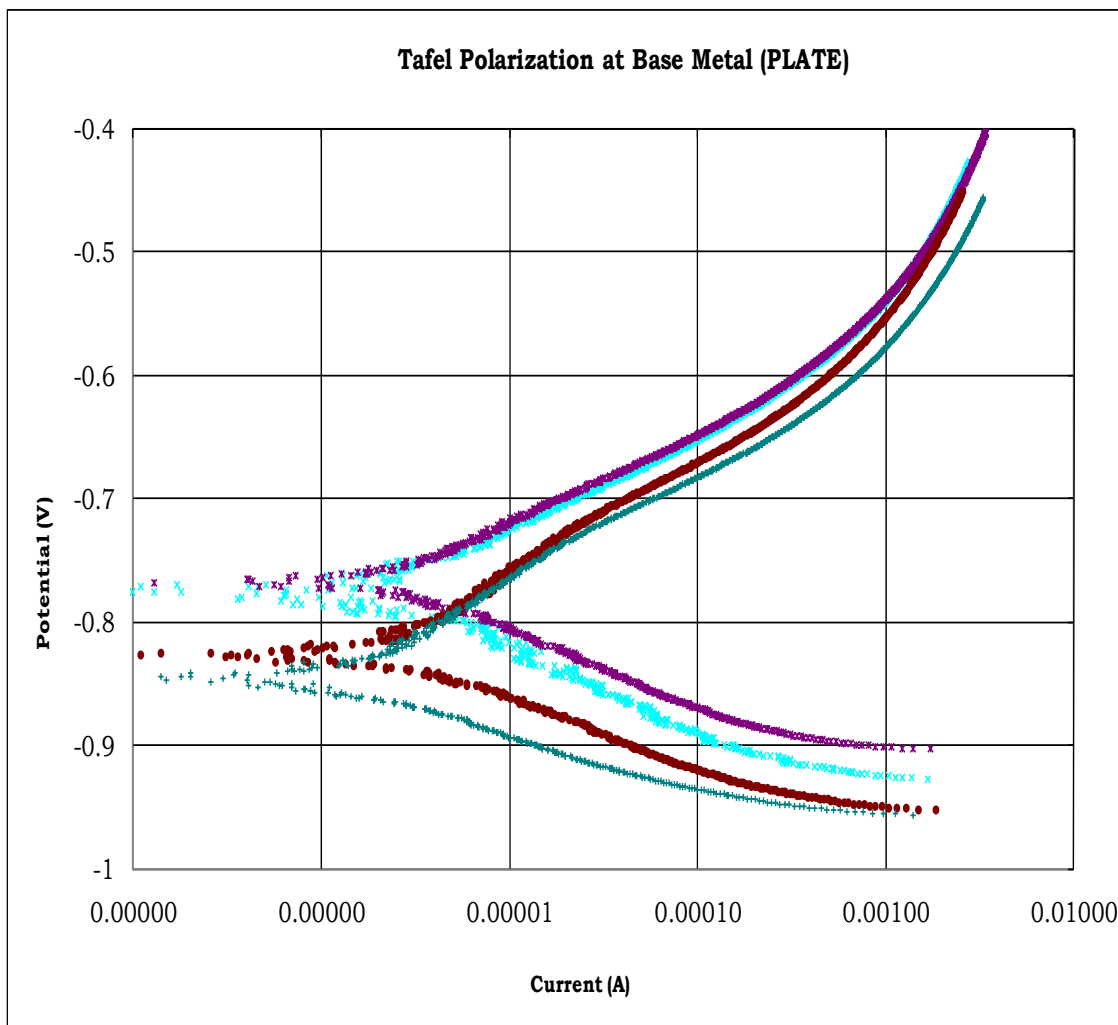
Σχ. 6.15: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης στη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη.

Στο σχήμα 6.16 παρατίθενται οι καμπύλες που λήφθηκαν από τη μέθοδο της Γραμμικής Πόλωσης, συγκεντρωτικά και για τις τρεις περιοχές του συγκολλημένου ελάσματος:

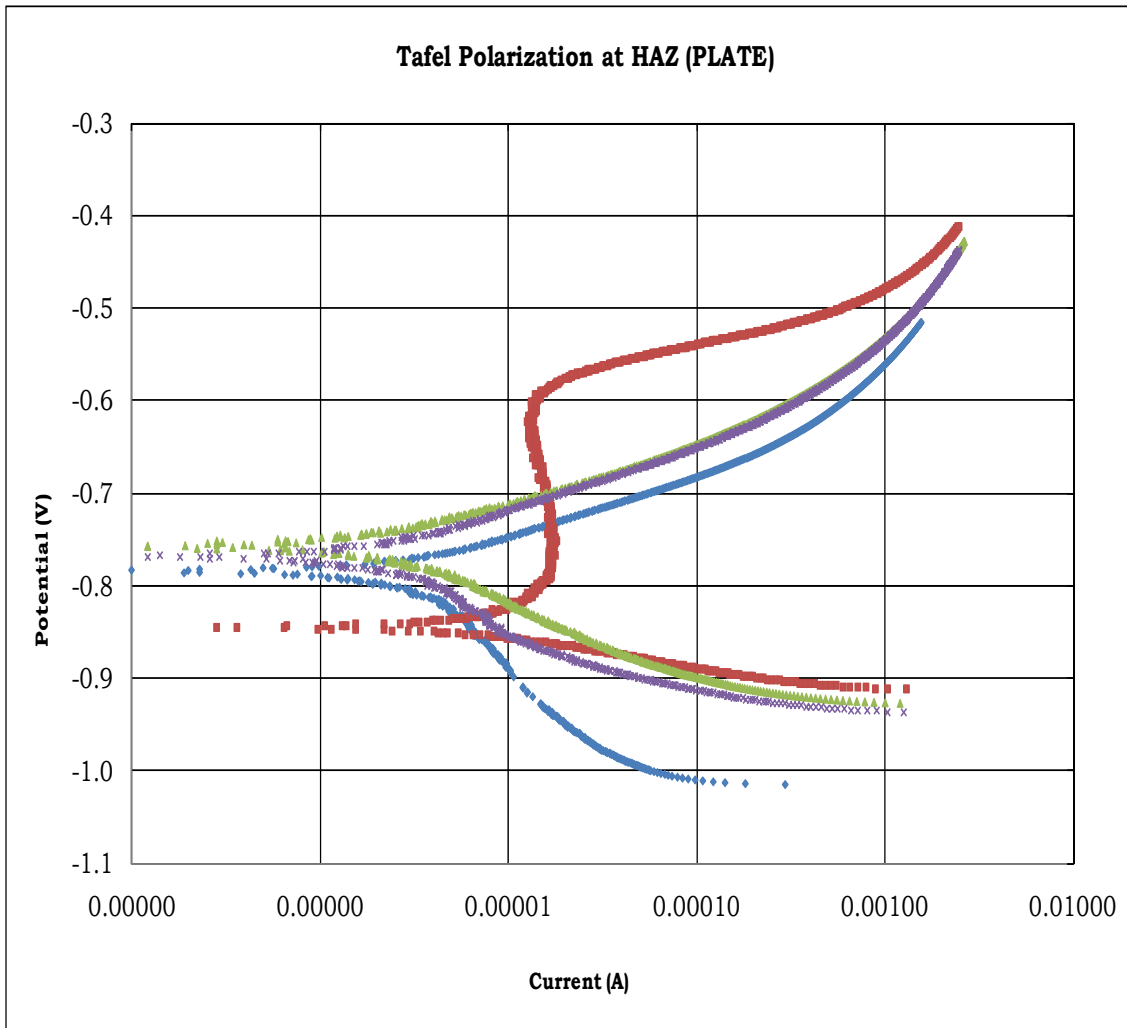


Σχ. 6.16: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για τις δύο θέσεις του συγκολλημένου ελάσματος

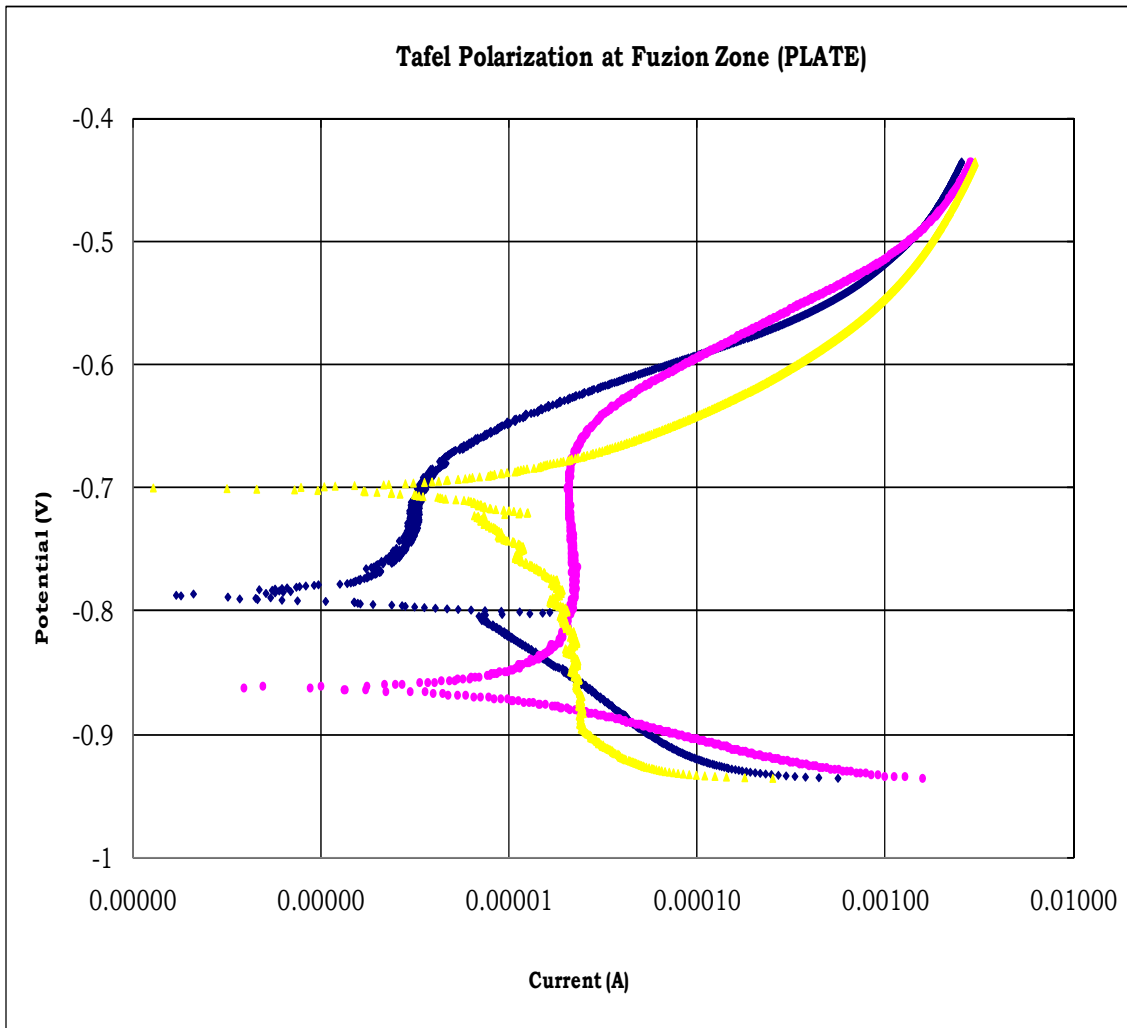
Στα σχήματα 6.17 – 6.19 απεικονίζονται οι καμπύλες της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel για το Μέταλλο Βάσης, τη Ζώνη Τήξης και τη Θερμικά Επηρασαμένη Ζώνη, αντίστοιχα, στο έλασμα.



Σχ. 6.17: Καμπύλες Μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel για το Μέταλλο Βάσης.

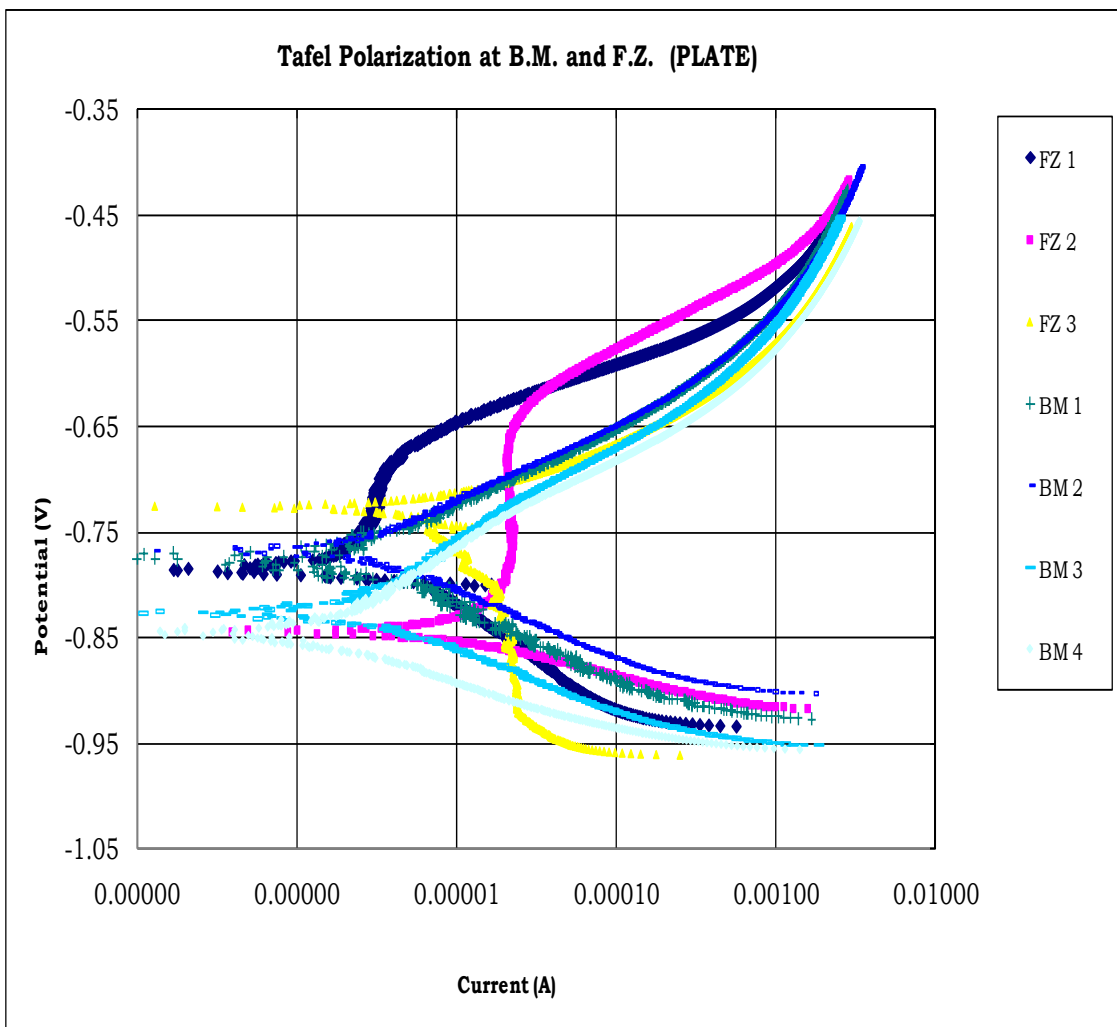


Σχ. 6.18: Καμπύλες Μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel για τη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη.



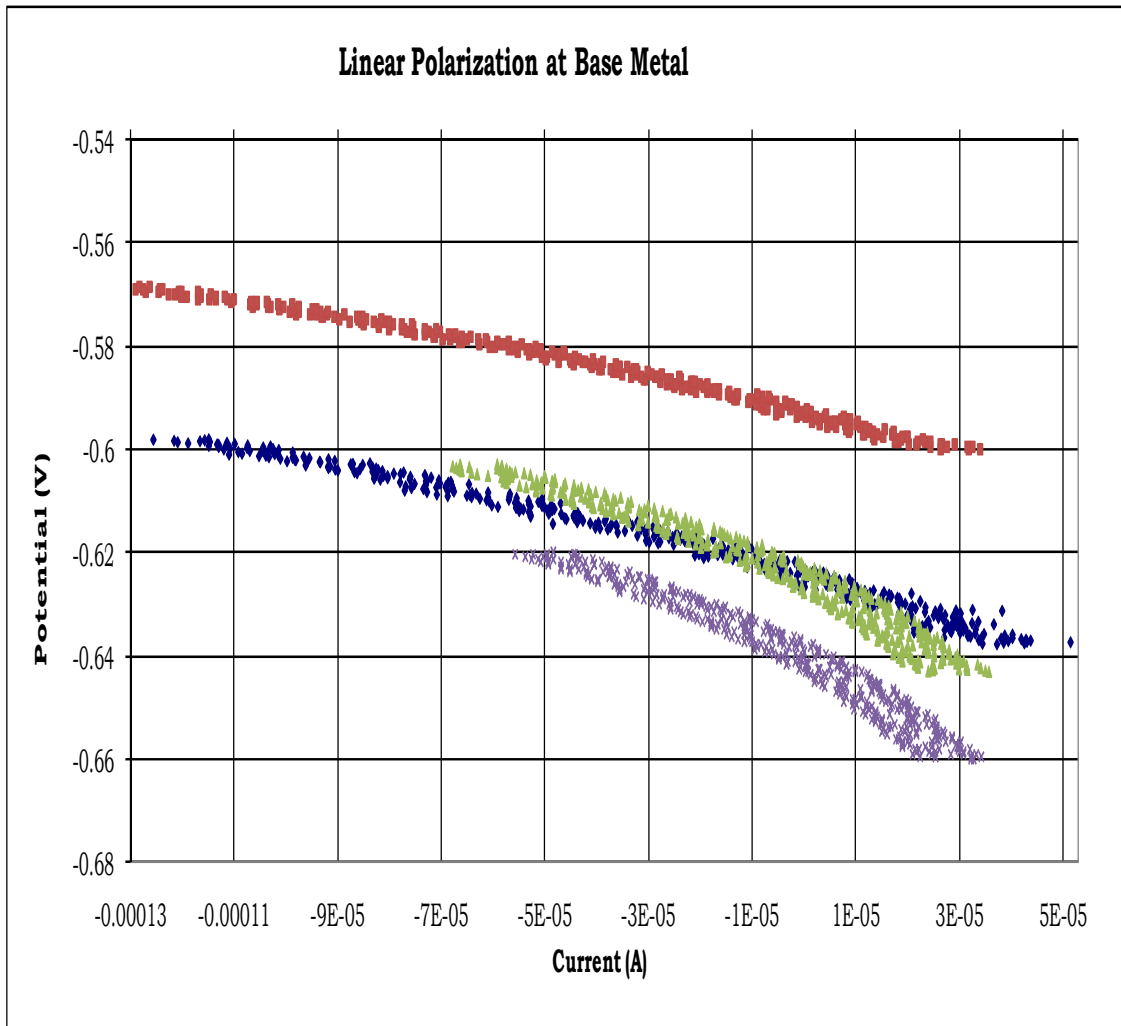
Σχ. 6.19: Καμπύλες Μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel για τη Ζώνη Τήξης.

Στο Σχήμα 6.20 παρατίθενται οι καμπύλες που λήφθηκαν από τη μέθοδο της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel, συγκεντρωτικά και για τις δύο περιοχές του συγκολλημένου ελάσματος:

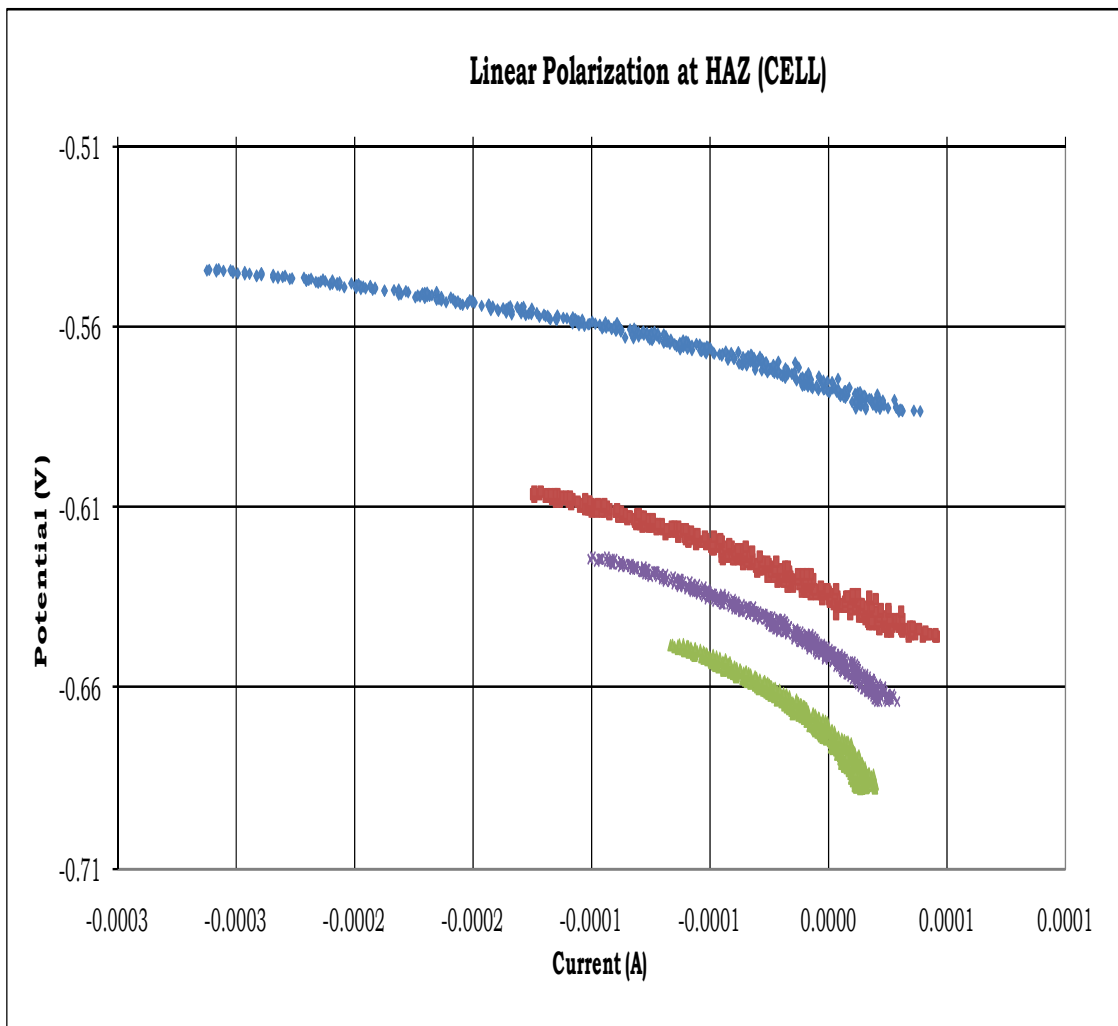


Σχ. 6.20: Καμπύλες Μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel για τις δύο ζώνες της συγκόλλησης.

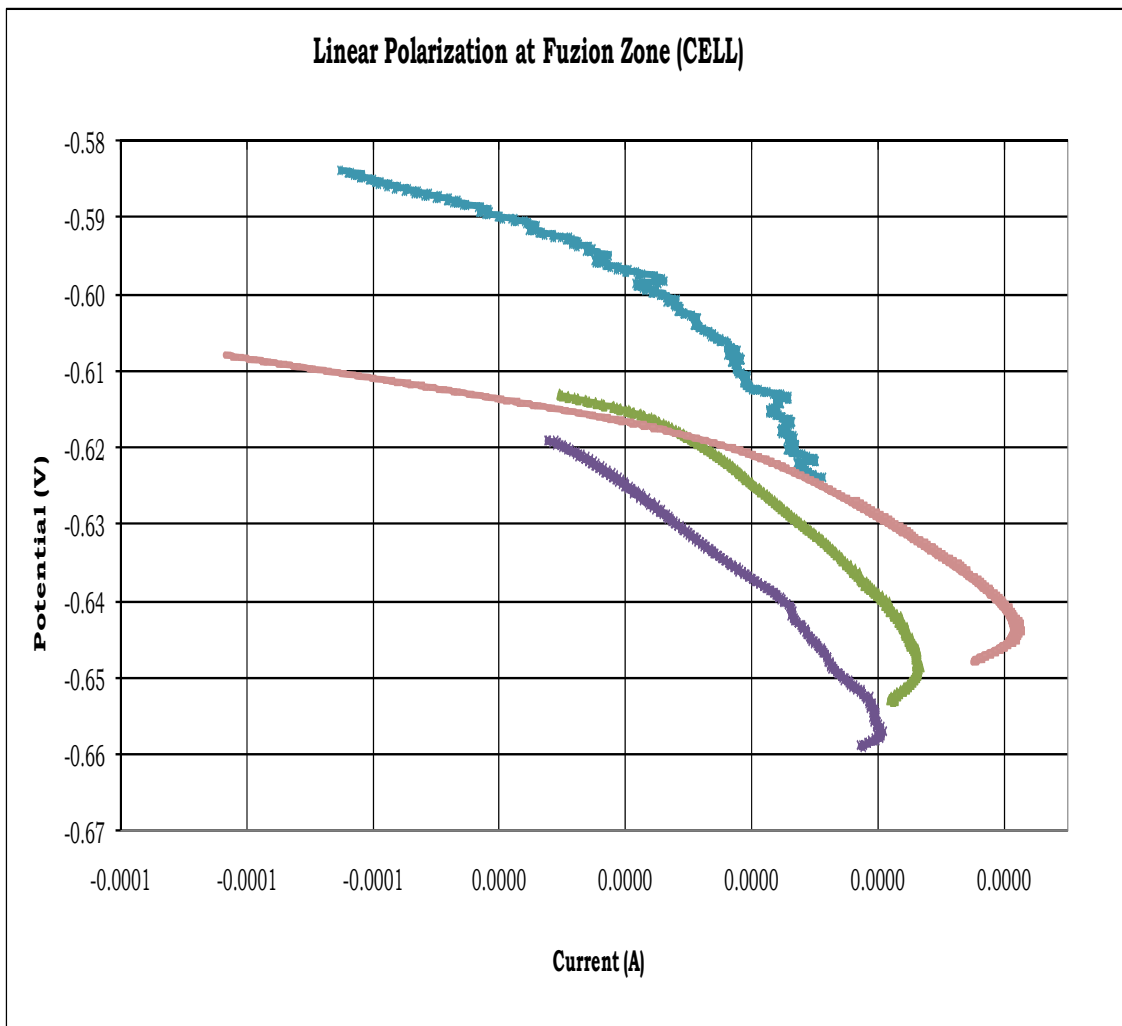
Στα σχήματα 6.21 – 6.23 παρατίθενται οι καμπύλες της Γραμμικής Πόλωσης από το κελί για το Μέταλλο Βάσης, Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη και τη Ζώνη Τήξης, αντίστοιχα.



Σχ. 6.21: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για το Μέταλλο Βάσης.

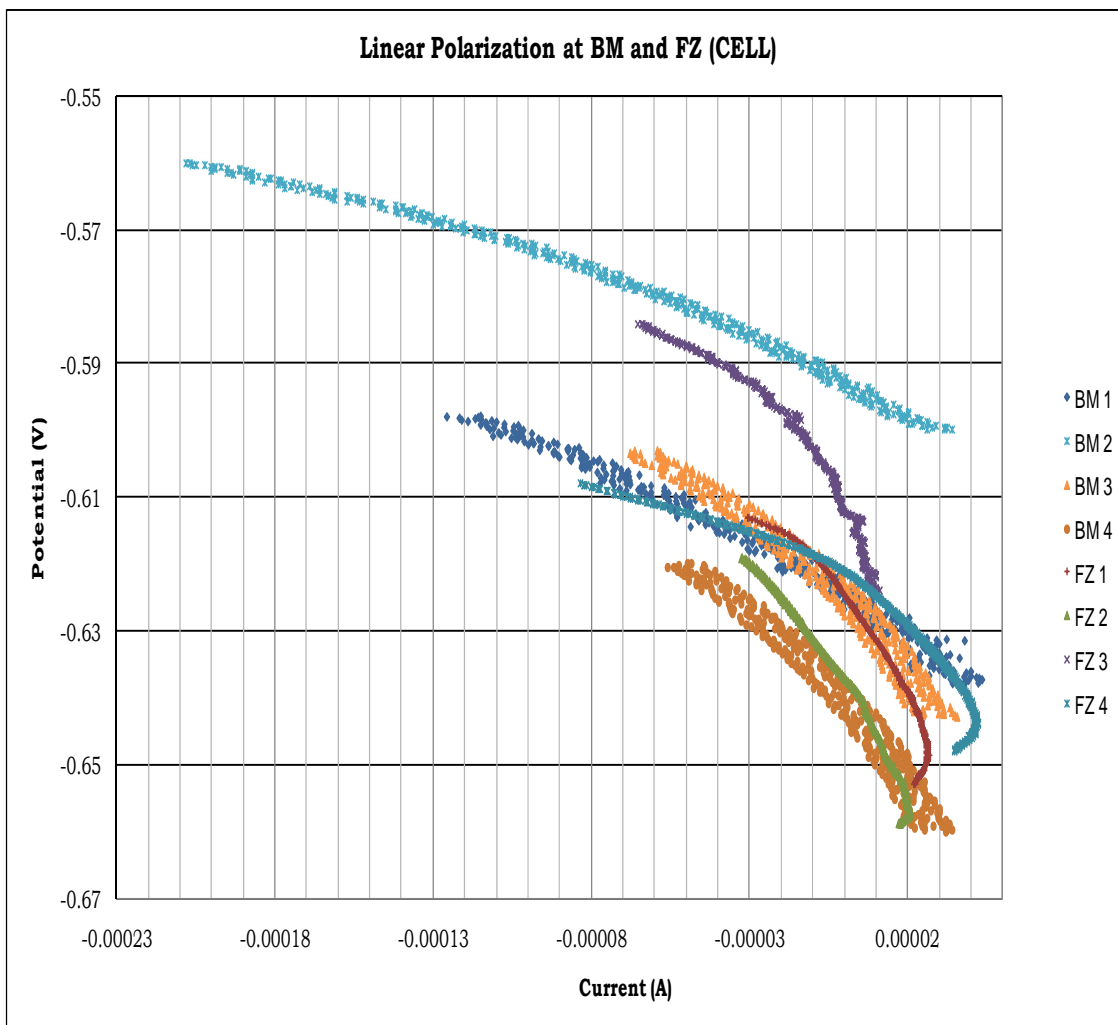


Σχ. 6.22: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για τη Θ.Ε.Ζ..



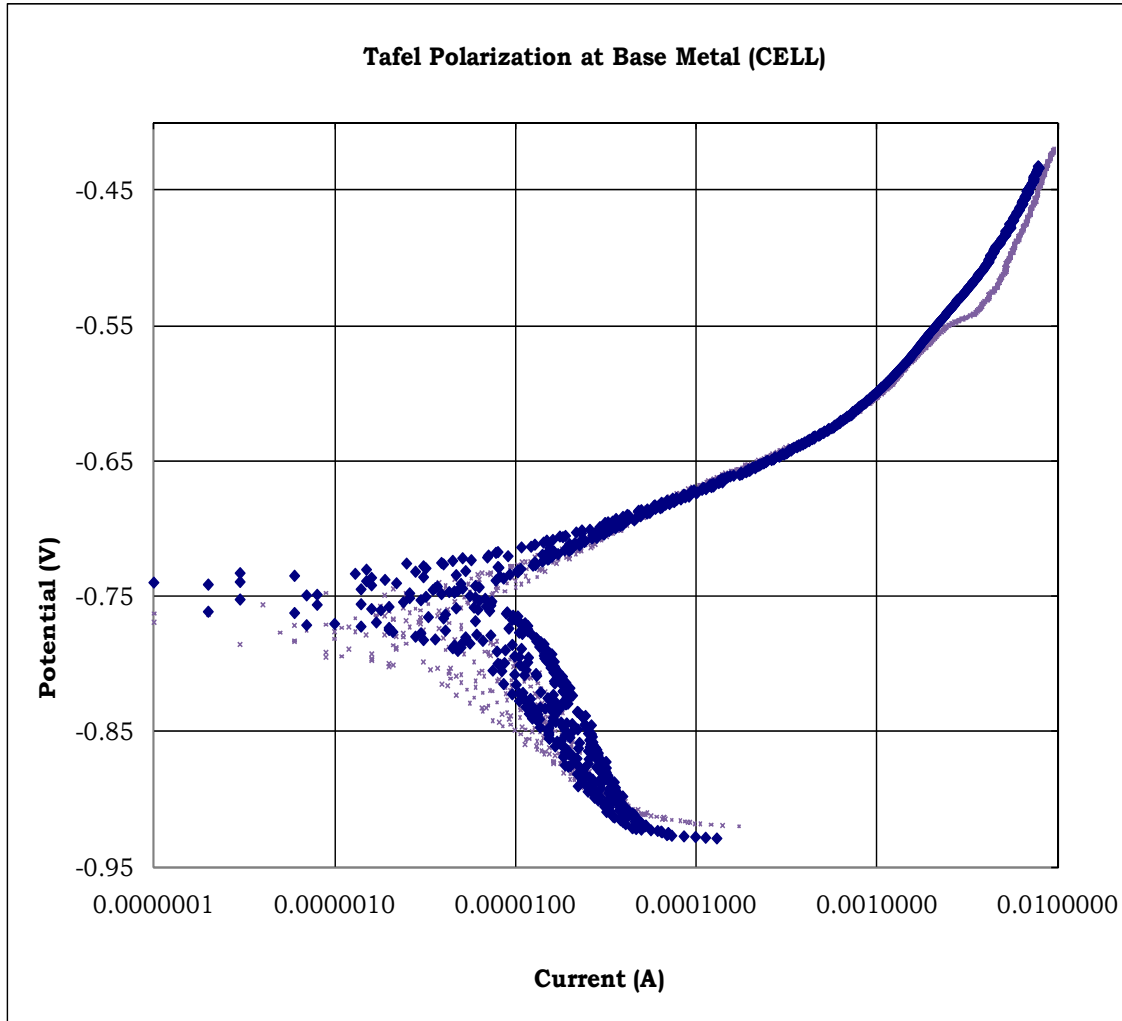
Σχ. 6.23: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για τη Ζώνη Τήξης.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρατίθενται οι καμπύλες που λήφθηκαν από τη μέθοδο της Γραμμικής Πόλωσης, συγκεντρωτικά για τις δύο θέσεις του δοκιμίου από το κελί:

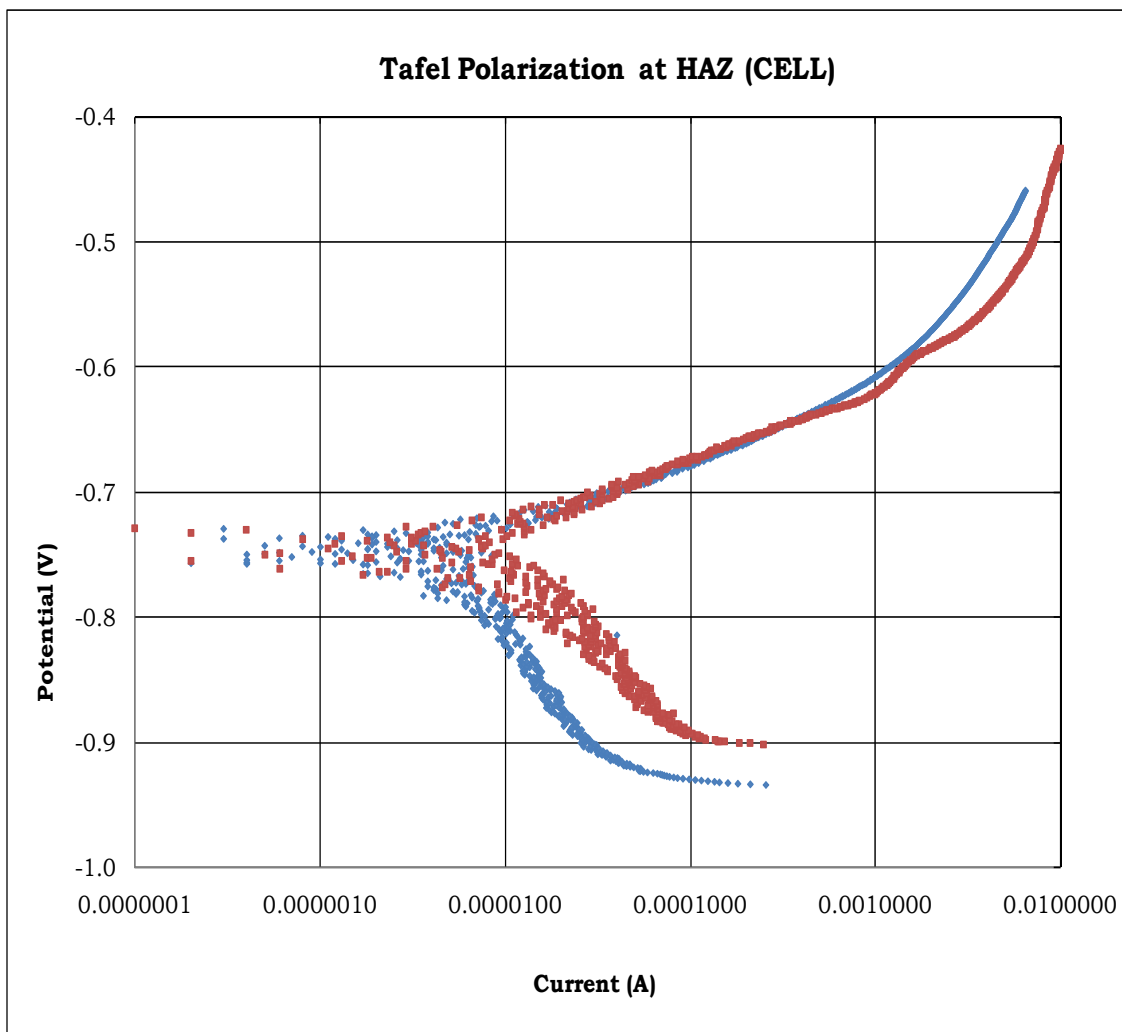


Σχ. 6.24: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για τις δύο θέσεις του δοκιμίου από το κελί.

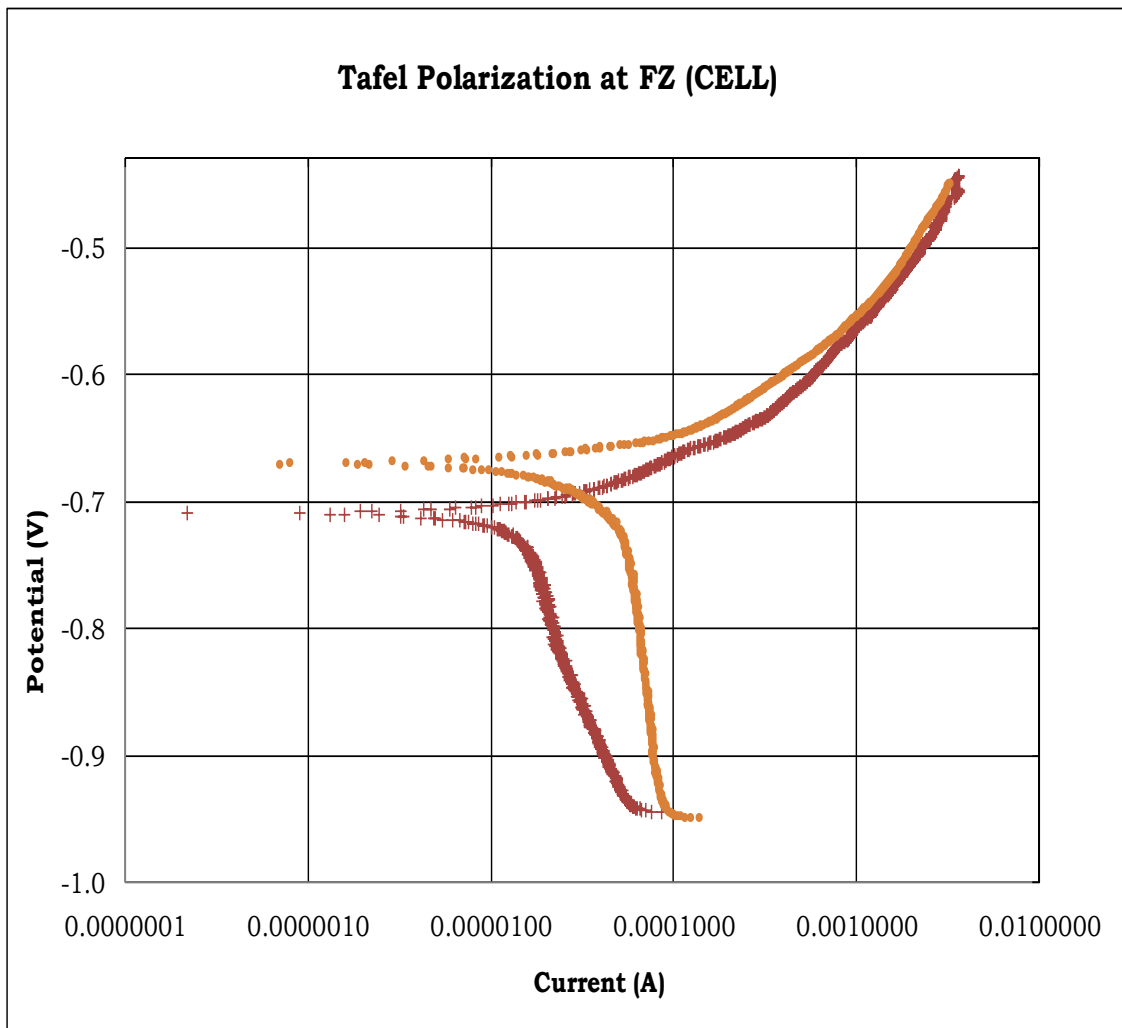
Στα σχήματα 6.25 - 6.27 παρατίθενται οι καμπύλες της Μεθόδου Προεκβολής των ευθειών Tafel από το κελί για το Μέταλλο Βάσης, τη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη, αντίστοιχα.



Σχ. 6.25 Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για το Μέταλλο Βάσης από το κελί.

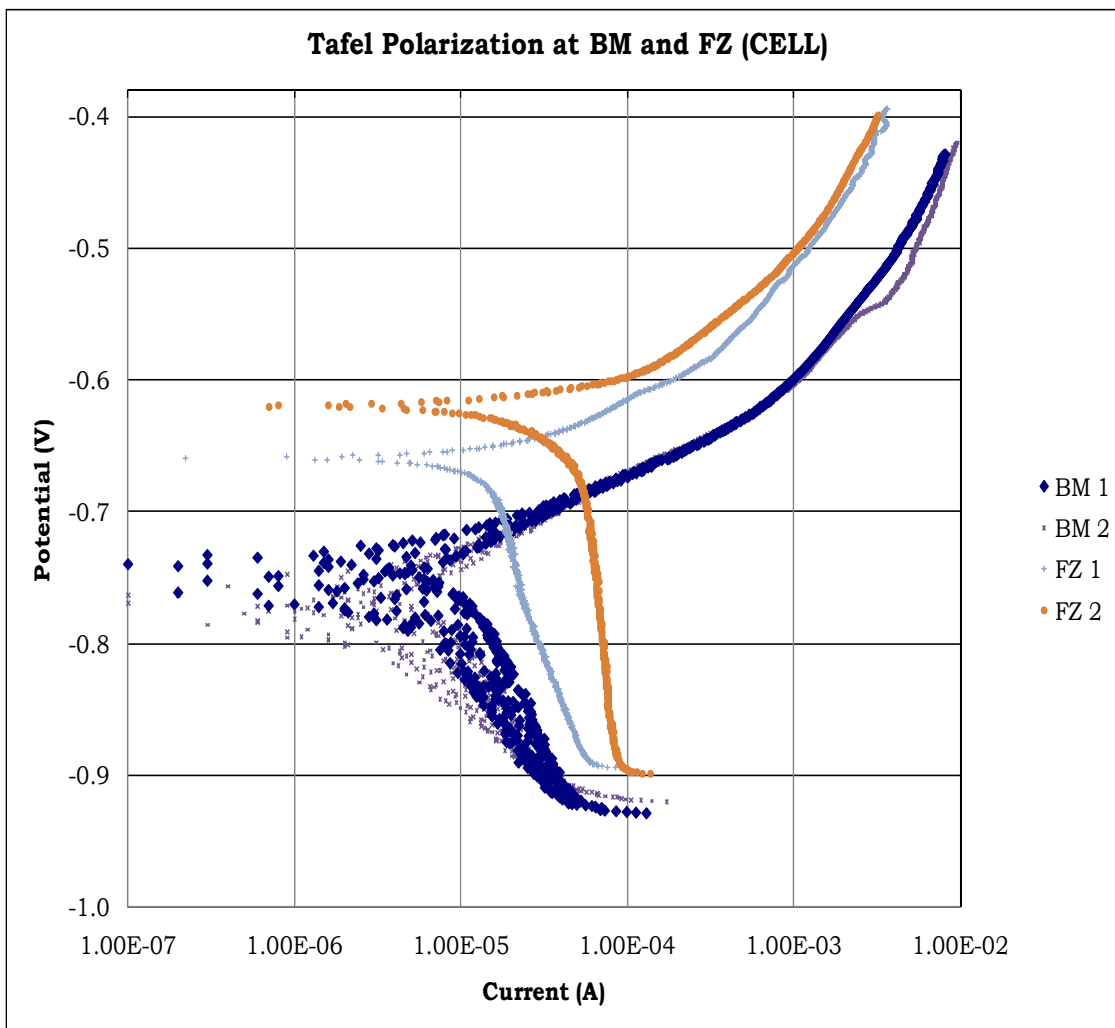


Σχ. 6.26: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για τη Θερμικά Επιηρασμένη Ζώνη από το κελί.



Σχ. 6.27: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για τη Ζώνη Τήξης από το κελί.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρατίθενται οι καμπύλες που λήφθηκαν από τη μέθοδο της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel, συγκεντρωτικά για τις δύο θέσεις του δοκιμίου από το κελί:

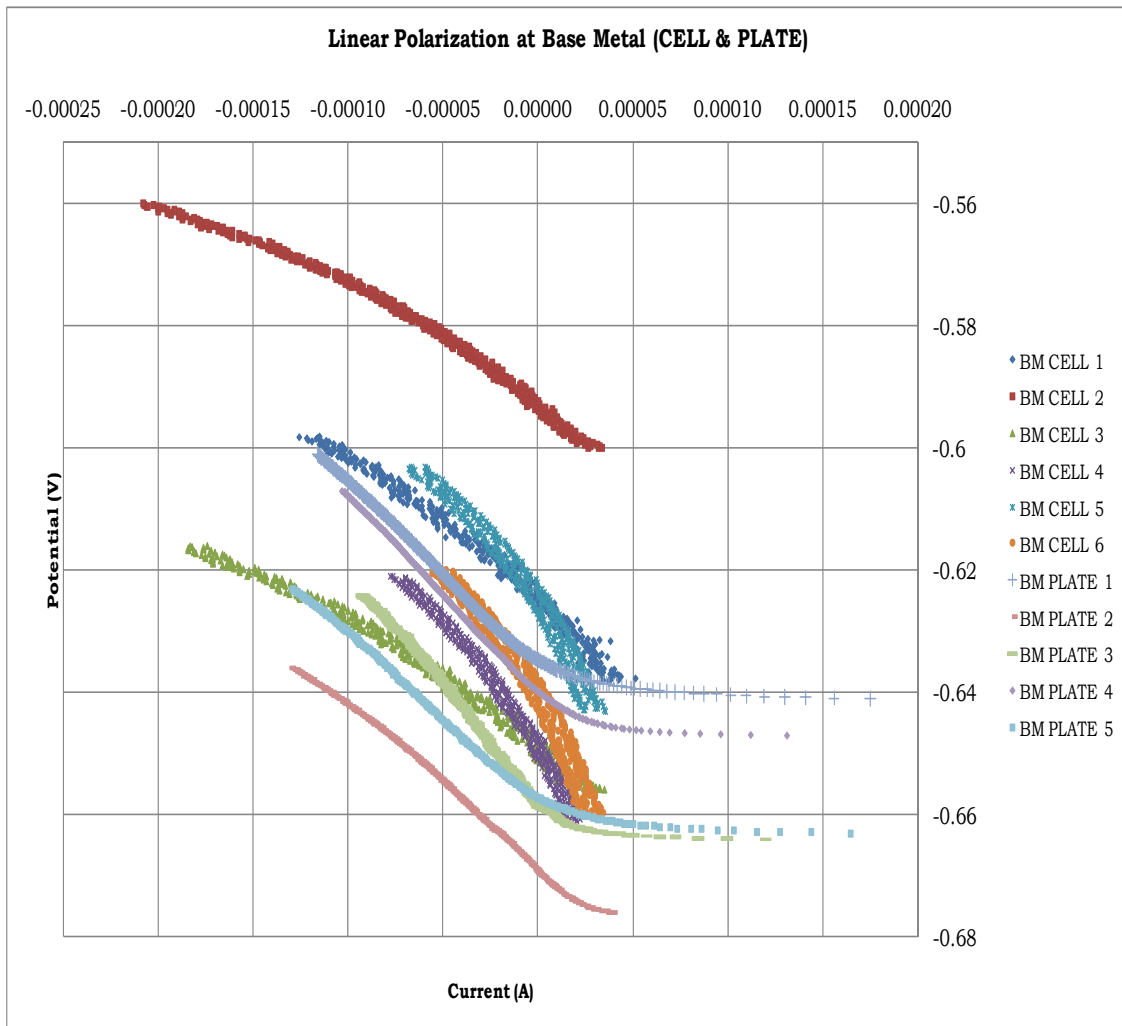


Σχ. 6.28: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης για τις δύο θέσεις του δοκιμίου από το κελί.

Τα διαγράμματα που ακολουθούν, απεικονίζουν συγκεντρωτικά τις καμπύλες που προέκυψαν από την εφαρμογή της Γραμμικής Πόλωσης, στο έλασμα και στο κελί, ανά θέση στη συγκόλληση.

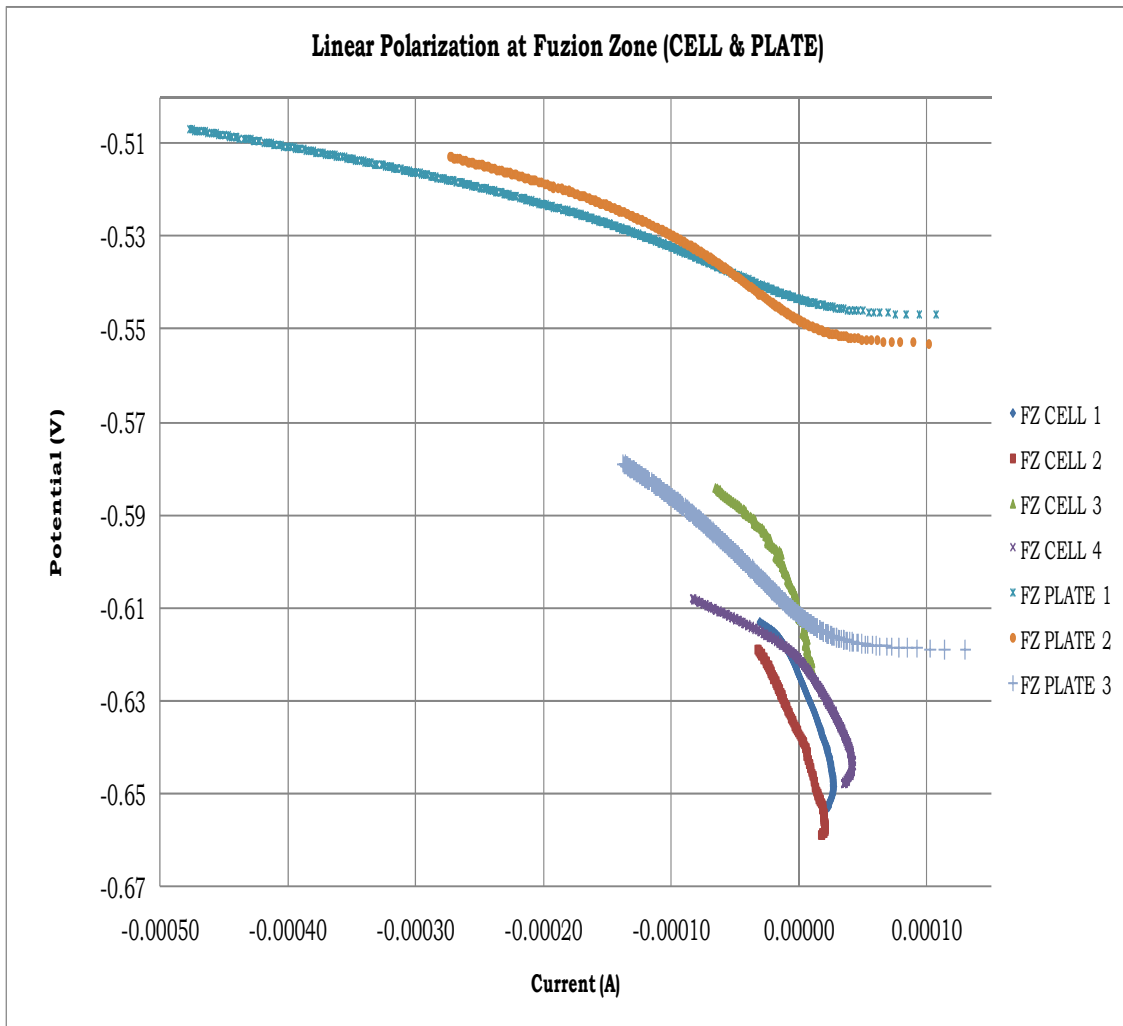
ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ (Linear Polarization)

ο Μέταλλο Βάσης



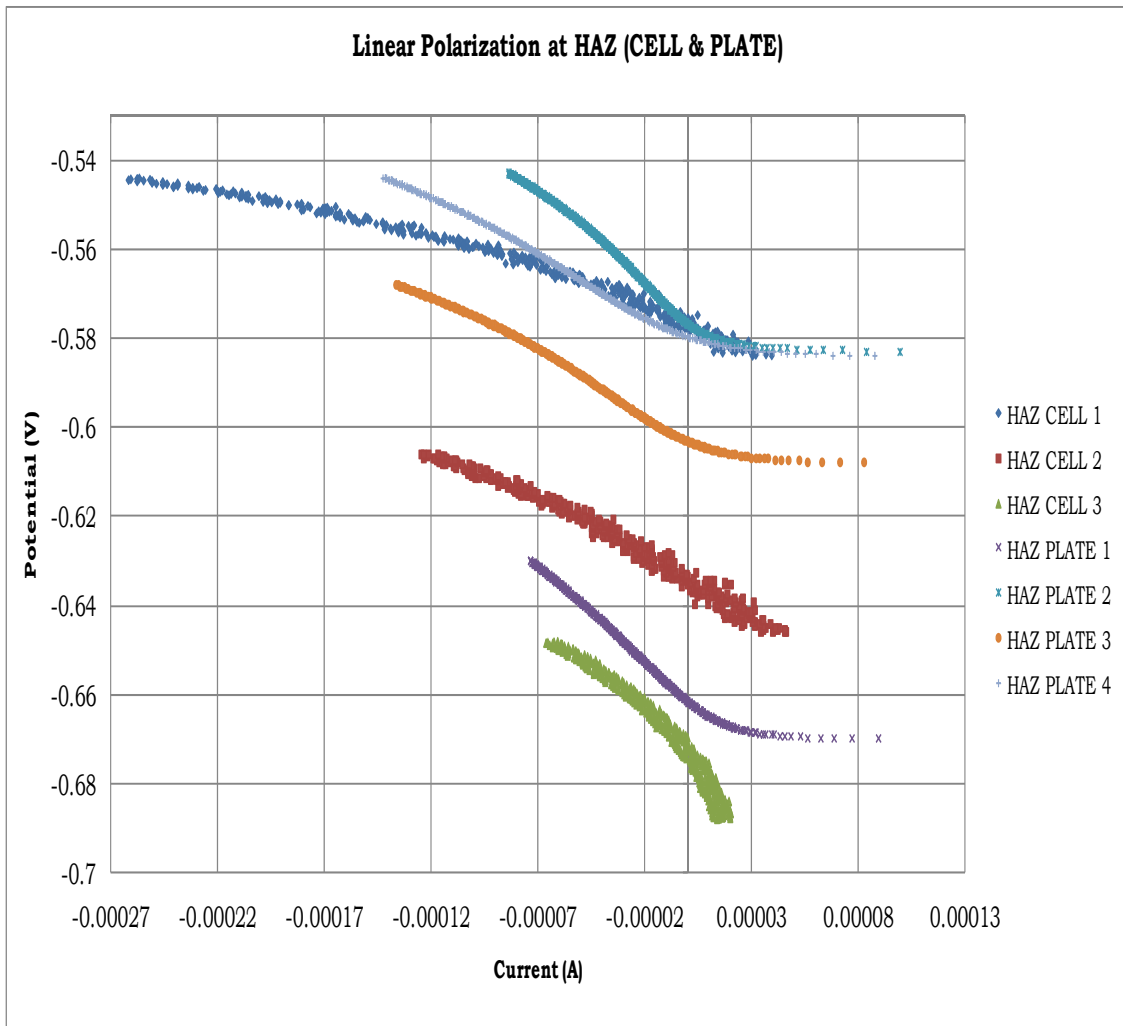
Σχ. 6.29: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης στο Μέταλλο Βάσης, από το κελί και το έλασμα.

ο **Ζώνη Τήξης**



Σχ. 6.30: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης στη Ζώνη Τήξης, από το κελί και το έλασμα.

ο **Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη**

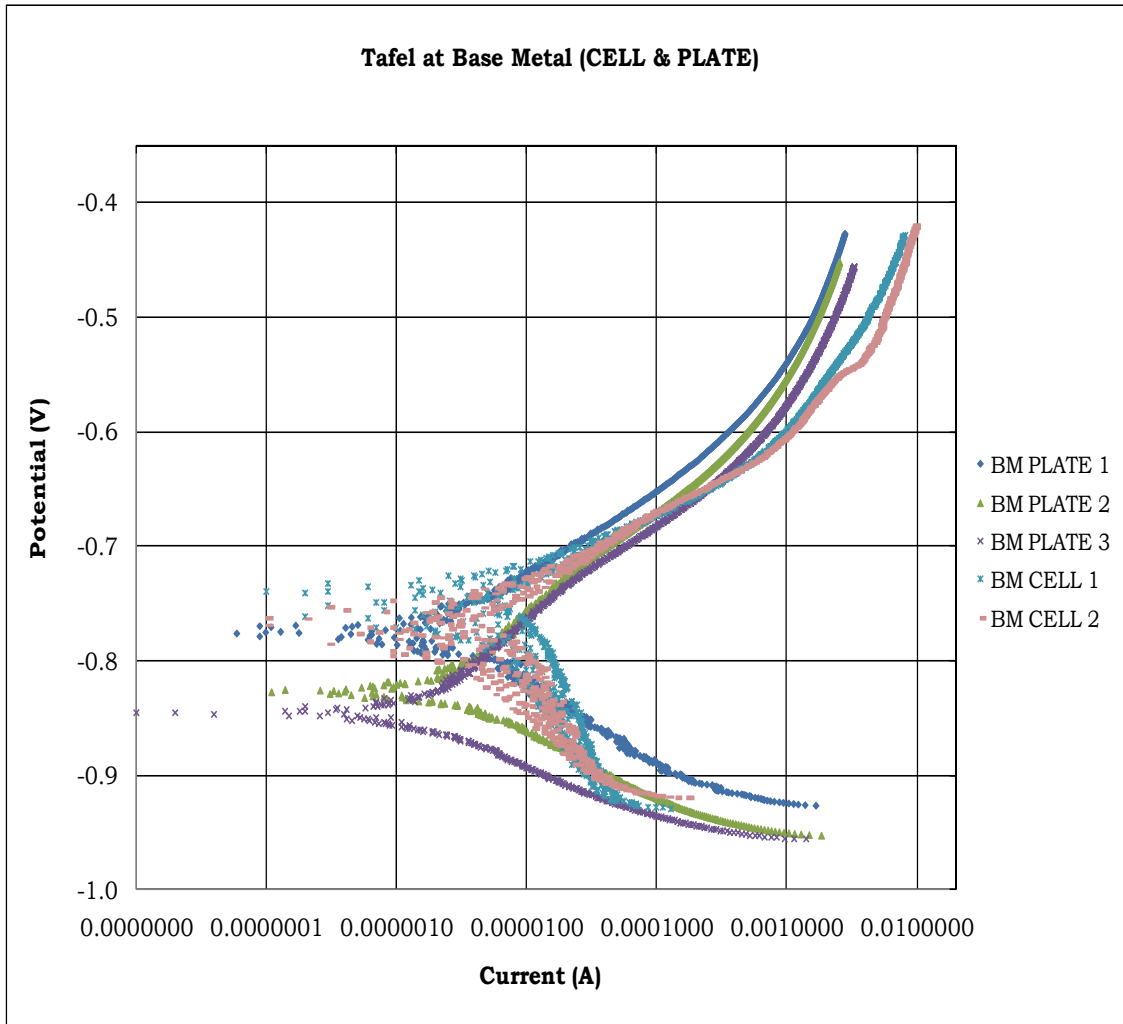


Σχ. 6.31: Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης στη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη, από το κελί και το έλασμα.

Τα διαγράμματα 6.32 – 6.34 απεικονίζουν συγκεντρωτικά τις καμπύλες που προέκυψαν από την εφαρμογή της Μεθόδου Προεκβολής των ευθειών Tafel, στο έλασμα και στο κελί, ανά θέση στη συγκόλληση.

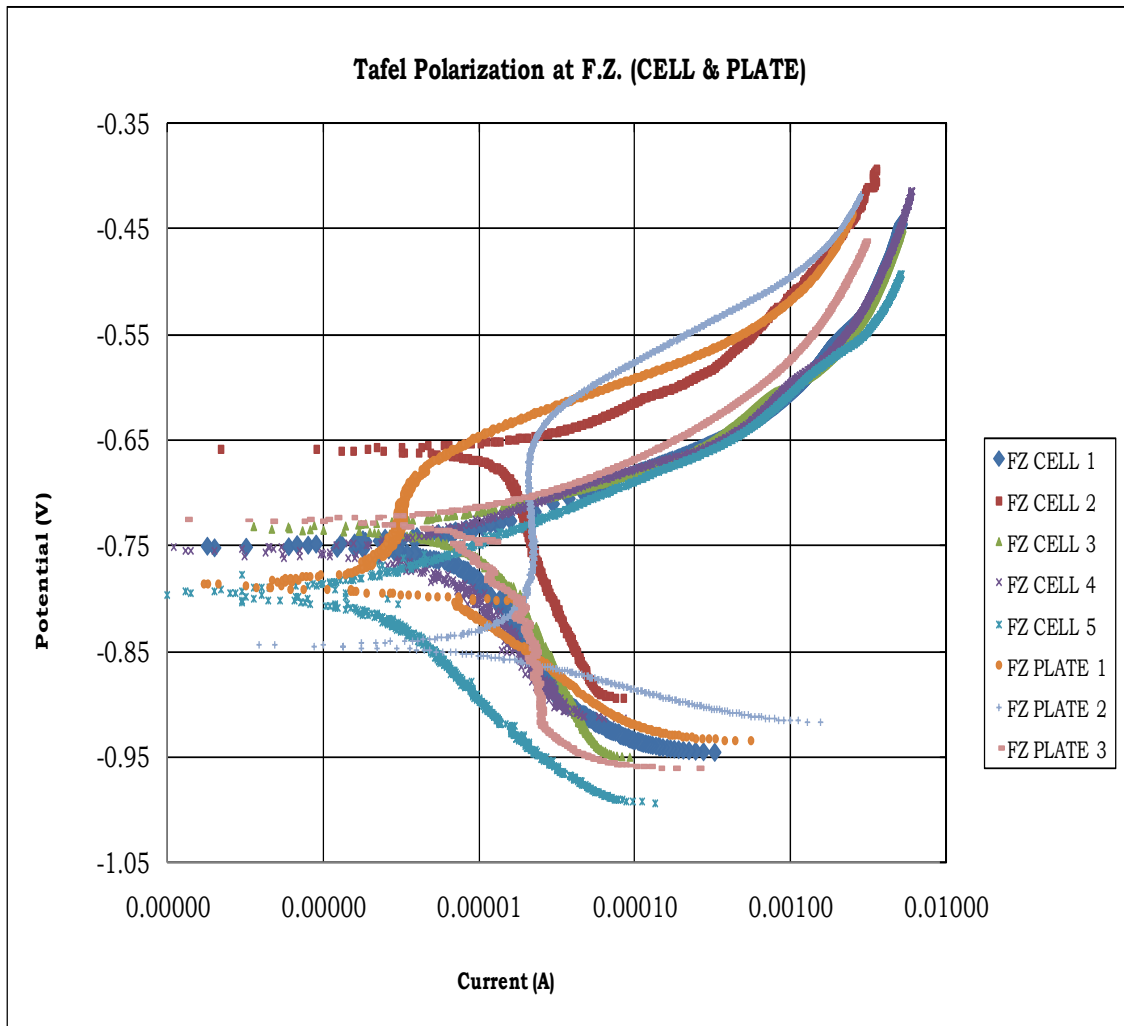
ΠΡΟΕΚΒΟΛΗ ΤΩΝ ΕΥΘΕΙΩΝ TAFEL (Tafel Polarization)

ο **Μέταλλο Βάσης**



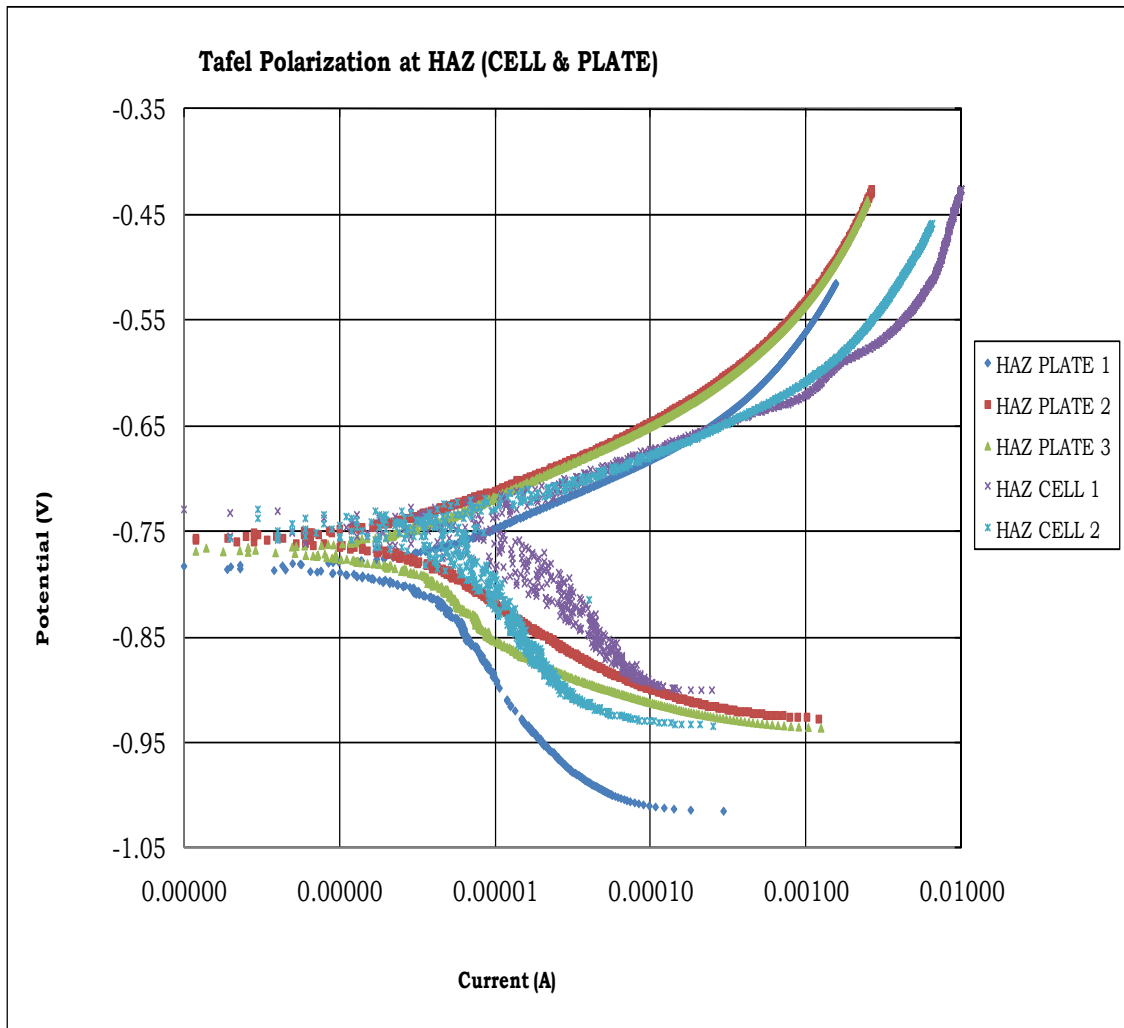
Σχ. 6.32: Καμπύλες Μεθόδου Προεκβολής ευθειών Tafel στο Μέταλλο Βάσης, από το κελί και το έλασμα.

ο **Ζώνη Τήξης**



Σχ. 6.33: Καμπύλες Μεθόδου Προεκβολής ευθειών Tafel στη Ζώνη Τήξης, από το κελί και το έλασμα.

○ **Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη**



Σχ. 6.34: Καμπύλες Μεθόδου Προεκβολής ευθειών Tafel στη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη, από το κελί και το έλασμα.

6.4.4. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Για την αποτίμηση των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων λαμβάνεται υπόψη το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} , η αντίσταση διάβρωσης R_p και 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 την αντίσταση διάβρωσης R_p και το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} .

Σχετικά με τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης παρέχει πληροφορίες για την αντίσταση διάβρωσης (R_p) του υλικού. Το R_p υπολογίζεται από το λογισμικό ως η κλίση της καμπύλης της μεθόδου της γραμμικής πόλωσης για πόλωση εύρους ± 20 mV.

Επειτα, το λογισμικό μέσω της σχέσης: $R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c \cdot I_{corr}}{\beta_a + \beta_c}$ υπολογίζει το I_{corr} . Σαν

σταθερές Tafel όμως παίρνει εξ ορισμού $\beta_a = \beta_c = 100$ mV/decade, ενώ οι πραγματικές τους τιμές δεν είναι αυτές. Συνεπώς οι εξαγόμενες τιμές για το I_{corr} , δεν λαμβάνονται υπόψη στην εξαγωγή συμπερασμάτων στη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης. Αντί αυτών, για τα συμπεράσματα ως προς την τάση για διάβρωση κάθε περιοχής, λαμβάνουμε υπόψη το R_p . Με την ίδια λογική, εφόσον το Cor. Rate υπολογίζεται μέσω του I_{corr} αποτελεί και αυτό αναξιόπιστο μέγεθος για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Οι καμπύλες Tafel αποτελούν πιο ασφαλές κριτήριο για την εξαγωγή συμπερασμάτων, κυρίως λόγω του ότι η μέθοδος προεκβολής των ευθειών Tafel εφαρμόζεται από το σύστημα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Για αυτόν τον λόγο λαμβάνει περισσότερες μετρήσεις από τις καμπύλες γραμμικής πόλωσης, επομένως είναι πιο ασφαλή τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτές. Συμπεράσματα από τη μέθοδο αυτή θα εξαχθούν μέσω των τιμών του I_{corr} . Το I_{corr} είναι μέγεθος αντιστρόφως ανάλογο της αντίστασης πόλωσης, που σημαίνει ότι παρατηρώντας τα αποτελέσματα θα πρέπει στη ζώνη όπου παρατηρούμε αυξημένη διάβρωση να έχουμε αυξημένη τιμή ρεύματος και ταυτόχρονα μικρή τιμή R_p . Ο ρυθμός διάβρωσης (Corr. Rate), στις καμπύλες Tafel, υπολογίζεται μέσω της σχέσης, που έχει αναφερθεί και στη θεωρία: $Corrosion\ Rate = \frac{0.13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W)}{d}$.

Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι από τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε ότι το εύρος της Θερμικά Επηρεασμένης Ζώνης στις συγκολλήσεις αυτές

είναι μικρό : 40 - 80μm. Συνεπώς τα κελιά που δημιουργήθηκαν πάνω στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, τόσο με το φορητό κελί στο έλασμα όσο και με το flat cell (επιφάνειας επίσης 1cm²), δεν είναι στην πραγματικότητα αντιπροσωπευτικά της περιοχής αυτής, αλλά εμπεριέχουν έστω και ένα μικρό κομμάτι από τις δύο παρακείμενες θέσεις. Όπως προκύπτει από τις καμπύλες που ονομάστηκαν “ΘΕΖ”, η συμπεριφορά στην περιοχή αυτή μοιάζει είτε με τη συμπεριφορά του μετάλλου βάσης, είτε με τη συμπεριφορά της ζώνης τήξης. Για το λόγο αυτό στα συμπεράσματα που ακολουθούν συγκρίνεται μόνο το μέταλλο βάσης με τη ζώνη τήξης. Βέβαια, παρατίθενται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν και από τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, με την παραπάνω επιφύλαξη.

Γραμμική Πόλωση:

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (Πίν. 6.2) και των καμπυλών της **γραμμικής πόλωσης** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- ο **Αντίσταση διάβρωσης**: Η ζώνη τήξης τείνει να διαβρωθεί περισσότερο από το μέταλλο βάσης, καθώς εκεί εντοπίζεται η μικρότερη τιμή αντίστασης πόλωσης ($R_{p(F.Z.)} = 312.693 \text{ Ohms}$ και $R_{p(B.M.)} = 367.029 \text{ Ohms}$).
- ο Ένας παράγοντας που πιθανόν επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης στη ζώνη τήξης είναι η συσσώρευση παραμενουσών τάσεων στην περιοχή αυτή, καθώς και η τραχύτητα που είναι αρκετά αυξημένη στην επιφάνεια του ελάσματος. Παράγοντες οι οποίοι απαλείφονται, όσο είναι αυτό δυνατόν, στα πειράματα των δοκιμών στο κελί.
- ο Παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα που περιέχει τις καμπύλες της γραμμικής πόλωσης για τις δύο θέσεις της συγκόλλησης (Σχ. 6.16), οι καμπύλες του μετάλλου βάσης και της ζώνης τήξης στο ίδιο εύρος τιμών δυναμικού ($\pm 0.02 \text{ V}$), εμφανίζουν διαφοροποίηση στο εύρος τιμών του ρεύματος στο οποίο αυτές εκτείνονται. Αυτό εξηγείται από τη μορφή των καμπυλών αυτών και τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της κλίσης της καμπύλης και του εύρους του ρεύματος. Όσο πιο μεγάλη είναι η κλίση, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση διάβρωσης, η καμπύλη εκτείνεται σε μικρότερο εύρος ρεύματος, σε αντίθεση με τις καμπύλες μικρής κλίσεως και άρα και μικρού ρυθμού διάβρωσης. Πάντα με αναφορά στο ίδιο εύρος δυναμικού.
- ο Παρατηρώντας τις καμπύλες της γραμμικής πόλωσης στο έλασμα, φαίνεται πως η θέση που λαμβάνει το σύστημα ως θέση μηδενικού ρεύματος είναι μετατοπισμένη. Η θέση $I=0 \text{ A}$ θα έπρεπε να βρίσκεται κανονικά περίπου στη μέση αυτών των καμπυλών και να αντιστοιχεί στο δυναμικό διάβρωσης του συστήματος (E_{corr}), αφού η σάρωση των τιμών έγινε για τάσεις $\pm 0.02 \text{ V}$ από τη θέση αυτή. Πιθανόν, η μετατόπιση αυτή να οφείλεται στο γεγονός ότι το σύστημα δεν είχε προλάβει να έρθει σε ισορροπία πριν αρχίσει η μέτρηση. Στην προκειμένη περίπτωση, για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων μέσω του λογισμικού, λήφθηκε υπόψη ένα γραμμικό κομμάτι ανοδικά και καθοδικά από το ρεύμα που θεωρεί το λογισμικό ως μηδενικό και από την κλίση αυτού εξάγαμε την αντίσταση πόλωσης και όλα τα υπόλοιπα υπολογισθέντα μεγέθη.

- Στο μέταλλο βάσης, οι τιμές της αντίστασης διάβρωσης R_p κυμαίνονται περίπου από 250 έως 500 Ohms. Ενώ στην ζώνη τήξης, από 220 έως 380 Ohms.

Προεκβολή των ευθειών Tafel:

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (Πίν. 6.3) και των καμπυλών της **μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- **Ρεύμα διάβρωσης:** Με βάση την τιμή του I_{corr} , η ζώνη τήξης τείνει να διαβρωθεί περισσότερο ($I_{corr} = 6.291 \mu A$) και ακολουθεί το μέταλλο βάσης ($I_{corr} = 2.99 \mu A$).
- **Δυναμικό διάβρωσης:** Η ζώνη τήξης παρουσιάζει πιο αρνητικές τιμές δυναμικού διάβρωσης ($E_{corr} = -812.152mV$) και ακολουθεί το μέταλλο βάσης ($E_{corr} = -808.508mV$).
- **Ρυθμός διάβρωσης:** Τις υψηλότερες τιμές παρουσιάζει η ζώνη τήξης (Corr. Rate = 7.138mpy) και ακολουθεί το μέταλλο βάσης (Corr. Rate = 2.748 mpy).
- Από τη σύγκριση και των τριών παραπάνω παραμέτρων, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ζώνη τήξης διαβρώνεται πιο έντονα από το μέταλλο βάσης.
- Πιθανόν, οι τιμές που παρουσιάζονται στη ζώνη τήξης, να μην είναι πλήρως αντιπροσωπευτικές της περιοχής αυτής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ακόμα και με την ελάχιστη δυνατή διάμετρο που παρείχε η κατασκευή του φορητού κελιού από Plexiglas, (όπως και στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) δεν κατέστη δυνατός ο πλήρης διαχωρισμός της ζώνης τήξης και των αποτελεσμάτων αυτής από τις παρακείμενες ζώνες. Βέβαια, οι επιδράσεις των παρακείμενων ζωνών στη ζώνη τήξης θεωρούνται αμελητέες, καθώς η έκταση της είναι σχεδόν 1 cm^2 , όσο και η διάμετρος του φορητού κελιού. Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη όμως καταλαμβάνει αρκετά μικρότερη έκταση από αυτή του 1 cm^2 , και για αυτό τα αποτελέσματα από αυτή δεν αξιολογούνται στην παρούσα εργασία.
- Το καθοδικό κομμάτι των καμπυλών Tafel του μετάλλου βάσης του ελάσματος (αυτό δηλαδή που παρουσιάζει τη γραμμική συμπεριφορά της καθόδου), δεν εμφανίζει την αναμενόμενη μεγάλη κλίση. Πιθανή εξήγηση αποτελεί ο χαμηλός ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου βάσης. Η παρατήρηση αυτή αντιπαραβάλλεται με τις αντίστοιχες καμπύλες της ζώνης τήξης, όπου και διαφαίνεται το γραμμικό κομμάτι της καθοδικής αντίδρασης το οποίο

παρουσιάζει μεγάλη κλίση και συμφωνεί με τις παρατηρήσεις της βιβλιογραφίας για τη μορφή αυτών των καμπυλών.

- ο Οι καμπύλες Tafel που αναφέρονται στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά πότε με το μέταλλο βάσης και πότε με τη ζώνη τήξης. Αυτό, όπως έχει εξηγηθεί και παραπάνω, είναι αναμενόμενο λόγω της μικρής διάστασης της εν λόγω ζώνης, που καθιστά σχεδόν αδύνατη τη λήψη αποτελεσμάτων χωρίς την επίδραση των παρακείμενων ζωνών.
- ο Στα διαγράμματα με τις καμπύλες της μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel της ζώνης τήξης και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (Σχ. 6.18 και 6.19) παρατηρούμε χαρακτηριστικά σε 2 καμπύλες να σχηματίζουν ένα “πλατώ”, το οποίο διακόπτει την εκθετική μορφή που θεωρητικά θα έπρεπε να έχει το ανοδικό κομμάτι της Tafel. Μία πιθανή εξήγηση για αυτήν την παρατήρηση αποτελεί ο σχηματισμός ενός “προστατευτικού” στρώματος από την καθίζηση άλατος στην επιφάνεια που διαβρώνεται. Η καθίζηση αυτή προκαλείται πιθανόν από την μειωμένη ταχύτητα διάχυσης των ιόντων σιδήρου στο διάλυμα και άρα την αυξημένη συγκέντρωση αυτών κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου. Με αποτέλεσμα, η σταθερά διαλυτότητας (K_{sp}), που ορίζεται ως το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων του σιδήρου και του άλατος, να αυξάνεται. Τελικό αποτέλεσμα αυτών είναι η τοπική καθίζηση $FeCl_2$.

Συνολικά για το έλασμα, συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα και τις καμπύλες από τις δύο περιοχές της συγκόλλησης παρατηρείται ότι και από τις δύο μεθόδους πως η ζώνη τήξης έχει μεγαλύτερη τάση προς διάβρωση, καθώς και από τις δύο μεθόδους φαίνεται πως η αντίσταση διάβρωσης βρίσκεται σε μικρότερες τιμές από ότι στο μέταλλο βάσης.

Γραμμική Πόλωση:

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (Πίν. 6.4) και των καμπυλών της **γραμμικής πόλωσης** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- **Αντίσταση διάβρωσης:** Η ζώνη τήξης τείνει να διαβρωθεί περισσότερο από το μέταλλο βάσης, καθώς εκεί εντοπίζεται η μικρότερη τιμή αντίστασης πόλωσης ($R_{p(F.Z.)} = 382.118 \text{ Ohms}$ και $R_{p(B.M.)} = 472.187 \text{ Ohms}$).
- Παρατηρούμε ένα θόρυβο στα διαγράμματα όσον αφορά το ρεύμα. Αυτό όμως δεν αποτελεί εμπόδιο στην εξαγωγή συμπερασμάτων, καθώς οι καμπύλες έχουν τη γραμμική μορφή όπως είναι αναμενόμενο.
- Στο μέταλλο βάσης, οι τιμές της αντίστασης διάβρωσης R_p κυμαίνονται περίπου από 430 έως 510 Ohms. Ενώ στην ζώνη τήξης, από 290 έως 450 Ohms.

Προεκβολή των ευθειών Tafel:

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (Πίν. 6.5) και των καμπυλών της **μεθόδου προεκβολής των ευθειών Tafel** παρατηρούνται τα ακόλουθα :

- **Ρεύμα διάβρωσης:** Με βάση την τιμή του I_{corr} , η ζώνη τήξης τείνει να διαβρωθεί περισσότερο ($I_{corr} = 30.063 \mu\text{A}$) και ακολουθεί το μέταλλο βάσης ($I_{corr} = 22.35 \mu\text{A}$).
- **Δυναμικό διάβρωσης:** Η ζώνη τήξης παρουσιάζει πιο αρνητικές τιμές δυναμικού διάβρωσης ($E_{corr} = -759.287 \text{ mV}$) και ακολουθεί το μέταλλο βάσης ($E_{corr} = -747.525 \text{ mV}$).
- **Ρυθμός διάβρωσης:** Τις υψηλότερες τιμές παρουσιάζει η ζώνη τήξης (Corr. Rate = 27.353 mpy) και ακολουθεί το μέταλλο βάσης (Corr. Rate = 20.54 mpy).
- Από τη σύγκριση και των τριών παραπάνω παραμέτρων, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ζώνη τήξης διαβρώνεται πιο έντονα από το μέταλλο βάσης.

- **Αντίσταση πόλωσης:** Μεγάλη απόκλιση παρατηρείται στις τιμές της αντίστασης πόλωσης και για τις δύο θέσεις (ζώνη τήξης και μέταλλο βάσης) μεταξύ των αποτελεσμάτων του κελιού και του ελάσματος. Παρόλα αυτά όμως, φαίνεται και από τα αποτελέσματα του ελάσματος και του κελιού, ότι η ζώνη τήξης τείνει να διαβρωθεί περισσότερο από το μέταλλο βάσης.
- Πιθανή εξήγηση αποτελεί η λείανση που έγινε στα δοκίμια του κελιού, διαδικασία η οποία μείωσε κατά πολύ την τραχύτητα των δοκιμίων, καθώς και τις παραμένουσες τάσεις σε αυτό, σε σχέση με αυτή του ελάσματος.
- Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται πως η θερμικά επηρεασμένη ζώνη συμπεριφέρεται παρόμοια και με το μέταλλο βάσης αλλά και με τη ζώνη τήξης. Για αυτό το λόγο, συμπεραίνουμε ότι οι μετρήσεις που θεωρήσαμε ότι αντιστοιχούν στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, έχουν ληφθεί εν μέρη και από τις δύο παρακείμενες ζώνες.
- Παρατηρείται μία διαφορά στη μορφή των καμπυλών της γραμμικής πόλωσης μεταξύ του ελάσματος και του κελιού στο τελευταίο κομμάτι της καμπύλης. Αυτό, όπως εξηγήσαμε και παραπάνω, δεν επηρεάζει την εξαγωγή των αποτελεσμάτων, καθώς αυτά εξάγονται από το γραμμικό κομμάτι που βρίσκεται συμμετρικά ανοδικά και καθοδικά από το μηδενικό ρεύμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρήθηκε η μελέτη της διάβρωσης των συγκολλήσεων χάλυβα υψηλής αντοχής με την εμπορική ονομασία AH36. Για την αποτίμηση της τάσης για διάβρωση των τριών διαφορετικών περιοχών της συγκόλλησης εφαρμόστηκαν ηλεκτροχημικές μέθοδοι (linear polarization και Tafel) με τη χρήση του λογισμικού Powercorr®, σε περιβάλλον 3.5% κ.ο. NaCl., ενώ για τη μελέτη των χαρακτηριστικών της μικροδομής του υλικού, δείγματα παρατηρήθηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Τέλος, έγιναν μετρήσεις της μικροσκληρότητας.

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα εργασία είναι τα εξής:

- Το μέταλλο βάσης παρουσιάζει φερριτο – περλιτική δομή, προσανατολισμένη λόγω έλασης. Στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη συναντάται βελονοειδής φερριτής Widmanstätten ο οποίος ευνοείται από την παρουσία καρβιδιογόνων στοιχείων (όπως το Mn).
- Τα αποτελέσματα της μικρο-σκληρότητας παρουσιάζουν ως σκληρότερη τη ζώνη τήξης (11% μεγαλύτερη από τη ΘΕΖ και 17% από το μέταλλο βάσης).
- Από τις συγκρίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων από το έλασμα και το κελί, συμπεράναμε ότι η συγκέντρωση παραμενουσών τάσεων επηρεάζει σημαντικά την τάση προς διάβρωση.
- Όσον αφορά στις ηλεκτροχημικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν πρέπει να σημειωθεί ότι παρουσιάζουν παρεμφερή αποτελέσματα ως προς την τάση προς διάβρωση κάθε περιοχής. Παρατηρούμε, όμως, ότι η μέθοδος προεκβολής των ευθειών Tafel εξάγει πιο ακριβή συμπεράσματα από τη Μέθοδο γραμμικής πόλωσης, καθώς εφαρμόζεται στο εξεταζόμενο δοκίμιο για περισσότερη ώρα και συνεπώς λαμβάνει μεγαλύτερο αριθμό μετρήσεων.
- Από τις δύο περιοχές της συγκόλλησης που συγκρίθηκαν, μεγαλύτερη τάση για διάβρωση παρουσίασε η ζώνη τήξης.

7.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Όπως σχολιάστηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρατηρήθηκε διαφορά στο μέγεθος των τιμών των διαφόρων παραμέτρων ανάμεσα στα πειράματα με το φορητό κελί και αυτά με το flat cell. Αυτή η διαφορά πιθανολογείται να οφείλεται στην απαλειφή των παραμενουσών τάσεων στα δοκίμια που μετρήθηκαν στο flat cell. Καθώς όμως δεν μελετήθηκε σε αυτή τη διπλωματική εργασία, θα μπορούσε να αποτελέσει θέμα προς διερεύνηση η συμβολή των παραμενουσών τάσεων στο φαινόμενο της διάβρωσης. Κάποια παράμετρος που θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο περαιτέρω μελέτης είναι ο ακριβής προσδιορισμός της έκτασης της θερμικά επηρεασμένης ζώνης και η μέτρηση των παραμέτρων του φαινομένου εξ' ολοκλήρου σε αυτή. Στην παρούσα διπλωματική εφαρμόστηκαν οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι της γραμμικής πόλωσης και της προεκβολής των ευθειών Tafel. Θα μπορούσε σε μελλοντική εργασία να γίνει επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν σε αυτή την εργασία και από άλλες ηλεκτροχημικές μεθόδους και στη συνέχεια να εξαχθούν συμπεράσματα για την ευαισθησία της κάθε μεθόδου στις παραμέτρους που μετρώνται στο πείραμα, καθώς και για την ακρίβεια της κάθε μεθόδου. Τέλος, ενδιαφέρον αποτελεί η μελέτη της ανάπτυξης γαλβανικού στοιχείου μεταξύ των θέσεων του δοκιμίου, καθώς στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η κάθε θέση ξεχωριστά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κονοφάγος, Κ., Μεταλλογνωσία, Τόμος III, Τα Βιομηχανικά κράματα, 1^η έκδοση, Αθήνα 1967.
- [2] Παντελής, Δ.Ι., Χρυσουλάκης, Γ. Δ., Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών, Παπασωτηρίου, 1996
- [3] Παντελής, Δ.Ι., Τσιούρβα Θ., Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών, 2006.
- [4] Παπάζογλου, Β.Ι., Επιστήμη και Τεχνική των Συγκολλήσεων, 1994.
- [5] Παπάζογλου, Β.Ι., Ναυπηγική Τεχνολογία, 1995
- [6] Σκουλικίδης, Θ., Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Συμεών, Αθήνα 1998.
- [7] Σκουλικίδης, Θ., Βασιλείου, Π., Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Συμεών, Αθήνα 1994.
- [8] Κουλουμπή, Ν., Χρυσουλάκης, Γ., Θεωρητική Ηλεκτροχημεία, 2^η έκδοση, Συμεών, Αθήνα, 1992
- [9] Διονυσιάδης Ζ., «Βελτιστοποίηση συγκόλλησης ναυπηγικού χάλυβα ΑΗ36 με ρομποτική διάταξη GMAW», Μεταπτυχιακή Εργασία, Φεβρουάριος 2005.
- [10] Δημάρατος Λ., Διπλωματική Εργασία “Μελέτη της διάβρωσης συγκολλήσεων ναυπηγικού χάλυβα υψηλής αντοχής”, 2005.
- [11] Χονδρογιάννης Χ., «Μελέτη διάβρωσης συγκόλλησης GMAW ναυπηγικού χάλυβα grade A με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων σε θαλάσσιο περιβάλλον», Διπλωματική Εργασία, 2003
- [12] Corrosion and Protection, E. Bardal, ch. 7, Spriger, 2004.
- [13] ASM Handbook, Vol. 13A, 2003.
- [14] ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [15] ASTM G5-94 (Reapproved 1999), Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [16] ASTM G59-97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- [17] Fontana, M.G., Corrosion Engineering, 3rd ed. Mc Graw Hill, 1985.
- [18] Hemmingsen, T., Hovdan., H., Sanni, P., Aagotnes, N.O., Determination of Tafel lines, Electrochemical Soc., Proc., Vol. 2001-22, pp. 1044-1052.

- [19] Hemmingsen, T., Hovdan., H., Sanni, P., Aagotnes, N.O., The influence of electrolyte reduction potential on weld corrosion, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3949-3955.
- [20] Masubuchi, K., Analysis of welded structures, Pergamon Press, 1st. ed., 1980.
- [21] Jones D.A., Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, 2nd ed. 1995, pp.148-149, 309-318.
- [22] Tsirkas, S.A., Papanikos, P., Kermanidis, Th., Numerical simulation of the laser welding process in butt-welding joint, *Journal of Materials Processing Technology*, 134, 2003, pp.54-69.
- [23] Wegst, C.W., Key to steel, 1992.
- [24] B. Bramfitt, A. Benschoter, Metallografer's guide, Practices and Procedures for Iron and Steel, ASM International 2002.
- [25] B.L. Gabriel, SEM: A user's manual for materials science, ASM 1988.
- [26] Blekkenhorst F., Ferrari G.M., Van der Wekken C.J., Ijsseling F.P., Development of High Strength Low Alloy Steels for Marine Applications, *British Corrossion Journal*, 1986, Vol.21, No 3, pp.163-176.
- [27] DNV Guidelines No8, Corrosion Protection of Ships, Det Norske Veritas.
- [28] Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers, McGraw Hill, 8th Ed., pp 6-29.
- [29] Wegst, C.W., Key to steel, 1992.
- [30] Brautigam, F.C., Welding Practices that Minimize Corrosion, Materials Engineering Forum.
- [31] Griffiths, A. J., Turnbull, A, Corrosion Testing of Welds, NPL Report, CMMT(A) 130, May 1999.
- [32] Nimmo, W., Griffiths, A. J., Orkney, L., Mensah, A., Turnbull, A., Evaluation of techniques for measuring corrosion activity of carbon steel welds, *British Corrosion Journal.*, 2002, Vol. 37, No3, pp. 182-193.
- [33] Revie, Winston R., Uhlig's Corrosion Handbook, John Wiley & sons, 2nd ed., 2000, pp.562-567.
- [34] Roberge P.R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw Hill, 1st ed., 1999
- [35] Rothwell, N., Turner, M.E.D., Corrosion Problems Associated with Weldments, *Materials Performance*, February 1990, pp. 55-58.

- [36] Sephton, M., Pistorius. P.C., Localised Corrosion of Carbon Steel Weldments, Corrosion, December 2000, NACE, pp 1272-1279.
- [37] Still, J.R., Understanding hydrogen failures of ferritic welds, Welding Journal, January 2004, pp. 26-29.