



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ
ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΩΝ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ 316L**



ΑΥΓΙΚΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
Δ. Ι. ΠΑΝΤΕΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ
Ν. ΤΣΟΥΒΑΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
Π. Α. ΚΑΡΥΔΗΣ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2014

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση συγκολλήσεων ανοξείδωτου χάλυβα 316L» εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2013-2014 στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα, κ. Δ. Παντελή, Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον κ. Ν. Τσούβαλη, 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, επιστημονικό προσωπικό του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για την πολύτιμη και σημαντική βοήθειά της, τόσο κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, όσο και κατά τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

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

Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση των συγκολλήσεων ανοξείδωτων χαλύβων 316L. Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών.

Για την αποτίμηση της διάβρωσης μελετήθηκε η συμπεριφορά δοκιμίων, τόσο του μετάλλου βάσης όσο και της ζώνης τήξης σε ηλεκτροχημικά πειράματα ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit) και Ανοδικής Πόλωσης (Anodic Polarization). Οι δοκιμές έγιναν σε ηλεκτρολύτη 3,5% κ.ό. NaCl, χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικό κελί τύπου Flat Cell. Παράλληλα μελετήθηκε η μεταλλογραφική δομή του υλικού, με τις μεθόδους της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης καθώς και της μικροσκληρότητας, ενώ μετά την ολοκλήρωση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων μελετήθηκε η μορφολογία της διάβρωσης με οπτική μικροσκοπία. Η δομή του μετάλλου βάσης είναι πλήρως ωστενιτική ενώ της ζώνης τήξης είναι τύπου FA, δηλαδή φερριτική μήτρα με ωστενίτη στα όρια των κόκκων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών πειραμάτων η ζώνη τήξης εμφανίζει δραστικότερη συμπεριφορά από αυτή του μετάλλου βάσης.

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 ανοξείδωτων χαλύβων, ενώ στο πειραματικό μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων.

Abstract

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

For the evaluation of the corrosion behavior, electrochemical methods were employed, including Open Circuit experiments as well as Anodic Polarization, both in 3,5% NaCl as electrolyte. The electrochemical experiments were performed on specimens, cut from different areas of the weld : fusion zone and base metal, using flat cell type electrochemical cell. Except for the electrochemical experiments, the specimens were examined concerning the microstructure and the microhardness in the different welding zones, as well as the corrosion morphology employing optical microscopy.

According to the metallographic study the parent metal consist of austenite, where the twins are clearly observed, both in optical microscope and scanning electron microscopy. The fusion zone presents FA structure, thus skeletal and lathy ferrite resulting from ferrite to austenite transformation.

The polarization curves reveal that the fusion zone is more active than the parent metal. This is proved both by open circuit experiments and by anodic polarization curves. The parent metal presents a passivation layer, that fails to keep adhered to the surface due to the presence of Cl⁻ in the solution. On the other hand the fusion zone presents rather Tafel behavior in the anodic part of the curves. Both areas, fusion zone and parent metal, are passive for potential over 800mV, which can be attributed to the formation of salts.

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

Περιεχόμενα

	Σελ.	
Πρόλογος	1	
Εισαγωγή	3	
Abstract	5	
Περιεχόμενα	7	
Κεφάλαιο 1	Χάλυβες	11
1.1	Εισαγωγή στους χάλυβες	11
1.2	Είδη χαλύβων και η μικροδομή τους	15
1.2.1	Ναυπηγικοί χάλυβες	17
1.2.1.1	Μικροδομή	18
1.2.1.2	Μέθοδοι παρασκευής	18
1.2.1.3	Ποιότητα ναυπηγικών χαλύβων και η χρήση τους	19
1.2.1.4	Χάλυβες για ειδικές χρήσεις	20
Κεφάλαιο 2	Ανοξειδωτοι χάλυβες	25
2.1	Εισαγωγή	25
2.2	Παραγωγή των ανοξειδωτων χαλύβων	25
2.3	Είδη ανοξειδωτων χαλύβων και εφαρμογές τους	26
2.4	Διάβρωση του ανοξειδωτου χάλυβα	37
2.4.1	Γενικά για την διάβρωση	37
2.4.2	Η διάβρωση του ανοξειδωτου χάλυβα - Παθητικοποίηση	39
2.4.3	Κραματικά στοιχεία	40
2.4.3.1	Το χρώμιο	41
2.4.3.2	Το νικέλιο	42
2.4.3.3	Το μαγγάνιο	42
2.4.3.4	Το πυρίτιο	43
2.4.3.5	Το μολυβδαίνιο	43
2.4.3.6	Ο άνθρακας και το άζωτο	44
2.4.3.7	Στοιχεία κατακρύμνησης και σκλήρυνσης	45
2.4.3.8	Στοιχεία που ευνοούν τον σχηματισμό καρβιδίων	45
2.4.3.9	Άλλα στοιχεία	46
2.4.4	Είδη διάβρωσης	46
2.4.4.1	Διάβρωση με βελονισμό	46

	2.4.4.2	Διάβρωση χαραγής	48
	2.4.4.3	Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση	49
	2.4.4.4	Περικρυσταλλική διάβρωση	50
	2.4.4.5	Διάβρωση με κόπωση	53
	2.4.4.6	Διάβρωση λόγω ερπυσμού	53
	2.4.4.7	Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση	54
	2.4.5	Διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον	54
Κεφάλαιο 3	Η επιστήμη και η τεχνολογία των συγκολλήσεων		57
	3.1	Γενικά	57
	3.1.1	Μέταλλο συγκόλλησης	63
	3.1.2	Ζώνη μερικής τήξης	66
	3.1.3	Θερμικά επηρεασμένη ζώνη	67
	3.1.4	Μέταλλο βάσης	70
	3.2	Συγκόλληση με επενδυμένα ηλεκτρόδια (SMAW)	70
	3.3	Συγκόλληση με μη αναλυσκόμενο ηλεκτρόδιο βολφραμίου (TIG/GTAW)	73
	3.4	Συγκόλληση με τηκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (GMAW)	74
	3.5	Συγκόλληση με βυθισμένο τόξο (SAW)	78
	3.6	Σύγκριση των διάφορων μεθόδων συγκόλλησης	78
	3.6.1	Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων	78
	3.7	Διάβρωση των συγκολλήσεων των οστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	80
	3.7.1	Προβλήματα στη συγκολλησιμότητα των ανοξειδωτων οστενιτικών χαλύβων	81
	3.7.1.1	Θερμική ευαισθητοποίηση	81
	3.7.1.2	Τρόποι αντιμετώπισης ευαισθητοποίησης	84
	3.7.1.3	Θερμή ρωγμάτωση	84
	3.7.2	Διάβρωση των συγκολλήσεων των οστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	87
	3.7.2.1	Εκλεκτική διάβρωση που σχετίζεται με κατακρημνίσματα μετάλλου συγκόλλησης	87
	3.7.2.2	Διάβρωση με βελονισμούς και διάβρωση χαραγής	89
	3.7.2.2.1	Διάβρωση με βελονισμούς	89
	3.7.2.2.2	Διάβρωση χαραγής	93

	3.7.2.3	Περικρυσταλλική διάβρωση	95
	3.7.2.3.1	Ο μηχανισμός περικρυσταλλικής διάβρωσης	95
	3.7.2.3.2	Μέτρα για την αποφυγής της περικρυσταλλικής διάβρωσης	96
	3.7.2.4	Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)	97
	3.7.2.4.1	SCC εξαιτίας χλωριόντων	97
	3.7.2.4.2	Ψαθροποίηση λόγω καυστικών ουσιών	99
Κεφάλαιο 4		Χρήση των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων στη ναυπηγική	101
	4.1	Εισαγωγή	101
	4.2	Χρήση του ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα σε πλοία LNG/LPG	101
	4.2.1	Δεξαμενές τύπου B	102
	4.2.2	Δεξαμενές τύπου C	104
	4.2.3	Δεξαμενές τύπου Membrane GTT Mark III	106
	4.3	Χρήση του ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα σε πλοία chemical tanker	109
	4.4	Άλλες χρήσεις του ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα στην ναυπηγική	110
Κεφάλαιο 5		Πειραματική διαδικασία	113
	5.1	Στόχος - Πειραματικές μέθοδοι	113
	5.2	Συνοπτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας	113
	5.3	Υλικό - Ανοξειδωτος χάλυβας 316L	114
	5.4	Συγκολλήσεις	115
	5.5	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις	117
	5.5.1	Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων	117
	5.5.2	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο συγκολλημένο έλασμα του χάλυβα 316L	120
	5.5.3	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δοκίμια του χάλυβα 316L στο κελί	122
	5.5.3.1	Προετοιμασία των δοκιμίων	122
	5.5.3.2	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο κελί	124
	5.5.4	Ηλεκτροχημικές μέθοδοι	124

	5.5.4.1	Γενικά	124
	5.5.4.2	Μέθοδος γραμμικής πόλωσης ή αντίσταση πόλωσης	126
	5.5.4.3	Μέθοδος ανοδικής πόλωσης	131
	5.5.5	Επεξεργασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων	133
	5.5.5.1	Λήψη καμπυλών πόλωσης	134
5.6		Χημική προσβολή και οπτική μικροσκοπία	136
	5.6.1	Χημική προσβολή	136
	5.6.2	Οπτικό μικροσκόπιο	137
	5.6.3	Στερεοσκοπικό μικροσκόπιο	138
5.7		Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	139
	5.7.1	Γενικά	139
	5.7.2	Αρχή της μεθόδου	140
	5.7.2.1	Γενικά	140
	5.7.2.2	Λειτουργία του οργάνου	141
	5.7.3	Τα βασικά μέρη του SEM	142
5.8		Μικροσκληρότητα	142
Κεφάλαιο 6		Αποτελέσματα και συζήτηση	147
	6.1	Εισαγωγή	147
	6.2	Στερεοσκοπική παρατήρηση του δοκιμίου	147
	6.3	Μεταλλογραφική μελέτη των δοκιμίων	148
	6.3.1	Μέταλλο βάσης	148
	6.3.2	Ζώνη τήξης	152
	6.3.3	Θερμικά επηρεασμένη ζώνη	157
	6.4	Μετρήσεις μικροσκληρότητας	161
	6.5	Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων	163
	6.5.1	Αποτελέσματα ανοιχτού κυκλώματος	163
	6.5.2	Αποτελέσματα ανοδικής πόλωσης	169
	6.6	Οπτικές παρατηρήσεις για τα ηλεκτροχημικά πειράματα	182
Κεφάλαιο 7		Συμπεράσματα	187
Βιβλιογραφία			189

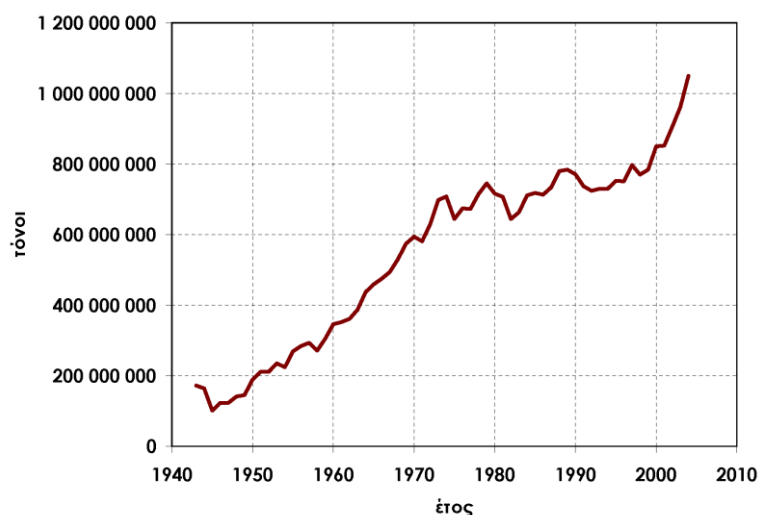
Κεφάλαιο 1 Χάλυβες [1],[5],[13],[14],[17]

1.1 Εισαγωγή στους χάλυβες

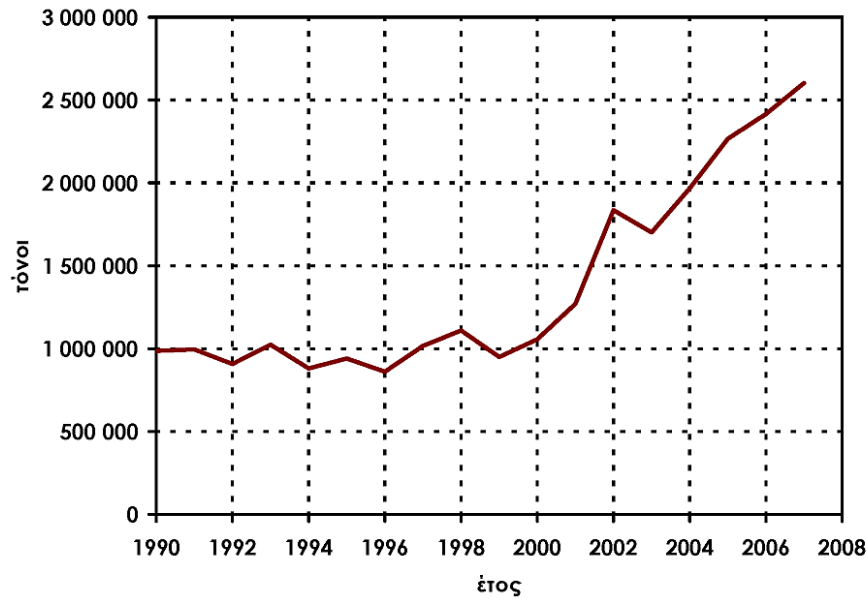
Ο χάλυβας (κοινώς ατσάλι) είναι κράμα σιδήρου – άνθρακα που περιέχει λιγότερο από 2,06% κ.β. άνθρακα, λιγότερο από 1% μαγγάνιο και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου, φωσφόρου, θείου και οξυγόνου. Οι κραματωμένοι χάλυβες, όπως π.χ. οι ανοξείδωτοι χάλυβες, οι εργαλειοχάλυβες, κ.λπ., αποτελούν ειδική κατηγορία χαλύβων που περιέχουν υψηλότερα ποσοστά άλλων μετάλλων. Είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το σκυρόδεμα και το ξύλο, καθώς η παγκόσμια παραγωγή του είναι αύξουσα όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 και σχήμα 1.2. Χρησιμοποιείται σε όλες τις τεχνολογικές εφαρμογές : από την αρχιτεκτονική και τη ναυπηγική μέχρι την κατασκευή χειρουργικών εργαλείων.

Ο χάλυβας παράγεται με τρεις βασικές μεθόδους :

1. με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο για την παραγωγή χυτοσιδήρου, και την μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα μέσα σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου·
2. με την άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (δηλ. αναγωγή σε στερεά κατάσταση) σε φρεατώδη κάμινο για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου (αγγλ., Direct reduced iron ή DRI), και την μετατροπή του σπογγώδους σιδήρου σε χάλυβα μέσα σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου· και
3. με την ανάτηξη παλαιοσιδήρου (σκραπ) σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF).



Σχ.1.1 Παγκόσμια παραγωγή χάλυβα από το 1943 έως το 2004, [68]



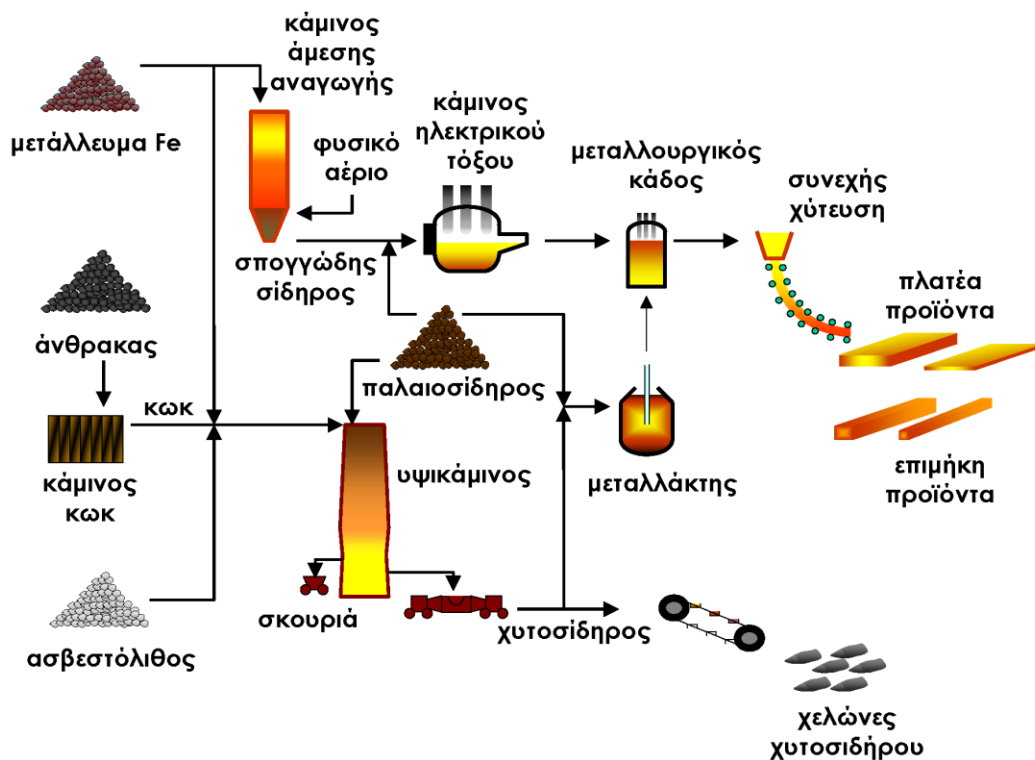
Σχ.1.2 Ελληνική παραγωγή χάλυβα από το 1990 έως το 2007, [68]

Στο σχήμα 1.3 παρατίθεται σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής χυτοσιδήρου και ημιτελών προϊόντων χάλυβα και στο σχήμα 1.4 το σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής τελικών προϊόντων χάλυβα.

Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία του 2005, το 65,4% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα προέρχεται από τις δύο πρώτες καθετοποιημένες μεθόδους και το 31,7% από την ανάτηξη παλαιοσιδήρων και σπογγώδους σιδήρου σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου. Ένα μικρό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα (2,9% για το 2005) προέρχεται από την μετατροπή χυτοσιδήρου σε κάμινους ανοικτής εστίας ή άλλες μεθόδους.

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 σκάφους.

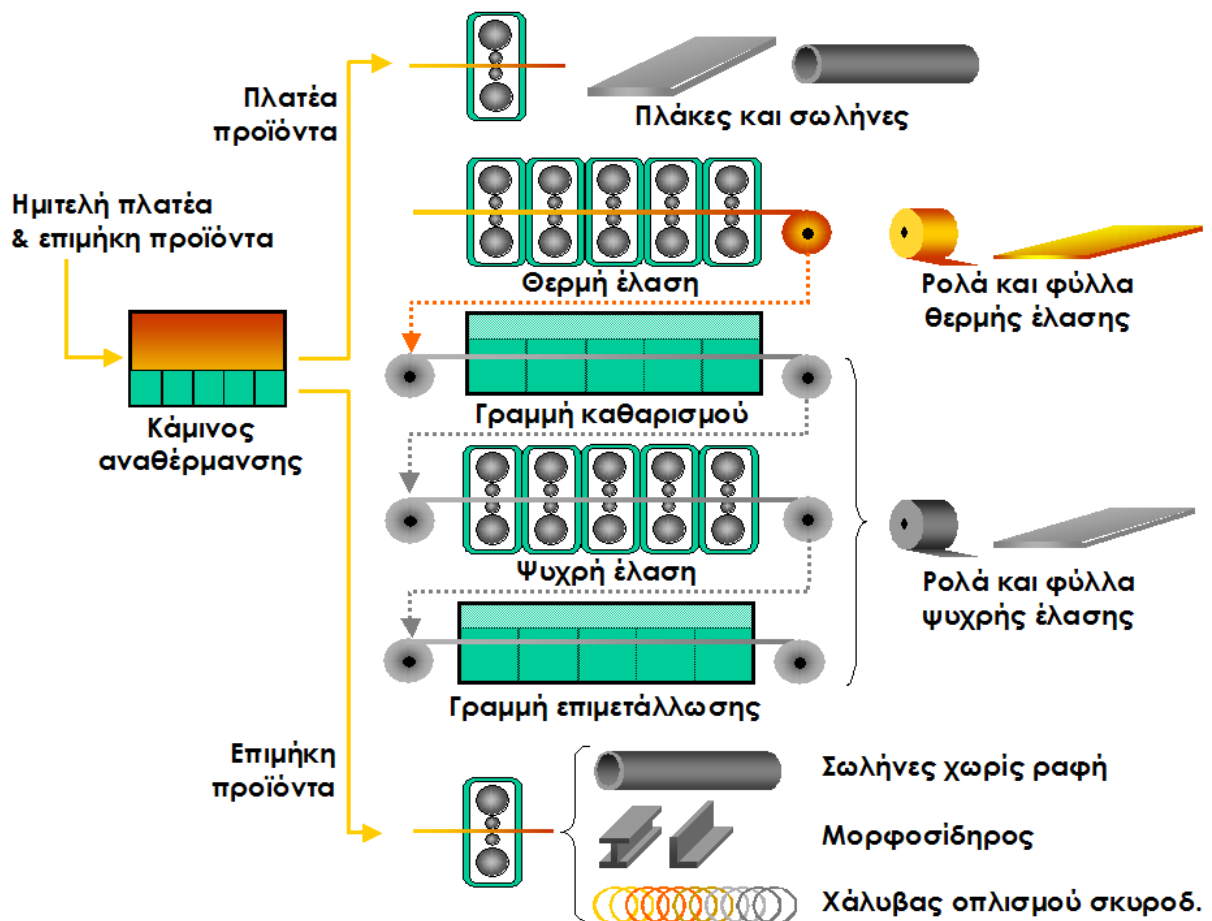
Κατά τη διάρκεια των πρώτων δεκαετιών χρήσης του χάλυβα ως Ναυπηγικού υλικού το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή του ήταν η αντοχή, εκφρασμένη από το όριο διαρροής ή την τάση θραύσης. Η σημασία της ιδιότητας της δυσθραυστότητας και της αντίστασης στη διάδοση προϋπαρχουσών ρωγμών έγινε αντιληπτή 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 9 πετρελαιοφόρα τύπου T-2 και 7 τύπου Liberty κόπηκαν



Σχ. 1.3 Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής χυτοσίδηρου και ημιτελών προϊόντων χάλυβα, [68]

στα δύο. Αν και οι περισσότερες από τις αστοχίες αυτές προκλήθηκαν από λάθη στη σχεδίαση λεπτομερειών ή από λανθασμένες πρακτικές συγκόλλησης, δόθηκε αφορμή για την ανάπτυξη νέων τύπων χαλύβων άνθρακα-μαγγανίου με βελτιωμένη αντοχή σε ψαθυρή θραύση.

Σημαντική ώθηση στην ανάπτυξη νέων τύπων χαλύβων υψηλής αντοχής και καλής δυσθραυστότητας δόθηκε 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, με όριο διαρροής 350 MPa σε αντικατάσταση του μαλακού χάλυβα που χρησιμοποιείτο 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.



Σχ. 1.4 Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής τελικών προϊόντων χάλυβα, [68]

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, τόσο η βιομηχανία θαλασσιών εξεδρών εξόρυξης πετρελαίου που αναζητούσε χάλυβες υψηλής αντοχής και δυσθραυστότητας, οι οποίοι, όμως, να μπορούν να συγκολλούνται εύκολα, όσο και οι βελτιωμένες δυνατότητες των χαλυβουργιών για παραγωγή «καθαρών» χαλύβων, 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 συγκολλητότητάς τους. Σήμερα είναι δυνατή η παραγωγή τέτοιων χαλύβων με χαρακτηριστικά αντοχής και δυσθραυστότητας ίδια ή και καλύτερα εκείνων του χάλυβα HY-80. Αυτό οφείλεται στο συνδυασμό «καθαρών» μεθόδων παρασκευής, προσεκτικής προσθήκης μικρών ποσοτήτων βελτιωτικών στοιχείων και κατάλληλων θερμικών κατεργασιών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φερριτικής μικροδομής που οδηγεί σε πολύ καλύτερη συγκολλητότητα. Αυτή η ομάδα χαλύβων, Πίνακας 1.1, έχει ονομαστεί «μικροκραματοποιημένοι χάλυβες υψηλής αντοχής», και θεωρείται ένα από τα πολλά υποσχόμενα υλικά για Ναυπηγικές εφαρμογές.

1.2 Είδη χαλύβων και η μικροδομή τους [4]

Ο χάλυβας δεν είναι ένα μοναδικό προϊόν. Σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 3.500 διαφορετικά είδη χαλύβων με πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες. Περίπου τα τρία τέταρτα των ειδών των χαλύβων δημιουργήθηκαν μόλις τα τελευταία είκοσι χρόνια. Οι σύγχρονοι χάλυβες είναι πολύ πιο ανθεκτικοί σε σύγκριση με παλιότερες ποιότητες χαλύβων. Αν χτιζόταν σήμερα ο Πύργος του Άιφελ στο Παρίσι, θα χρειαζόταν το ένα τρίτο της ποσότητας χάλυβα. Ένα σύγχρονο αυτοκίνητο χρειάζεται 25% λιγότερο χάλυβα από ό,τι χρειαζόταν ένα αυτοκίνητο πριν από δυο με τρεις δεκαετίες.

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

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

Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες (αγγλ. carbon steels). Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%).

Πίνακας 1.1 Μικροκραματοποιημένοι Χάλυβες Υψηλής Αντοχής, [4]

Τύπος χάλυβα	Περιεκτικότητα μετάλλου στο κράμα (%)										
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Cb	V
HSLA-80	0,07- max	0,40- 0,70	0,025- max	0,025- max	0,40- max	0,60- 0,90	0,70- 1,00	0,15- 0,25	1,00- 1,30	0,02- min	...
HY - 80	0,15- max	0,10- 0,40	0,025- max	0,025- max	0,15- 0,35	1,00- 1,80	2,00- 3,25	0,20- 0,60	0,26- max	...	0,03- max
HY - 100	0,12- 0,20	0,10- 0,40	0,025- max	0,025- max	0,15- 0,35	1,00- 1,80	2,25- 3,50	0,20- 0,60	0,25- max	(Ti) 0,02- max	0,03- max
HY - 130	0,12- max	0,60- 0,90	0,010- max	0,010- max	0,20- 0,35	0,40- 0,70	4,75- 5,25	0,30- 0,65	0,25- max	(Ti) 0,02- max	0,05- 0,10
HTS	0,18- max	0,90- 1,60	0,04- max	0,04- max	0,10- 0,50	0,25- max	0,40- max	0,08- max	0,35- max	0,05- max	0,10- max

- Χρησιμοποιούνται πολύ και συγκολλούνται εύκολα. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:
 - χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (αγγλ. mild steels $C < 0,30\%$),
 - χάλυβες μέτριου άνθρακα (αγγλ. medium carbon steels $0,30\% < C < 0,60\%$),
 - χάλυβες υψηλού άνθρακα (αγγλ. high carbon steels $0,60\% < C < 1,00\%$), και
 - χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα (αγγλ. ultra-high carbon steels $1,00\% < C < 2,00\%$).
- Κραματωμένοι χάλυβες (αγγλ. alloy steels), δηλ. κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι
 - ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, νικέλιο κ.λπ. σε συνολικό ποσοστό που δεν ξεπερνά το 10 % κ.β., όπως π.χ. οι εργαλειοχάλυβες ($0,7\% < C < 1,4\%$, $Mn < 0,3\%$), και οι
 - ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης, όπως οι ανοξειδώτοι χάλυβες ($Cr > 10,5\%$), οι ταχυχάλυβες ($C \sim 0,7\%$, $Cr \sim 4,0\%$, $5,0\% < Mo < 10\%$, $1,5\% < W < 18,0\%$, $0\% < Co < 8,0\%$), κ.λπ.

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.λπ. Στον Πίνακα 1.2, δίνεται μια εικόνα της βελτίωσης των ιδιοτήτων του κοινού χάλυβα με την προσθήκη των κραματικών στοιχείων.

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

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

Τέλος, συχνά γίνεται λόγος για φερριτικούς, περλιτικούς, μαρτενσιτικούς, μαινιτικούς κ.λπ. χάλυβες ανάλογα με την κύρια κρυσταλλική φάση τους.

Η ονοματολογία των χάλυβων γίνεται σύμφωνα με διάφορα συστήματα τυποποίησης όπως DIN, ASTM, ΕΛΟΤ κ.λπ. Συχνά υπάρχει αντιστοιχία ανάμεσα στο όνομα μιας κατηγορίας χάλυβα και την αντοχή της συγκεκριμένης κατηγορίας χάλυβα σε εφελκυσμό. Για παράδειγμα, το πρότυπο ΕΛΟΤ 1421-3 ορίζει ότι ο χάλυβας Β500C πρέπει να έχει όριο διαρροής μεγαλύτερο από 500 MPa (500 N/mm²).

Πίνακας 1.2 Στοιχεία κραμάτωσης για τη βελτίωση των ιδιοτήτων κοινών χαλύβων, [16]

ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΚΟΙΝΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ				
Εμβαιπτότητα	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

1.2.1 Ναυπηγικοί χάλυβες [4]

Οι κοινοί χάλυβες ή χάλυβες συνήθους αντοχής αποτελούν την πιο διαδεδομένη ομάδα ναυπηγικών χαλύβων, με ιδιότητες που εξαρτώνται κύρια από τη χημική τους σύσταση και τη μικροδομή τους (συνήθως φερριτική). Εκτός από άνθρακα, που περιέχεται σε ποσοστό κατά βάρος μέχρι και 0,23%, οι χάλυβες αυτοί περιέχουν σε διάφορα ποσοστά μαγγάνιο, πυρίτιο, φώσφορο και θείο, ενώ διάφορα άλλα στοιχεία μπορεί να συνυπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες. Σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι η πολύ καλή έως εξαιρετική συγκολλητότητά τους.

Σε ευρεία χρήση συναντώνται και χάλυβες υψηλής αντοχής, με όριο διαρροής που μπορεί να φτάσει τα 350 MPa. Χρήση των χαλύβων αυτών οδηγεί σε μείωση των παχών των στοιχείων αντοχής, άρα και του βάρους μιας ναυπηγικής κατασκευής, λόγω των υψηλότερων τιμών των επιτρεπομένων τάσεων. Η βασική διαφορά τους από τους συνήθεις χάλυβες έγκειται στην προσθήκη ειδικών στοιχείων, όπως αλουμίνιο, κολόμβιο και βανάδιο, τα οποία βελτιώνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Σε ειδικές ναυπηγικές κατασκευές είναι δυνατή και η χρήση μικροκραματοποιημένων χαλύβων υψηλής αντοχής με όρια διαρροής από 415 MPa έως 690 MPa. Για την επίτευξη των υψηλών αυτών αντοχών οι χάλυβες αυτοί περιέχουν ειδικές προσμίξεις (χρώμιο, νικέλιο, κλπ) και υφίστανται ειδικές θερμικές κατεργασίες (συνήθως βαφή και επαναφορά).

1.2.1.1 Μικροδομή [4]

Η μικροδομή των ναυπηγικών χάλυβων συνιστάται σε αιωρήματα σεμεντίτη διασκορπισμένα σε φερριτική μήτρα. Όταν η θερμοκρασία ενός χάλυβα φτάσει τη θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού του, ο σίδηρος που βρισκόταν στη φερριτική φάση θα μετασχηματιστεί σε μια άλλη φάση, την ωστενιτική, στην οποία ο σεμεντίτης είναι πολύ διαλυτός. Με ψύξη του χάλυβα κάτω από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού, ο ωστενίτης με το διαλελυμένο σεμεντίτη επανέρχεται στην προηγούμενη κατάσταση, δηλαδή φερρίτης με αιωρήματα σεμεντίτη. Η μικρόδομή του χάλυβα που αποτελείται από στρώσεις σεμεντίτη και φερρίτη ονομάζεται περλίτης, και αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά των ναυπηγικών χάλυβων.

Γενικά το ποσοστό του άνθρακα και ο ρυθμός απόψυξης επιδρούν στη μικροδομή, η οποία με τη σειρά της καθορίζει την αντοχή και τη σκληρότητα του χάλυβα. Οι περισσότεροι ναυπηγικοί χάλυβες αποψύχονται στον αέρα μετά την εν θερμώ εξέλαση ή την οποιαδήποτε άλλη θερμική κατεργασία τους. Μερικοί, όμως, ναυπηγικοί χάλυβες υψηλής αντοχής με όριο διαρροής πάνω από 350 MPa υφίστανται βαφή σε νερό από θερμοκρασία υψηλότερη εκείνης του μετασχηματισμού, και ακολούθως υπόκεινται σε επαναφορά με θέρμανση σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη εκείνης του μετασχηματισμού. Η θερμική αυτή κατεργασία οδηγεί σε ειδική μικροδομή, καλούμενη επαναφερόμενος μαρτενσίτης, με κύρια χαρακτηριστικά τις υψηλές τιμές αντοχής και δυσθραυστότητας.

1.2.1.2 Μέθοδοι παρασκευής [4]

Οι ναυπηγικοί χάλυβες παρασκευάζονται συνήθως με μία από τις ακόλουθες μεθόδους :

- Ανοικτής φλογοκαμίνου
- Βασικής οξυγόνου
- Ηλεκτρικής καμίνου

Τελευταία, μικρές ποσότητες ναυπηγικού χάλυβα παρασκευάζονται και με άλλες νεότερες μεθόδους, όπως με την ανάτηξη σε κενό με τόξο, με ανάτηξη ηλεκτροσκορπίασης, κλπ.

Κατά την παρασκευή του χάλυβα, η σημαντικότερη αντίδραση από μεταλλουργική σκοπιά είναι εκείνη όπου ο άνθρακας και το οξυγόνο ενώνονται και δημιουργείται αέριο. Η διαδικασία αποξείδωσης αποτελεί σημαντικό παράγοντα από τον οποίο εξαρτάται η ποιότητα του ναυπηγικού χάλυβα. Έτσι διακρίνονται οι ακόλουθες τρεις ποιότητες :

- Ο **πλήρως καθησυχασμένος χάλυβας**, ο οποίος είναι τελείως αποξειδωμένος και του οποίου η ομοιογενής μεταλλουργική δομή τον καθιστά κατάλληλο για παχιά ελάσματα. Η αποξείδωση επιτυγχάνεται με την προσθήκη στοιχείων όπως το πυρίτιο ή το αλουμίνιο.
- Ο **περιθωριακός χάλυβας**, ο οποίος είναι ελάχιστα αποξειδωμένος και ο οποίος παράγεται συνήθως σε πάχη μέχρι 12,5 mm. Η χρήση του στη ναυπηγική είναι περιορισμένη σε δευτερεύουσες κατασκευές.
- Ο **ημικαθησυχασμένος χάλυβας**, στον οποίο προστίθεται μικρή ποσότητα αποξειδωτικού στοιχείου σε σύγκριση με τον πλήρως καθησυχασμένο. Είναι καλύτερης ποιότητας από τον περιθωριακό. Λόγω του χαμηλότερου κόστους του, σε σχέση με τον καθησυχασμένο, αποτελεί την ποιότητα των συνήθων ναυπηγικών χαλύβων.

Οι περισσότεροι ναυπηγικοί χάλυβες συνήθους αντοχής προσφέρονται στο εμπόριο αμέσως μετά την εν θερμώ εξέλασή τους. Όπου, όμως, απαιτείται χάλυβας υψηλής δυσθραυστότητας (π.χ. σε κρίσιμες κατασκευές), προδιαγράφεται συνήθως και η θερμική κατεργασία της εξομάλυνσης. Επιπλέον είναι δυνατή η απαίτηση λεπτόκοκκου χάλυβα, κάτι που επιτυγχάνεται με την προσθήκη ποσοτήτων στοιχείων, όπως αλουμίνιο, νιόβιο και βανάδιο. Γενικά η συνύπαρξη λεπτών κόκκων, πλήρους καθησυχασής και εξομάλυνσης οδηγεί στην παρασκευή χάλυβα πολύ υψηλής ποιότητας

1.2.1.3 Ποιότητα ναυπηγικών χαλύβων και χρήση τους [4],[8]

Οι ποιότητες των ναυπηγικών χαλύβων συνήθους και υψηλής αντοχής καθορίζονται από τους νηογώνοντες μέσω πινάκων, οι οποίοι περιλαμβάνουν χάλυβες διαφορετικών επιπέδων δυσθραυστότητας. Επιπλέον, αναφέρονται οι επιτρεπόμενες χρήσεις των διαφόρων κατηγοριών χαλύβων στις ναυπηγικές κατασκευές.

Οι χάλυβες που συνήθως χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική σήμερα χωρίζονται σε συγκεκριμένες κατηγορίες ανάλογα με την χημική σύσταση και τις μηχανικές ιδιότητες τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι A, B, D και E και τα γράμματα αυτά παριστάνουν τη σταδιακή αύξηση της σκληρότητας και την ποιότητα του υλικού και συνεπώς την αύξηση της αντίστασης στη διάδοση της ρωγμής που μπορεί να εμφανιστεί στο υλικό. Χάλυβες κατηγορίας F βρίσκουν εφαρμογή σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες και δε χρησιμοποιούνται στην κατασκευή δεξαμενόπλοιων,

Οι κατηγορίες των χαλύβων αναλογούν επίσης και σε ελάχιστες τάσεις διαρροής. Οι συνήθεις τάσεις διαρροής είναι 235 MPa, 315 MPa και 355 MPa. Οι τάσεις αυτές πρέπει να αναφέρονται στα κατασκευαστικά σχέδια και συνδυάζονται με τις παραπάνω κατηγορίες να δηλώνονται ω κατηγορίες A, AH32 και AH36 για την κατηγορία A αντίστοιχα. Οι χάλυβες

που δηλώνονται με απλό γράμμα αποτελούν τους κοινούς χάλυβες, ενώ οι συνδυασμοί γραμμάτων και αριθμών τους χάλυβες υψηλής αντοχής.

Οι συνήθεις προδιαγραφές των χάλυβων αυτών καλύπτουν δοκιμές χημικής σύστασης, μηχανικών ιδιοτήτων και πάχους, με μέγιστη απόκλιση πάχους 0,3 mm από το ονομαστικό πάχος. Χάλυβες με υψηλότερη τάση διαρροής (π.χ. 390 N/mm²) μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε πλοία ειδικών χρήσεων, αλλά σε δεξαμενόπλοια η χρήση τους δεν επιφέρει θεαματική βελτίωση της συμπεριφοράς της κατασκευής.

Οι κοινόι χάλυβες διακρίνονται στους παρακάτω τύπους:

- Κατηγορία A (Grade A). Η κατηγορία αυτή προδιαγράφεται για κάθε συνήθη χρήση ελασμάτων πάχους μέχρι 19 mm. Για πάχη από 19 mm μέχρι 51 mm είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε ορισμένα τμήματα του πλοίου με εξαίρεση τον πυθμένα, τα ελάσματα του ζωστήρα, του κυρίου καταστρώματος και άλλων στοιχείων που υπόκεινται σε έντονες καταπονήσεις.
- Κατηγορία B (Grade B). Γίνεται δεκτή για πάχη μεγαλύτερα των 25 mm και για ειδικές χρήσεις σε ελάσματα του κυρτού της γάστρας, του ζωστήρα κ.λ.π. πάχους μέχρι 16 mm.
- Κατηγορία D. Προδιαγράφεται για πάχη μέχρι 35 mm και για ειδικές χρήσεις μέχρι 22,5 mm.
- Κατηγορίες CS και E. Οι κατηγορίες αυτές προβλέπονται για πάχη μέχρι 51 mm για κάθε χρήση.

Οι χάλυβες υψηλής αντοχής διακρίνονται στους παρακάτω τύπους:

- Κατηγορία AH. Χρησιμοποιείται για πάχη μέχρι 19 mm για κάθε χρήση. Για πάχη από 19 mm μέχρι 51 mm μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε τμήμα του σκάφους εκτός από τον πυθμένα, το ζωστήρα, το κύριο κατάστρωμα καθώς και άλλα τμήματα που υπόκεινται σε ισχυρή καταπόνηση.
- Κατηγορία DH. Είναι δεκτή για κάθε χρήση μέχρι 51 mm εκτός από ειδικά τμήματα της κατασκευής για τα οποία επιτρέπεται η χρήση πάχους μέχρι 27,5 mm.
- Κατηγορία EH. Προδιαγράφεται για χρήση χωρίς εξαιρέσεις πάχους μέχρι 51 mm.

1.2.1.4 Χάλυβες για ειδικές χρήσεις [4]

Οι κοινόι χάλυβες που αναφέρθηκαν στα προηγούμενα προορίζονται για τις υπηρεσιακές συνθήκες στις οποίες λειτουργούν συνήθως τα περισσότερα πλοία και οι πλωτές κατασκευές. Υπάρχουν, όμως, διαθέσιμοι και ειδικοί χάλυβες με βελτιωμένες ιδιότητες που χρησιμοποιούνται όπου υπάρχουν ειδικές απαιτήσεις (ασυνήθιστες υπηρεσιακές θερμοκρασίες, υπερβολικά διαβρωτικό περιβάλλον, ασυνήθιστες φορτίσεις).

Ως παράδειγμα εφαρμογής ειδικών χαλύβων αναφέρεται παραπάνω εκείνοι για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέτοια περίπτωση συναντάται στα πλοία που μεταφέρουν υγροποιημένο αέριο, όπου οι απαιτήσεις για τα υλικά κατασκευής έχουν κωδικοποιηθεί από τον IMCO και ισχύουν διεθνώς. Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 1.3 έως 1.5) περιγράφουν τις απαιτήσεις, όπως αυτές διατυπώνονται στον Αμερικανικό Νηογνώμονα (ABS).

Πίνακας 1.3. Απαιτήσεις για Πλοία Μεταφοράς Υγροποιημένου Αερίου για ταελάσματα και ενισχυτικά για δεξαμενές φορτίου, δευτερεύοντα διαχωριστικά και δοχεία πίεσης για θερμοκρασία σχεδιασμού μεταξύ -55⁰ και 0⁰C, [4]

Μέγιστο Πάχος 20 mm (3/4 in)	
Χημική Σύσταση και Θερμική Κατεργασία	
Μαγγανιούχος Χάλυβας	Πλήρως καθησυχασμένος. Λεπτόκοκκη ποιότητα με προσθήκη αλουμινίου
Χημική Σύσταση, %	
C: 0.16-max, Mn: 0.70-1.10, Si:0.10-0.50, S: 0.035-max, P: 0.035-max	
Πρόσθετα Στοιχεία	Επιτρέπεται γενικά η προσθήκη και άλλων στοιχείων σύμφωνα με τα παρακάτω ποσοστά:
	Ni: 0.80-max, Cr: 0.25-max, Mo: 0.06-max, Cu: 0.35-max, Nb: 0.05-max, V: 0.10-max
Εξομάλυνση ή βαφή και επαναφορά	
Απαιτήσεις Δυσθραυστότητας	
Η δοκιμή Charpy γίνεται σε θερμοκρασία 5 ⁰ C χαμηλότερη της θερμοκρασίας σχεδίασης ή στους -20 ⁰ C, όποια είναι μικρότερη	
Ελάσματα:	Εγκάρσια δοκίμια. Ελάχιστη μέση απορροφούμενη ενέργεια ίση προς 2.8 kpm
Ενισχυτικά:	Διαμήκη δοκίμια. Ελάχιστη μέση απορροφούμενη ενέργεια ίση προς 4.2 kpm

Πίνακας 1.4 Απαιτήσεις για Πλοία Μεταφοράς Υγροποιημένου Αερίου για τα ελάσματα και ενισχυτικά για δεξαμενές φορτίου, δευτερεύοντα διαχωριστικά και δοχεία πίεσης για θερμοκρασία σχεδιασμού μεταξύ -55° και -165° C, [4]

Μέγιστο Πάχος 20 mm (3/4 in)		
Ελάχιστη θερμοκρασία σχεδιασμού ($^{\circ}$ C)	Χημική σύσταση και θερμική κατεργασία	Θερμοκρασία δοκιμής Charpy ($^{\circ}$ C)
-60	Νικελιούχος χάλυβας με 1.5% Ni - εξομάλυνση	-65
-65	Νικελιούχος χάλυβας με 2.25% Ni - εξομάλυνση ή εξομάλυνση και επαναφορά	-70
-90	Νικελιούχος χάλυβας με 3.5% Ni - εξομάλυνση ή εξομάλυνση και επαναφορά	-95
-105	Νικελιούχος χάλυβας με 5% Ni - εξομάλυνση ή εξομάλυνση και επαναφορά	-110
-165	Νικελιούχος χάλυβας με 9% Ni - εξομάλυνση ή εξομάλυνση και επαναφορά	-196
-165	Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, π.χ. 304,304L,316, 316L,321	-196
-165	Κράματα αλουμινίου	Δεν απαιτείται
-165	Χάλυβας με 36% Ni	Δεν απαιτείται
Απαιτήσεις Δυσθραυστότητας		
Όπως και στον πίνακα 1.3		

Πίνακας 1.5. Απαιτήσεις για Πλοία Μεταφοράς Υγροποιημένου Αερίου για τα ελάσματα και ενισχυτικά για τα τμήματα της γάστρας που ψύχονται από τα φορτία χαμηλής θερμοκρασίας.[4]

Ελάχιστη θερμοκρασία σχεδιασμού γάστρας ($^{\circ}$ C)	Πάχος (mm)	Ποιότητα χάλυβα κατά ABS
0 και άνω		Συνήθης πρακτική
-10	$t \leq 12.5$	A
	$12.5 < t \leq 25.5$	D
	$t > 25.5$	E
-25	$t \leq 12.5$	D
	$t > 12.5$	E
κάτω από -25		Σύμφωνα με τον Πίνακα 1.3
Σημείωση:		
Το ανώτατο όριο πάχους του Πίνακα 1.3 δεν ισχύει για τα ελάσματα και τα ενισχυτικά της γάστρας		

Κεφάλαιο 2 Ανοξειδωτοι χάλυβες [1]-[16],[67]-[74]

2.1 Εισαγωγή

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι κράμα σιδήρου – άνθρακα – χρωμίου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο 10,5% κ.β. Το χρώμιο δημιουργεί ένα μικροσκοπικό στρώμα (10–100 nm) τριοξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από την οξείδωση και την διάβρωση. Εκτός από χρώμιο, οι ανοξειδωτοι χάλυβες μπορεί να περιέχουν και άλλα κραματικά στοιχεία, όπως νικέλιο, μολυβδαίνιο, μαγγάνιο, κ.λπ.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες παράγονται σε ηλεκτρικές καμίνους με ανάτηξη παλαιοσιδήρου (σκραπ), σιδηροκραμάτων (π.χ. σιδηροχρώμιο, σιδηρονικέλιο, κ.λπ.) και άλλων μεταλλικών προσθηκών. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές που απαιτούν αντοχή στη διάβρωση για λόγους οικονομικούς (π.χ. χημική βιομηχανία), για λόγους αισθητικούς (π.χ. αρχιτεκτονική) ή για λόγους υγιεινής (π.χ. μαγειρικά σκεύη).

Σε σύγκριση με τους κοινούς χάλυβες, οι ανοξειδωτοι χάλυβες, εκτός από την πολύ υψηλότερη αντοχή στην διάβρωση, παρουσιάζουν επιπλέον και υψηλότερη μηχανική αντοχή. Ωστόσο, είναι πιο σκληροί από τους κοινούς χάλυβες και γι' αυτό πιο δύσκολοι στην κατεργασία. Οι ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν επίσης χαμηλή θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τους κοινούς χάλυβες.

2.2 Παραγωγή των ανοξειδωτων χαλύβων

Ο ανοξειδωτος χάλυβας παράγεται σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου παρόμοιο μ' αυτόν που χρησιμοποιείται για την παραγωγή κοινού χάλυβα από παλαιοσίδηρο και σπογγώδη σίδηρο. Στην περίπτωση του ανοξειδωτου χάλυβα, οι πρώτες ύλες είναι παλαιοσίδηρος και σιδηροκράματα, όπως σιδηροχρώμιο και σιδηρονικέλιο. Η αναλογία των πρώτων υλών εξαρτάται από την επιθυμητή τελική ποιότητα του ανοξειδωτου χάλυβα, αλλά, σε γενικές γραμμές, περίπου το 60% του φορτίου της καμίνου είναι ανακυκλωμένος παλαιοσίδηρος — κυρίως ανοξειδωτος, αλλά και κοινός.

Το υγρό μέταλλο από την ηλεκτρική κάμινο μεταφέρεται σε μεταλλάκτη AOD («Argon Oxygen Decarbonization») για την απομάκρυνση του περιεχόμενου άνθρακα με εμφύσηση οξυγόνου και αργού. Κατά την απανθράκωση, το αέριο μίγμα που εμφυσάται γίνεται όλο και πιο πλούσιο σε αργό, και έτσι η περιεκτικότητα του υγρού μετάλλου μειώνεται από 1,5% σε ποσοστό έως και 0,015% κ.β. Η απανθράκωση του τήγματος μπορεί να γίνει και σε

μεταλλάκτη VOD («Vacuum Oxygen Decarbonization») με εμφύσηση οξυγόνου υπό συνθήκες κενού.

Μετά τον μεταλλάκτη AOD/VOD, το υγρό μέταλλο καθαρίζεται υπό κενό για να απομακρυνθούν τα υπολειπόμενα αέρια. Κατόπιν χύνεται σε καλούπια για να παραχθούν πλινθώματα («χελώνες»), ή χύνεται κατά συνεχή τρόπο σε δοκούς («μπιγιέτες»), ή χύνεται σε πλάκες («σλαμπ») υπό πίεση. Η έλαση των πλινθωμάτων και των δοκών γίνεται εν θερμώ ή εν ψυχρώ, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του κοινού χάλυβα, για την παραγωγή πλατέων και επιμηκών προϊόντων.

Τα ελάσματα ανοξειδωτού χάλυβα συνήθως υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία («ανόπτηση») για να γίνουν πιο μαλακά, και σε καθαρισμό, μέσα σε λουτρό οξέος για να καθαριστούν και να δημιουργηθεί πιο γρήγορα το λεπτό στρώμα Cr_2O_3 που προστατεύει τον χάλυβα από την διάβρωση. Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται σχηματικά στο σχήμα 2.1. Η παγκόσμια παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα το 2006 ήταν 28 εκατ. τόνοι και ξεπέρασε τους 30 εκατ. τόνους το 2010.

2.3 Είδη ανοξειδωτων χαλύβων και εφαρμογές τους

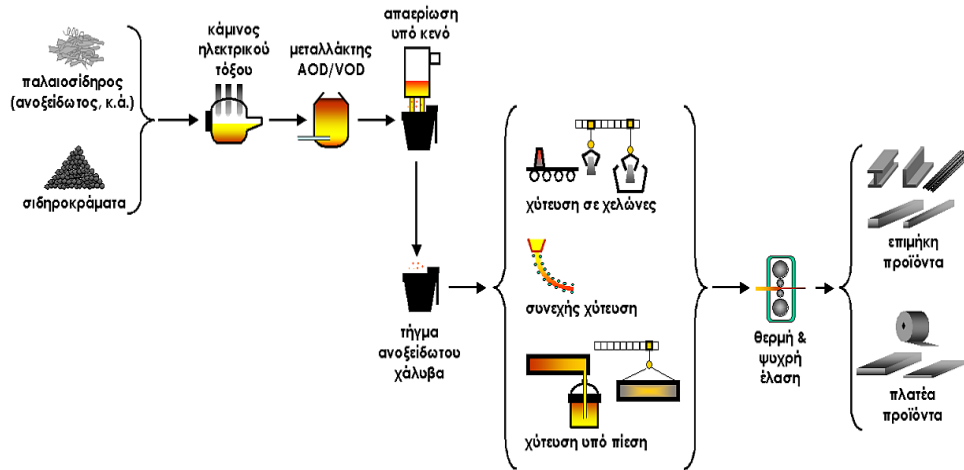
Το κύριο στοιχείο προσθήκης των ανοξειδωτων χαλύβων είναι το χρώμιο (σε ποσοστά μεγαλύτερα του 12%), στην ύπαρξη του οποίου οφείλεται η υψηλή αντοχή σε διάβρωση, που παρουσιάζουν. Το χρώμιο σχηματίζει επιφανειακό στρώμα οξειδίου, το οποίο προστατεύει την επιφάνεια του χάλυβα (παθητικοποίηση επιφάνειας). Συνήθως, περιέχονται και μικρά ποσοστά ακαθαρσιών: έως 0,03% S, έως 0,04% P και έως 1% Si. Στο σχήμα 2.2, φαίνεται το διάγραμμα φάσεων Fe-Cr.

Το χρώμιο είναι α-φερρογόνο στοιχείο, δηλαδή, στη διεύρυνση της φερριτικής περιοχής στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων Fe-C-Cr. Ο μετασχηματισμός α σε γ, που πραγματοποιείται κατά την θέρμανση, εξαρτάται από την περιεκτικότητα του χάλυβα σε χρώμιο (σχήμα 2.3).

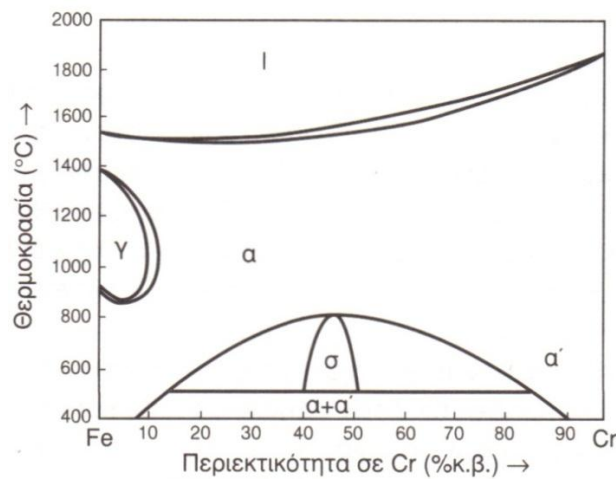
Οι ανοξειδωτοι χάλυβες διακρίνονται με βάση την κύρια φάση στην κρυσταλλική δομή τους.

- **Ανοξειδωτοι μαρτενσιτικοί χάλυβες**

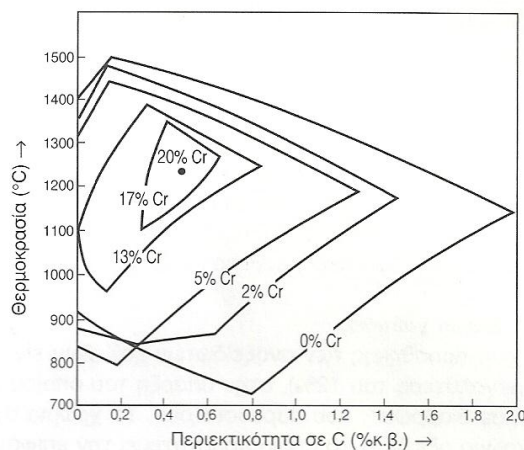
Οι ανοξειδωτοι χάλυβες, οι οποίοι επιδέχονται ωστενιτοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες, κατά τη βαφή αποκτούν μαρτενσιτική δομή και καλούνται ανοξειδωτοι μαρτενσιτικοί χάλυβες. Πρόκειται για χάλυβες με περιεκτικότητα σε χρώμιο μικρότερη του 17% και σε άνθρακα έως 0,5%. Μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε άνθρακα (έως 1,1%) οδηγούν στο σχηματισμό καρβιδίων, τα οποία δεσμεύουν χρώμιο, μειώνοντας την αντοχή του χάλυβα σε διάβρωση.



Σχ. 2.1 Συνοπτικό διάγραμμα ροής που δείχνει πώς παράγεται ο ανοξειδωτος χάλυβας [68]



Σχ. 2.2. Διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Fe-Cr.[1]



Σχ. 2.3 Σύστημα Fe-C-Cr. Είναι φανερή η επίδραση του χρωμίου στην έκταση της ωστενιτικής περιοχής. Για 0% κ.β. C, ο μετασχηματισμός α σε γ είναι αδύνατος, όταν η περιεκτικότητα σε χρώμιο γίνει 12,8%. Όταν η τελευταία γίνει 20%, ο μετασχηματισμός δεν υφίσταται για οποιαδήποτε περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα.[1]

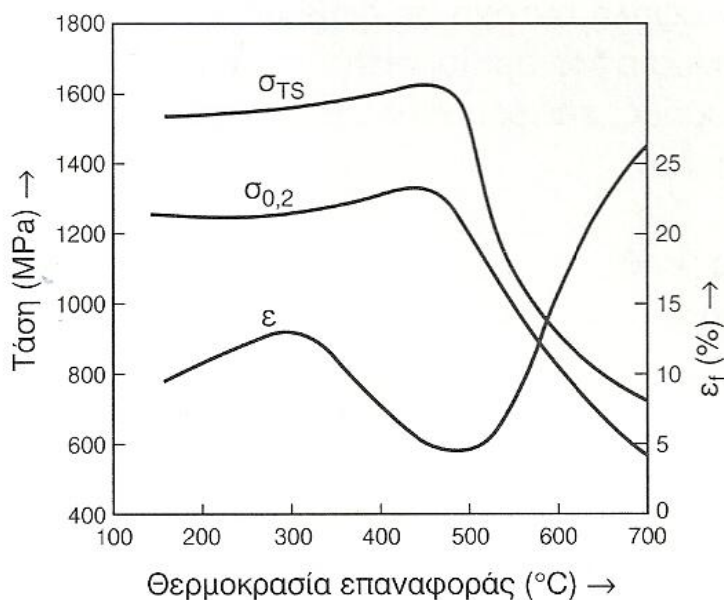
Οι ανοξείδωτοι μαρτενσιτικοί χάλυβες ωστενιτοποιούνται σε θερμοκρασίες 950-1100°C, βάφονται στον αέρα ή σε λάδι και επαναφέρονται. Οι τελικές τιμές των μηχανικών τους ιδιοτήτων εξαρτάται από τη θερμοκρασία επαναφοράς (σχήμα 2.4).

Επαναφορά σε θερμοκρασίες 350-575°C, προκαλεί μείωση της ολκιμότητας και αύξηση της μηχανικής αντοχής του χάλυβα. Αυτό οφείλεται στη δευτερογενή σκλήρυνση του χάλυβα, λόγω της έναρξης σχηματισμού του καρβιδίου Cr₂₃C₆, το οποίο αφενός δεσμεύει χρώμιο, αφετέρου κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων, οδηγώντας τελικά, στη μείωση της αντοχής του χάλυβα σε διάβρωση και την επιτάχυνση της περικρυσταλλικής του διάβρωσης.

Οι ανοξείδωτοι μαρτενσιτικοί χάλυβες είναι μαγνητικοί.

- **Ανοξείδωτοι φερριτικοί χάλυβες**

Όταν η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι μικρή, μικρότερη από 0,08% και μέχρι 0,12%, ο χρωμιούχος χάλυβας έχει φερριτική δομή σε όλες τις θερμοκρασίες και δεν είναι δυνατό να υποστεί μαρτενσιτική βαφή. Οι χάλυβες αυτοί καλούνται φερριτικοί χάλυβες, περιέχουν χρώμιο από 12% έως 30% και έχουν κυβικοί χωροκεντρωμένοι δομή, μέχρι τη θερμοκρασία τήξης τους.



Σχ. 2.4. Καμπύλες μεταβολής των μηχανικών ιδιοτήτων του ανοξείδωτου μαρτενσιτικού χάλυβα 420, συναρτήσε της θερμοκρασίας επαναφοράς, μετά από ωστενιτοποίηση στους 1020°C και βαφή.[1]

Κατά τη θέρμανση των ανοξειδωτων φερριτικών χάλυβων, επειδή αυτοί δεν υφίστανται αλλοτροπικό μετασχηματισμό, ευνοείται η αύξηση του μεγέθους των κόκκων, γεγονός που επιφέρει μείωση της μηχανικής τους αντοχής. Για παράδειγμα, η παρατεταμένη θέρμανση στους 475⁰C, ενός ανοξειδωτου χάλυβα με ποσοστό χρωμίου 15-20%, οδηγεί σε ευθραυστοποίησή του, λόγω του σχηματισμού της α' φάσης, ενώ η παρατεταμένη θέρμανση στους 550-800⁰C, ενός ανοξειδωτου χάλυβα με ποσοστό χρωμίου μεγαλύτερου από 20%, οδηγεί σε ευθραυστοποίησή του, λόγω του σχηματισμού της σ φάσης (σχήμα 2.2).

Οι χάλυβες αυτοί είναι μαγνητικοί και συγκρινόμενοι με τους μαρτενσιτικούς παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση, αλλά μικρότερη μηχανική αντοχή.

Οι ανοξειδωτοι φερριτικοί χάλυβες διακρίνονται σε:

- i. Αυτούς που περιέχουν μέχρι και 12% Cr και λιγότερο από 0,08% C. Η προσθήκη Al ευνοεί τη σταθεροποίηση της φάσης του α-Fe, παρεμποδίζει το σχηματισμό ωστενίτη και αυξάνει τη συγκολλησιμότητά τους.
- ii. Αυτούς που περιέχουν 17% Cr και 0,1% C. Πρόκειται για τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους ανοξειδωτους φερριτικούς χάλυβες, είναι φθινοί, αλλά συγκολλούνται δύσκολα.
- iii. Αυτούς που περιέχουν 20-30% Cr. Παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε διάβρωση, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παρουσία Mo σε ποσοστό 2%, βελτιώνει την αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς, επιτρέποντας τη χρήση του χάλυβα στη θάλασσα ή σε όξινο περιβάλλον.

• Ανοξειδωτοι ωστενιτικοί χάλυβες

Όπως έχει αναφερθεί, το νικέλιο αποτελεί γ-φερρογόνο στοιχείο. Αναλόγως της περιεκτικότητας του χάλυβα σε Cr, Ni και C, ορισμένοι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι δυνατό να παρουσιάζουν κυβική εδροκεντρωμένοι δομή ωστενίτη, ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες αυτής του περιβάλλοντος. Οι χάλυβες αυτοί ονομάζονται ανοξειδωτοι ωστενιτικοί.

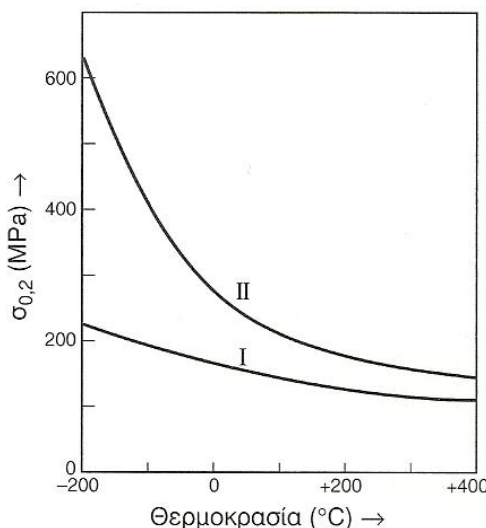
Γενικά οι χάλυβες αυτοί παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε διάβρωση και οξειδωση (μέχρι και θερμοκρασίες 900⁰C), καλές μηχανικές ιδιότητες και κατεργασιμότητα. Επειδή ο ωστενίτης δεν είναι μαγνητικός (δεν είναι «φερρομαγνητικός»), οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι δεν είναι μαγνητικοί. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες δεν επιδέχονται θερμική κατεργασία.

Οι κοινοί ανοξειδωτοι ωστενιτικοί χάλυβες χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Ο κοινότερος των ωστενιτικών χάλυβων περιέχει 0,1% κ.β. C, 1% κ.β. Mn, 18% κ.β. Cr, και 8%κ.β. Ni. Είναι γνωστός ως ανοξειδωτος χάλυβας 18/8. Οι τύποι 304, 316, 321, 347, καθώς και οι παραλλαγές τους, εντάσσονται σε αυτή την κατηγορία.

- L-Grades. Οι χάλυβες τύπου L αντιπροσωπεύουν κράματα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, με $C \leq 0,03\%$ κ.β. Το μικρό ποσοστό άνθρακα συμβάλλει στη μη δυνατότητα σχηματισμού καρβιδίων του Cr ($M_{23}C_6$) και στην αύξηση της αντοχής σε περικρυσταλλικής διάβρωσης σε όξινα μέσα.
- Stabilized grades. Αυτή η κατηγορία ωστενιτικών κραμάτων φέρει προσθήκες τιτανίου Ti και νιόβιου Nb (κράματα 321 και 347) και είναι γνωστοί ως σταθεροποιημένοι χάλυβες. Η προσθήκη των δύο αυτών κραματικών στοιχείων σταθεροποιεί το κράμα έναντι σχηματισμού καρβιδίων του Cr ($M_{23}C_6$). Το Nb και το Ti σχηματίζουν πολύ λεπτά καρβιδια τύπου MC (TiC, NbC, Nb₂C), σε υψηλές θερμοκρασίες, επομένως περιορίζεται ο σχηματισμός καρβιδίων του Cr. Η προσθήκη τους σε ποσοστά έως 1% κ.β. μειώνει το ποσοστό του C της μήτρας και καθιστά την κατακρήμνηση των καρβιδίων του χλωμίου δυσκολότερη. Με τον τρόπο αυτό περιορίζεται η πιθανότητα ευαισθητοποίησης, η οποία οδηγεί σε περικρυσταλλική διάβρωση.
- N-Grades. Οι χάλυβες τύπου N φέρουν άζωτο σε ποσοστό 0,2% κ.β. Έχουν πολύ καλή αντοχή σε φθορά και σε διάβρωση.

Οι μηχανικές ιδιότητες των ανοξειδωτων ωστενιτικών χαλύβων βελτιώνονται με την προσθήκη άλλων στοιχείων: έως 0,15% Se και S βελτιώνει την κατεργασιμότητα του χάλυβα, N σε περιεκτικότητα μικρότερη του 0,2% προκαλεί σημαντική αύξηση του ορίου διαρροής, χωρίς τη μείωση της ολκιμότητας, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες (σχήμα 2.5), και 2-4% Mo προκαλεί σημαντική αύξηση της αντοχής σε θαλάσσια διάβρωση.



Σχ. 2.5. Μεταβολή του συμβατικού ορίου διαρροής ανοξειδωτου χάλυβα, με 18% Cr και 10% Ni, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Καμπύλη I: χωρίς προσθήκη αζώτου. Καμπύλη II: Με προσθήκη 0,15% αζώτου.[1]

Οι πιο κοινοί ανοξείδωτοι χάλυβες είναι ο 18/8 (18% Cr, 8% Ni) και ο 18/10 (18% Cr, 10% Ni) (σχήμα 2.6), που ανήκουν στην σειρά 300, σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα AISI-SAE. Στους ανοξείδωτους χάλυβες AISI-SAE 304 (ISO A2), όσο πιο υψηλή είναι η περιεκτικότητα σε νικέλιο, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή σε διάβρωση. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες AISI-SAE 316 (ISO A4) παρουσιάζουν ακόμα πιο υψηλή αντοχή στην διάβρωση, επειδή και μολυβδαίνιο σε περιεκτικότητα μέχρι 2%. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες AISI-SAE 304L και AISI-SAE 316L περιέχουν πολύ λίγο άνθρακα (< 0,03%), για να συγκολλούνται πιο εύκολα.

Η προσθήκη Ni μειώνει τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού γ σε α , από τους 914°C, για τον καθαρό σίδηρο, στους 720°C, για κράμα με 8% Ni (σχήμα 2.7).

Επίσης, η προσθήκη των στοιχείων Mn, Cr και Ni επιβραδύνει το μετασχηματισμό από γ σε α , λόγω διάχυσης, ενώ η παρουσία Ti και Nb μειώνει το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης και σταθεροποιεί τον ωστενίτη. Για τους παραπάνω λόγους, ο χάλυβας 18/8 μπορεί να ψυχθεί στον αέρα, από θερμοκρασία 800°C ως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς να αποκτήσει κυβική χωροκεντρωμένη δομή. Ο ωστενίτης αυτός, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται σε ασταθή κατάσταση, ωστόσο δε μετατρέπεται με διάχυση σε φερρίτη, λόγω των χαμηλών ταχυτήτων διάχυσης σε αυτή τη θερμοκρασία. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός του ασταθούς ωστενίτη παρεμποδίζεται από την παρουσία των υψηλών ποσοστών χρωμίου και νικελίου, τα οποία μειώνουν το σημείο τήξης σε θερμοκρασία κοντά στους 0°C. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός αυτός απαιτείται από απόψυξη του χάλυβα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του μηδενός (για παράδειγμα με εμβάπτιση σε υγρό άζωτο).

Εκτός από τους κοινούς ωστενιτικούς χάλυβες, υπάρχουν και οι λιγότερο ανθεκτικοί μαγγανιούχοι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες της σειρά ANSI 200, οι οποίοι περιέχουν Cr και Mn, καθώς και Ni σε σχετικά μικρή περιεκτικότητα. Υπάρχουν επίσης και οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε Ni (> 20%) και Mo (> 6%), για υψηλή αντοχή στην διάβρωση από οξέα, χλώριο και χλωριούχα διαλύματα. Ο χάλυβας AISI-SAE 904L (UNS N08904) είναι υπερωστενιτικός ανοξείδωτος (19–23% Cr, 23–28% Ni, 4–5% Mo) και περιέχει 1–2% χαλκό για υψηλή αντοχή σε όξινα αναγωγικά περιβάλλοντα, όπως για παράδειγμα το θειικό οξύ.

- **Διφασικοί ανοξείδωτοι χάλυβες**

Οι διφασικοί ή ωστενοφερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες ή ανοξείδωτοι χάλυβες διπλής φάσης (duplex) περιέχουν ωστενίτη και φερρίτη σε αναλογία που κυμαίνεται από 50:50 έως 40:60. Συνήθως περιέχουν 19–28% Cr, < 5% Mo και λίγο Ni. Παρουσιάζουν εξίσου καλή αντοχή

στην διάβρωση με τους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, αλλά είναι πιο μαλακοί. Ο πιο κοινός ανοξειδωτος χάλυβας διπλής φάσης είναι ο AISI-SAE 2205 (UNS S31803/S32205).

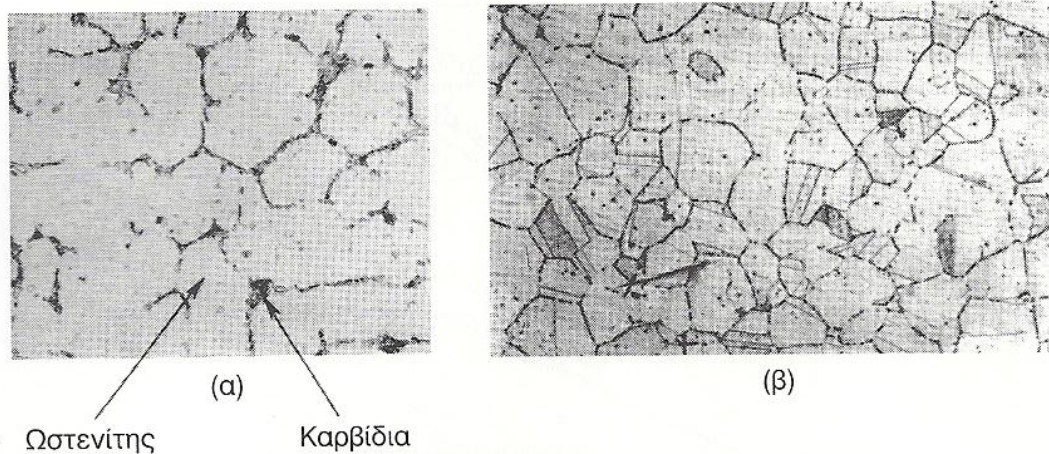
Η προσθήκη νικελίου αυξάνει την σταθερότητα του ωστενίτη, όπως φαίνεται στο διάγραμμα φάσης Fe-Cr (Σχήμα 2.8) . Η κατάταξη ακατέργαστων ανοξειδωτων χάλυβων κατά Schäffler (σχήμα 2.9).

Στον άξονα των x δίνονται τα κραματικά στοιχεία που ευνοούν τον σχηματισμό φερρίτη ως ισοδύναμο:

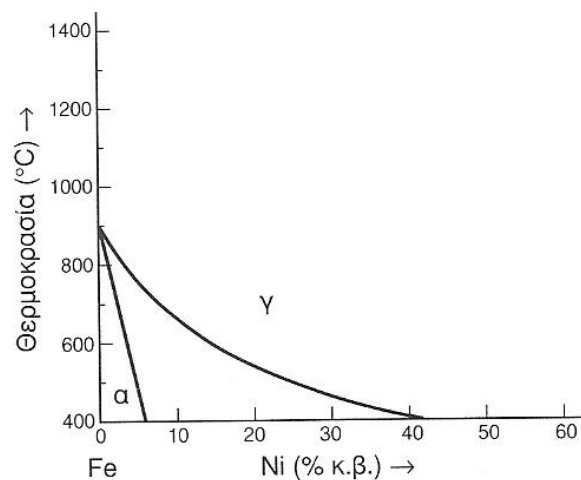
$$Cr = (%Cr) + 1,5(%Si) + (%Mo) + 0,5(%Nb))$$

και στον άξονα των y δίνονται τα κραματικά στοιχεία που ευνοούν τον σχηματισμό ωστενίτη ως ισοδύναμο:

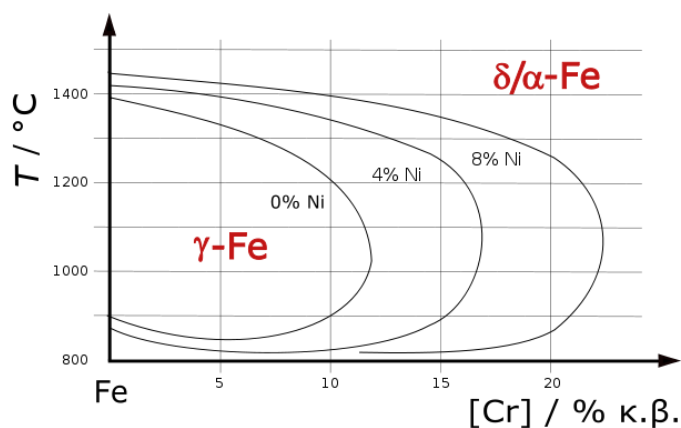
$$Ni = (%Ni) + 0,5(%Mn) + 30(%C).$$



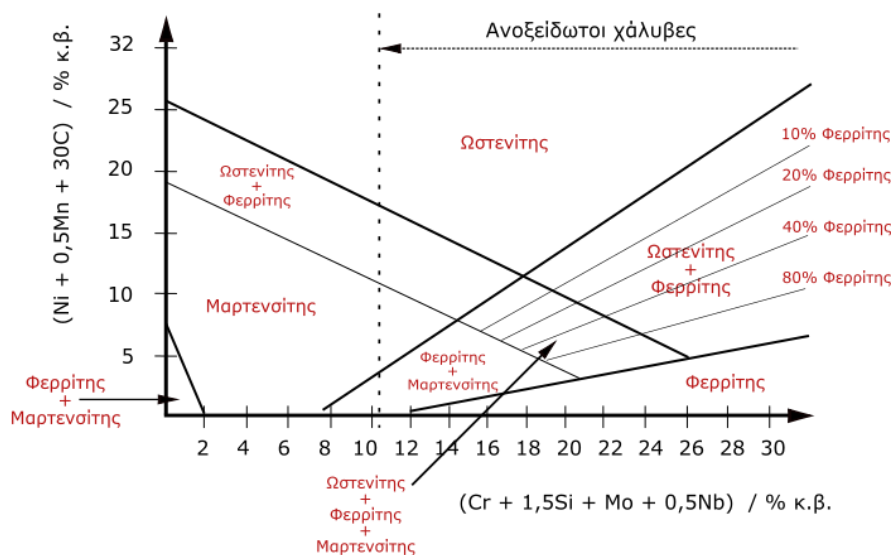
Σχ. 2.6. Μικροδομές ανοξειδωτων ωστενιτικών χάλυβων: (α) χάλυβας 18/8 (x140) και (β) χάλυβας 18/10 (x150).[1]



Σχ. 2.7. Διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Fe-Ni.[1]



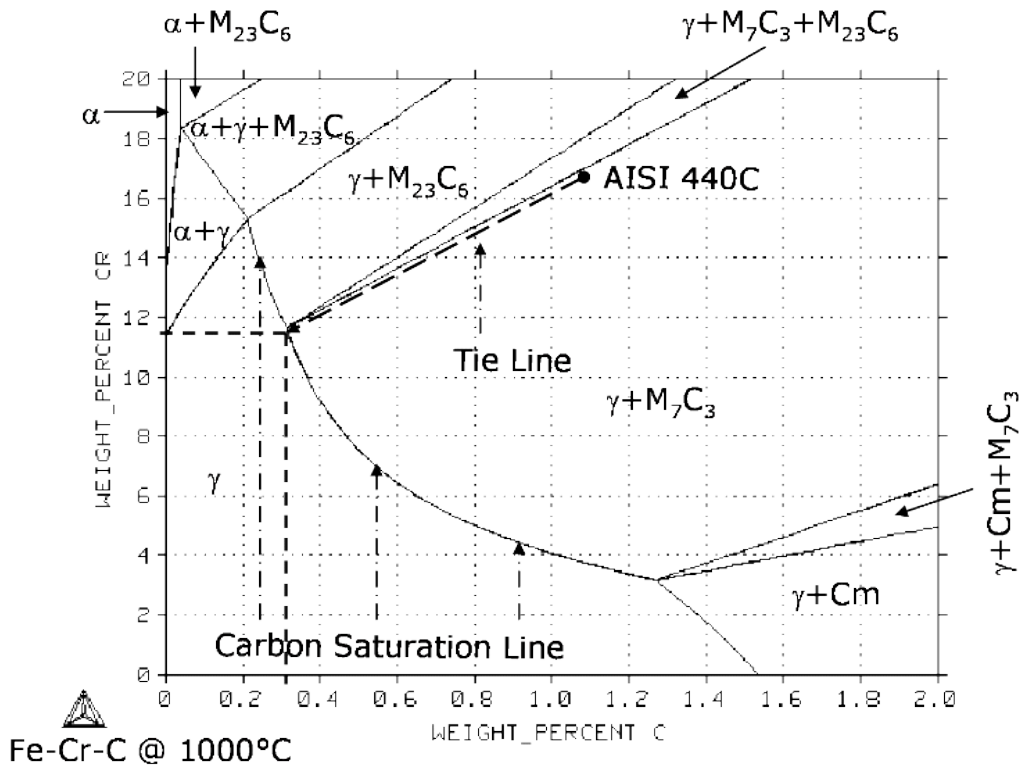
Σχήμα 2.8. Διάγραμμα φάσης Fe-Cr.[68]



Σχ. 2.9. Κατάταξη ακατέργαστων ανοξειδωτων χαλύβων κατά Schäffler.[68]

Λόγω του ότι ο άνθρακας ενισχύει τον ωστενίτη, η προσθήκη C στο σύστημα Fe-Cr, μεταβάλλει σημαντικά την ισορροπία φάσεων (σχήμα 2.10). Συνεπώς επεκτείνει το βρόχο γ, επιτρέποντας στον ωστενίτη να είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες σε πολύ υψηλότερες περιεκτικότητες χρωμίου. Παρατηρείται μεγάλη επέκταση του βρόχου γ ακόμη και για μικρή αύξηση της περιεκτικότητας του άνθρακα. Αυτό είναι σημαντικό για την ανάπτυξη των μαρτενσιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, καθώς για τον σχηματισμό μαρτενσίτη κατά τη διάρκεια της ψύξης, οι χάλυβες πρέπει να είναι ωστενιτικοί σε υψηλές θερμοκρασίες. Για τους φερριτικούς χάλυβες, πρέπει να ελεγχθεί το μέγεθος του βρόχου γ ώστε σε υψηλές θερμοκρασίες να σχηματίζεται ελάχιστος ή καθόλου ωστενίτης.

Ο DeLong, το 1956, δημιούργησε για πρώτη φορά διαγράμματα για συγκεκριμένους τύπους χάλυβα της σειράς 300. Η μεγαλύτερη ακρίβεια που παρείχε επέτρεψε καλύτερη πρόβλεψη



Σχ. 2.10 Μεταβολή ισορροπίας φάσεων με προσθήκη C στο σύστημα Fe-Cr[71]

του φερριτικού περιεχομένου του μετάλλου συγκόλλησης των ωστενιτικών χαλύβων. Ερευνήθηκε επίσης η επίδραση του Αζώτου (N) στη συγκόλληση, το οποίο είχε ισχυρή επιρροή στον φερρίτη. Το αρχικό διάγραμμα του DeLong φαίνεται στο σχήμα 2.11.

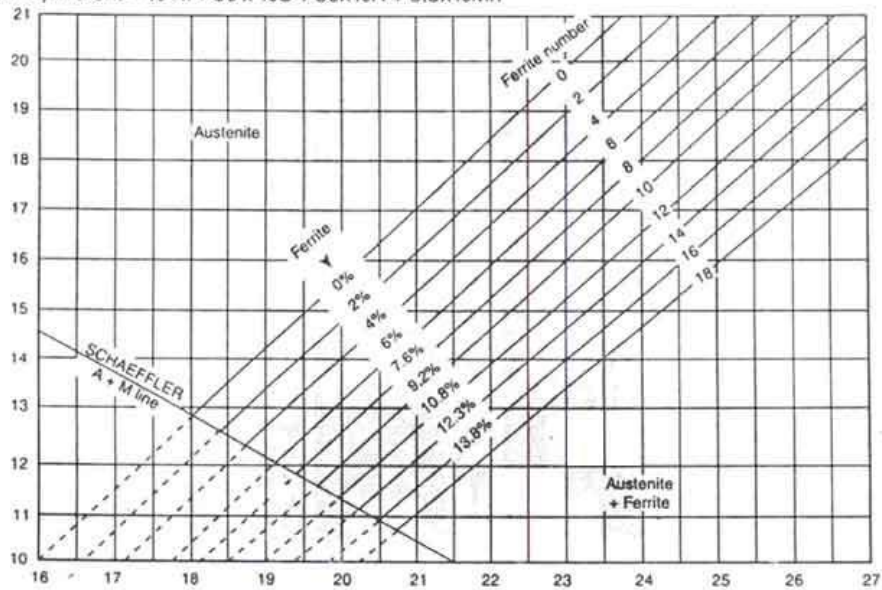
Η κύρια διαφορά του διαγραμμάτων DeLong - Schaeffler, είναι ότι στο ισοδύναμο του Νικελίου (Ni_{eq}) ο DeLong προσέθεσε και το άζωτο μέσα στη συνάρτηση. Επίσης η κλίση των ισοφερριτικών γραμμών έχει αυξηθεί, συνυπολογίζοντας την ανακολουθία του πραγματικού και του υπολογιζόμενου φερριτικού περιεχομένου, που οι ερευνητές παρατήρησαν στους υψηλής κραματοποίησης χάλυβες όπως οι 316, 316L και 309. Τέλος μια τρίτη διαφορά είναι ότι απόσταση μεταξύ των ισοφερριτικών γραμμών είναι σχετικά σταθερή, ενώ στο διάγραμμα του Schaeffler η αποστάσεις ήταν διαφορετικές. Η καινούρια συνάρτηση για το ισοδύναμο του Νικελίου (Ni_{eq}) του DeLong δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Ni_{eq} = Ni + 0,5 * Mn + 30 * C + 30 * N$$

Στα μέσα της δεκαετίας του '80 η Welding Research Council Subcommittee (WRC) άρχισε περαιτέρω έρευνες για την βελτιστοποίηση και επέκταση των προηγούμενων διαγραμμάτων Schaeffler και DeLong, έτσι ώστε να βελτιωθεί η ακρίβεια της πρόγνωσης του ποσοστού του φερρίτη στα ανοξείδωτα μέταλλα συγκόλλησης. Το 1988 σε μία μελέτη του Siewert, προτάθηκε ένα καινούριο διάγραμμα που κάλυπτε μια εκτεταμένη περιοχή συνθέσεων (FN από 0 έως 100) σε σύγκριση με το διάγραμμα DeLong (FN από 0 έως 18). Αυτό το διάγραμμα φαίνεται στο σχήμα 2.12.

DeLong diagram

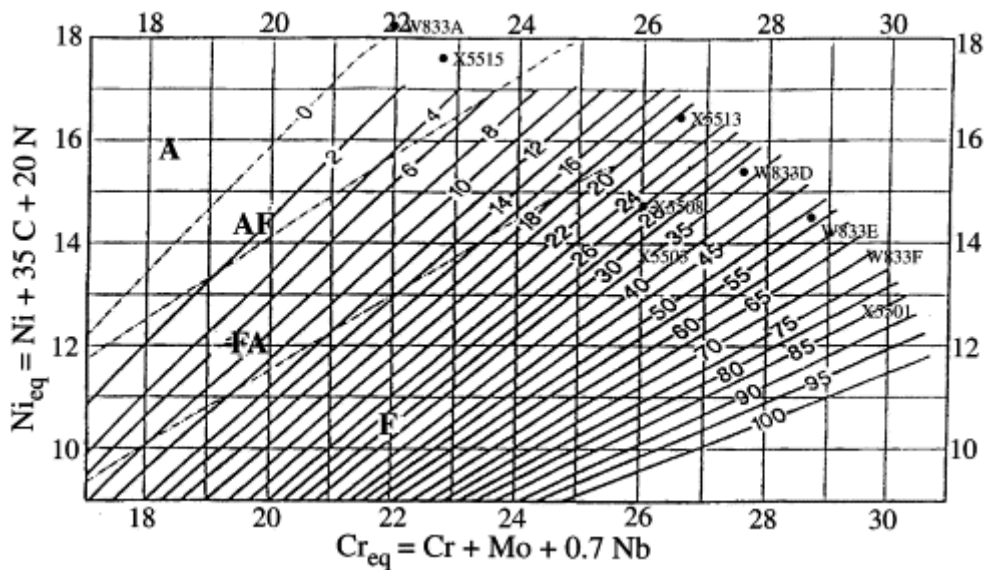
$$\text{Nickel Equivalent} = \% \text{Ni} + 30 \times \% \text{C} + 30 \times \% \text{N} + 0.5 \times \% \text{Mn}$$



$$\text{Chromium Equivalent} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1.5 \times \% \text{Si} + 0.5 \times \% \text{Nb (Cb)}$$

Modified constitution diagram for stainless steel weld metal.

Σχ. 2.11. Διάγραμμα του DeLong[72]



Σχ. 2.12. Διάγραμμα του Siewert[73]

Αυτό το διάγραμμα δημιουργήθηκε από μία βάση δεδομένων 950 περίπου συγκολλήσεων που πραγματοποιήθηκαν από κατασκευαστές ηλεκτροδίων και ερευνητικά ιδρύματα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του διαγράμματος είναι το ότι οι χημικές αναλύσεις έγιναν από διαφορετικές πηγές, σε αντίθεση με παλαιότερα διαγράμματα. Για αυτό τον λόγο το WRC-1988 διάγραμμα θεωρείται ότι δεν περιέχει λάθη χημικών αναλύσεων.

Οι νέες ισοδύναμες συναρτήσεις Νικελίου και Χρωμίου που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω. Αξιοσημείωτο είναι η αφαίρεση του Μαγγανίου (Mn) από την ισοδύναμη συνάρτηση του Ni.

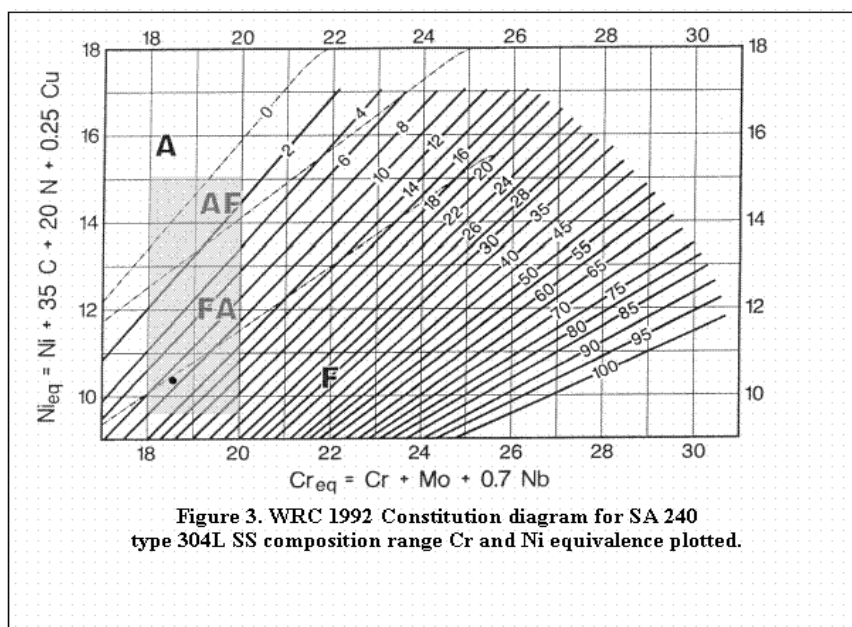
$$C_{req} = Cr + Mo + 0,7 * Nb$$

$$N_{ieq} = Ni + 35 * C + 20 * N$$

Μετά από την υιοθέτηση του διαγράμματος WRC-1988, αυτό αξιολογήθηκε και σχολιάστηκε. Ο Kotecki χρησιμοποίησε ανεξάρτητα δεδομένα από 200 συγκολλήσεις για να επιβεβαιώσει την καλύτερη ακρίβεια πρόβλεψης του διαγράμματος WRC-1988 από αυτό του DeLong . Εν συνεχεία, η επίδραση του χαλκού (Cu) στην περιεκτικότητα του φερρίτη προκάλεσε το ενδιαφέρον των επιστημόνων λόγω της αυξημένης χρήσης Duplex ανοξείδωτων χαλύβων που μπορεί να περιέχουν έως και 2% κ.β. χαλκό. Ο Lake απέδειξε ότι η προσθήκη κάποιου συντελεστή χαλκού στην ισοδύναμη εξίσωση νικελίου (N_{ieq}) θα βελτιώνει σημαντικά την πρόβλεψη του φερριτικού αριθμού (FN) όταν ο χαλκός αποτελεί σημαντικό ποσοστό του κράματος. Πρότεινε μία τιμή από 0,25 έως 0,30 για τον συντελεστή του χαλκού (Cu). Το 1992 οι Kotecki και Siewert , προτείνουν ένα νέο διάγραμμα παρόμοιο με εκείνο του 1988 που όμως περιέχει και έναν συντελεστή 0,25 για τον χαλκό στην εξίσωση ισοδύναμου του νικελίου. Αυτή η εξίσωση είναι η εξής: $N_{ieq} = Ni + 35 * C + 20 * N + 0,25 * Cu$.

Το καινούριο διάγραμμα WRC-1992 φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (σχ. 2.13).

Αναγνωρίζοντας ότι το διάγραμμα WRC-1992 είχε περιορισμένη περιοχή πρόβλεψης σε σχέση με εκείνη του διαγράμματος του Schaeffler, πρότειναν επίσης μία εκτεταμένη περιοχή του διαγράμματος ώστε να μπορούν να προβλεφθούν και οι συγκολλήσεις ανόμοιων μετάλλων με τον φερριτικό αριθμό (FN).



Σχ. 2.13. Διάγραμμα WRC 1992[72]

Μέχρι και σήμερα το διάγραμμα WRC-1992 είναι το πιο αξιόπιστο και ακριβές διαθέσιμο διάγραμμα για πρόβλεψη του φερριτικού αριθμού (FN) στα ωστενιτικά και duplex ανοξείδωτα μέταλλα συγκόλλησης. Είναι ευρέως αποδεκτό και περιέχεται σε αρκετούς διεθνείς κανονισμούς.

- **Ανοξείδωτοι χάλυβες με σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης**

Τέλος, κάποιοι ανοξείδωτοι χάλυβες υφίστανται σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης. Πρόκειται για χάλυβες μικρού ποσοστού σε άνθρακα (έως 0,1%) με μέχρι 17% Cr, έως 8% Ni, και έως 1% Al. Η σκλήρυνση των χάλυβων αυτών επιτυγχάνεται με μια σειρά θερμικών κατεργασιών:

- i. Αρχικά, πραγματοποιείται ανόπτηση στους 1050°C και απόψυξη στον αέρα. Η αποκτούμενη ωστενιτική δομή προσδίδει στον μαλακό χάλυβα ολκιμότητα. Η μορφοποίηση και οι μηχανικές κατεργασίες γίνονται από αυτό το στάδιο.
- ii. Ο μορφοποιημένος και κατεργαμένος χάλυβας θερμαίνεται σε θερμοκρασία 750-950°C και αποψύχεται στον αέρα. Στην ωστενιτική μάζα εμφανίζονται καρβίδια, το ποσοστό των οποίων εξαρτάται από την επιλεγείσα θερμοκρασία.
- iii. Ο χάλυβας αποψύχεται σε θερμοκρασίες από -75°C έως 0°C και ο ωστενίτης μετασχηματίζεται, μερικά ή ολικά, σε μαρτενσίτη.
- iv. Ο χάλυβας υποβάλλεται σε γήρανση στους 525°C, για μια περίπου ώρα, οπότε και κατακρημνίζονται οι φάσεις NiAl και Ni₃Al. Τότε οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα αποκτούν τη μέγιστη τιμή τους. Η θερμοκρασία γήρανσης επιλέγεται να είναι η ελάχιστη δυνατή για την κατακρήμνιση των φάσεων αυτών, ώστε να αποφευχθεί παραμόρφωση ή οξείδωσή τους.

2.4 Διάβρωση του ανοξείδωτου χάλυβα [2],[6],[7],[13],[14],[15],[18]

2.4.1 Γενικά για τη διάβρωση

Ως διάβρωση ορίζεται η 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 διάβρωση έχει ως αποτέλεσμα τη φθορά ή την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού. Με τον όρο διάβρωση

περιγράφεται το φαινόμενο που αφορά τόσο σε μεταλλικά (μέταλλα ή κράματα), όσο και σε μη μεταλλικά υλικά (πλαστικά, κεραμικά, ξύλο, κ.ά).

Η διάβρωση μπορεί να θεωρηθεί ως η ανάστροφη διεργασία της εξαγωγικής μεταλλουργίας. Τα άτομα των μετάλλων στη φύση βρίσκονται σε χημικούς δεσμούς (σε μορφή ορυκτών). Τα ίδια ποσά ενέργειας που απαιτούνται για την εξαγωγή μετάλλων από τα ορυκτά τους, αποδίδονται κατά τις χημικές δράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάβρωση. Με τη διάβρωση το μέταλλο επιστρέφει σε μορφές χημικών ενώσεων που είναι παρόμοιες, ή ακόμα και πανομοιότυπες με αυτές που βρίσκονται στο αρχικό ορυκτό.

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.

Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά και χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης αναγκαία και επιτακτική.

Δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στη φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λ.π.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε

χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ότι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξειδία ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

2.4.2 Η διάβρωση του ανοξειδωτου χάλυβα – Παθητικοποίηση [18]

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

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

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

Ο μηχανισμός διάβρωσης του ανοξειδωτου χάλυβα διαφέρει από αυτόν των κοινών χαλύβων, των κραματομένων χαλύβων και των περισσοτέρων μετάλλων. Στις τελευταίες περιπτώσεις, ο σχηματισμός ενός οξειδίου απομονώνει το μέταλλο από το διαβρωτικό περιβάλλον. Ο βαθμός προστασίας που παρέχει το σχηματιζόμενο οξείδιο καθορίζεται από τους εξής παράγοντες: το πάχος του οξειδίου, τη συνέχεια του, τη πρόσφυση και τη συνοχή του με το προστατευόμενο μέταλλο και τέλος, τη διάχυση του οξυγόνου και του μετάλλου στο οξείδιο. Όταν ο ανοξειδωτος χάλυβας οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζει παρόμοιο μοντέλο προστασίας από τη διάβρωση. Στις χαμηλές ωστόσο θερμοκρασίες οξειδωσης, ο ανοξειδωτος χάλυβας δημιουργεί ένα παθητικό στρώμα, αντί για οξείδιο. Το παθητικό στρώμα πρέπει να είναι συνεχές, μη πορώδες, αδιάλυτο και να αναδημιουργείται αν τυχόν σπάσει με την παρουσία οξυγόνου.

Η παθητικοποίηση του ανοξειδωτου χάλυβα παρουσιάζεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Το φάσμα των συνθηκών κάτω από τις οποίες μπορεί να διατηρηθεί η

παθητικότητα αυτή εξαρτάται από το ακριβές διαβρωτικό περιβάλλον και την σύνθεση του ανοξειδωτού χάλυβα. Όταν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την διατήρηση του παθητικού στρώματος, ο ανοξειδωτός χάλυβας παρουσιάζει εξαιρετικά χαμηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Αν το στρώμα όμως καταστραφεί και οι συνθήκες που επικρατούν δεν ευνοούν την επαναδημιουργία του, τότε ο ανοξειδωτός χάλυβας θα διαβρωθεί με ρυθμό παρόμοιο με αυτόν του κοινού χάλυβα.

Η παρουσία οξυγόνου είναι απαραίτητη για την προστασία από την διάβρωση του ανοξειδωτού χάλυβα. Μέγιστη προστασία κατά της διάβρωσης επιτυγχάνεται όταν η επιφάνεια είναι πλήρως εκτεθειμένη και δε φέρει επικαθήσεις από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Σκεπάζοντας ένα μέρος της επιφάνειας (με μεθόδους όπως αυτές του biofouling, της βαφής ή της εγκατάστασης μιας φλάντζας), δημιουργείται μια περιοχή φτωχή σε οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια που έχει καλυφθεί. Η περιοχή αυτή, μετατρέπεται σε άνοδο σε σχέση με την πλήρως εκτεθειμένη περιοχή και απαιτείται η ύπαρξη κραμματικών στοιχείων για την προστασία του ανοξειδωτού χάλυβα από την διάβρωση.

Η επιλογή της ποιότητας του ανοξειδωτού χάλυβα είναι σημαντική καθώς, αν είναι λανθασμένη, ο ρυθμός διάβρωσης του μπορεί να είναι μεγαλύτερος και από αυτόν του κοινού χάλυβα. Κάτι τέτοιο θα είχε ως αποτέλεσμα η κατασκευή να αστοχήσει σε σύντομο χρονικό διάστημα. Κατά την επιλογή της κατάλληλης ποιότητας πρέπει να λαμβάνονται υπόψη παράμετροι όπως η ελαχιστοποίηση του κόστους και ο κίνδυνος αστοχίας από διάβρωση από παράγοντες που σχετίζονται με το περιβάλλον κατά την λειτουργία ή την διακοπή της λειτουργίας της κατασκευής.

Για την δημιουργία του παθητικού στρώματος, δεν είναι απαραίτητη η χημική επεξεργασία του ανοξειδωτού χάλυβα. Το στρώμα δημιουργείται αυθόρμητα με την παρουσία οξυγόνου. Είναι συνηθισμένη τακτική, η αφαίρεση των οξειδίων και των λοιπών ακαθαρσιών από την επιφάνεια του χάλυβα, έτσι ώστε να λάβει χώρα η παθητικοποίησή του. Για παράδειγμα στο χαλβουργείο, ο ανοξειδωτός χάλυβας μπορεί να βυθιστεί σε όξινο διάλυμα, συνήθως σε μίγμα νιτρικού και υδροφθορικού οξέος ($\text{HNO}_3\text{-HF}$), για να απομακρυνθούν τα οξείδια που δημιουργήθηκαν κατά την θερμική επεξεργασία. Μόλις η επιφάνεια είναι καθαρή και ο ανοξειδωτός χάλυβας αφηθεί εκτεθειμένος στον αέρα, το παθητικό στρώμα δημιουργείται αμέσως.

2.4.3 Κραματικά στοιχεία [4],[13],[14],[18]

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφεται αναλυτικά ο ρόλος στη διάβρωση των σημαντικότερων από τα κραματικά στοιχεία των ανοξειδωτών χαλύβων.

2.4.3.1 Το χρώμιο – Cr

Το Cr προστίθεται κυρίως για να προσδώσει αντοχή σε διάβρωση στον χάλυβα. Είναι πολύ αποτελεσματικό σε διαβρωτικό περιβάλλον, όπως π.χ. νιτρικό οξύ. Με την πρόσθεση του Cr σχηματίζεται το οξείδιο του $(FeCr)_2O_3$ στην επιφάνεια του χάλυβα. Η παρουσία του Cr αυξάνει τη σταθερότητα του οξειδίου λόγω της πολύ μεγαλύτερης έλξης που έχει με το οξυγόνο, από ότι έχει ο Fe. Όταν το ποσοστό του Cr ξεπεράσει το 10.5 - 12% κατά βάρος, ο χάλυβας θεωρείται ανοξειδωτός σε συνθήκες περιβάλλοντος. Υψηλότερες περιεκτικότητες Cr ενδέχεται να απαιτηθούν έτσι ώστε το οξείδιο να είναι πιο σταθερό σε πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα. Το Cr ευνοεί επίσης το σχηματισμό του φερρίτη. Τα κράματα Fe-Cr που περιέχουν παραπάνω από 12% κατά βάρος Cr είναι πλήρως φερριτικά. Στα κράματα Fe-Cr-Ni-C η αύξηση του Cr θα προκαλέσει τον σχηματισμό περισσότερου φερρίτη και μετασχηματισμό σε μαρτενσιτικά, ωστενιτικά και duplex κράματα. Στα φερριτικά κράματα το Cr είναι το πρωτεύον κραματικό στοιχείο που σταθεροποιεί την φερριτική μικροδομή.

Το Cr, είναι επίσης και ισχυρός παράγοντας σχηματισμού καρβιδίων. Το πιο κοινό χρωμιούχο καρβίδιο είναι το $M_{23}C_6$, όπου το M συμβολίζει κυρίως το Cr αλλά μπορεί να υπάρχει και παρουσία σιδήρου (Fe) ή και μολυβδαίνιου (Mo). Αυτό το καρβίδιο βρίσκεται στους περισσότερους ανοξειδωτούς χάλυβες. Είναι επίσης δυνατό να σχηματιστεί ένα άλλο πιο σπάνιο καρβίδιο, το Cr_7C_3 . Άλλα σύνθετα καρβίδια και καρβονιτρίδια όπως το $M_{23}(CN)_6$ είναι επίσης δυνατό να σχηματιστούν. Το Cr συνδυάζεται επίσης με το N και σχηματίζει νιτρίδια. Το πιο κοινό είναι το Cr_2N το οποίο παρατηρείται στους φερριτικούς και στους duplex.

Το Cr είναι επίσης ένα σημαντικό πρόσθετο για τον σχηματισμό μεσομεταλλικών ενώσεων, πολλά από τα οποία προσδίδουν ευθραυστότητα στους ανοξειδωτούς χάλυβες. Το πιο κοινό είναι η σ-φάση, η οποία στο σύστημα Fe-Cr είναι ένα μίγμα Fe-Cr που σχηματίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $815^{\circ}C$. Η σ-φάση μπορεί να δημιουργηθεί πρακτικά σε οποιονδήποτε ανοξειδωτο χάλυβα αλλά τείνει να είναι πιο κοινή στους υψηλής περιεκτικότητας σε Cr ωστενιτικούς, φερριτικούς και duplex ανοξειδωτούς χάλυβες.

Από άποψη μηχανικής αντοχής το Cr προσδίδει κάποιο βαθμό αντοχής στο κράμα στην στερεά του φάση επειδή επηρεάζει την κρυσταλλική μικροδομή. Υψηλή περιεκτικότητα σε Cr, στα φερριτικά κράματα, μπορεί να οδηγήσει σε πολύ υψηλή ευθραυστότητα και χαμηλή δυνατότητα κατεργασίας, ιδιαίτερα όταν συνυπάρχουν C και N. Φερριτικά κράματα με υψηλή περιεκτικότητα Cr πρέπει να κατεργάζονται με ιδιαίτερη προσοχή ή ο C και το N να βρίσκονται σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες ώστε να υπάρχουν αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες στη συγκόλληση.

2.4.3.2 Το νικέλιο (Ni)

Η κύρια λειτουργία του Ni είναι να προωθεί την ωστενιτική φάση ώστε να παραχθούν ωστενιτικοί (A) ή ωστενιτικοί-φερριτικοί (AF) χάλυβες. Προσθέτοντας αρκετή ποσότητα Ni το πεδίο της ωστενιτικής φάσης επεκτείνεται ώστε ο ωστενίτης να είναι σταθερός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και ακόμα χαμηλότερη.

Το Ni δεν συμμετέχει στον σχηματισμό καρβιδίων και γενικά δεν προάγει τον σχηματισμό μεσομεταλλικών ενώσεων. Επίσης, υπάρχει ένδειξη ότι η παρουσία του στο κράμα επηρεάζει την κινητικότητα των κατακρημνίσεων. Η παρουσία Ni σε φερριτικά κράματα βελτιώνει γενικά την αντίσταση σε διάβρωση, ειδικά σε περιβάλλοντα όπως αυτό του Θεικού οξέως.

Εντούτοις το Ni σχετίζεται με τη μείωση της αντοχής σε ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Η αντοχή σε SCC επιτυγχάνεται σε περιεκτικότητα 30% Ni, για την πλειοψηφία των συνθηκών λειτουργία των ανοξείδωτων χαλύβων. Το Ni αυξάνει την αντοχή στην στερεά κατάσταση και βελτιώνει την ελαστικότητα τόσο στα μαρτενσιτικά όσο και στα φερριτικά κράματα. Πρόσθεση μέχρι 2% Ni στα υψηλής περιεκτικότητας Cr φερριτικά κράματα μπορεί να μειώσει δραστικά την θερμοκρασία επεξεργασίας του υλικού (χωρίς θραύση).

2.4.3.3 Το μαγγάνιο (Mn)

Το Mn προστίθεται γενικά σε κάθε ανοξείδωτο χάλυβα. Στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες η περιεκτικότητά του κυμαίνεται συνήθως από 1 έως 2% κατά βάρος. Στους φερριτικούς και μαρτενσιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες συνήθως υπάρχει σε λιγότερο από 1% κατά βάρος. Ιστορικά προστέθηκε για να μην συμβεί ψαθυροποίηση της επιφάνειας κατά τη χύτευση. Αυτή δημιουργεί μια μορφή ρωγματώσεων κατά τη στερεοποίηση, που σχετίζεται με τον σχηματισμό εύτηκτων στοιχείων χαμηλού σημείου τήξης Fe-S. Επειδή το Mn έλκεται πολύ πιο εύκολα με το S από ότι ο Fe, η πρόσθεση Mn και ο σχηματισμός σταθερών ενώσεων θείου αντιμετωπίζει ικανοποιητικά το πρόβλημα της ψαθυροποίησης. Το Mn θεωρείται γενικά ότι βοηθάει στον σχηματισμό ωστενιτικών στοιχείων σε συνδυασμό πάντα με την περιεκτικότητα του κράματος σε Ni. Είναι πολύ αποτελεσματικό στη σταθεροποίηση του ωστενίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να μην γίνει μαρτενσιτικός μετασχηματισμός. Η τάση του για διατήρηση του ωστενίτη σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται από την πλήρη σύνθεση του κράματος. Στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες όπως τον 304, φαίνεται να έχει μικρή επίδραση στη διατήρηση του ωστενίτη ενάντια στον φερρίτη. Το Mn χρησιμοποιείται σε ειδικά κράματα για να αυξήσει την διαλυτότητα του αζώτου (N) στην ωστενιτική φάση. Η επίδραση του Mn στις μηχανικές ιδιότητες είναι ελάχιστες. Προσθέτει

κάποια μικρή αύξηση στην αντοχή του κράματος στη στερεά φάση και έχει μικρή επίδραση στην ευθραυστότητα.

2.4.3.4 Το πυρίτιο (Si)

Το Si υπάρχει επίσης σχεδόν σε όλους τους ανοξείδωτους χάλυβες και προστίθεται κυρίως για την ελαχιστοποίηση των οξειδίων κατά την τήξη. Στα περισσότερα κράματα η περιεκτικότητά του κυμαίνεται από 0,3 έως 0,6% κατά βάρος. Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί αλουμίνιο (Al) για τον περιορισμό των οξειδίων αλλά αυτό είναι εξαιρετικά σπάνιο στους ανοξείδωτους χάλυβες.

Έχει βρεθεί ότι βελτιώνει την αντοχή σε διάβρωση όταν η περιεκτικότητά του είναι από 4% έως 5% κατά βάρος. Και προστίθεται σε κάποια κράματα αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες από 1% έως 3% κατά βάρος για να μην σχηματιστούν οξείδια λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Ο ρόλος του Si στον σχηματισμό φερρίτη ή ωστενίτη δεν είναι ξεκάθαρος. Σε ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες μέχρι 1% κ.β. σε Si φαίνεται να μην έχει επίδραση στην ισορροπία των φάσεων, αλλά υψηλότερες περιεκτικότητες φαίνεται να προωθούν την φερριτική φάση. Στους φερριτικούς και μαρτενσιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες το Si φαίνεται να βοηθάει στον σχηματισμό του φερρίτη.

Το Si σχηματίζει έναν αριθμό ενώσεων με τον Fe (FeSi , Fe_2Si , Fe_3Si , Fe_5Si_3) και (Cr_3Si) διμεταλλικές ενώσεις που όλες αυξάνουν την ευθραυστότητα του κράματος. Αυξάνουν επίσης την περιοχή σχηματισμού σ-φάσης. Το Si είναι γνωστό ότι διαχωρίζεται κατά τη στερεοποίηση, έχοντας ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ευτηκτικών ενώσεων χαμηλού σημείου τήξης, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με το Ni. Για αυτούς τους λόγους συνήθως χρησιμοποιείται σε περιεκτικότητα μικρότερη του 1% κατά βάρος. Το Si είναι γνωστό ότι βελτιώνει την ροή του ρευστοποιημένου σιδήρου, γι' αυτό μπορεί να προστεθεί σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε μέταλλα συγκόλλησης (fillers). Κάποιοι ανοξείδωτοι χάλυβες, ιδιαίτερα τα ωστενιτικά κράματα, τείνουν να είναι πολύ παχύρρευστα στην υγρή φάση και η πρόσθεση Si βελτιώνει σημαντικά την ρευστότητά τους.

2.4.3.5 Το μολυβδαίνιο (Mo)

Το Mo προστίθεται σε κάποιους ανοξείδωτους χάλυβες έχοντας όμως διαφορετικές επιδράσεις ανάλογα με τον τύπο του κάθε κράματος. Για τα φερριτικά, ωστενιτικά και duplex κράματα προστίθεται ποσότητες Mo μέχρι 6% κατά βάρος για να βελτιώσει την αντίσταση σε διάβρωση, ιδιαίτερα στον σχηματισμό διάβρωσης με βελονισμούς και διάβρωσης χαραγής. Η

προσθήκη Mo στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες αυξάνει επίσης την αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού είναι πρόσθεση 2% κ.β. Mo στον τυποποιημένο 18Cr-8Ni ανοξειδωτο χάλυβα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση αντοχής σε θραύση έως και 40% στους 760°C . Η προσθήκη Mo μπορεί να μην έχει και θετική επίδραση καθώς τα κράματα που περιέχουν Mo είναι πιο δύσκολο να διαμορφωθούν εν θερμώ. Μερικοί από τους μαρτενσιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες περιέχουν Mo για τον σχηματισμό καρβιδίων. Η πρόσθεση μόλις 0,5% κ.β. Mo αυξάνει τα χαρακτηριστικά σκληρύνσεως του χάλυβα, έχοντας ως αποτέλεσμα υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό σε θερμοκρασία δωματίου και βελτιωμένες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Το Mo προωθεί τον σχηματισμό φερρίτη και η παρουσία του προκαλεί μείωση των παραμενουσών τάσεων. Αυτό όμως, μπορεί να είναι πρόβλημα στα μαρτενσιτικά κράματα όπου η ύπαρξη φερρίτη σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να μειώσει την αντοχή και την ικανότητα μορφοποίησης εν ψυχρώ.

2.4.3.6 Ο άνθρακας (C) και το άζωτο (N)

Ο άνθρακας αν και υπάρχει σε όλους τους χάλυβες, στους ανοξειδωτους η περιεκτικότητά του δεν πρέπει να το 0,1% κατά βάρος. Εξαιρέση αποτελούν οι μαρτενσιτικοί χάλυβες, στους οποίους ο C είναι κρίσιμος για το μετασχηματισμό της φάσης του μαρτενσίτη. Σε στερεό διάλυμα ο C ενώνεται με άλλα στοιχεία για το σχηματισμό καρβιδίων. Στην περίπτωση σχηματισμού καρβιδίων πλούσιων σε Cr, $M_{23}C_6$, μειώνεται η αντίσταση σε διάβρωση και για το λόγο αυτό παράγονται κράματα χαμηλού C (L grade), στα οποία η περιεκτικότητα του C διατηρείται μικρότερη από 0,04% κατά βάρος.

Το N βρίσκεται σαν ακαθαρσία σε πολλούς ανοξειδωτους χάλυβες. Προστίθεται όμως και σκοπίμως σε ορισμένους ωστενιτικούς και σχεδόν σε όλους τους διπλούς (Duplex). Μικρές προσθήκες N, για παράδειγμα 0,15% κατά βάρος, μπορούν να αυξήσουν σημαντικά την αντοχή των ωστενιτικών κραμάτων και ειδικά σε κρυογενικές θερμοκρασίες. Στους διπλούς ανοξειδωτους χάλυβες, το N προστίθεται για τη βελτίωση της αντοχής και κυρίως για τη βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση με βελονισμούς και χαραγής. Μερικοί duplex ανοξειδωτοι χάλυβες περιέχουν έως 0,3% κατά βάρος N. Η διαλυτότητα του N στους ανοξειδωτους χάλυβες είναι σχετικά μικρή και ιδιαιτέρως στη φερριτική φάση. Η προσθήκη μαγγανίου στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες αυξάνει τη διαλυτότητα του N. Στους φερριτικούς και τους διπλούς, εάν ξεπεραστεί το όριο διαλυτότητας, κατακρημνίζεται Cr_2N στη φερριτική φάση, όπως παρατηρείται στο μέταλλο συγκόλλησης και τη θερμικά

επηρεασμένη ζώνη αυτών των κραμάτων, εάν αποτύχει ο σχηματισμός ωστενίτη κατά τη διάρκεια της ψύξης από θερμοκρασίες της τάξης των 1100°C. Ο C και το N είναι τα ισχυρότερα στοιχεία προώθησης του ωστενίτη και για αυτό πρέπει να ελέγχεται το επίπεδο των στοιχείων αυτών, εάν απαιτείται συγκεκριμένη ισορροπία μικροδομής. Το N της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης τόξου μπορεί να προκαλέσει αλλαγή της μικροδομής από την επιθυμητή εάν το αέριο προστασίας δεν είναι επαρκές. Στους διπλούς χάλυβες, το N προστίθεται μερικές φορές στο αέριο προστασίας για τη διατήρηση των επιπέδων N στο μέταλλο συγκόλλησης.

2.4.3.7 Στοιχεία κατακρήμνισης και σκλήρυνσης

Το αλουμίνιο (Al), το τιτάνιο (Ti), ο χαλκός (Cu) και το μολυβδαίνιο (Mo) ευνοούν κατακρήμνισεις οι οποίες σκληραίνουν τους ανοξειδωτους χάλυβες. Τα μαρτενιτικά κράματα σκληρυνόμενα με κατακρήμνιση (precipitation hardenable-PH) περιέχουν Cu, Al και Mo και μπορούν με θερμική κατεργασία να αποκτούν σε θερμοκρασία δωματίου τάσεις διαρροής της τάξης των 1375 MPa. Οι ωστενιτικοί PH ανοξειδωτοι χάλυβες περιέχουν συνήθως Ti και Al και σχηματίζουν καρβίδια Ni_3Ti και Ni_3Al . Το Al σε στερεό διάλυμα είναι ισχυρό στοιχείο προώθησης του φερρίτη ενώ ο Cu όχι.

2.4.3.8 Στοιχεία που ευνοούν τον σχηματισμό καρβιδίων

Εκτός από το Cr και το Mo, ένας αριθμός άλλων στοιχείων ευνοεί τον σχηματισμό καρβιδίων. Αυτά τα στοιχεία είναι το: Νιόβιο, το Τιτάνιο, το Βολφράμιο, το Ταντάλιο και το Βανάδιο. Το Νιόβιο και το Τιτάνιο προστίθενται στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες ώστε να προσδώσει σταθερότητα στον άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να αποφευχθεί η περικρυσταλλική διάβρωση. Και τα δυο αυτά στοιχεία σχηματίζουν ένα καρβίδιο τύπου MC, το οποίο δεν διασπάται κατά την τήξη και τη θερμική κατεργασία, αποτρέποντας έτσι τον πλούσιο σε Cr σχηματισμό $M_{23}C_6$ το οποίο προκαλεί περικρυσταλλική διάβρωση. Το Βοφράμιο, το ταντάλιο και το βανάδιο προστίθενται σε κάποιους ειδικούς ανοξειδωτους χάλυβες και σχηματίζουν διεσπαρμένα καρβίδια, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα να προσδίδουν αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτά τα στοιχεία τείνουν να βοηθήσουν τον σχηματισμό φερρίτη στη μικροδομή επειδή δεσμεύουν τον άνθρακα και αποτρέπουν αποτελεσματικά τον σχηματισμό καρβιδίων χρωμίου, τα οποία μπορεί να ευθύνονται για τη μείωση της αντοχής σε διάβρωση.

2.4.3.9 Άλλα στοιχεία

Για κάποιες πολύ ειδικές εφαρμογές υπάρχει ένα πλήθος στοιχείων που προστίθενται στους ανοξείδωτους χάλυβες. Για παράδειγμα το θείο, το σελήνιο και ο μόλυβδος επιτρέπουν μεγαλύτερες ταχύτητες μηχανικής κατεργασίας και βελτιώνουν τη διάρκεια ζωής των εργαλείων. Επίσης, αυτές οι προσθήκες μειώνουν την αντοχή σε διάβρωση και καθιστούν το υλικό μη συγκολλησιμο, αν και ο έλεγχος της συμπεριφοράς στερεοποίησης μπορεί να αναιρέσει την επίδραση του θείου. Το βολφράμιο (W) προστίθεται σε ορισμένους διπλούς για τη βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση με βελονισμούς και ευνοεί τον σχηματισμό φερρίτη. Το Al χρησιμοποιείται σε μερικούς φερριτικούς χαμηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο για τη βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση. Το κοβάλτιο (Co) σε στερεά διάλυση επίσης αυξάνει την αντοχή και προωθεί τον σχηματισμό ωστενίτη.

2.4.4 Είδη διάβρωσης [2],[3],[14],[29],[30]

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

2.4.4.1 Διάβρωση με βελονισμό

Η μικροδιάβρωση ή διάβρωση με βελονισμό ή τρηματική διάβρωση (pitting) (Εικόνα 2.1) συμβαίνει όταν ο ανοξείδωτος χάλυβας εκτίθεται σε περιβάλλον από το οποίο λείπει το οξυγόνο ή σε περιβάλλον όπου άλλα ιόντα ανταγωνίζονται το οξυγόνο ως οξειδωτικό μέσο. Έτσι, π.χ. όταν ένας ανοξείδωτος χάλυβας εκτίθεται σε χλωριούχα διαλύματα, το προστατευτικό στρώμα του Cr_2O_3 καταστρέφεται από τα ανιόντα Cl^- με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μικροσκοπικές εσοχές στην επιφάνεια του χάλυβα. Οι εσοχές μπορεί να εξελιχθούν σε ρωγμές που, υπό κάποια σχετικά χαμηλή καταπόνηση, αναπτύσσονται με μεγάλη ταχύτητα με καταστρεπτικά αποτελέσματα.

Η συμπεριφορά και η αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς μετράται συνήθως χρησιμοποιώντας την κρίσιμη θερμοκρασία διάβρωσης με βελονισμούς (critical pitting temperature – CPT), την κρίσιμη θερμοκρασία διάβρωσης χαραγής (critical crevice temperature – CCT), και τον ισοδύναμο αριθμό αντίστασης σε διάβρωση με βελονισμούς

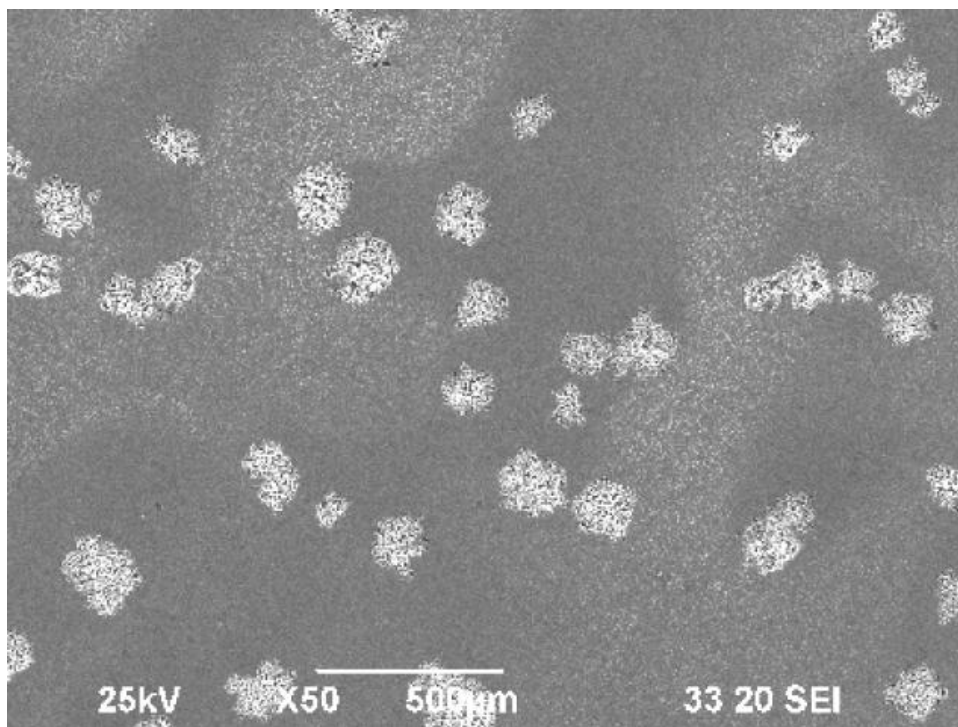
(pitting resistance equivalent number - PREN). Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός αυτός (PREN), τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντίσταση σε διάβρωση. Κράματα που μπορεί να έχουν παρόμοιες τιμές μπορεί ωστόσο να διαφέρουν στη συμπεριφορά τους σε πραγματικές συνθήκες. Ο αριθμός PREN καθορίζεται από την περιεκτικότητα του κράματος σε χρώμιο Cr, σε μολυβδαίνιο Mo και σε άζωτο N :

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

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται ο αριθμός PREN για διάφορους ανοξειδωτους χάλυβες.

Η CPT για ένα κράμα, είναι η θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρούνται για πρώτη φορά βελονισμοί. Αυτές οι θερμοκρασίες συνήθως ορίζονται όταν το κράμα εκτίθεται σε διάλυμα σιδηρούχων χλωριδίων ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και σε όξινο μίγμα αποτελούμενο από χλωριόντα και θειικό οξύ.

Διάβρωση με βελονισμό παρατηρείται συχνά και σε κοιλότητες ή συγκολλήσεις εξαρτημάτων από ανοξειδωτο χάλυβα. Σ' αυτή την περίπτωση γίνεται λόγος για διάβρωση κοιλοτήτων, σπηλαιώδη διάβρωση ή διάβρωση διαχωριστικών επιφανειών (crevice corrosion). Η διάβρωση κοιλοτήτων μπορεί να είναι έντονη ακόμα και σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία.



Εικόνα 2.1. Ανάπτυξη βελονισμών σε χάλυβα 316L (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, X50), [14]

Πίνακας 2.1. Αριθμός PREN για διάφορους ανοξειδωτους χάλυβες.[30]

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

2.4.4.2 Διάβρωση χαραγής

Μια σχισμή ή μια προφυλαγμένη περιοχή μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει συχνά αιτία έντονης εντοπισμένης διάβρωσης εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης οξυγόνου μέσα και έξω από αυτή (Εικόνα 2.2). Το υλικό που μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνο για τη διάβρωση χαραγής δεν χρειάζεται να είναι μεταλλικό. Ξύλο, πλαστικό, σκουριά, γυαλί, ασβέστιο και ζωντανοί οργανισμοί, έχει παρατηρηθεί ότι προκαλούν διάβρωση χαραγής. Οποιαδήποτε κατάσταση που δημιουργεί μια διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου μπορεί να προκαλέσει αυτό το είδος διάβρωσης. Η κατευθυντήρια δύναμη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των περιοχών του ίδιου του μετάλλου που εκτίθεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και όχι τη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που εκτίθενται στο ίδιο περιβάλλον. Τα ποσοστά διάβρωσης επηρεάζονται από το λόγο επιφανειών ανόδου/καθόδου. Μόλις ξεκινήσει η προσβολή μέσα στη ρωγμή, αναπτύσσεται ραγδαία και τις περισσότερες φορές σε χλωριούχο περιβάλλον είναι πολύ πιο έντονη. Για το λόγο αυτό οι ανοξειδωτοι χάλυβες που περιέχουν Mo χρησιμοποιούνται για να περιορίσουν το πρόβλημα αυτό. Ακόμα, στη διάβρωση χαραγής, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη ροή των ιόντων μπορεί επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον περιορισμό της διάβρωσης.

Φαινόμενο που σχετίζεται με το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ο διαφορικός αερισμός. Αυτή η μορφή διάβρωσης είναι συχνά η δυσκολότερη στο να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού και είναι επίσης μια από τις πιο κοινές αιτίες της αστοχίας του ναυτικού εξοπλισμού.

Η CCT ενός κράματος είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται για πρώτη φορά διάβρωση χαραγής, όταν αυτό εμβαπτιστεί μέσα σε ένα διάλυμα χλωριούχου σιδήρου. Οι

κρίσιμες θερμοκρασίες (CCT) διάβρωσης διαφόρων κραμάτων σε διάλυμα 10% χλωριούχου σιδήρου παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2.

2.4.4.3 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (αγγλ., stress corrosion cracking) (Εικόνα 2.3) είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που παρατηρείται όταν ο ανοξειδωτός χάλυβας βρίσκεται υπό μηχανική καταπόνηση σε διαβρωτικό περιβάλλον, όπως, π.χ. εντός χλωριούχων διαλυμάτων. Χάλυβες ψυχρής έλασης είναι πιο ευαίσθητοι στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, εξαιτίας υπολειπομένων τάσεων. Με ανόπτηση, οι υπολειπόμενες τάσεις εξαφανίζονται και ο χάλυβας ανακτά την διαβρωτική του αντοχή.

Η περιεκτικότητα σε νικέλιο, καθορίζει την ευαισθησία των ανοξειδωτων χαλύβων σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Οι περισσότεροι φερριτικοί και duplex ανοξειδωτοι χάλυβες δεν υπόκεινται ή έχουν μεγάλη αντίσταση σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Τα πιο συνηθισμένα κράματα ανοξειδωτου χάλυβα, 304, 304L, 316, 316L, 321, 347, 303, 302, και 301, που περιέχουν ποσοστό νικελίου της τάξεως του 7 έως 10%, είναι τα πιο ευπαθή σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Οι υψηλά κραματομένοι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε διαλύματα χλωριούχου νατρίου (NaCl), ενώ ρωγματώνονται γρήγορα σε διάλυμα MgCl₂.

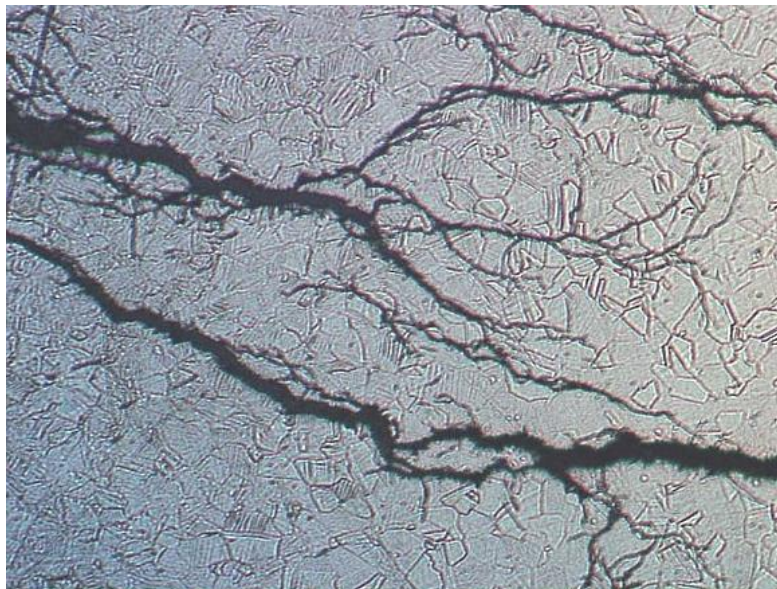
Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση συνδέεται με την δημιουργία (ή απλώς την παρουσία) δομικών ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του κράματος. Οι ατέλειες αυτές απλώνονται μέχρι την επιφάνεια του κράματος με αποτέλεσμα την τοπική φθορά του προστατευτικού οξειδίου Cr₂O₃, την δημιουργία ρωγμών και την τελική αστοχία του κράματος.



Εικόνα 2.2. Διάβρωση χαραγής σε φλάντζα από χάλυβα 316L (SEM X15).[69]

Πίνακας 2.2 CCT διάβρωσης διαφόρων κραμάτων σε διάλυμα 10% χλωριούχου σιδήρου [30]

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



Εικόνα 2.3. Μικροσκοπική παρατήρηση διάδοσης της ρωγμής διακρυσταλλικά από SCC σε χάλυβα 316 (X100)[70]

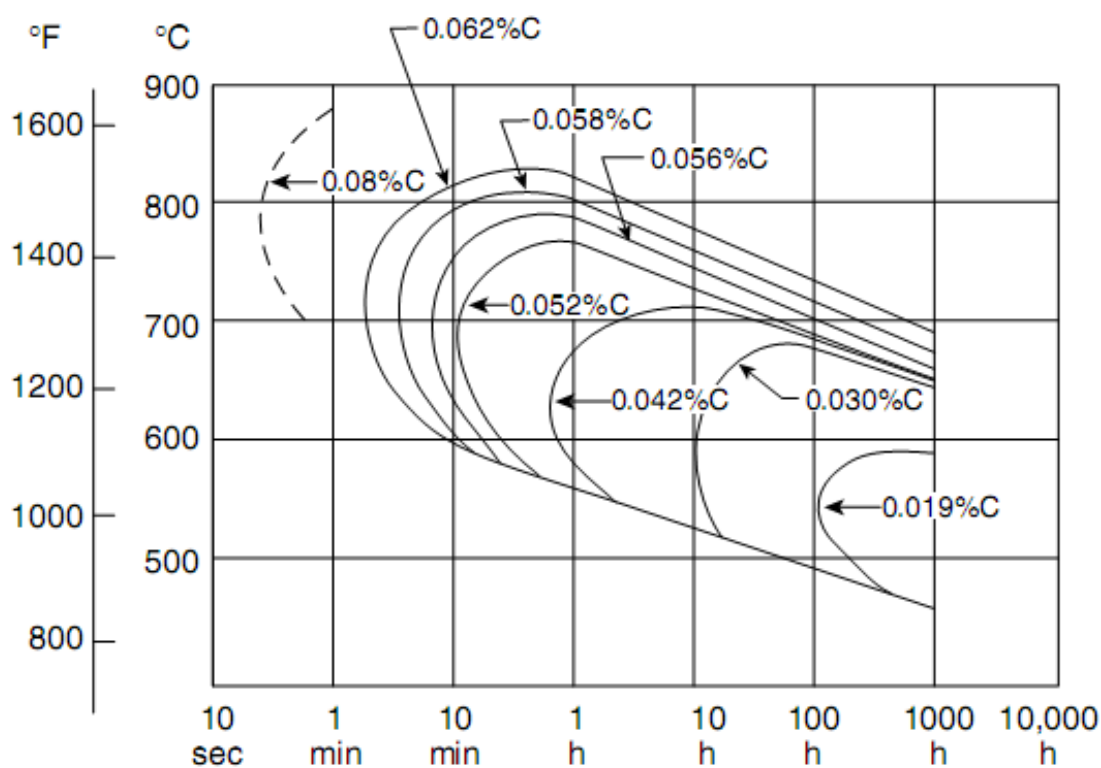
2.4.4.4 Περικρυσταλλική διάβρωση

Η περικρυσταλλική διάβρωση (αγγλ., intergranular corrosion) συμβαίνει όταν ο ανοξειδωτος χάλυβας θερμανθεί και σχηματιστούν καρβίδια του χρωμίου γύρω από τους κρυστάλλους του κράματος. Τα καρβίδια αυτά αντικαθιστούν το οξείδιο του χρωμίου και έτσι ο χάλυβας χάνει την προστασία του. Η περικρυσταλλική διάβρωση εξαρτάται από την περιεκτικότητα του κράματος σε άνθρακα. Το φαινόμενο στο οποίο ελαττώνεται το χρώμιο και μειώνεται η αντοχή σε διάβρωση στα όρια των κόκκων ονομάζεται ευαισθητοποίηση ή κατακρήμνιση

καρβιδίων. Πρόκειται για ένα φαινόμενο το οποίο σχετίζεται με τη θερμοκρασία και το χρόνο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14. Η διάβρωση αυτού του είδους οδηγεί σε καταστροφική μείωση της μηχανικής αντοχής. Ανοξειδωτοι χάλυβες με 0,06% C παθαίνουν περικρυσταλλική διάβρωση μέσα σε 2 λεπτά στους 700°C. Αντιθέτως, ανοξειδωτοι χάλυβες με 0,02% C δεν παθαίνουν περικρυσταλλική διάβρωση. Περιρυσταλλική διάβρωση παρατηρείται και μετά την συγκόλληση ανοξειδωτων χάλυβων εξαιτίας τοπικής υπερθέρμανσης του κράματος.

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

Η δυσθραυστότητα του υλικού μειώνεται σημαντικά και η θραύση μπορεί να συμβεί χωρίς προειδοποίηση. Η τοπική προσβολή των ορίων των κόκκων και των γειτονικών σε αυτά περιοχών, προκαλεί το διαχωρισμό μεταξύ των κόκκων του μετάλλου (Σχήμα 2.15). Επίσης οι κόκκοι μπορεί να απομακρυνθούν δημιουργώντας κοιλότητες, χωρίς όμως αυτό να είναι πολύ σημαντικό



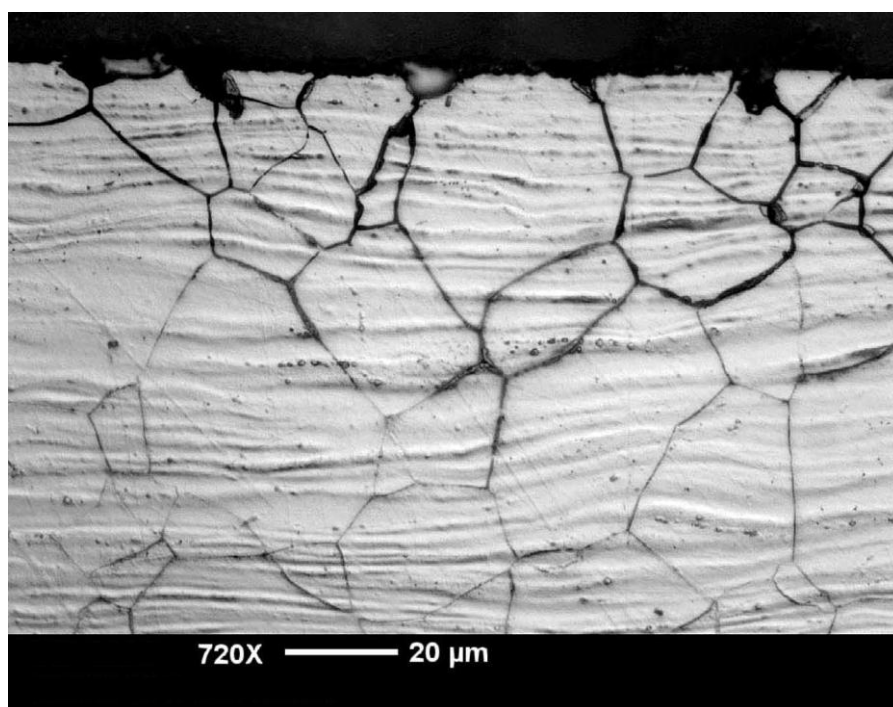
Σχ. 2.14. Κατακρήμνιση καρβιδίων ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Άνθρακα. Η κατακρήμνιση πραγματοποιείται δεξιά από τις καμπύλες. [30]

Στους ανοξειδωτους χάλυβες αιτία της περικρυσταλλικής διάβρωσης είναι ο σχηματισμός τοπικών γαλβανικών στοιχείων εξαιτίας της διαφοράς στη συγκέντρωση του χρωμίου μεταξύ του υλικού στα όρια των κόκκων και του υλικού στο εσωτερικό των κόκκων: μικρότερη ποσότητα διαλυμένου κραματικού στοιχείου στα όρια των κόκκων (Σχήμα 2.15).

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

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

Η περικρυσταλλική διάβρωση μπορεί να αναστραφεί με θέρμανση του κράματος στους 1000 °C, διαλυτοποίηση των καρβιδίων του χρωμίου και απότομη ψύξη («βαφή»). Ανοξειδωτοι χάλυβες που περιέχουν τιτάνιο, νιόβιο ή ταντάλιο παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στην περικρυσταλλική διάβρωση.



Σχ.2.15. Περικρυσταλλική διάβρωση ανοξειδωτου χάλυβα όπως παρατηρείται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. [68]

2.4.4.5 Διάβρωση με κόπωση

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

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

2.4.4.6 Διάβρωση λόγω ερπυσμού

Πολλά μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται σε κατασκευές εναλλακτών ενέργειας και λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, καταπονούνται συνεχώς από τάσεις που στην θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν προκαλούν μόνιμη παραμόρφωση. Η θερμοκρασία από την οποία τα μέταλλα αρχίζουν να εμφανίζουν το φαινόμενο του ερπυσμού συνήθως είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο 35% της απολύτου θερμοκρασίας τήξης για ένα δεδομένο μέταλλο ή κράμα (ή έως 60% για μερικά κράματα που έχουν σαν βάση το νικέλιο και το κοβάλτιο. Για τους συμβατικούς ανοξείδωτους χάλυβες, όπως ο τύπος 304, αυτό σημαίνει οποιαδήποτε θερμοκρασία πάνω από 1050°F (575°C). Γενικά, οι ωστενιτικοί ανοξείδωτες χάλυβες, που περιέχουν χρώμιο, έχουν ένα πάνω όριο της τάξης των 1600°F (870°C), (Σχήμα 4.5). Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες αντιστέκονται στη διαβρωτική δράση του υδρογόνου, αλλά οι μαρτενσιτικοί ενδέχεται να είναι ευαίσθητοι και σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου και χλωριόντων. Σουλφίδια, σελήνιο, φώσφορος και αρσενικό αυξάνουν την πιθανότητα για διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία υδρογόνου.

Κράματα που περιέχουν μολυβδαίνιο, ειδικά οι τύποι 316 και 317 των ωστενιτικών χάλυβων που περιέχουν 2% και 3% αντίστοιχα, είναι ευάλωτα σε καταστροφική οξείδωση. Οι ωστενιτικοί χάλυβες, οι οποίοι έχουν μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου, είναι πιο ανθεκτικοί

στην αποφλοίωση. Το νικέλιο ελαττώνει την θερμοκρασιακή διαφορά που υπάρχει μεταξύ του μετάλλου και του στρώματος οξειδίου (σχήμα 2.16).

2.4.4.7 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση

Η γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση, όπως αυτή συναντάται στα υπόλοιπα μέταλλα, δεν αναμένεται να εμφανιστεί στον ανοξείδωτο χάλυβα. Αν εμφανίσει ένας ανοξείδωτος χάλυβας γενική διάβρωση, θα ήταν αποτέλεσμα λάθος επιλογής του. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η έκθεση ενός φερριτικού ανοξείδωτου χαμηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο σε μια μέτριας συγκέντρωσης διαλύματος καυτού θεικού οξέος (H_2SO_4). Τα περισσότερα δεδομένα και πίνακες που υπάρχουν διαθέσιμα στην βιβλιογραφία σήμερα, τα οποία δείχνουν διάφορες μορφές διάβρωσης ανοξείδωτου χάλυβα σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, στην πραγματικότητα αποδεικνύουν ότι ο ανοξείδωτος χάλυβας, σε αυτές τις συνθήκες, θα είναι είτε σε ενεργή είτε σε παθητική κατάσταση.

2.4.5 Διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον [18]

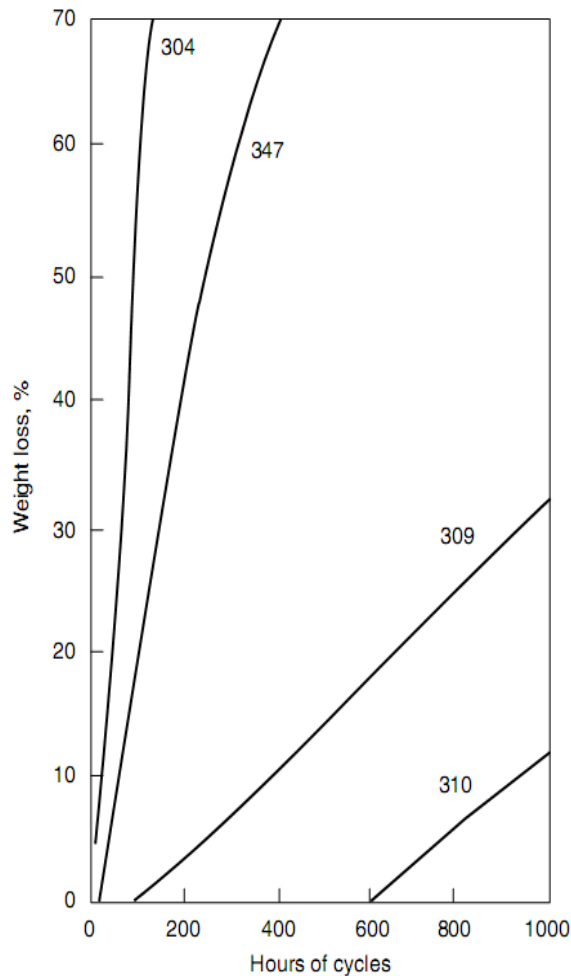
Η επιλογή του κατάλληλου ανοξείδωτου χάλυβα για ένα συγκεκριμένο περιβάλλον απαιτεί την εκτίμηση διάφορων κριτηρίων. Το πρώτο είναι η αντίσταση που παρουσιάζει σε διάβρωση.

Υπάρχουν κράματα τα οποία παρέχουν ικανοποιητική αντίσταση σε ήπιες ατμόσφαιρες (τύπος 403). Οι χημικές ουσίες και τα πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα απαιτούν ανοξείδωτους χάλυβες τύπου 316 ή ένα πιο κραματωμένο υλικό όπως είναι ο 20Cb-3. Οι παράγοντες που έχουν επιπτώσεις στη διαβρωτική ικανότητα ενός περιβάλλοντος είναι η συγκέντρωση των χημικών ειδών, το pH, ο αερισμός, η ταχύτητα ροής, οι ακαθαρσίες (όπως τα χλωρίδια) και η θερμοκρασία, συμπεριλαμβανομένου και των επιπτώσεων από τη μεταφορά θερμότητας.

Το δεύτερο κριτήριο έχει να κάνει με τις μηχανικές ιδιότητες του ανοξείδωτου χάλυβα. Συχνά, οι υψηλής αντοχής ανοξείδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν μειωμένη αντίσταση σε κάποιες μορφές διάβρωσης, όπως είναι η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC).

Το τρίτο κριτήριο που πρέπει να εξεταστεί είναι η ευκολία που παρουσιάζουν στην κατεργασία, όπως είναι η εξέλαση, η συγκολλησιμότητα και η μορφοποίηση.

Τέταρτο κριτήριο που πρέπει να υπολογιστεί είναι το κόστος, συμπεριλαμβανομένου της αρχικής τιμής του ανοξείδωτου χάλυβα, το κόστος εγκατάστασης και ο προσδόκιμος χρόνος



Σχ.2.16 Επίδραση του νικελίου στην αποφλοίωση σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης σε διαφορετικούς χάλυβες (κύκλοι γήρανσης σε σχέση με την απώλεια βάρους του υλικού).[30]

λειτουργίας της κατασκευής. Τέλος, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η διαθεσιμότητα του υλικού.

Το θαλασσινό νερό είναι ένα πολύ διαβρωτικό περιβάλλον για πολλά υλικά. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι πιο πιθανό να προσβληθούν από θαλασσινό νερό χαμηλής ταχύτητας, ή από ρωγμές που δημιουργούνται λόγω του σχεδιασμού του εξοπλισμού ή της επικόλλησης πεταλίδων. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες τύπου 304 και 316, εμφανίζουν βαθιούς βελονισμούς (pitting) αν ο ρυθμός ροής του θαλασσινού νερού μειωθεί κάτω από περίπου 1.5 m/s (5 ft/s), λόγω των ρωγμών που δημιουργούνται από οργανισμούς εναπόθεσης/ρυπογόνους οργανισμούς. Ωστόσο, σε μια μελέτη, ο ανοξείδωτος χάλυβας τύπου 316, επέδειξε ικανοποιητική λειτουργικότητα ως σωλήνας στην περιοχή ανάκτησης της θερμότητας μιας δοκιμαστικής εγκατάστασης αφαλάτωσης, με σχετικά υψηλούς ρυθμούς ροής.

Η επιλογή του ανοξείδωτου χάλυβα για αποδοτικότητα σε θαλασσινό νερό, μπορεί να εξαρτάται από το αν υπάρχει δυνατότητα μείωσης ή εξάλειψης των στάσιμων συνθηκών. Για παράδειγμα, τα αξονικά συστήματα των σκαφών που αποτελούνται από ανοξείδωτο χάλυβα

17Cr-4Ni, έχουν χρησιμοποιηθεί σε αλιευτικά σκάφη όπου η στάσιμη έκθεση και οι συσχετιζόμενοι βελονισμοί δεν αναμένεται να αποτελέσουν πρόβλημα. Όταν τα ποντοπόρα πλοία πρόκειται να μείνουν αδρανή για εκτεταμένες χρονικές περιόδους, εξετάζεται η χρήση πιο ανθεκτικών υλικών για τους άξονες των σκαφών, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας 22Cr-13Ni-5Mn. Οι άξονες των σκαφών με ενδιάμεση αντίσταση στη διάβρωση, κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα 18Cr-2Ni-12Mn και υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο, τύπου 304 (304HN).

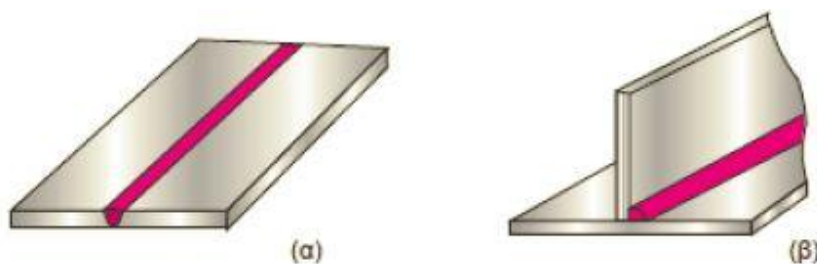
Οι πιο σοβαρές συνθήκες έκθεσης, συνήθως συναντώνται στα προγράμματα δοκιμών σε θαλασσινό νερό. Σε ένα παράδειγμα τέτοιου είδους, εκτέθηκαν στο θαλασσινό νερό πλατιά δείγματα προϊόντων έλασης 11 εμπορικά διαθέσιμων κραμάτων με διάφορα φινιρίσματα μηχανής (mill finishes). Προετοιμάστηκαν τριπλότυπα αντίγραφα με πλαστικές ροδέλες (washers) πολλαπλών ρωγμών, καθεμία από τις οποίες περιείχε 20 plateaus ή ρωγμές. Αυτές οι ροδέλες (washers) επικολλήθηκαν και στις δύο μεριές του κάθε πλαισίου με τη χρήση ροπής είτε 2.8 ή 8.5 N·m (25 or 75 in·lb). Τα πλαίσια εκτέθηκαν για έως 90 μέρες σε διηθημένο (φιλτραρισμένο) θαλασσινό νερό που ρέει σε ταχύτητα μικρότερη από 0.1 m/s (<0.33 ft/s).

Κεφάλαιο 3 Η επιστήμη και η τεχνολογία των συγκολλήσεων [3],[4],[5],[12],[14],[16]

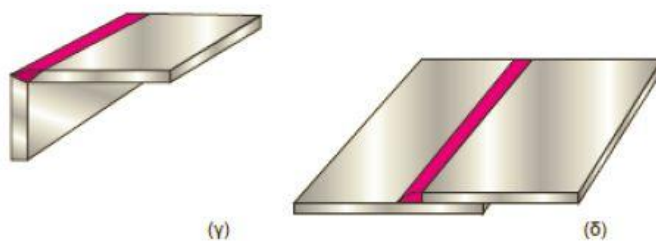
3.1 Γενικά

Οι συγκολλήσεις τήξεως είναι κατεργασίες μέσω των οποίων επιτυγχάνεται μία συνεχής σύνδεση δύο μεταλλικών στοιχείων μέσω της τήξης τους από κάποια πηγή θερμότητας με ή χωρίς τη χρήση πρόσθετου συγκολλητικού υλικού. Στα παρακάτω σχήματα (σχ. 3.1 έως 3.3) φαίνονται διάφοροι τρόποι συγκολλήσεων, όπως συγκολλήσεις συμβολής, αυχενικές συγκολλήσεις, γωνιακές συγκολλήσεις, συγκολλήσεις με επικάλυψη, περιφερειακές συγκολλήσεις σε αγωγούς, καθώς και σημειακές συγκολλήσεις. Η τεχνολογία των συγκολλήσεων τήξεως περιλαμβάνει μία μεγάλη ποικιλία μεθόδων συγκόλλησης, η πλειοψηφία των οποίων χρησιμοποιεί το ηλεκτρικό τόξο ως πηγή θερμότητας για την τήξη των προς συγκόλληση μετάλλων. Στις περιπτώσεις αυτές αναφερόμαστε σε συγκολλήσεις τόξου. Οι βασικότερες μέθοδοι συγκόλλησης, τις οποίες θα δούμε εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο, είναι :

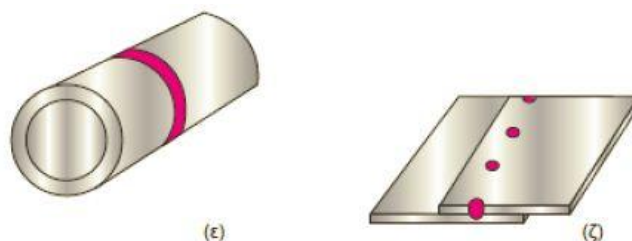
- Συγκόλληση με επενδυμένα ηλεκτρόδια (SMAW)
- Συγκόλληση με σύρμα και αδρανές αέριο (MIG/GMAW)
- Συγκόλληση με μη αναλίσκόμενο ηλεκτρόδιο βολφραμίου (TIG/GTAW)
- Συγκόλληση με βυθισμένο τόξο (SAW)



Σχ. 3.1 (α) Συγκόλληση Συμβολής, (β) Αυχενική Συγκόλληση[12]



Σχ. 3.2 (γ) Γωνιακή Συγκόλληση, (δ) Συγκόλληση με Επικάλυψη[12]



Σχ. 3.3 (ε) Περιφερειακή Συγκόλληση, (ζ) Σημειακές Συγκολήσεις.[12]

Η συγκόλληση με επενδυμένα ηλεκτρόδια SMAW είναι μία χειροκίνητη μέθοδος κατά την οποία η απαιτούμενη θερμότητα για την τήξη παράγεται από ένα ηλεκτρικό τόξο που δημιουργείται μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και του προς συγκόλληση μετάλλου. Το ηλεκτρόδιο είναι αναλίσκόμενο και καλυμμένο με μία επένδυση (πάστα), η οποία κατά τη συγκόλληση αποσυντίθεται και παράγει αέρια για την προστασία του ηλεκτρικού τόξου και της λίμνης συγκόλλησης.

Η συγκόλληση GTAW-TIG είναι μία μέθοδος κατά την οποία το ηλεκτρικό τόξο σχηματίζεται μεταξύ ενός μη αναλίσκόμενου ηλεκτροδίου από βολφράμιο (W) και του προς συγκόλληση μετάλλου. Η συγκόλληση προστατεύεται από συνεχή ροή αδρανούς αερίου. Στη λίμνη συγκόλλησης προστίθεται, εάν απαιτείται, πρόσθετο συγκολλητικό υλικό, που προέρχεται από μία ράβδο συγκόλλησης.

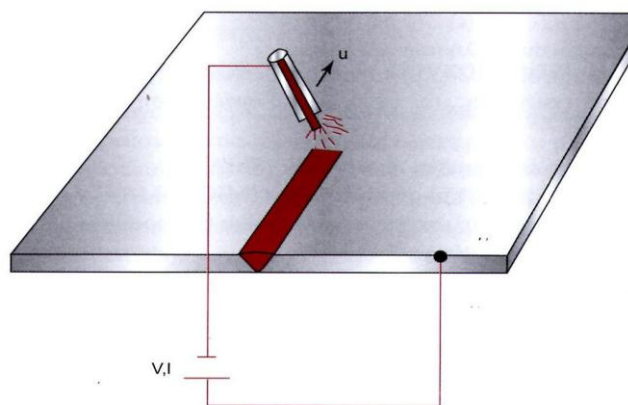
Η συγκόλληση MIG/GMAW είναι μία μέθοδος κατά την οποία το ηλεκτρικό τόξο σχηματίζεται μεταξύ ενός αναλίσκόμενου ηλεκτροδίου (που έχει τη μορφή σύρματος) και του προς συγκόλληση μετάλλου ενώ ταυτόχρονα η λίμνη συγκόλλησης προστατεύεται από συνεχή ροή αδρανούς αερίου.

Η συγκόλληση με βυθισμένο τόξο (Submerged Arc Welding – SAW) είναι μία αυτοματοποιημένη μέθοδος κατά την οποία το ηλεκτρικό τόξο δημιουργείται μεταξύ ενός ηλεκτροδίου (με τη μορφή σύρματος) και του προς συγκόλληση μετάλλου. Το ηλεκτρικό τόξο και η λίμνη συγκόλλησης προστατεύονται από ένα στρώμα τηγμένης σκωρίας και από ένα στρώμα άτηκτου κοκκώδους συλλιπάσματος (σκόνη βόρακα – flux).

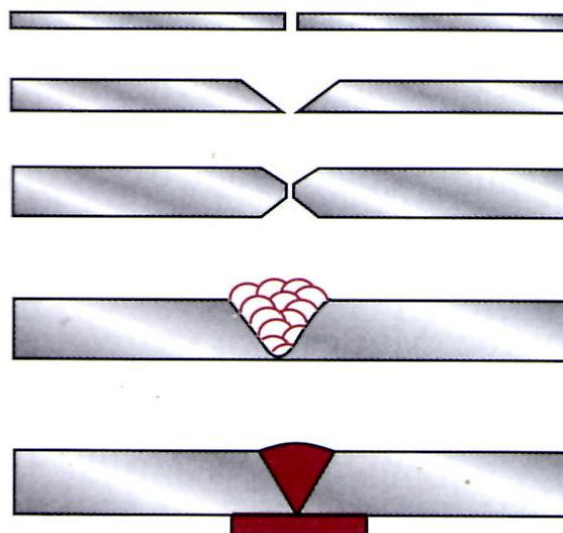
Στο παρακάτω σχήμα (σχ. 3.4) βλέπουμε τη διαδικασία μιας συγκόλλησης συμβολής με τη χρήση επενδυμένου ηλεκτροδίου (μέθοδος SMAW). Μεταξύ του ηλεκτροδίου και του μετάλλου αναπτύσσεται ηλεκτρικό τόξο. Η θερμότητα του τόξου προκαλεί την τήξη τόσο των ελασμάτων όσο και του ηλεκτροδίου για τη δημιουργία της σύνδεσης. Όταν αναφερόμαστε στις συνθήκες συγκόλλησης u , εννοούμε κυρίως την ισχύ του ηλεκτρικού τόξου VI , όπου V η τάση και I η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, την ταχύτητα συγκόλλησης, τη μέθοδο συγκόλλησης, τη χρήση ή όχι προστατευτικού αερίου καθώς και την παροχή του, τη χρήση προστατευτικής σκόνης – συλλιπάσματος ή πάστας ηλεκτροδίου

(επένδυση), τη διάμετρο του ηλεκτροδίου, τη γεωμετρία της σύνδεσης (συμβολής ή αυχενική), την προετοιμασία των ακμών (φρεζάρισμα), κ.λ.π.

Ειδικότερα για το τελευταίο, η προετοιμασία εξαρτάται κυρίως από το πάχος των ελασμάτων (βλ. παρακάτω σχήμα 3.5). Για μικρά πάχη δεν απαιτείται προετοιμασία. Για ενδιάμεσα πάχη, οι ακμές φρεζάρονται σε σχήμα V, ενώ για μεγάλα πάχη οι ακμές φρεζάρονται σε σχήμα X. Στις ακμές V ή X χρησιμοποιούνται συγκολλήσεις με πολλαπλά πάσα (multipass welding). Σε πολλές συγκολλήσεις για την επιτυχία της σύνδεσης χρησιμοποιείται επικαλύπτρα (backing strip) για τη συγκράτηση του τηγμένου μετάλλου κατά τη συγκόλληση.



Σχ. 3.4 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μιας συγκόλλησης συμβολής με τη χρήση επενδυμένου ηλεκτροδίου (μέθοδος SMAW)[12]



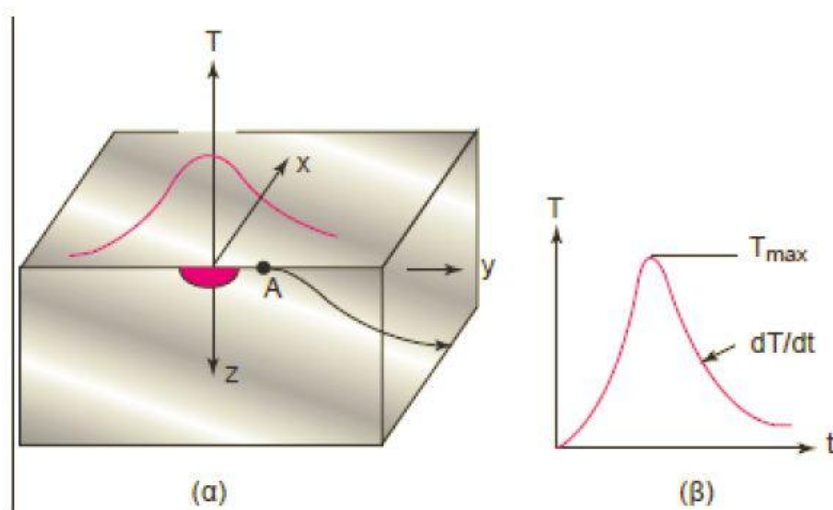
Σχ. 3.5 Σχηματική αναπαράσταση προετοιμασίας ακμών. Παρουσιάζονται με την σειρά (α) Χωρίς προετοιμασία ακμών, (β) Φρέζα τύπου V, (γ) φρέζα τύπου X, (δ) Συγκόλληση με πολλαπλά πάσα, (ε) Συγκόλληση με επικαλύπτρα[12]

Ένα κεντρικό θέμα στις συγκολλήσεις, από το οποίο επηρεάζονται πολλά άλλα φαινόμενα, είναι το θερμοκρασιακό πεδίο (temperature field), που αναπτύσσεται κατά τη συγκόλληση. Στην ουσία πρόκειται για τη θερμοκρασιακή κατανομή $T(x,y,z,t)$ στα ελάσματα κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης. Ο υπολογισμός του θερμοκρασιακού πεδίου μπορεί να γίνει με απλές αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης μετάδοσης θερμότητας, μετά από ορισμένες απλοποιητικές παραδοχές, ή με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων εάν απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια. Οι πιο γνωστές αναλυτικές λύσεις είναι οι λύσεις του Rosenthal. Ένα παράδειγμα αποτελεί θερμοκρασιακό πεδίο για κινούμενη σημειακή θερμική πηγή σε ημιάπειρη πλάκα, όπου η θερμοκρασία σε κάθε σημείο δίδεται από την εξίσωση:

$$T - T_0 = (Q/2\pi k) * e^{-uw/2a} * (e^{-Ur/2a} / R), \text{ όπου } R = \sqrt{w^2 + y^2 + z^2} \text{ και } w = x - ut$$

όπου u η ταχύτητα συγκόλλησης, Q η θερμική ισχύς του τόξου (δηλαδή το γινόμενο VI), x, y, z οι καρτεσιανές συντεταγμένες, k ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και a ο συντελεστής θερμοδιαχυτότητας του υλικού.

Με την κατανομή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (σχ. 3.6) μπορεί κάποιος να προσδιορίσει τα όρια του μετάλλου συγκόλλησης και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης. Εκτός από τις θερμοκρασιακές κατανομές, ενδιαφέρον έχει και ο θερμικός κύκλος (thermal cycle) της συγκόλλησης. Πρόκειται για τη χρονική μεταβολή της θερμοκρασίας (T, t) σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο που μας ενδιαφέρει (π.χ. για το σημείο A του παραπάνω σχήματος). Ο θερμικός κύκλος χαρακτηρίζεται από τη μέγιστη θερμοκρασία T_{max} και το ρυθμό ψύξης (cooling rate) dT/dt , μεγέθη που επηρεάζουν τις μεταβολές της μικροδομής του υλικού στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη των συγκολλήσεων



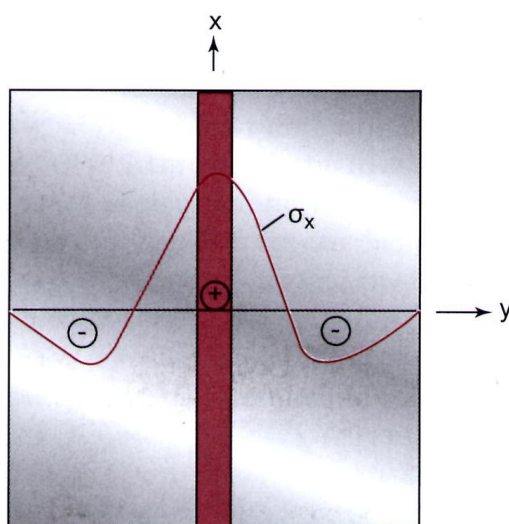
Σχ. 3.6 (α) Θερμοκρασιακή κατανομή $T-y$ και (β) Θερμικός κύκλος της συγκόλλησης.[12]

Το θερμικό φορτίο της συγκόλλησης προκαλεί μηχανικές και μεταλλουργικές επιδράσεις. Οι κυριότερες μηχανικές επιδράσεις είναι η ανάπτυξη παραμενουσών τάσεων (residual stresses) και παραμορφώσεων (distortions). Και οι δύο έχουν μεγάλη σημασία και επηρεάζουν τη μηχανική συμπεριφορά των συγκολλητών κατασκευών. Οι παραμένουσες τάσεις είναι οι τάσεις που παραμένουν στην κατασκευή μετά το πέρας της συγκόλλησης και προκαλούνται από την ανομοιόμορφη κατανομή των θερμικών παραμορφώσεων και ειδικότερα από τη διαμήκη συστολή που λαμβάνει χώρα κατά την ψύξη του υλικού της ραφής. Σημειώνουμε ότι οι θερμικές παραμορφώσεις περιλαμβάνουν σε σημαντικό ποσοστό πλαστικές παραμορφώσεις του υλικού. Η ανομοιομορφία των παραμορφώσεων προκαλείται από την τοπική και ισχυρά ανομοιόμορφη θέρμανση του ελάσματος. Μία τυπική κατανομή παραμενουσών τάσεων σε συγκόλληση συμβολής φαίνεται στο σχήμα (σχ. 3.7) που ακολουθεί. Οι τάσεις είναι εφελκυστικές κοντά στη συγκόλληση ενώ μετατρέπονται σε θλιπτικές μακριά από τη συγκόλληση για λόγους ισορροπίας. Οι τάσεις αυτές μπορεί να προκαλέσουν διάφορα προβλήματα της συγκολλητές κατασκευές της :

- Ρηγμάτωση ή ακόμα και θραύση της συγκόλλησης
- Μείωση της διάρκειας ζωής σε κόπωση
- Εργοδιάβρωση (Stress corrosion cracking)
- Λυγισμό σε λεπτά ελάσματα (οι θλιπτικές παραμένουσες τάσεις).

Είναι φανερό λοιπόν ότι οι παραμένουσες τάσεις στις συγκολλήσεις πρέπει να ελέγχονται και για τους λόγους αυτούς έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες για τη μείωση των παραμενουσών τάσεων, όπως για παράδειγμα η αποτατική ανόπτηση (stress relieving).

Οι παραμορφώσεις είναι διαστατικές μεταβολές που προέρχονται από την ανομοιόμορφη θέρμανση και ψύξη των ελασμάτων κατά τη συγκόλληση αλλά και από τη συστολή του



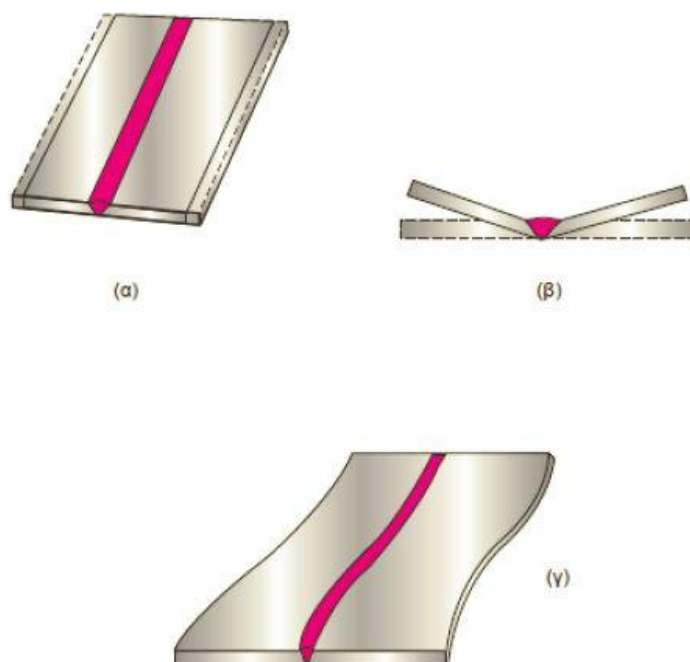
Σχ. 3.7 Κατανομή της διαμήκουσ παραμένουσας τάσης σ_x σε συγκόλληση συμβολής.[12]

μετάλλου συγκόλλησης κατά τη στερεοποίησή του. Ορισμένοι τύποι παραμορφώσεων, όπως η εγκάρσια συστολή, η γωνιακή μεταβολή και η παραμόρφωση λυγισμού φαίνονται στο σχήμα 3.8 που ακολουθεί. Οι παραμορφώσεις των συγκολλήσεων εκτός του ότι στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι αποδεκτές, προκαλούν και άλλα προβλήματα, με κυριότερο την επίδραση στη μηχανική συμπεριφορά των συγκολλητών κατασκευών κάτω από στατική ή δυναμική φόρτιση. Για τους λόγους αυτούς οι παραμορφώσεις των συγκολλήσεων πρέπει να ελέγχονται. Έτσι έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες για τον έλεγχο των παραμορφώσεων τόσο με το σχεδιασμό πριν από τη συγκόλληση, με την κατάλληλη στήριξη και προένταση των ελασμάτων ή την επιλογή της κατάλληλης σειράς ή ακολουθίας συγκόλλησης (welding sequence) όσο και μετά τη συγκόλληση με διαδικασίες εύθυνσης, όπως γίνεται κατά τη γραμμική ή σημειακή θέρμανση των συγκολλήσεων.

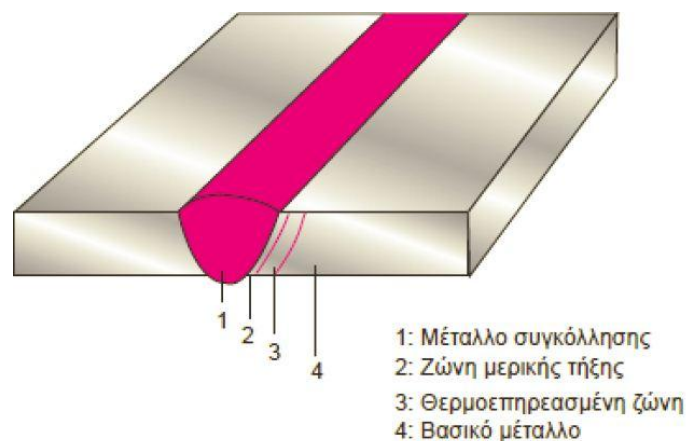
Μέσω μακροσκοπικής παρατήρησης μια ραφή συγκόλλησης χαρακτηρίζεται από τέσσερις ζώνες(Σχ. 3.9):

- Το μέταλλο συγκόλλησης
- Η ζώνη μερικής τήξης
- Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη
- Το βασικό μέταλλο.

Δεν εμφανίζονται πάντα καθαρά και οι τέσσερις ζώνες, έπειτα από μια συγκόλληση. Για παράδειγμα, σε συγκολλήσεις καθαρών μετάλλων η ζώνη μερικής τήξης είναι δυσδιάκριτη.



Σχ. 3.8 Τυπικές Παραμορφώσεις Συγκολλήσεων (α) Εγκάρσια Συστολή, (β) Γωνιακή Μεταβολή, (γ) Λυγισμός[12]



Σχ. 3.9 Απεικόνιση μιας τυπικής συγκόλλησης.[12]

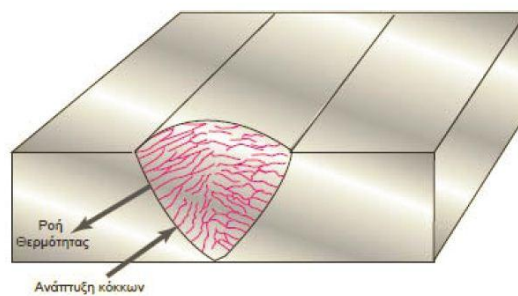
3.1.1 Μέταλλο συγκόλλησης.

Το μέταλλο συγκόλλησης ή αλλιώς η ζώνη τήξης αποτελεί την περιοχή συγκόλλησης, η οποία έχει υποστεί τήξη και έχει σταθεροποιηθεί. Αποτελείται από μικρού μεγέθους και έντονα προσανατολισμένους δενδρίτες που αναπτύσσονται λόγω ταχείας στερεοποίησης από την υγρή φάση. Οι ταχύτητες στερεοποίησης που αναπτύσσονται είναι μεγάλες, της ίδιας τάξης μεγέθους της ταχύτητας της συγκόλλησης, δηλαδή μερικά mm/s. Ο προσανατολισμός των δενδριτών ακολουθεί τη διεύθυνση των ισόθερων καμπυλών. Η χημική σύσταση του μετάλλου συγκόλλησης επηρεάζεται από τη σύσταση του συγκολλητικού υλικού (αναλίσκόμενου ηλεκτροδίου), από το είδος του προστατευτικού αερίου, από την καθαρότητα των ελασμάτων πριν την συγκόλληση, καθώς και από τη σύσταση της επένδυσης του ηλεκτροδίου. Η μικροδομή του μετάλλου συγκόλλησης επηρεάζεται από την ταχύτητα στερεοποίησης, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από τις συνθήκες συγκόλλησης. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μικροδομή του μετάλλου συγκόλλησης είναι κιονοειδής (columnar), διότι η ανάπτυξη των κόκκων πραγματοποιείται από το βασικό μέταλλο προς το κέντρο του μετάλλου συγκόλλησης, δηλαδή αντίθετα στην κατεύθυνση της θερμοροής (βλ σχήμα 3.10). Συνέπειες της στερεοποίησης στο μέταλλο συγκόλλησης αποτελούν :

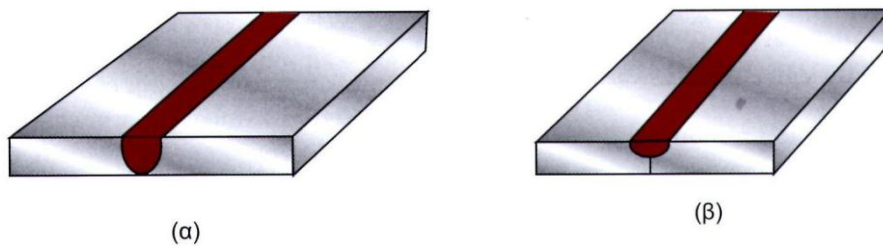
- Ο μικροδιαφορισμός των κραματικών στοιχείων, γεγονός που σημαίνει ότι η χημική σύσταση στο μέταλλο συγκόλλησης δεν είναι ομοιόμορφη,
- Ο σχηματισμός πορώδους (porosity) εξαιτίας του εγκλωβισμού αερίων στη λίμνη συγκόλλησης κατά τη στερεοποίηση.

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αντοχή των συγκολλήσεων είναι η λεγόμενη διείσδυση (penetration) του μετάλλου συγκόλλησης. Η διείσδυση μπορεί να είναι πλήρης (full penetration) ή μερική (partial penetration) (σχήμα 3.11). Στις περισσότερες

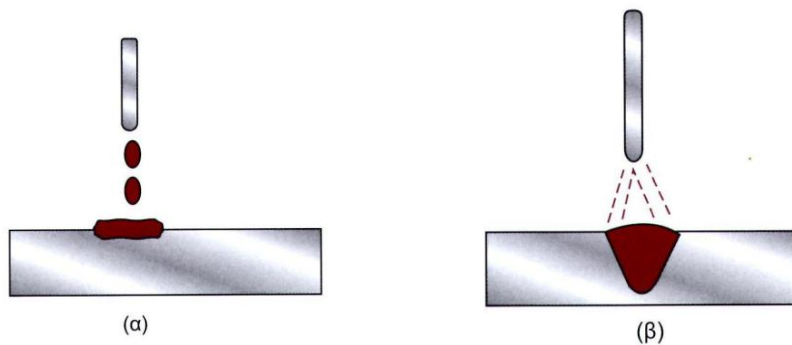
συγκολλήσεις επιδιώκεται η πλήρης διείσδυση. Η διείσδυση επηρεάζεται κυρίως από τη μεταφορά μετάλλου (metal transfer) από το ηλεκτρόδιο ή το σύρμα προς τη συγκόλληση, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από τις συνθήκες συγκόλλησης (π.χ. ένταση ρεύματος, πολικότητα). Ένα γνωστό παράδειγμα αποτελεί η μεταφορά μετάλλου κατά τη συγκόλληση MIG/GMAW. Όταν η ένταση του ρεύματος είναι κάτω από μία κρίσιμη τιμή, το μέταλλο μεταφέρεται από το ηλεκτρόδιο (σύρμα) προς τη συγκόλληση με τη μορφή μεγάλων σταγόνων (globular transfer). Στη περίπτωση αυτή η διείσδυση είναι μικρή. Όταν η ένταση του ρεύματος είναι πάνω από την κρίσιμη τιμή, τότε η μεταφορά μετάλλου πραγματοποιείται με ψεκασμό (spray transfer) και η διείσδυση είναι μεγαλύτερη (σχήμα 3.12).



Σχ. 3.10 Σχηματισμός κιονοειδούς δομής στο μέταλλο συγκόλλησης.[12]



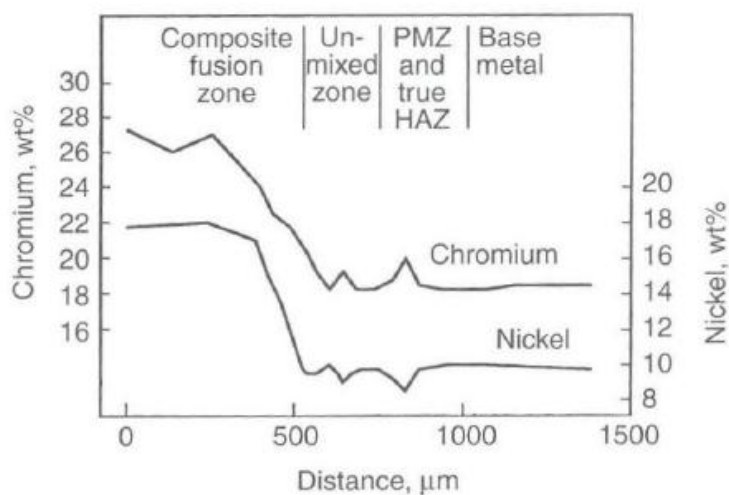
Σχ. 3.11 Απεικόνιση συγκόλλησης (α) πλήρους διείσδυσης, (β) μερικής διείσδυσης.[12]



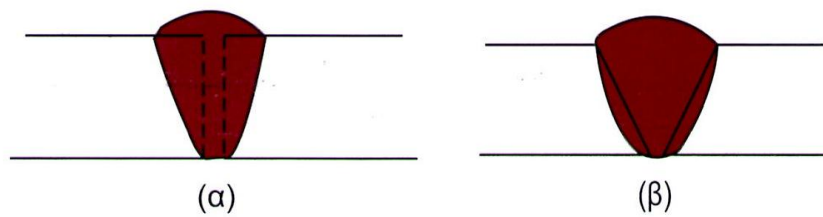
Σχ. 3.12 Επίδραση της μεταφοράς μετάλλου στη διείσδυση (α) μεταφορά με σταγόνες, μικρή διείσδυση (β) μεταφορά με ψεκασμό (σπρέι), μεγάλη διείσδυση.[12]

Η αντοχή του μετάλλου συγκόλλησης εξαρτάται από τη χημική του σύσταση και τη μικροδομή του. Στις περισσότερες συγκολλήσεις επιδιώκεται το μέταλλο συγκόλλησης να είναι εφάμιλλο του βασικού μετάλλου τόσο στη σύσταση όσο και στις ιδιότητες (κατάσταση matching). Η κατάσταση αυτή επιδιώκεται για διάφορους λόγους, όπως (α) μεγάλη αντοχή στη διάβρωση αφού αποφεύγονται διαφορές σύστασης που μπορεί να προκαλέσουν γαλβανικά στοιχεία και (β) ομοιόμορφες μηχανικές ιδιότητες στο μέταλλο συγκόλλησης και το βασικό μέταλλο. Για παράδειγμα, στο σχήμα 3.13 που ακολουθεί, εμφανίζεται η σύσταση των διαφορετικών περιοχών συγκόλλησης ενός ανοξείδωτου χάλυβα 304 με χρήση μετάλλου προσθήκης υψηλής περιεκτικότητας σε Cr και Ni. Παρατηρείται ότι ενώ στη ζώνη τήξης, λόγω του μετάλλου προσθήκης, έχει διαφορά στη σύσταση από το μέταλλο βάσης, τόσο η ζώνη μερικής τήξης όσο και η θερμικά επηρεασμένη ζώνη εμφανίζουν παρόμοια σύσταση με αυτό.

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι ιδιότητες του μετάλλου συγκόλλησης υπερτερούν αυτών του βασικού μετάλλου (κατάσταση overmatching). Αυτό επιδιώκεται κυρίως στις συγκολλήσεις κραμάτων, όπου υπάρχει σχεδόν πάντοτε κάποια απώλεια κραματικών στοιχείων από τη λίμνη συγκόλλησης εξαιτίας της εξάτμισης. Έτσι επιλέγεται ένα ηλεκτρόδιο πιο πλούσιο σε κραματικά στοιχεία από το βασικό μέταλλο. Ένας πρόσθετος λόγος είναι για να καλυφθεί η απώλεια αντοχής του μετάλλου συγκόλλησης εξαιτίας της χυτής δομής του έναντι της ελατής δομής του βασικού μετάλλου.



Σχ. 3.13 Σύσταση διαφορετικών περιοχών συγκόλλησης ανοξείδωτου χάλυβα 304 με χρήση μετάλλου προσθήκης υψηλής περιεκτικότητας σε Cr και Ni.[3]



Σχ. 3.14 Επίδραση προετοιμασίας ακμών στο βαθμό αραίωσης (α) ακμές χωρίς προετοιμασία, μεγάλη αραίωση (β) ακμές με φρέζα V, μικρή αραίωση.[12]

Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου το μέταλλο συγκόλλησης υπολείπεται σε σύσταση και ιδιότητες αυτών του βασικού μετάλλου (κατάσταση undermatching). Στις περιπτώσεις αυτές επιδιώκεται ο ελεγχόμενος εντοπισμός μιας πιθανής αστοχίας αποκλειστικά στη συγκόλληση για την προστασία των υπόλοιπων δομικών στοιχείων από μηχανική αστοχία ή από διάβρωση.

Η χημική σύσταση του μετάλλου συγκόλλησης εξαρτάται από τη σύσταση του ηλεκτροδίου, το υλικό του οποίου αναμειγνύεται κατά την τήξη με αυτό του βασικού μετάλλου. Το γεγονός αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία στις συγκολλήσεις, στις οποίες επιλέγεται ηλεκτρόδιο πιο πλούσιο σε κραματικά στοιχεία σε σχέση με το βασικό μέταλλο. Στην περίπτωση αυτή προκαλείται αραίωση (dilution) του υλικού του ηλεκτροδίου από το βασικό μέταλλο που τήκεται και συμμετέχει στο μέταλλο συγκόλλησης προς το βάρος του μετάλλου συγκόλλησης. Η αραίωση εξαρτάται, μεταξύ άλλων, και από την προετοιμασία των ακμών (βλ. σχήμα 3.14). Γενικά οι συγκολλήσεις με ακμές V ή X με πολλαπλά πάσα παρουσιάζουν μικρότερη αραίωση σε σχέση με συγκολλήσεις χωρίς προετοιμασία ακμών και ενός πάσου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω το μέταλλο συγκόλλησης αποτελεί ίσως το σημαντικότερο τμήμα της συγκόλλησης. Υφίσταται τήξη, κραμάτωση και στερεοποίηση σε εξαιρετικά μικρούς χρόνους ενώ ταυτόχρονα υποβάλλεται σε υψηλές θερμικές τάσεις κατά τη φάση της στερεοποίησης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διάφορα προβλήματα, όπως για παράδειγμα η θερμή ρηγμάτωση (hot cracking).

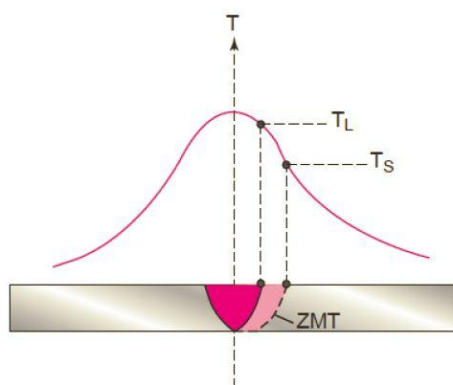
3.1.2 Ζώνη μερικής τήξης.

Η ζώνη μερικής τήξης (partially melted zone), ZMT, ή αλλιώς ζώνη σύνδεσης, είναι η περιοχή της συγκόλλησης μεταξύ του μετάλλου συγκόλλησης και της θερμοεπηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ). Στην περιοχή αυτή ο θερμικός κύκλος της συγκόλλησης είναι τέτοιος ώστε η μέγιστη θερμοκρασία T_{max} είναι μεταξύ της liquidus T_L και της solidus T_s του κράματος (σχήμα 3.15). Στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα μερική τήξη κυρίως στα σύνορα των

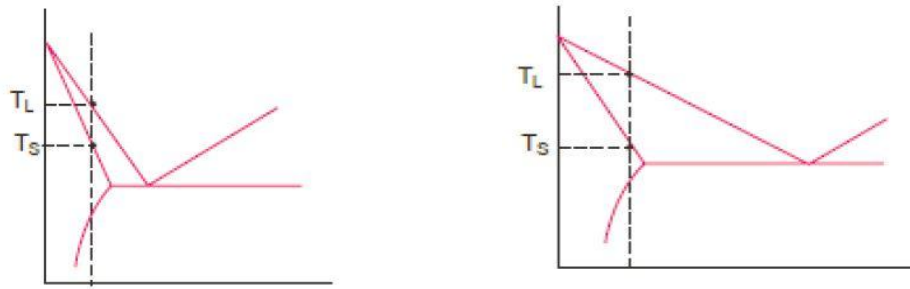
κόκκων αλλά πολλές φορές και στο εσωτερικό των κόκκων. Η ZMT σχηματίζεται ευκολότερα και έχει μεγαλύτερο πλάτος σε κράματα με μεγάλο εύρος στερεοποίησης, δηλαδή μεγάλη διαφορά $T_L - T_s$ (σχήμα 3.16). Μερική τήξη μπορεί να συμβεί και σε θερμοκρασίες μικρότερες της solidus με ένα μηχανισμό που ονομάζεται συστασιακή ψύξη (constitutional liquation). Η τήξη αυτή συμβαίνει κυρίως στις διεπιφάνειες μεταξύ των σωματιδίων δευτερευουσών φάσεων και της μήτρας (π.χ. της φάσης Al_2Cu στα κράματα $Al-Cu$) και οφείλεται στο γεγονός ότι γύρω από τα σωματίδια η σύσταση στη μήτρα αυξάνεται (λόγω μερικής διαλυτοποίησης των σωματιδίων) τόσο ώστε να προκληθεί τήξη όταν η θερμοκρασία υπερβεί την ευτηκτική θερμοκρασία. Έτσι κατά τη συγκόλληση σχηματίζονται υγρά φιλμ γύρω από τα σωματίδια αυτά μέσα στη ZMT. Η ZMT είναι πηγή διάφορων προβλημάτων, όπως π.χ. θερμή ρηγμάτωση και μείωση ολκιμότητας.

3.1.3 Θερμικά επηρεασμένη ζώνη

Η θερμοεπηρεασμένη ζώνη (heat affected zone), ΘEZ , ή αλλιώς θερμικά επηρεασμένη ζώνη, είναι η περιοχή της συγκόλλησης, η οποία δεν τήκεται αλλά επηρεάζεται από τη θερμότητα της συγκόλλησης. Τοποθετείται μεταξύ της ZMT και του βασικού μετάλλου, το οποίο παραμένει ανεπηρέαστο από το θερμικό φορτίο. Στη ΘEZ αναπτύσσονται θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε να προκαλέσουν αλλαγές μικροδομής στερεάς κατάστασης, αλλά ταυτόχρονα αρκετά χαμηλές ώστε να μην προκαλέσουν τήξη. Κάθε σημείο της, επηρεάζεται διαφορετικά τον θερμικό κύκλο, ο οποίος χαρακτηρίζεται από τη μέγιστη θερμοκρασία και το ρυθμό απόψυξης.



Σχ.3.15 Η ζώνη μερικής τήξης ορίζεται από τις θερμοκρασίες liquidus T_L και solidus T_s [12]



Σχ. 3.16 Διαγράμματα φάσεων που δείχνουν (α) μικρό εύρος στερεοποίησης και (β) μεγάλο εύρος στερεοποίησης[12]

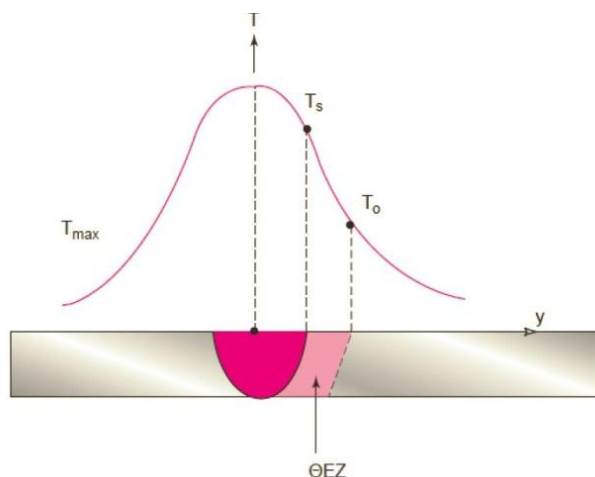
Επομένως, εμφανίζονται διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής και διαφορετικής επιδεκτικότητας στη διάβρωση σε κάθε σημείο. Η ΘΕΖ ορίζεται ως η περιοχή εκείνη όπου η μέγιστη θερμοκρασία του θερμικού κύκλου είναι μεταξύ της solidus T_s και μιας θερμοκρασίας T_o πάνω από την οποία το μέταλλο υφίσταται κάποιας μορφής θερμική επιρροή (σχήμα 3.17). Η θερμοκρασία T_o εξαρτάται από το κράμα και την κατάσταση στην οποία ευρίσκεται αυτό πριν από τη συγκόλληση. Έτσι, για παράδειγμα, σε συγκολλήσεις κοινών χαλύβων, η T_o μπορεί να είναι ευτηκτοειδής θερμοκρασία (723°C). Σε χάλυβες που έχουν ισχυροποιηθεί με βαφή και επαναφορά η T_o μπορεί να είναι η θερμοκρασία επαναφοράς. Σε θερμικά κατεργάσιμα κράματα αλουμινίου, η T_o μπορεί να είναι η θερμοκρασία γήρανσης. Τέλος σε κράματα που έχουν ισχυροποιηθεί με εργοσκλήρυνση, η T_o μπορεί να είναι η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης.

Στη ΘΕΖ συμβαίνουν, ανάλογα με το κράμα, τη μέγιστη θερμοκρασία και το ρυθμό ψύξης, διάφορες μεταβολές στη μικροδομή του υλικού, όπως :

- Ανόπτηση και ανακρυστάλλωση
- Ανάπτυξη των κόκκων
- Διαλυτοποίηση και επανακαθίζηση δευτερευουσών φάσεων
- Διεύρυνση δευτερευουσών φάσεων
- Σχηματισμός μαρτενσίτη (μη επαναφερμένου) σε χάλυβες.

Οι μεταβολές αυτές επιφέρουν αντίστοιχες μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες, όπως :

- Εξασθένιση του υλικού (μείωση της μηχανικής αντοχής)
- Ψαθυροποίηση (λόγω σχηματισμού ψαθυρών φάσεων).



Σχ. 3.17. Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) ορίζεται από τις θερμοκρασίες *solidus* και *To*. [12]

Επίσης στη ΘΕΖ δημιουργούνται προβλήματα ρηγματώσεων, όπως π.χ. το φαινόμενο της ψυχρής ρηγματώσης (cold cracking) ή της ψαθυροποίησης υδρογόνου (hydrogen embrittlement). Οι ρηγματώσεις αυτές επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα των συγκολλήσεων και απαιτούνται ειδικές διαδικασίες συγκόλλησης (special welding procedures) για την αποφυγή τους. Οι διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την προθέρμανση (preheating) για τη μείωση του ρυθμού ψύξης καθώς και τη χρήση ηλεκτροδίων χαμηλού υδρογόνου. Η ΘΕΖ έχει μεγάλη σημασία στις συγκολλήσεις.

Όπως και η χύτευση των μετάλλων έτσι και η συγκόλληση τήξεως είναι μία κατεργασία η οποία δημιουργεί ασυνέχειες που μπορεί να είναι γεωμετρικές ή μεταλλουργικές. Ορισμένες από τις κυριότερες ασυνέχειες είναι το πορώδες, η ατελής τήξη και η ατελής διείσδυση, οι υποκοπές και φυσικά οι ρηγματώσεις. Οι ασυνέχειες των συγκολλήσεων πρέπει να εντοπίζονται και να αξιολογούνται. Εάν μία ασυνέχεια θέτει σε κίνδυνο την καταλληλότητα για λειτουργία (fitness-for-service) τότε θεωρείται ως σφάλμα της συγκόλλησης (weld defect) που πρέπει να αντιμετωπιστεί είτε με επισκευή (weld repair) είτε με μη αποδοχή της συγκόλλησης. Η ανίχνευση των ασυνεχειών είναι αντικείμενο του μη-καταστρεπτικού ελέγχου (Non-Destructive Evaluation, NDE) των συγκολλήσεων που περιλαμβάνει όλες τις δραστηριότητες δοκιμών, επιθεώρησης και ελέγχου μιας συγκόλλησης για την ανίχνευση και εντοπισμό μιας ασυνέχειας (είδος, θέση, μέγεθος, προσανατολισμός), ούτως ώστε να αξιολογηθεί εάν είναι αποδεκτή σύμφωνα με συγκεκριμένα πρότυπα και προδιαγραφές που διέπουν τη συγκεκριμένη συγκολλητή κατασκευή. Οι σημαντικότερες τεχνικές μη-καταστρεπτικού ελέγχου των συγκολλήσεων είναι :

- Οπτικός έλεγχος
- Έλεγχος με Διεισδυτικά Υγρά

- Έλεγχος με μαγνητικά σωματίδια
- Έλεγχος με υπερήχους
- Έλεγχος με δινορρεύματα
- Ραδιογραφικός έλεγχος.

3.1.4 Μέταλλο βάσης

Πρόκειται για τη ζώνη όπου το υλικό δεν έχει υποστεί καμία φυσικοχημική αλλαγή και κανένα μεταλλουργικό μετασχηματισμό από την κατεργασία της συγκόλλησης. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, το μέταλλο βάσης (όπως και ολόκληρη η συνδεσμολογία της συγκόλλησης) μπορεί να είναι φορέας παραμορφώσεων (από διαμήκης συστολής) και εγκάρσιων παραμενουσών τάσεων, ανάλογα με το βαθμό συγκράτησης των μερών της συγκόλλησης.

3.2 Συγκόλληση με επενδυμένα ηλεκτρόδια (SMAW)

Η συγκόλληση με επενδυμένα ηλεκτρόδια απαιτεί τον έλεγχο τριών μεταβλητών: της ταχύτητας κίνησης του ηλεκτροδίου, της έντασης του ρεύματος και της τάσης του τόξου. Η συγκόλληση γίνεται με εναλλασσόμενο (A.C.) και με συνεχές ρεύμα (D.C.). Στην περίπτωση χρήσης D.C. μπορεί να έχουμε ορθή (straight polarity d.c.s.p.) ή ανάστροφη (reverse polarity, d.c.r.p.) πολικότητα.

Τα επενδυμένα ηλεκτρόδια ταξινομούνται από τους διεθνείς οργανισμούς τυποποίησης ή τα ινστιτούτα συγκόλλησης ανάλογα με την αντοχή τους, το είδος επένδυσης, τα χαρακτηριστικά εφαρμογής και τα στοιχεία κράματος.

Ο ρόλος της επένδυσης των ηλεκτροδίων συνοψίζεται στα παρακάτω σημεία:

- Παρέχει προστασία από ανεπιθύμητα αέρια, κυρίως O_2 , N_2 , H_2 με τη δημιουργία προστατευτικού παραπετάσματος αερίων (CO_2 , H_2O) γύρω από το τόξο.
- Πραγματοποιείται χημική αντίδραση της τηγμένης σκουριάς με το βασικό μέταλλο για την αφαίρεση των μη επιθυμητών O_2 και H_2 (προσθήκη Si, Mn στην επένδυση για το πρώτο και CaF για το δεύτερο).
- Παρέχει προστασία στο τηγμένο μέταλλο.

Για την επιτυχία των σκοπών αυτών χρησιμοποιούνται διάφορα είδη επενδύσεων (fluxes). Το O_2 και το N_2 στην περίπτωση Α προέρχονται από τον αέρα και το H_2 από τη διάσπαση της υγρασίας. Το οξυγόνο προκαλεί οξείδωση των συστατικών που έχουν μεγάλη χημική

συγγένεια με το οξυγόνο. Στους ανοξειδωτού χάλυβες, εκτός από το χρώμιο, υπάρχουν και άλλα ευοξειδωτά στοιχεία, όπως το τιτάνιο, το αργίλιο, το πυρίτιο. Τα οξείδια έχουν σημείο τήξης πολύ υψηλό και στα σημεία όπου αποτίθενται εμποδίζουν τη διαβροχή του μετάλλου βάσης από το μέταλλο συγκόλλησης. Προκύπτουν έτσι ασυνέχειες οι οποίες συχνά επικοινωνούν με τον αέρα και, λόγω του διαφορικού αερισμού, γίνονται εστίες έντονης τοπικής διάβρωσης. Ταυτόχρονα μειώνεται η μηχανική αντοχή.

Το άζωτο επιδρά αρνητικά κυρίως στους φερριτικούς χάλυβες. Στους ωστενιτικούς και τους μαρτενσιτικούς χάλυβες το άζωτο δεν είναι κατά κανόνα βλαβερό, σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις είναι και επιθυμητό, ως γ-φερρογόνο (ισοδύναμο του νικελίου).

Το υδρογόνο δεν έχει καμία επίδραση στους ωστενιτικούς χάλυβες, διότι ο ωστενίτης έχει την ευχέρεια να το διαλύει. Στους φερριτικούς πρέπει να αποφεύγεται και στους μαρτενσιτικούς είναι πολύ βλαβερό.

Το μέταλλο συγκόλλησης στους ανοξειδωτούς χάλυβες εκλέγεται ώστε να έχει την ίδια ή παραπλήσια σύνθεση με το μέταλλο βάσης. Αυτό γίνεται για να διατηρούνται οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του μετάλλου βάσης.

Επειδή κατά τη συγκόλληση υπάρχει απώλεια ενός ποσοστού ευοξειδωτών στοιχείων, κυρίως χρωμίου στη σκουριά, οι κατασκευαστές των ηλεκτροδίων ρυθμίζουν τη μέση σύνθεση λαμβάνοντας υπόψη και την απώλεια. Το επιπλέον χρώμιο προσθέτουν συνήθως στο συλλίπασμα υπό μορφή σιδηροχρωμίου σε σκόνη. Σε μορφή σκόνης προστίθεται στο συλλίπασμα και το Mo, ενώ ο πυρήνας του ηλεκτροδίου είναι σύρμα από κοινή ποιότητα ανοξειδωτού χάλυβα.

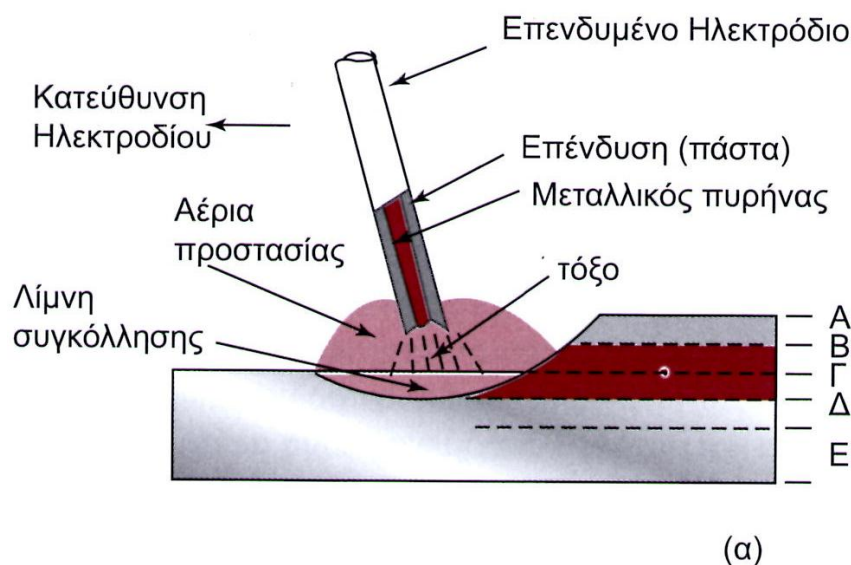
Το πρόβλημα που παρατηρείται με τα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου είναι ότι για την ίδια διάμετρο μπορούν να δεχθούν εντάσεις κατά 30% μικρότερες από τα κοινά ηλεκτρόδια μαλακού χάλυβα, κι αυτό οδηγεί σε μειωμένη ταχύτητα τήξης και επομένως παραγωγικότητα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ανοξειδωτοί χάλυβες, και ιδιαίτερα οι ωστενιτικοί, παρουσιάζουν χαμηλή ειδική αγωγιμότητα και αν χρησιμοποιηθούν εντάσεις ρεύματος όπως στην περίπτωση των κοινών χαλύβων, το ηλεκτρόδιο θερμαίνεται, ερυθροπυρώνεται σε όλο του το μήκος και καταστρέφεται.

Για να επιτευχθούν εντάσεις ισοδύναμες προς αυτές που επιτυγχάνονται με ηλεκτρόδια κοινών χαλύβων της ίδιας διαμέτρου, ορισμένοι κατασκευαστές κατασκεύασαν ηλεκτρόδια με πυρήνα από μαλακό χάλυβα και πρόσθεσαν όλα τα κραματικά στοιχεία στην πάστα των ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση αυτή, το μέταλλο συγκόλλησης παρουσιάζει ετερογένεια, σε μικροσκοπική κλίμακα, λόγω ανεπαρκούς ανάμιξης. Μερικές φορές γδέρνεται τοπικά το συλλίπασμα από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, κι αυτό προκαλεί στιγμιαία απόθεση κοινού χάλυβα. Το ίδιο συμβαίνει και με τις εκτινάξεις του πυρήνα που είναι κοινός χάλυβας και δημιουργεί στην απόθεση ευπαθή σημεία στη διάβρωση.

Έχουν χρησιμοποιηθεί όλοι οι τύποι συλλιπάσματος για την επένδυση, τελικά όμως επικράτησαν τα ηλεκτρόδια ρουτιλίου και τα βασικά, τα οποία προσφέρουν δυνατότητα συγκόλλησης σε κάθε θέση. Τα ηλεκτρόδια ρουτιλίου χρησιμοποιούνται με συνεχές και εναλλασσόμενο ρεύμα, ενώ τα βασικά με συνεχές και με ανάστροφη πολικότητα. Η ανάστροφη πολικότητα εκλέγεται για να αυξήσει το ρυθμό τήξης του ηλεκτροδίου, αν και η πολικότητα αυτή μειώνει τη διείσδυση.

Οι μηχανές συγκόλλησης διακρίνονται σε συνεχούς ρεύματος και εναλλασσόμενου ρεύματος. Η πιο γνωστή και ευρύτετα χρησιμοποιούμενη σήμερα μέθοδος μηχανοποίησης της συγκόλλησης με επενδεδυμένα ηλεκτρόδια είναι η συγκόλληση βαρύτητας (σχήμα 3.18). Στον απλούστερο τύπο συσκευής, η τσιμπίδα με το ηλεκτρόδιο υποστηρίζεται από τα προς συγκόλληση ελάσματα. Καθώς το ηλεκτρόδιο αναλίσκεται, η τσιμπίδα ολισθαίνει σε οδηγό υπό την επίδραση της βαρύτητας. Λόγω της κλίσης του οδηγού, η ολίσθηση αυτή συνοδεύεται και από μια συνιστώσα της κίνησης κατά μήκος της γραμμής συγκόλλησης. Για την οικονομικότητα της μεθόδου απαιτούνται ηλεκτρόδια μεγάλου μήκους. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρύτετα στη ναυπηγική για επίπεδες- μετωπικές αυχενικές συγκολλήσεις. Στο σχήμα 3.18 απεικονίζεται μια τυπική εγκάρσια τομή στον άξονα συγκόλλησης, όπου:

- Α, επιφανειακή κρούστα σκουριάς
- Β, ενίσχυση συγκόλλησης
- Γ, διείσδυση
- Β+Γ, εναπόθεση μετάλλου (μέταλλο συγκόλλησης)
- Δ, θερμικά επηρεασμένη ζώνη
- Ε, βασικό μέταλλο.

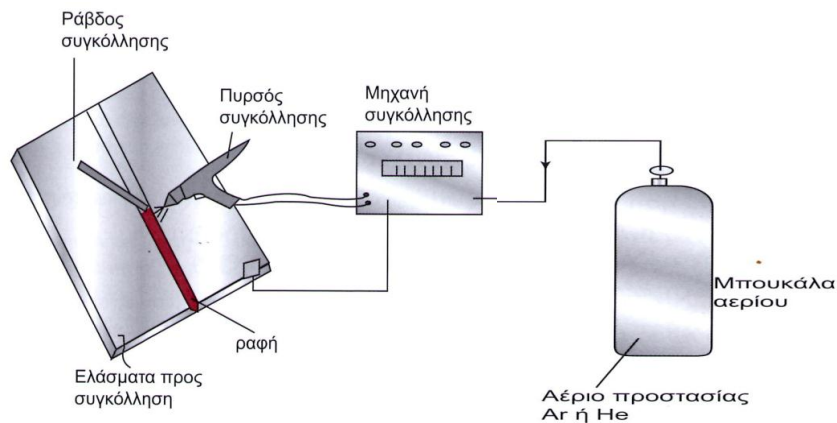


Σχ. 3.18 Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου SMAW.[12]

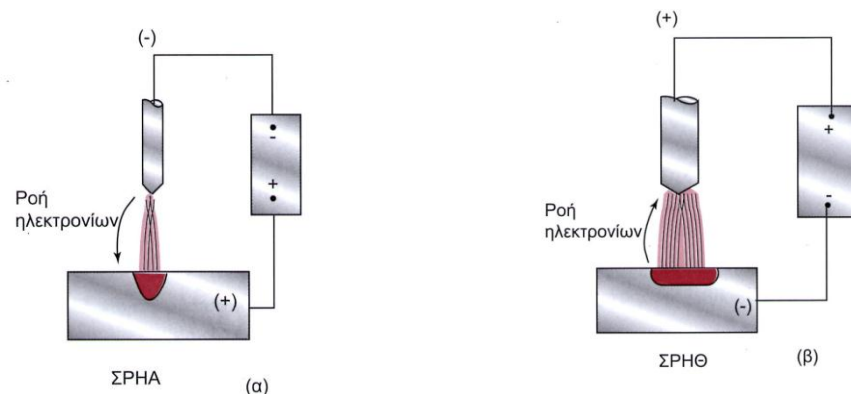
3.3 Συγκόλληση με μη αναλίσκόμενο ηλεκτρόδιο βολφραμίου (TIG/GTAW)

Είναι η μέθοδος συγκόλλησης, που ονομάζεται επίσης και TIG (Tungsten Inert Gas) (σχήμα 3.19) που χρησιμοποιεί αδρανές αέριο για την προστασία της συγκόλλησης από την ατμόσφαιρα. Το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο είναι από μη τηκόμενο βολφράμιο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και προστιθέμενο μέταλλο.

Η συγκόλληση γίνεται με συνεχές ρεύμα με ορθή ή ανάστροφη πολικότητα (σχήμα 3.20). Η κατανομή της θερμότητας στο ηλεκτρικό τόξο είναι για την άνοδο (+) 80%, για την κάθοδο (-) 5% και η μεταφορά από αέριο 15%. Επομένως, για τα περισσότερα μέταλλα χρησιμοποιείται η ορθή πολικότητα. Εξαιρεση αποτελεί το αλουμίνιο, όπου χρησιμοποιείται ανάστροφη πολικότητα για να επιτευχθεί καθοδικός καθαρισμός. Εναλλασσόμενο ρεύμα χρησιμοποιείται με υψηλή συχνότητα και υψηλή τάση για τη βελτίωση της ευστάθειας του τόξου.



Σχ. 3.19. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου TIG-GTAW. [12]



Σχ. 3.20 (α) Πολικότητα Συνεχούς Ρεύματος Ηλεκτροδίου Αρνητικού (ορθή πολικότητα), (β) Πολικότητα Συνεχούς Ρεύματος Ηλεκτροδίου Θετικού (ανάστροφη πολικότητα) [12].

Αέρια προστασίας που χρησιμοποιούνται είναι το αργό και το ήλιο, που απαιτεί μεγάλη τάση τόξου και προκαλεί μεγαλύτερη διείσδυση, οπότε χρησιμοποιείται σε παχιά ελάσματα. Στους οστενιτικούς χάλυβες μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη διείσδυση με αύξηση της τάσης του τόξου, προσθέτοντας στο αργό μέχρι 10% H₂. Στους άλλους χάλυβες η ύπαρξη υδρογόνου απαγορεύεται.

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε:

1. (α) καθαρού βολφραμίου (EWP)
2. (β) βολφραμίου με 1-2% θόριο (EWTh-1, EWTh-2)
3. (γ) βολφραμίου με 0,15-0,40% ζirkόνιο (EWZr)
4. (δ) καθαρού βολφραμίου με εξωτερικό λεπτό κέλυφος από κράμα βολφραμίου και 1-2% θορίου (EWTh-3).

Τα τελευταία παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκπομπή ηλεκτρονίων, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και μεγαλύτερη αντίσταση σε απορρόφηση ακαθαρσιών από το περιβάλλον. Ακόμη με τα ηλεκτρόδια αυτά είναι πιο εύκολο το άναμμα του τόξου, ενώ και το ίδιο το τόξο είναι σταθερότερο. Στην GTAW η μηχανή συγκόλλησης έχει συνήθως χαρακτηριστική σταθερού ρεύματος. Σε ημιαυτόματες συγκολλήσεις σωληνώσεων με GTAW έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ρεύμα ορθής πολικότητας (αρνητικό ηλεκτρόδιο) σε παλμούς.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι πιστολιών συγκόλλησης, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή. Από αυτά άλλα είναι υδρόψυκτα και άλλα αερόψυκτα, ενώ μερικά φέρουν και βαλβίδες για τη ρύθμιση της παροχής του αερίου προστασίας.

Η τεχνική GTAW δίνει άριστες συγκολλήσεις. Ενδείκνυται για συγκόλληση σε μικρά και σε μεγάλα πάχη. Μηχανοποιημένη και αυτόματη χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα με ραφή.

3.4 Συγκόλληση με τηκόμενο ηλεκτρόδιο και προστασία αερίου (GMAW)

Σε αυτή τη μέθοδο συγκόλλησης χρησιμοποιείται προστασία αερίου και η απαιτούμενη θερμότητα παρέχεται από το ηλεκτρικό τόξο που σχηματίζεται μεταξύ ενός τηκόμενου ηλεκτροδίου και των προς συγκόλληση τεμαχίων.

Η μέθοδος αυτή όταν πρωτοεμφανίστηκε, θεωρείτο ως μέθοδος υψηλής πυκνότητας ρεύματος. Βασικός της σκοπός ήταν η συγκόλληση κραμάτων αλουμινίου και ονομάστηκε MIG (Metal Inert Gas). Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν και ρεύματα χαμηλής πυκνότητας και παλλόμενο συνεχές ρεύμα και χρησιμοποιήθηκε σε συγκολλήσεις και άλλων μετάλλων. Για την προστασία του μετάλλου χρησιμοποιήθηκαν και ενεργά αέρια, κυρίως CO₂.

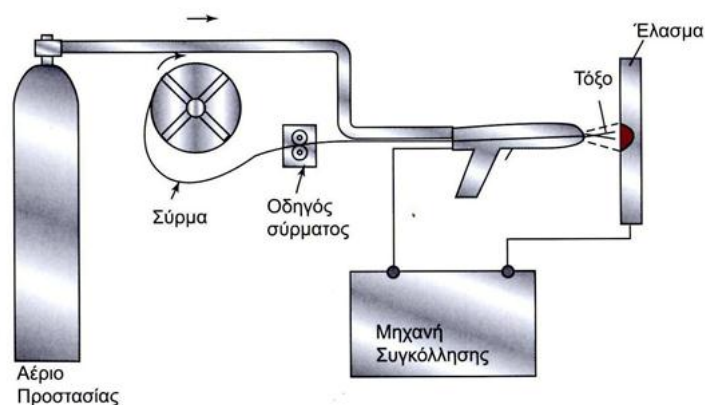
Αποτέλεσμα αυτών ήταν η μετονομασία της σε GMAW, που είναι ευρύτερος όρος (σχήμα 3.21).

Η συγκόλληση πραγματοποιείται με συνεχές ρεύμα, με ορθή και ανάστροφη πολικότητα. Με ορθή πολικότητα υπάρχει μεταφορά υλικού με σταγόνες, ενώ με ανάστροφη πολικότητα συμβαίνει μεταφορά υλικού με σταγονίδια (σχήμα 3.22 και 3.23). Στο μαλακό χάλυβα με ανάστροφη πολικότητα και με χρήση αργού, συμβαίνει μετατροπή της μεταφοράς υλικού από σταγόνες σε σταγονίδια, σε συγκεκριμένη τιμή του ρεύματος I_{tr} , η οποία ονομάζεται τιμή μετάβασης (σχήμα 3.23).

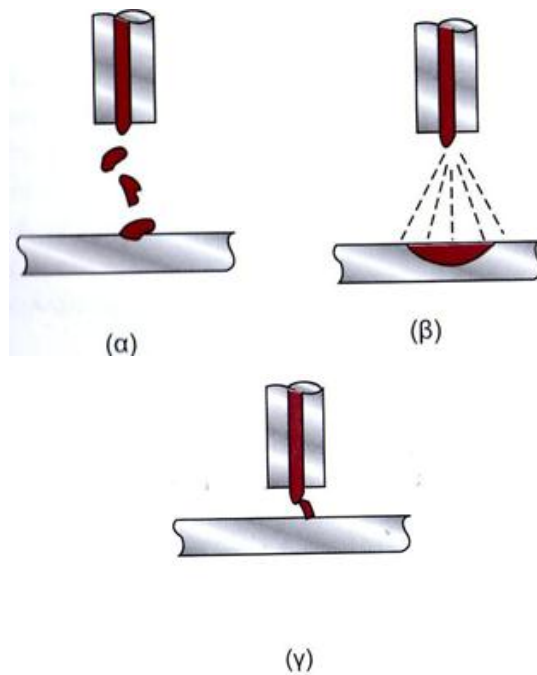
Επίσης το προστιθέμενο μέταλλο μεταφέρεται με τεχνική βύθισης ή βραχυκύκλωσης, η οποία αναπτύχθηκε για να γίνει δυνατή η συγκόλληση σε πολύ λεπτά ελάσματα και σε όλες τις θέσεις, χωρίς τη χρήση αδρανών αερίων προστασίας (σχήμα 3.22). Οι εντάσεις και οι τάσεις ρεύματος που χρησιμοποιούνται είναι μικρές. Μεταξύ του ηλεκτροδίου και των προς συγκόλληση μετάλλων υπάρχει βολταϊκό τόξο. Μεταφορά υλικού γίνεται μόνο κατά τη διάρκεια επαφής του ηλεκτροδίου με το τηγμένο μέταλλο, που συμβαίνει 20 έως 200 φορές το δευτερόλεπτο.

Στις συγκολλήσεις ανοξειδωτων χαλύβων, το οξυγόνο που χρησιμοποιείται ως αέριο προστασίας, στοχεύει στην καλύτερη διείσδυση. Ακόμη το οξυγόνο είναι ευνοϊκό στην περίπτωση των οστενιτικών χαλύβων με χαμηλό άνθρακα, επειδή εμποδίζει την ενανθράκωση. Οι περιεκτικότητες οξυγόνου που χρησιμοποιούνται είναι μεταξύ 2 και 10%.

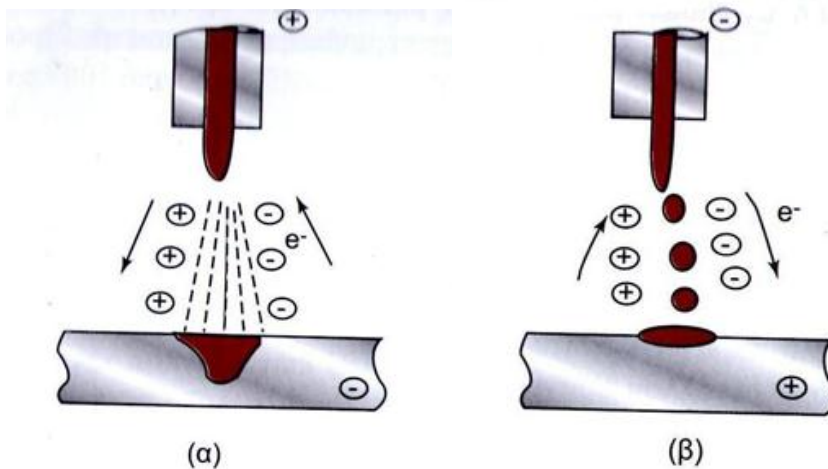
Στη συγκόλληση GMAW με προστασία αδρανούς αερίου, τα συμπαγή ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται, έχουν συνήθως την ίδια σύνθεση με το προς συγκόλληση βασικό μέταλλο. Όταν το χρησιμοποιούμενο αέριο είναι ενεργό (π.χ. μίγμα με O_2 και CO_2), τότε είναι απαραίτητη η προσθήκη αποξειδωτικών, κυρίως Si και Mn, στο κράμα του ηλεκτροδίου. Οι πιο συνηθισμένες χρησιμοποιούμενες διαμέτροι ηλεκτροδίων είναι από 1,02 έως 1,59 mm, αλλά υπάρχουν και ηλεκτρόδια μικρότερων (μέχρι 0,5 mm) και μεγαλύτερων (μέχρι 3,18 mm) διαμέτρων.



Σχ. 3.21 Σχηματική απεικόνιση μεθόδου GMAW/MIG.[12]



Σχ. 3.22 Μεταφορά μετάλλου κατά συγκόλληση GMAW/MIG (α) μεταφορά με σταγόνες, (β) μεταφορά με σπρέι, (γ) μεταφορά με βραχυκύκλωμα.[12]



Σχ. 3.23 Επίδραση της πολικότητας στη μεταφορά μετάλλου (α) ανάστροφη πολικότητα, (β) ορθή πολικότητα.[12]

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

Επειδή η GMAW είναι μέθοδος συγκόλλησης με πολύ υψηλή πυκνότητα έντασης ρεύματος, αν χρησιμοποιηθεί μηχανή συγκόλλησης, απαιτείται σταθερή ή ελαφρά ανερχόμενη τάση. Επίσης, το συνεχές ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται με σταθερή ταχύτητα.

Μια νεότερη εξέλιξη στον τομέα των μηχανών είναι οι μηχανές παλλόμενου ρεύματος, οι οποίες παρέχουν δύο επίπεδα έντασης ρεύματος. Το σταθερό ρεύμα χαμηλής έντασης δεν είναι σε θέση να προκαλέσει μεταφορά του τηκόμενου υλικού σε σταγονίδια. Το ρεύμα υψηλότερης έντασης, υπό μορφή παλμών, υπερτίθεται στο πρώτο. Η μέγιστη τιμή του συνολικού ρεύματος είναι υψηλότερη της τιμής μετάβασης, οπότε η μεταφορά γίνεται με ψεκασμό. Σημαντικό πλεονέκτημα των μηχανών αυτών είναι ότι η επιθυμητή μεταφορά με ψεκασμό γίνεται με αποδοτικότερη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας. Εξέλιξη αυτών των μηχανών συγκόλλησης αποτελούν οι μηχανές synergic pulsed MIG.

Υπάρχουν παραλλαγές της μεθόδου GMAW, δύο από τις σημαντικότερες είναι οι εξής:

1. Χρήση σωληνοειδών ηλεκτροδίων

Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και ως FCAW (Flux Cored Arc Welding-Συγκόλληση τόξου με χρήση σωληνοειδών ηλεκτροδίων). Το βασικό χαρακτηριστικό της είναι ότι τα ηλεκτρόδια είναι μεν μεταλλικά αλλά σωληνοειδή που στο εσωτερικό τους (πυρήνα) περιέχουν σκόνη, παρόμοια με εκείνη των επενδυμένων ηλεκτροδίων. Η συγκόλληση γίνεται με ή χωρίς αέριο προστασίας. Στην τελευταία περίπτωση το αέριο είναι συνήθως CO₂.

Σε σχέση με την κλασική GMAW, η μέθοδος αυτή παρέχει μεγαλύτερη ταχύτητα συγκόλλησης, μεγαλύτερη διείδυση και τη δυνατότητα συγκόλλησης σκουριασμένων υλικών ή κραμάτων με προστασία CO₂. Παρουσιάζει όμως, μεγαλύτερη κατανάλωση αερίου, χαμηλότερη απόδοση και το πρόβλημα της αφαίρεσης της σκουριάς.

2. Συγκόλληση στενού διακένου (Narrow Gap Welding)

Με την παραλλαγή αυτή της GMAW είναι δυνατή η συγκόλληση πολύ παχέων ελασμάτων (μέχρι και 400 mm) φερρομαγνητικών υλικών με ανοιχτή συμβολή ή τύπου V πολύ μικρής γωνίας. Τα ελάσματα τοποθετούνται έτσι ώστε το διάκενο στη ρίζα τους να είναι 6 με 10 mm μόνο, ανεξάρτητα από το πάχος τους. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρύτατα στην Ιαπωνία, όπου έχουν αναπτυχθεί τουλάχιστον 8 διαφορετικά συστήματα. Κοινό χαρακτηριστικό αυτών είναι ότι το τόξο πάλλεται και κάμπτεται προς την κατεύθυνση των τοιχωμάτων των ελασμάτων για την επίτευξη καλύτερης τήξης.

Κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η οικονομικότητα, η δημιουργία χαμηλότερων παραμενουσών τάσεων και η βελτιωμένη δυσθραυστότητα της συγκόλλησης. Σημαντικό μειονέκτημα είναι η δυσκολία να επιδιορθωθούν τυχόν σφάλματα.

3.5 Συγκόλληση με βυθισμένο τόξο (SAW)

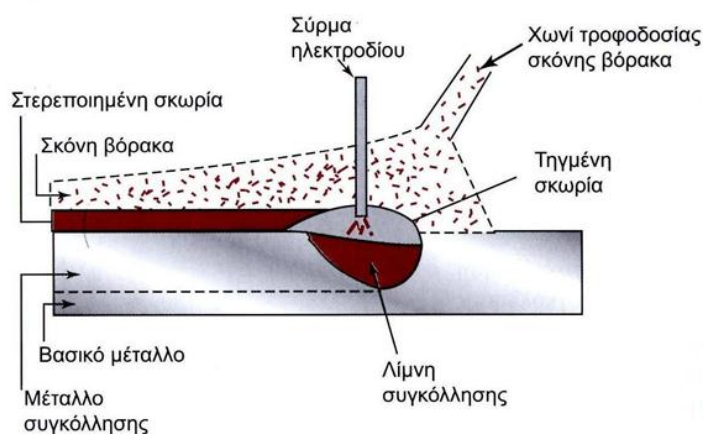
Στη μέθοδο αυτή το προστιθέμενο μέταλλο προέρχεται από το ηλεκτρόδιο και η συγκόλληση επιτυγχάνεται με τη σύντηξη των μετάλλων με τη θέρμανσή τους με τη βοήθεια ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρικών τόξων που δημιουργούνται μεταξύ ενός ή περισσοτέρων ηλεκτροδίων και του προς συγκόλληση ελάσματος. Το τόξο προστατεύεται από στρώμα κοκκώδους εύτηκτου υλικού που τοποθετείται πάνω στην προς συγκόλληση περιοχή (σχήμα 3.24). Το κύριο χαρακτηριστικό είναι η μεγάλη πυκνότητα έντασης ρεύματος με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγάλη διείδυση και να είναι δυνατή η συγκόλληση ελασμάτων μεγάλου πάχους.

3.6 Σύγκριση των διαφόρων μεθόδων συγκόλλησης

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1), γίνεται σύγκριση διαφόρων μεθόδων συγκόλλησης, όπου αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε μιας μεθόδου.

3.6.1 Μέθοδοι συγκόλλησης στην ανέγερση πλοίων

Στον Πίνακα 3.2, παρουσιάζονται οι μέθοδοι συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια της ανέγερσης πλοίων.



Σχ. 3.24. Απεικόνιση της μεθόδου συγκόλλησης με βυθισμένο τόξο (SAW). [12]

Πίνακας 3.1 Σύγκριση μεθόδων συγκόλλησης[5]

	SMAW	GTAW	Βυθισμένου τόξου	GMAW
Ταχύτητα παραγωγής	5	6 (χαμηλότερη)	2	4
Κόστος εγκατάστασης	1 (χαμηλότερο)	3	5	4
Δυσθραυστότητα μετάλλου συγκόλλησης	3 (με ηλεκτρόδιο χαμηλού υδρογόνου)	1 (καλύτερη)	5	2
Θέσεις συγκόλλησης	Όλες	Όλες	επίπεδη	Όλες
Πλεονεκτήματα	η πιο ευέλικτη μέθοδος	μεγάλη ευκολία στο άναμμα του τόξου	μεγαλύτερη παραγωγι- κότητα	μεγάλη ευκολία στο άναμμα του τόξου
Μειονεκτήματα	-	σημαντική επίδραση του ανέμου	-	σημαντική επίδραση του ανέμου

Πίνακας 3.2 Μέθοδοι συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται στα στάδια ανέγερσης πλοίων [5]

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 αναλυσκόμενου Οδηγού
		Κατά συμβολή (επίπεδη)	Βυθισμένου τόξου GMAW (με CO ₂)

3.7 Διάβρωση των συγκολλήσεων των οστενιτικών ανοξείδωτων [3],[19],[20],[25]

Τα υλικά από ανοξείδωτο χάλυβα και κατά συνέπεια τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για τη συγκόλλησή τους, επιλέγονται με βάση την επαρκή αντοχή τους στη διάβρωση, ανάλογα

με τη χρήση για την οποία προορίζονται. Αυτό σημαίνει πως το μέταλλο συγκόλλησης που χρησιμοποιείται πρέπει να διαθέτει σύσταση παρόμοια με του βασικού μετάλλου, όσον αφορά συγκεκριμένα κραματικά στοιχεία όπως χρώμιο, νικέλιο και μολυβδαίνιο, ώστε να διασφαλίζονται οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και μάλιστα κάποιες φορές να υπερτερεί του μετάλλου βάσης. Ο κύκλος θέρμανσης και ψύξης που πραγματοποιείται κατά τη συγκόλληση καθορίζει τη μικροδομή και την επιφανειακή σύσταση της συγκόλλησης και του παρακείμενου μετάλλου βάσης. Συνεπώς, η αντοχή στη διάβρωση αυτογενών συγκολλήσεων (συγκολλήσεις που γίνονται χωρίς τη χρήση μετάλλων συγκόλλησης) και των συγκολλήσεων που γίνονται με αντίστοιχα μέταλλα συγκόλλησης ενδέχεται να είναι χαμηλότερη από την αντοχή στη διάβρωση των μετάλλων βάσης που έχουν ανοπτηθεί κατάλληλα εξαιτίας των παρακάτω παραγόντων :

- Ανακρυστάλλωση και μεγέθυνση των κόκκων στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη
- Εξάτμιση των κραματικών στοιχείων από το λουτρό συγκόλλησης
- Μόλυνση του λουτρού συγκόλλησης
- Μικροδιαφορισμός
- Κατακρήμνιση δευτερευουσών φάσεων
- Σχηματισμός μη αναμεμιγμένων ζωνών

Η αντοχή στη διάβρωση της συγκόλλησης μπορεί συνήθως να διατηρηθεί με εξισορρόπηση των κραματικών συνθέσεων ώστε να εμποδιστούν κάποιες συγκεκριμένες αντιδράσεις κατακρήμνισης , προστασία των τηγμένων επιφανειών και των θερμών μεταλλικών επιφανειών από την αντίδραση με αέρια του περιβάλλοντος συγκόλλησης και επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων συγκόλλησης.

3.7.1 Προβλήματα στη συγκολλησιμότητα ανοξειδωτων ωστενιτικών χαλύβων

Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν εξαιρετική συγκολλησιμότητα. Όμως, παρουσιάζουν δύο συγκεκριμένα προβλήματα. Το πρώτο αφορά στη θερμική ευαισθητοποίηση και το δεύτερο στη θερμή ρωγμάτωση. Στις επόμενες παραγράφους, αναλύονται τα παραπάνω προβλήματα.

3.7.1.1 Θερμική ευαισθητοποίηση

Ο σημαντικότερος μηχανισμός διάβρωσης στις συγκολλήσεις ανοξειδωτων χαλύβων, ο οποίος είναι και το αντικείμενο πολλών ερευνών και δημοσιεύσεων, είναι η περικρυσταλλική

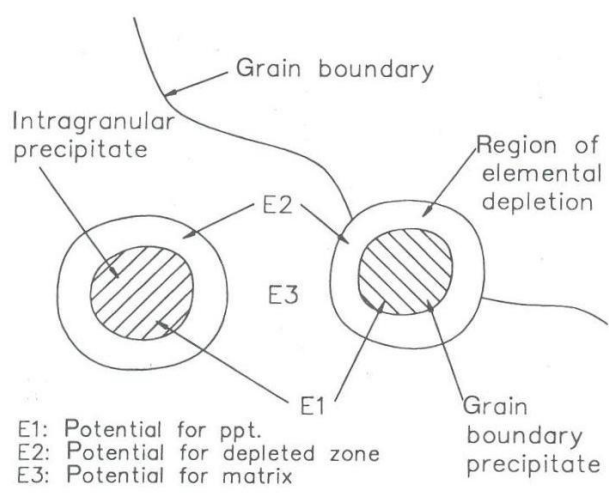
διάβρωση (intergranular attack-IGA) και το σχετικό φαινόμενο είναι γνωστό ως ρωγμάτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης υπό τάση (IGSCC). Αυτή η μορφή επίθεσης είναι περισσότερο κοινή στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων και είναι αποτέλεσμα μιας μεταλλουργικής κατάστασης που ονομάζεται ευαισθητοποίηση.

Η ευαισθητοποίηση συμβαίνει όταν η κατακρήμνιση καρβιδίων πλούσιων σε χρώμιο στα όρια των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα την απογύμνωση της γειτονικής περιοχής από χρώμιο, επομένως τη δημιουργία μικροδομής ευαίσθητης σε διάβρωση (εάν το ποσοστό του χρωμίου είναι χαμηλότερο από 12%).

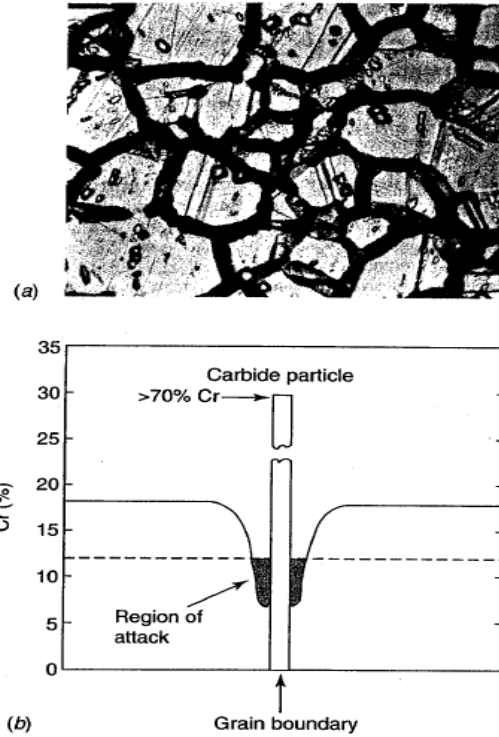
Η κατακρήμνιση καρβιδίων η οποία οδηγεί σε ευαισθητοποίηση συμβαίνει σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 600 έως 850°C. Πάνω από αυτήν την θερμοκρασία τα καρβίδια διαλύονται και συνεπώς η περιοχή πλησίον της ζώνης τήξης είναι σχετικά ελεύθερη καρβιδίων (υποθέτοντας ότι έχουμε ταχεία ψύξη για να περιορίσουμε την κατακρήμνιση).

Στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη των περισσοτέρων ανοξειδωτων χαλύβων σχηματίζονται καρβίδια $M_{23}C_6$ πλούσια σε χρώμιο κατά μήκος των ορίων των κόκκων, σχήμα 3.25 και 3.26. Συνεπώς δημιουργείται στα όρια των κόκκων μια “φτωχή” σε χρώμιο ζώνη, η οποία είναι ευαίσθητη σε διάβρωση. Ο όρος ευαισθητοποίηση λοιπόν, χρησιμοποιείται για να περιγράψει αυτήν την μεταλλουργική κατάσταση, που μπορεί να οδηγήσει σε περικρυσταλλική διάβρωση.

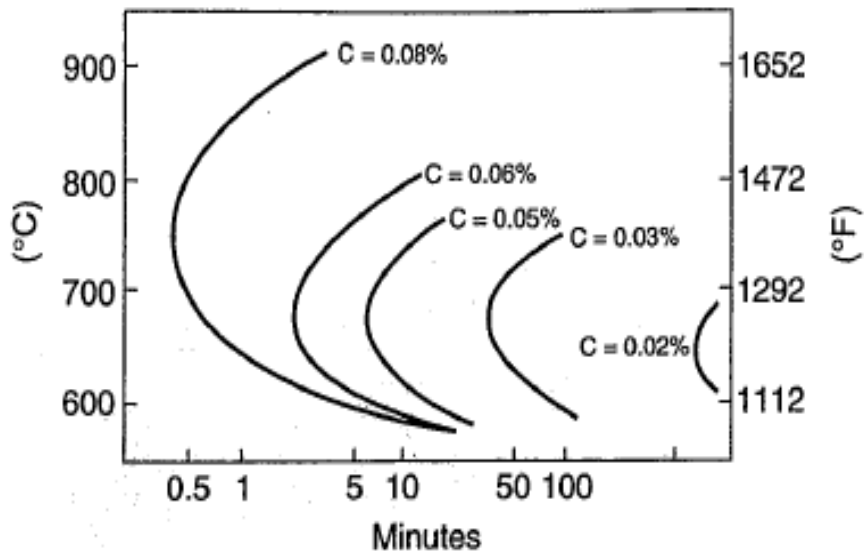
Το ποσοστό του άνθρακα στους ανοξειδωτους ωστενιτικούς χάλυβες έχει την πιο προφανή επιρροή σχετικά με την αντίσταση του σε περικρυσταλλική διάβρωση. Η χρησιμοποίηση χαλύβων χαμηλού ποσοστού άνθρακα (τύπου L), ελαχιστοποιεί την πιθανότητα ευαισθητοποίησης επιβραδύνοντας σημαντικά την αντίδραση σχηματισμού καρβιδίων. Στο σχήμα 3.27 παρουσιάζεται η επίδραση του άνθρακα στον χρόνο κατακρήμνισης των καρβιδίων.



Σχ. 3.25. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ευαισθητοποίησης. [3]



Σχ.3.26 Περικρυσταλλική διάβρωση (α) προσβεβλημένα όρια των κόκκων στην ΘΕΖ, τύπος 304, (β) σχηματισμός καρβιδίου στα όρια των κόκκων και περιοχή φτωχή σε χρώμιο.[19]



Σχ.3.27 Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας κατακρήμνισης καρβιδίων $M_{23}C_6$ για 18Cr-8Ni κράματα σε διάφορες περιεκτικότητες άνθρακα[19]

3.7.1.2 Τρόποι αντιμετώπισης ευαισθητοποίησης

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης έχουν προταθεί διάφορες λύσεις.

- Εφαρμογή κατεργασίας αναδιάλυσης των καρβιδίων του Cr στα όρια των κόκκων με νέα ωστενιτοποίηση (ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία) και στη συνέχεια γρήγορη ψύξη ώστε να μην προλάβουν να σχηματιστούν τα καρβίδια κατά την απόψυξη. Αυτή η μέθοδος, όμως, παρουσιάζει αδυναμία εφαρμογής σε κατασκευές εν λειτουργία, σε κατασκευές με μεγάλες διαστάσεις, κλπ.
- Χρήση χαλύβων με ελάχιστο άνθρακα, όπως 304L ή 316L, οπότε αποφεύγεται ο σχηματισμός καρβιδίων του χρωμίου (CrC). Το πρόβλημα που προκύπτει με τους συγκεκριμένους ανοξείδωτους είναι ότι δεν υπάρχουν στο εμπόριο, καθώς ο άνθρακας συναντάται ως ακαθαρσία στις πρώτες ύλες. Η πλήρης απομάκρυνση του άνθρακα είναι δυσχερέστατη έως αδύνατη.
- Χρήση χαλύβων υψηλής περιεκτικότητας σε Cr, όπως το κράμα 310.

Οι μέθοδοι που έχουν επικρατήσει για την αποτελεσματική αντιμετώπιση της θερμικής ευαισθητοποίησης των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων είναι:

- Τεχνολογία AOD (Argon-Oxygen Decarburization). Με την τεχνική αυτή <<απανθράκωσης>>, μείγμα Ar-O₂ ψεκάζεται στο τηγμένο μέταλλο. Το οξυγόνο ενώνεται με τον άνθρακα προς σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), τα οποία απελευθερώνονται από το τήγμα. Το μείγμα Ar-O₂ ελέγχεται ώστε να προκύψει η επιθυμητή ποσότητα σε άνθρακα. Με τον τρόπο αυτό παράγονται χάλυβες L-grade με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη ή ίση με 0,03%, οι οποίοι είναι ανθεκτικοί σε ευαισθητοποίηση.
- Χρήση σταθεροποιημένων χαλύβων (stabilized grades). Αυτή η κατηγορία ωστενιτικών κραμάτων φέρει προσθήκες τιτανίου Ti (κράμα 321), και νιόβιου Nb (κράμα 327), τα οποία δεσμεύουν τον άνθρακα προς σχηματισμό πολύ λεπτών καρβιδίων MC (TiC, NbC, Nb₂C), τα οποία είναι διεσπαρμένα σε όλη τη μάζα των κόκκων. Έτσι, το χρώμιο δε δεσμεύεται από τον άνθρακα και δεν προκύπτει κίνδυνος ευαισθητοποίησης. Οι απαιτούμενες αναλογίες είναι Ti/C=4:1 και Nb/C=8:1.

3.7.1.3 Θερμή ρωγμάτωση

Αν και τα ωστενιτικά κράματα θεωρείται ότι συγκολλούνται εύκολα, εντούτοις εμφανίζονται κάποια προβλήματα εάν δεν ληφθούν οι κατάλληλες προφυλάξεις. Θερμή ρωγμάτωση στο

μέταλλο συγκόλλησης (Weld solidification cracking) είναι πιθανό να εμφανιστεί και εξαρτάται κυρίως από την σύνθεση του βασικού μετάλλου και του μετάλλου συγκόλλησης, καθώς και από το ποσοστό των ακαθαρσιών.

Η θερμή ρωγμάτωση στο μέταλλο συγκόλλησης (Weld solidification cracking) μπορεί να υπάρξει ένα σημαντικό πρόβλημα για τους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Η δημιουργία τέτοιων ρωγμών εξαρτάται κυρίως από την σύνθεση του μετάλλου συγκόλλησης. Μέταλλα συγκόλλησης που έχουν στερεοποιηθεί πλήρως ωστενιτικά (τύπος «Α»), είναι και τα πιο ευπαθή. Σε αντίθεση τα μέταλλα συγκόλλησης που έχουν στερεοποιηθεί κυρίως φερριτικά με μικρό ποσοστό ωστενίτη (τύπος «FA») δεν εμφανίζουν τέτοια προβλήματα.

Επιπρόσθετα, η παρουσία υψηλών ποσοστών ακαθαρσιών (ιδιαίτερος θείου και φωσφόρου) επιδεινώνουν το πρόβλημα των ρωγμών σε μέταλλα συγκόλλησης τύπου Α και ΑF (σχήμα 3.28).

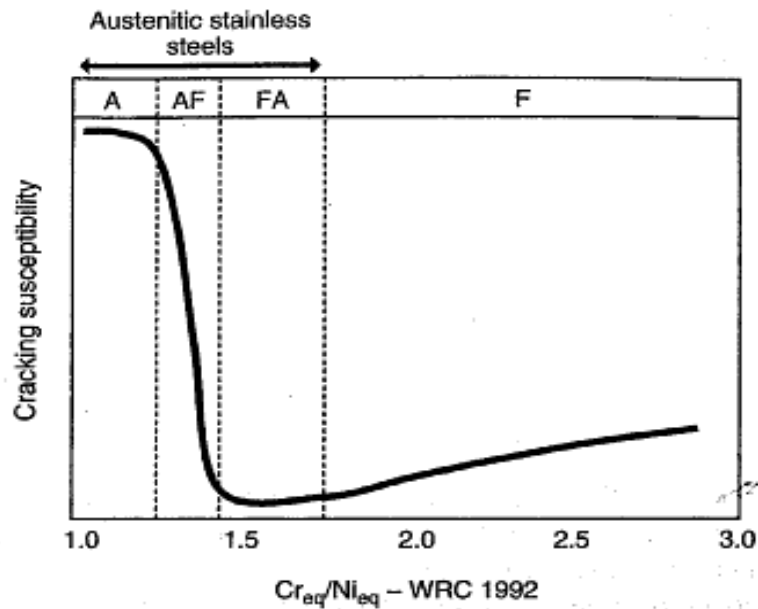
Αντιμετωπίζεται με τη χρήση ωστενιτο-φερριτικού ηλεκτροδίου (δίνει 2-10% φερρίτη δ στο μέταλλο συγκόλλησης), το οποίο εμποδίζει τη διάσχιση των δενδριτών του ωστενίτη. Η τεχνική θεωρείται δύσκολη και απαιτεί τον αυστηρό έλεγχο του ποσοστού του φερρίτη δ. Αν το ποσοστό είναι μεγάλο, η αντοχή σε διάβρωση μειώνεται και επέρχεται ευθραυστοποίηση (δημιουργία φάσης σ) για θερμοκρασία λειτουργίας κοντά στους 550°C.

Για να γίνει πιο κατανοητή η συνεισφορά του φερρίτη στην αποτροπή διάδοσης των ρωγμών πρέπει να αναφερθούμε στις διεπιφάνειες στερεοποίησης των κόκκων.

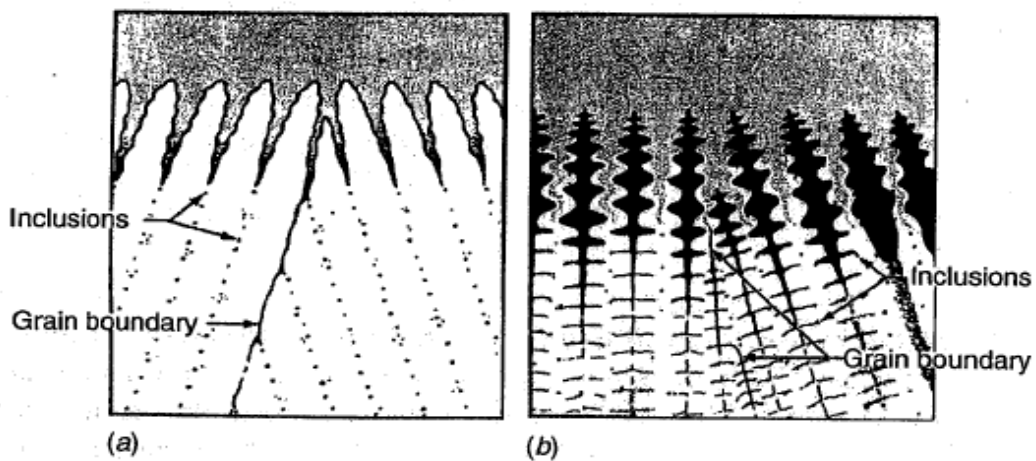
Οι διεπιφάνειες στερεοποίησης κόκκων (Solidification Grain Boundaries -S.G.Bs) είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης λεπτών κόκκων, ή ομάδων γειτονικών κόκκων. Επομένως, τα S.G.B. είναι άμεσο αποτέλεσμα της ανταγωνιστικής ανάπτυξης που προκύπτει κατά τη στερεοποίηση μέσα στο τήγμα της συγκόλλησης. Επειδή κάθε μία από τις ομάδες, ή λεπτούς κόκκους, έχει μία διαφορετική κατεύθυνση ανάπτυξης και προσανατολισμό, η διεπιφάνεια που προκύπτει είναι ένα όριο με μεγάλες γωνιακές αλλαγές κατεύθυνσης. Αυτά συνήθως καλούνται όρια κόκκου μεγάλης γωνίας (high-angle grain boundaries). Αυτά τα S.G.B. εμφανίζουν επίσης ανωμαλίες στην περιεκτικότητα που προκύπτουν από την αναδιάταξη του τήγματος κατά τη στερεοποίηση. Οι ανωμαλίες αυτές μπορεί να οδηγήσουν στον σχηματισμό στρωμάτων χαμηλής τήξης κατά μήκος των S.G.B. το οποίο μπορεί να δημιουργήσουν ρωγματώσεις συγκόλλησης. Οποτεδήποτε προκληθούν ρηγματώσεις συγκόλλησης σε ανοξείδωτο χάλυβα, αυτές είναι συνήθως κατά μήκος των S.G.B.

Σε μέταλλα συγκόλλησης που έχουν στερεοποιηθεί κυρίως φερριτικά με μικρό ποσοστό ωστενίτη, (FA) στις διεπιφάνειες των κόκκων συνυπάρχει φερρίτης με ωστενίτη. Συνεπώς δημιουργείται μια πολυεπίπεδη διεπιφάνεια μεταξύ των ορίων των κόκκων δυσκολεύοντας την διάδοση των δημιουργούμενων ρωγμών. Σε περίπτωση στερεοποίησης τύπου Α ή F (πλήρους ωστενιτικής ή φερριτικής στερεοποίησης), τα όρια των κόκκων είναι αρκετά πιο ομαλά, επιτρέποντας την εύκολη διάδοση των ρωγμών (σχήμα 3.29).

Στην στερεοποίηση τύπου AF, το μικρό ποσοστό φερρίτη που συνυπάρχει στην σχετικά ομαλή διεπιφάνεια των κόκκων A-A (Austenite-Austenite), συμβάλει έτσι ώστε η αντίσταση στην διάδοση ρωγμών να είναι ανώτερη της πλήρους ωστενιτικής (A) στερεοποίησης.



Σχ.3.28 Ευαισθησία σε θερμή ρωγμάτωση σε σχέση με την δομή στερεοποίησης[19]



Σχ. 3.29 Επίδραση του τύπου στερεοποίησης στα όρια των κόκκων, (α) Τύπου A, (β)τύπου FA, Skeletal ferrite.[19]

3.7.2 Διάβρωση των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναλύθηκαν γενικά τα είδη διάβρωσης που προσβάλλουν τους ανοξειδωτους χάλυβες. Ειδικότερα, τα είδη διάβρωσης που παρατηρούνται πιο συχνά στις συγκολλήσεις των ανοξειδωτων ωστενιτικών χαλύβων είναι :

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

3.7.2.1 Εκλεκτική διάβρωση που σχετίζεται με κατακρημνίσματα μετάλλου συγκόλλησης

Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, τα σημαντικότερα κατακρημνίσματα του μετάλλου συγκόλλησης είναι δ-φερρίτης, σ-φάση και καρβίδια $M_{23}C_6$. Επίσης μπορεί να υπάρχουν μικρές ποσότητες καρβιδίου M_6C . Η φάση σ χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει ένα φάσμα κατακρημνισμάτων, εμπλουτισμένων με Cr και Mo και περιλαμβάνει τις φάσεις χ και Iaves (η).

Οι φάσεις αυτές ενδέχεται να κατακρημνίζονται κατευθείαν από το μέταλλο συγκόλλησης, αλλά ο πιο εύκολος τρόπος να σχηματιστούν είναι από δ-φερρίτη στο μέταλλο συγκόλλησης σε ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες που περιέχουν Mo. Ο δ-φερρίτης μετατρέπεται σε ψαθυρές μεσομεταλλικές (intermetallic) φάσεις, σαν τη σ και χ, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 500 έως 850 C° για τη σ και 650 έως 950 C° για την χ. Ο ρυθμός κατακρημνίσεως των φάσεων σ και χ αυξάνεται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Cr και Mo. Τα συνεχή περικρυσταλλικά δίκτυα μιας φάσης μειώνουν τη δυσθραυστότητα, την ελατότητα και την αντίσταση σε διάβρωση των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων.

Είναι εξαιρετικά δύσκολο να διακριθούν επακριβώς οι φάσεις σ και χ με τη χρήση συμβατικών οπτικών μεταλλογραφικών τεχνικών, ενώ απαιτείται η χρήση πιο περίπλοκων αναλυτικών τεχνικών προκειμένου να προσδιοριστεί η ταυτότητα της μιας ή της άλλης φάσης. Η κατακρήμιση είτε της μιας είτε της άλλης φάσης απομειώνει την περιβάλλουσα μήτρα από σημαντικά κραματικά στοιχεία. Οι περιοχές μεταξύ των κρυστάλλων που απεμπλουτίζονται από Cr ή/και Mo αποτελούν σημεία πιθανά για διάβρωση σε οξειδωτικά διαλύματα και διαλύματα χλωριόντων. Η φθορά που προκαλείται από την εκλεκτική διάβρωση των περιοχών που έχουν απεμπλουτιστεί από κράματα, ποικίλλει από την απώλεια ολόκληρων κόκκων (απόρριψη κόκκων) έως διάβρωση με απώλεια πολύ μικρού βάρους σε

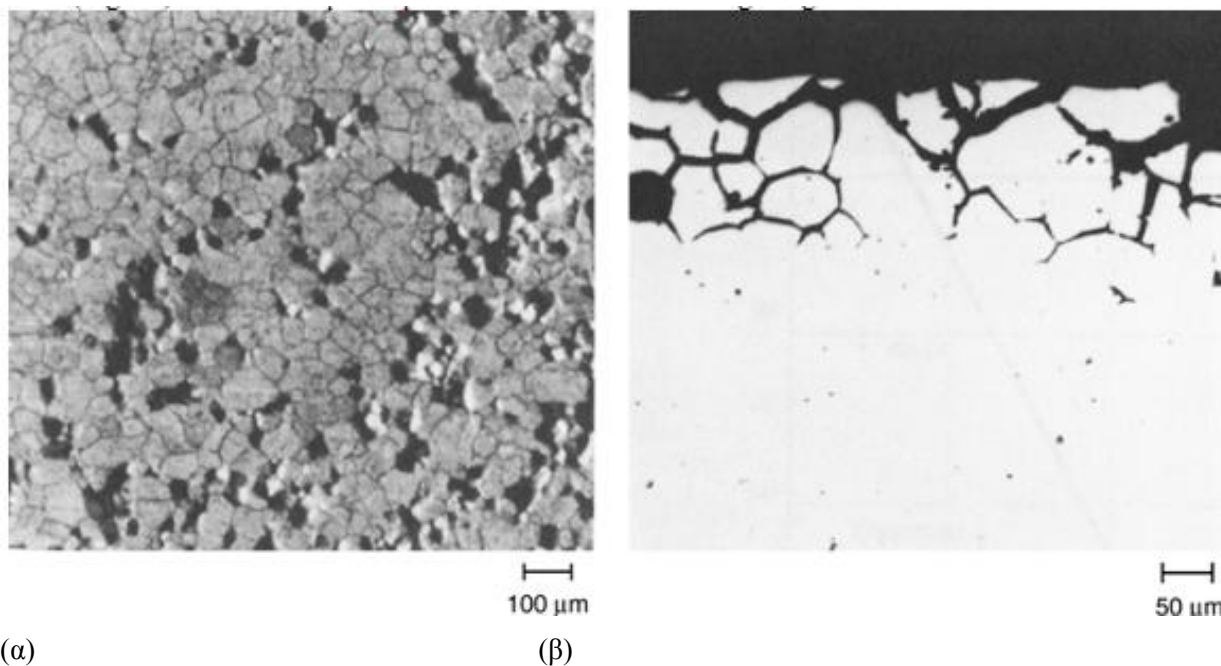
εντοπισμένα σημεία, ανάλογα με την κατανομή και τη μορφολογία των κατακρημνισμάτων στα περατωτικά όρια των κόκκων. Η Εικόνα 3.1 δείχνει δύο όψεις ενός ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα που παρουσιάζει περικρυσταλλική διάβρωση. Στην Εικόνα 3.1α παρουσιάζεται η επιφάνεια του δοκιμίου. Η δομή των κόκκων είναι εμφανής λόγω της εκλεκτικής διάβρωσης και κόκκοι έχουν αποκολληθεί. Η εγκάρσια τομή (Εικόνα 3.1 β) δείχνει το βάθος της διείσδυσης της διάβρωσης κατά μήκος των ορίων των κόκκων.

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

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

- Ελαφρώς αναγωγικό (π.χ. υδροχλωρικό οξύ HCl)
- Οριακά δραστικό -παθητικό (θειικό οξύ, H₂SO₄)
- Πολύ οξειδωτικό (nitric acid, HNO₃)

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



Εικόνα 3.1 Η επίπεδη όψη (α) και η τομή (β) ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα που υφίσταται περικρυσταλλική διάβρωση. (α) 50x, (β) 100x.[20]

Συχνά παρουσιάζεται προσβολή από θειικό οξύ των περιοχών που έχουν απεμπλουτιστεί από Cr ή Mo δίπλα σε κατακρημνίσματα σ φάσης. Ωστόσο η προσβολή αυτή είναι δύσκολο να προβλεφθεί διότι η δράση ελεύθερων οξειδωτικών ουσιών, όπως ιόντα σιδήρου (Fe^{3+}) ή χαλκού (Cu^{2+}), ενδέχεται να αναστείλουν την εκλεκτική διάβρωση. Το μέταλλο συγκόλλησης τύπου 316L περιέχει περισσότερο χρώμιο και λιγότερο μολυβδαίνιο, ώστε να ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός σ-φάσης.

Είναι πιθανό, πολύ οξειδωτικά περιβάλλοντα όπως αυτά σε εργοστάσια λεύκανσης να διαβρώσουν το δίκτυο του δ-φερρίτη και τη σ-φάση. Εντούτοις, αυτό το είδος διάβρωσης δεν αποτελεί συχνά αιτία αστοχίας, πιθανώς επειδή το δυναμικό διάβρωσης είναι σε γενικές γραμμές λιγότερο ισχυρό απ' αυτό που απαιτείται για να ξεκινήσει η διάβρωση. Η εκλεκτική διάβρωση του δ-φερρίτη σε μέταλλα συγκόλλησης τύπου 316L αναφέρεται πιο συχνά μετά από παρατεταμένη έκθεση σε HNO_3 , όπως στην επανεπεξεργασία πυρηνικών καυσίμων ή στην παραγωγή ουρίας.

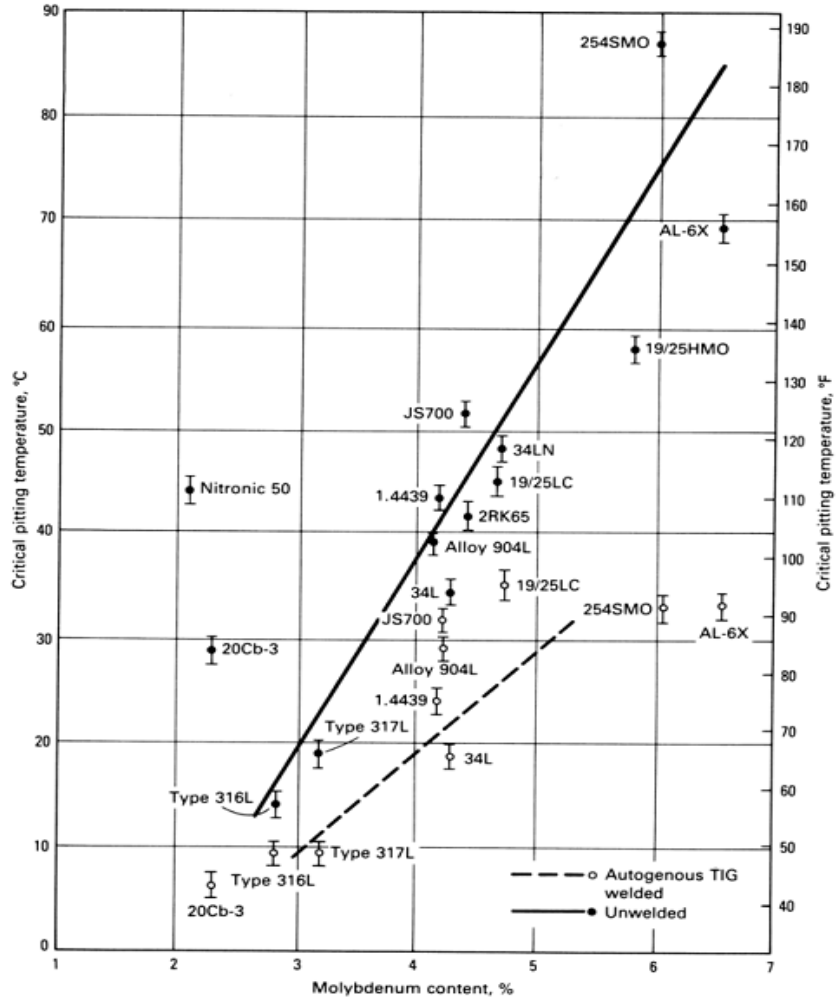
3.7.2.2 Διάβρωση με βελονισμούς και διάβρωση χαραγής

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

3.7.2.2.1 Διάβρωση με βελονισμούς

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

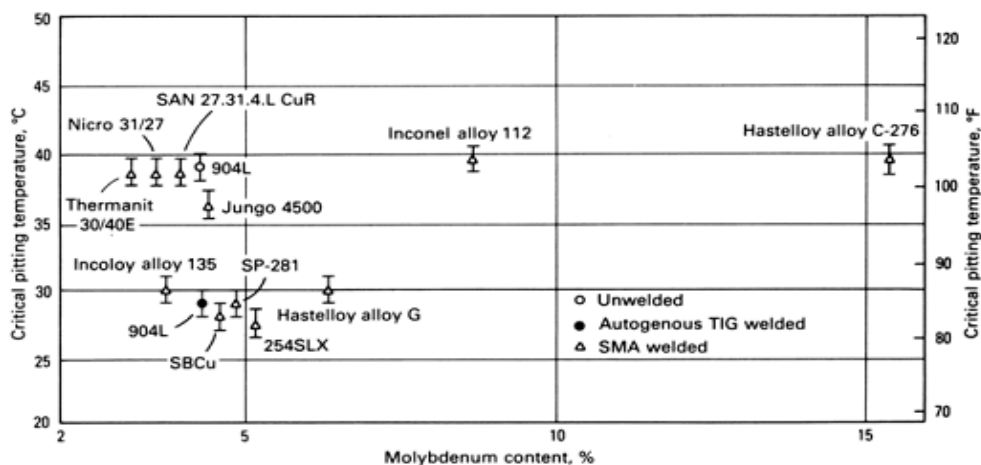
- Σε αυτογενείς συγκολλήσεις τύπου GTA. (σχήμα 3.30)
- Σε κράματα που περιέχουν 4 έως 6% Mo. (Πίνακας 3.5)
- Όταν το μέταλλο συγκόλλησης έχει την ίδια σύσταση με το μέταλλο βάσης (σχήμα 3.31)
- Όταν η συγκόλληση πραγματοποιείται με θερμότητα μεγαλύτερη από την απαιτούμενη δημιουργεί μια χονδροειδή μικροδομή με δενδρίτες στην επιφάνειά της (Εικόνα 3.2). Μικροδομή τέτοιου είδους αποφεύγεται με τη χρήση κατάλληλα κραματωμένου ηλεκτροδίου συγκόλλησης. (σχήμα 3.31).



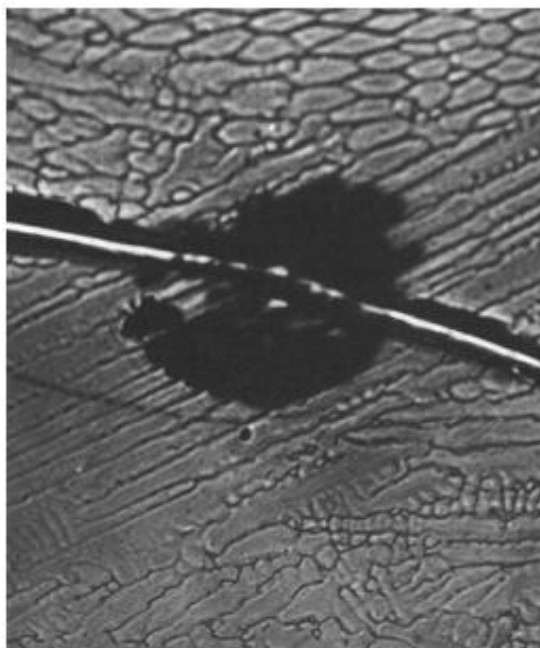
Σχ. 3.30 Κρίσιμη θερμοκρασία διάβρωσης με βελονισμούς σε συνάρτηση με την περιεχομένη ποσότητα μολύβδου, για ανοξείδωτους ωστενιτικούς χάλυβες δοκιμασμένους σε 10% FeCl₃. Η αντοχή σε βελονισμούς, με βάση την κρίσιμη θερμοκρασία βελονισμού (critical pitting temperature – CPT) αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Mo και μειώνεται σε αυτογενείς συγκολλήσεις GTA.[20]

Πίνακας 3.5. Ποσότητες των κύριων κραματικών στοιχείων στους ανοξείδωτους χάλυβες, που έχουν εξεταστεί ως προς την αντίσταση σε διάβρωση με βελονισμούς.[20]

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



Σχ.3.31 Επιπτώσεις των διαφόρων τεχνικών συγκολλήσης και των ηλεκτροδίων συγκολλήσης συναρτήσει της κρίσιμης θερμοκρασίας διάβρωσης με βελονισμούς για το κράμα 904L.[20]



Εικόνα 3.2 Διάβρωση με βελονισμούς σε μέταλλο συγκόλλησης τύπου 317L σε δυναμικό 190mV (ως προς SCE) σε διάλυμα 0.6N NaCl (pH 3) στους 50°C. Ο βελονισμός εμφανίστηκε στους κυρίως δενδρίτες που βρίσκονται παράλληλα στην επιφάνεια και όχι σε κόκκους με δενδρίτες που βρίσκονται σε γωνία σε σχέση με την επιφάνεια.[20]

Στη βιβλιογραφία δίνονται ηλεκτρόδια συγκόλλησης με αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς, ίδια ή καλύτερη σε σχέση με το αντίστοιχο μέταλλο βάσης. Ακόμη και όταν χρησιμοποιούνται κατάλληλα ηλεκτρόδια συγκόλλησης, η πιθανότητα εκλεκτικής διάβρωσης με βελονισμούς στη μη ανεμεμειγμένη ζώνη μετάλλου συγκόλλησης συνεχίζει να υπάρχει. Η συγκόλληση σε θερμότητα μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ενδέχεται να αφήσει ζώνες τηγμένου βασικού μετάλλου κοντά στη γραμμή τήξης.

Η επίδραση των ζωνών αυτών στην αντίσταση στη διάβρωση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τεχνικές συγκόλλησης που καλύπτουν τις μη ανεμεμειγμένες ζώνες κάτω από την επιφάνεια της συγκόλλησης.

Όταν χρησιμοποιηθεί λάθος ηλεκτρόδιο συγκόλλησης, σε κάποια περιβάλλοντα μπορεί εύκολα να παρουσιαστεί διάβρωση με βελονισμούς. Στο παράδειγμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.3, το μέταλλο βάσης 316L έχει συγκολληθεί με ένα λιγότερο κραματοποιημένο μέταλλο συγκόλλησης (τύπου 308L). Το νερό της βρύσης ήταν το κύριο συστατικό του περιβάλλοντος που συνέβαλε στη δημιουργία κρούστας στην ένωση της συγκόλλησης. Το μέταλλο βάσης τύπου 316L σε κάθε πλευρά της ένωσης δεν επηρεάστηκε.

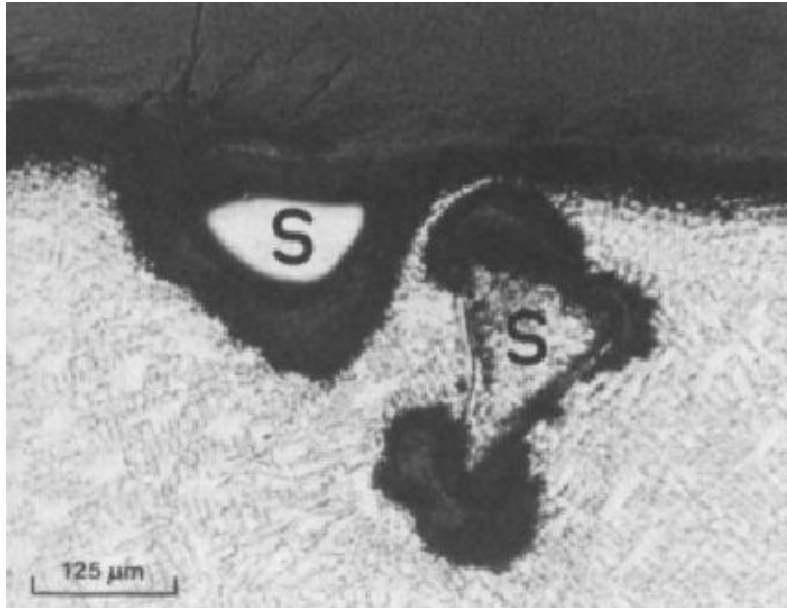


Εικόνα 3.3 Διάβρωση με βελονισμούς σε ένα λιγότερο κραματοποιημένο μέταλλο συγκόλλησης 308L (σε σχέση με το μέταλλο βάσης). Το μέταλλο βάσης, 316L δεν επηρεάστηκε. (2.5x)[20].

3.7.2.2 Διάβρωση Χαραγής

Ελαττώματα όπως υπολειπόμενη σκωρία συγκόλλησης και μικρορωγμές δημιουργούν σχισμές που διαβρώνονται εύκολα, ιδιαίτερα σε περιβάλλον χλωριόντων. Κάποιες συνθέσεις σκωρίας σε επενδεδυμένα ηλεκτρόδια συγκόλλησης με τόξο, παράγουν σκωρία που απομακρύνεται εύκολα, ενώ άλλες συνθέσεις παράγουν σκωρία που απομακρύνεται δύσκολα ακόμη και ύστερα από αμμοβολή. Σκωρία από επικαλύψεις ρουτιλίου (βάση τιτανίου) αποσπώνται εύκολα και δημιουργούν καλό σχήμα κορδονιού. Αντίθετα, σκωρία από τα βασικά επικαλυμμένα ηλεκτρόδια για συγκολλήσεις εκτός θέσεως ενδέχεται να αποσπάται δύσκολα: μικρά σωματίδια σκωρίας μπορεί να παραμείνουν στην επιφάνεια, παρέχοντας σημεία ευνοϊκά για την έναρξη διάβρωσης χαραγής. (Εικόνα 3.4).

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



Εικόνα 3.4. Διάβρωση χαραγής κάτω από εναπομείνουσα σκωρία (Slag, S) σε μέταλλο συγκόλλησης IN 135 μετά από την έκθεση σε εγκατάσταση λεύκανσης.

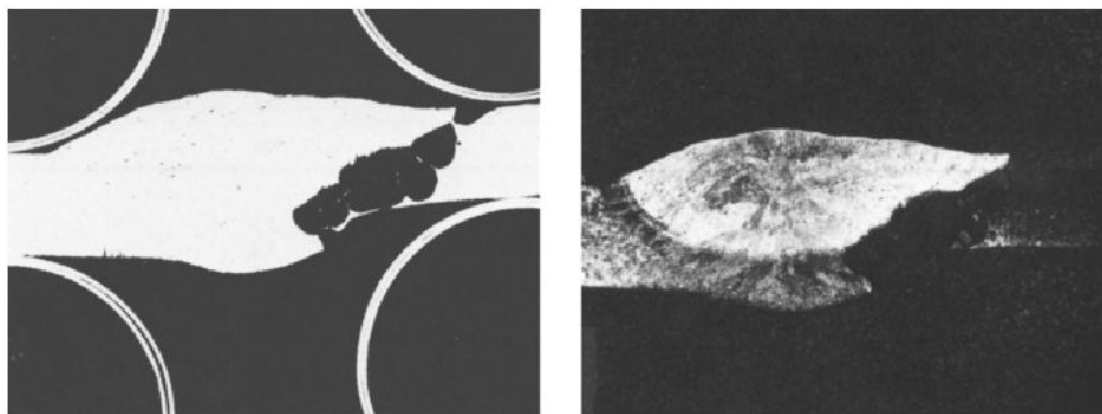
Προσβολή με glyceresia.[20]

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

Οι διασπορές της συγκόλλησης είναι πιο προβληματικές όταν είναι χαλαρές ή ανεπαρκώς προσκολλημένες στην επιφάνεια.

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

Το ζεστό νερό βρύσης που περιέχει χλωριόντα δεν θεωρείται ιδιαίτερα διαβρωτικό: ωστόσο η Εικόνα 3.5 δείχνει τι μπορεί να συμβεί σε μια συγκόλληση που περιέχει σφάλμα ατελούς τήξης, παρουσία χλωριόντων. Στην περίπτωση αυτή το μέταλλο βάσης είναι ανοξειδωτος χάλυβας τύπου 304 και το μέταλλο συγκόλλησης είναι τύπου 308.



(α)

(β)

Εικόνα 3.5. Τομή χωρίς προσβολή (α) και με προσβολή (β) συγκόλλησης ανοξείδωτου χάλυβα 304, όπου εμφανίζεται διάβρωση με βελονισμούς κατά μήκος μιας χαραγής σε ατέλεια της συγκόλλησης. Περιβάλλον ζεστού νερού βρύσης.[20]

3.7.2.3 Περικρυσταλλική διάβρωση

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

3.7.2.3.1 Ο μηχανισμός της περικρυσταλλικής διάβρωσης

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

Η κατακρήμιση των καρβιδίων απεμπλουτίζει από Cr τη μήτρα που βρίσκεται σε γειτνίαση με τα όρια των κόκκων. Ο ρυθμός διάχυσης του Cr στον οστενίτη είναι αργός στη θερμοκρασία κατακρήμισης. Για αυτό οι απεμπλουτισμένες περιοχές δεν διαθέτουν Cr με αποτέλεσμα η μήτρα να γίνεται ευπαθής (ευαισθητοποιείται) σε περικρυσταλλική διάβρωση.

Η ευαισθητοποίηση γίνεται επειδή οι απεμπλουτισμένες περιοχές παρουσιάζουν υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης από τη μήτρα σε διάφορα περιβάλλοντα διάβρωσης.

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

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

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

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

3.7.2.3.2 Μέτρα για την αποφυγή της περικρυσταλλικής διάβρωσης

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

που προκύπτει από μακρόχρονη έκθεση του κράματος σε συνθήκες λειτουργίας 425 έως 815°C.

3.7.2.4 Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

Η ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking) των ανοξείδωτων χαλύβων μπορεί να εμφανιστεί όταν ένα κράμα ταυτόχρονα υποβάλλεται σε εφελκυστικές τάσεις ενώ εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον. Οι σημαντικότερες παράμετροι που καθορίζουν την SCC είναι η θερμοκρασία, το περιβάλλον, η σύσταση του υλικού, το επίπεδο των εφαρμοζόμενων τάσεων και η μικροδομή.

Η διάδοση της ρωγμής μπορεί να είναι περικρυσταλλική ή ενδοκρυσταλλική ανάλογα με την αλληλεπίδραση των παραμέτρων αυτών. Περικρυσταλλική SCC μπορεί να συμβεί ακόμα και αν το κράμα δεν είναι ευπαθές σε περικρυσταλλική διάβρωση. Η παρουσία παραμενουσών τάσεων στη ΘΕΖ μπορεί να επιταχύνει τη διάβρωση και τη ρωγμάτωση, ειδικά κατά μήκος των ορίων των κόκκων που είναι ευαισθητοποιημένοι.

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

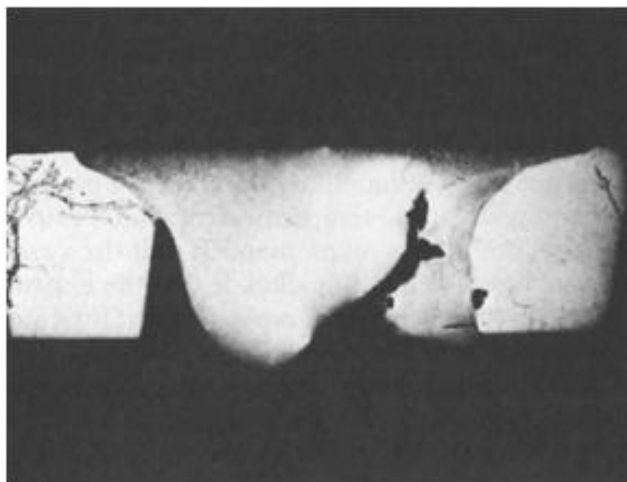
3.7.2.4.1 SCC εξαιτίας των χλωριόντων

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

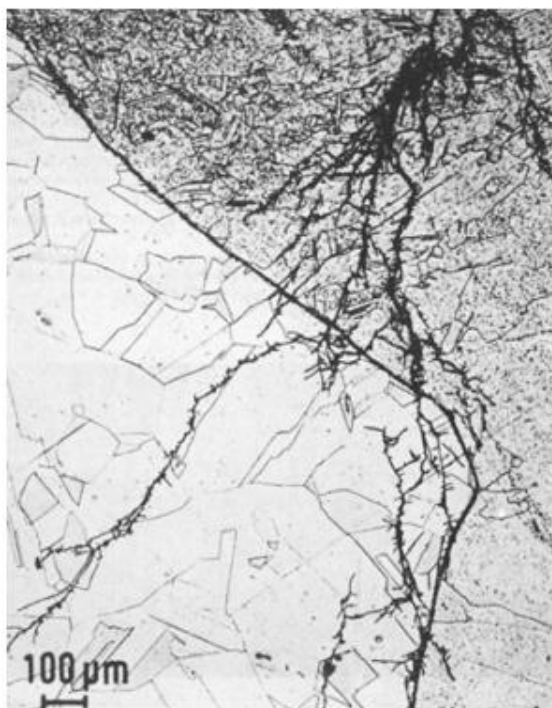
Σε θερμά, υδάτινα χλωριούχα περιβάλλοντα, οι εν λόγω διπλές συγκολλήσεις σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν μια καθορισμένη αντίσταση στη ρωγμάτωση, ενώ οι αντίστοιχές τους ρωγματώνονται εύκολα (Εικόνα 3.6).

Η γενικά αποδεκτή εξήγηση για τη συμπεριφορά αυτή είναι πως ο φερρίτης παρουσιάζει αντοχή στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλον χλωριόντων και εμποδίζει τη διάδοση της ρωγμής μέσω της ωστενιτικής φάσης. Τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα ενδέχεται να παίζουν κι αυτά ένα ρόλο. Ωστόσο, υπό την επίδραση εφελκυστικών τάσεων,

θερμοκρασίας και συγκέντρωσης χλωριόντων, οι διπλές αυτές συγκολλήσεις ρωγματούνονται εύκολα. Ένα παράδειγμα φαίνεται στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.6 Εκλεκτική προσβολή του μέταλλου συγκόλλησης του ανοξείδωτου χάλυβα 317L και διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλον χλωριόντων του παρακείμενου μετάλλου βάσης 317L.[20]



Εικόνα 3.7 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλον χλωριόντων ανοξείδωτου χάλυβα 304 μετάλλου βάσης και του μέταλλου συγκόλλησης (ανοξείδωτος 308) σε υδατικό διάλυμα χλωριόντων σε θερμοκρασία 95 °C. Η ρωγμάτωση είναι διακλαδιζόμενη και διακρυσταλλική.[20]

3.7.2.2 Ψαθυροποίηση λόγω καυστικών ουσιών

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

Στην Εικόνα 3.8 φαίνονται διακλαδιζόμενες και περικρυσταλλικές ρωγμές στη ΘΕΖ, σε δοχείο πίεσης όπου το υγρό περιείχε 50% υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) στους 105°C.



Εικόνα 3.8 Καυστική διάβρωση λόγω μηχανικής καταπόνησης στη ΘΕΖ ανοξειδωτου χάλυβα 316L. Οι ρωγμές είναι διακλαδιζόμενες και περικρυσταλλικές. [20]

Κεφάλαιο 4 Χρήση των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων στη ναυπηγική. [37]-[49]

4.1 Εισαγωγή

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

Οι δεξαμενές των LNG και LPG carriers καθώς και αυτές των chemical tankers type 1 carriers είναι κατασκευασμένες από ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στα LNG, καθώς παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή στις κρυογενικές εφαρμογές (αντοχή μέχρι και σε θερμοκρασίες κάτω από τους -270°C) και μπορούν να μεταφέρουν με ασφάλεια υλικά όπως οξυγόνο, αργό, άζωτο, ήλιο και φυσικό αέριο σε αυτές τις θερμοκρασίες. Ακόμη χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των σωληνώσεων φορτίου και για λοιπούς εξοπλισμούς, όπως αντλίες. Η πολύ καλή συγκολλησιμότητα καθώς και η αυξημένη αντίσταση που παρουσιάζουν στην διάβρωση είναι οι λόγοι που επιλέγονται για τις παραπάνω εφαρμογές. Επίσης, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (π.χ. 316L), λόγω του ότι έχουν πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα, δεν είναι ευαίσθητοι σε περικρυσταλλική διάβρωση και ως εκ τούτου, κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, δεν υπόκεινται σε καμία μεταβολή φάσης. Επιπλέον, με τη χρησιμοποίηση ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων υπάρχει μειωμένη πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης λόγω υδρογόνου. Στις παρακάτω σελίδες παρουσιάζονται φωτογραφίες από διάφορους τύπους δεξαμενών LNG/LPG carriers που χρησιμοποιούν ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα.

4.2 Χρήση του ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα σε πλοία LNG/LPG

Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνες 4.1 έως 4.8) παρουσιάζονται διάφοροι τύποι δεξαμενών από LNG/LPG που κατασκευάζονται από ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες.

4.2.1 Δεξαμενές τύπου B

Οι ανεξάρτητες δεξαμενές τύπου B (εικόνα 4.1 έως 4.2) μπορούν να είναι κατασκευασμένες είτε από επίπεδες επιφάνειες με πρισματική διαμόρφωση, είτε τύπου σωλήνων πίεσης με περιστροφικό σχηματισμό. Σε αυτές τις δεξαμενές χρησιμοποιείται μόνωση δύο μεθόδων που βασίζονται σε αφρώδη υλικά με μορφή πλαισίου και ελικοειδή μορφή. Μπορούν να αντέξουν φορτίσεις με πίεση ατμών που δεν υπερβαίνει τα 0.7 bar και οποιαδήποτε θερμοκρασία βρασμού.

Οι σφαιρικές δεξαμενές οφείλονται στον Moss Rosenberg αλλά δόθηκε άδεια στην Kvaerner, οπότε και είναι γνωστές ως Kvaerner-Moss. Ο σχεδιασμός σφαιρικών δεξαμενών κυριάρχησε στις νέες κατασκευές μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1990 αλλά τα τελευταία χρόνια στις αλυσίδες παραγγελιών έχει παρατηρηθεί στροφή προς τα συστήματα GTT μεμβράνης. Οι αιτίες αυτής της στροφής περιλαμβάνουν τον περιορισμένο ελκυσμό αέρα κάτω από τις γέφυρες σε σημαντικούς τερματικούς σταθμούς και τα τέλη χωρητικότητας στη διώρυγα του Suez, λόγω ενυπάρχουσας ανεπαρκούς χρήσης του χώρου της γάστρας.

Ο κυριότερος περιορισμός όλων των σχεδιαστών πλοίων LNG είναι ο χώρος στο ναυπηγείο. Στα ναυπηγεία της Κορέας έχει επιβληθεί η αύξηση του χώρου της αποβάθρας ελλιμενισμού ώστε να αυξηθεί ο αριθμός των πλοίων LNG που μπορούν να κατασκευάσουν κάθε χρόνο, διότι οι σύγχρονοι σχεδιασμοί απαιτούν την παραμονή των πλοίων κατά μήκος της αποβάθρας για πολλούς μήνες κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της τοποθέτησης των δεξαμενών και του εξοπλισμού.

Οι περιοριστικοί παράγοντες για τις σφαιρικές δεξαμενές είναι αυτοί της αυξανόμενης διαμέτρου. Οι διάμετροι των σφαιρών πρέπει να αυξηθούν ώστε να προκύψουν μεγαλύτερες χωρητικότητες ή να τοποθετηθούν παράλληλα ένθετα στον ισημερινό της σφαίρας τα οποία θα δημιουργήσουν μια ψηλότερη δεξαμενή. Για να αυξηθεί η διάμετρος απαιτούνται πιο παχιά υλικά, τα οποία προκαλούν την υπέρβαση των ορίων των παράκτιων γερανών στις εγκαταστάσεις που είναι αφιερωμένες στην κατασκευή των δεξαμενών. Η ελεγχόμενη συγκόλληση των παχύτερων υλικών γίνεται ακόμα πιο δύσκολη. Η προσθήκη περισσότερων σφαιρικών δεξαμενών σε ένα σχέδιο πλοίου, προκαλεί τη δημιουργία ενός μακρύτερου και λεπτότερου πλοίου. Η αύξηση του λόγου του μήκους προς το πλάτος δεν συνιστάται, καθώς η ευστάθεια είναι ήδη μια σημαντική έννοια για όσα πλοία μεταφέρουν ανυψωμένα φορτία.

Μια άλλη επιλογή, περιλαμβάνει δεξαμενές που εφαρμόζουν στη μορφή της γάστρας πιο άμεσα και αποτελεσματικά, ωοειδούς σχήματος ή ακόμη και κάποιου λιγότερο κανονικού ισοδύναμου σχήματος. Ενώ αυτό μπορεί να δίνει μια ευχάριστη λύση σχήματος του πλοίου τεχνικά και αισθητικά, ωστόσο δεν κάνει χρήση των τρεχουσών μεθόδων παραγωγής.

Τα χαρακτηριστικά της σφαιρικής δεξαμενής Kvaerner-Moss είναι:

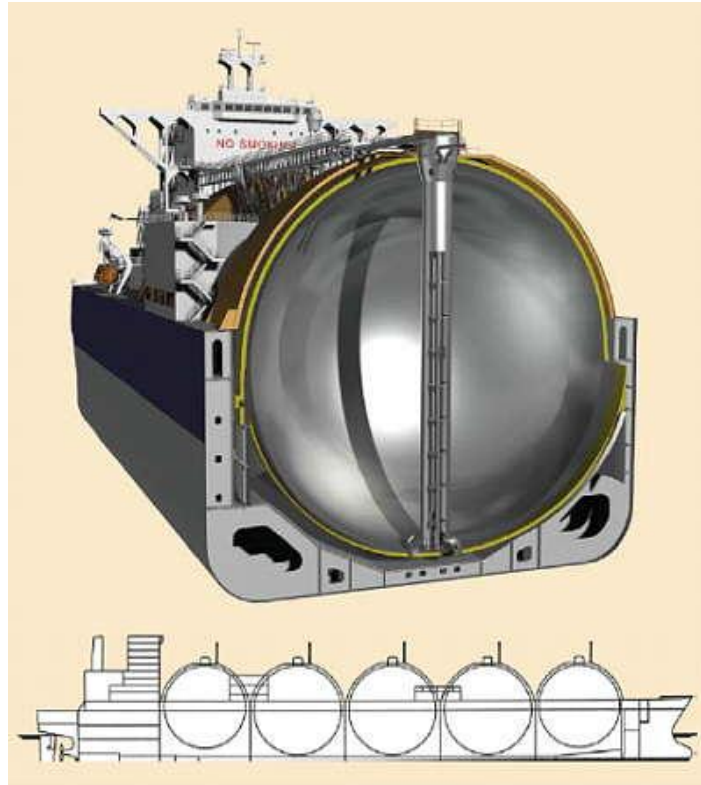
- Το κάλυμμα της δεξαμενής είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα
- Έχει μόνωση λόγω του ανοξείδωτου χάλυβα
- Ο πύργος αντλιών εφαρμόζει με τον θόλο στην κορυφή και με τη βάση στον πυθμένα
- Ο κατασκευαστικός σύνδεσμος μετάβασης είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα
- Έχει ένα παραπέτασμα υποστήριξης του υψηλά εφελκόμενου χάλυβα



Εικόνα 4.1. Εικόνα από LNG vessel με δεξαμενές τύπου B (Kvaerner Moss system).



Εικόνα 4.2 Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται το κάλυμμα της δεξαμενής, ο θόλος και οι σωληνώσεις του φορτίου.



Εικόνα 4.3.Σκαρίφημα της πλάγιας όψης LNG vessel με δεξαμενές τύπου B και εγκάρσια τομή μιας τέτοιας δεξαμενής.

4.2.2 Δεξαμενές τύπου C

Οι ανεξάρτητες δεξαμενές τύπου C (εικόνα 4.4 έως 4.6) είναι συνήθως σφαιρικές ή σωλήνων πίεσης για τη μεταφορά υγρών αερίων υπό πίεση, με πίεση ατμών σχεδίασης υψηλότερη από 0,2MPa.

Αυτός ο τύπος συνήθως χρησιμοποιείται σε πλοία που μεταφέρουν υγροποιημένα αέρια υπό πίεση και υπό πίεση και ψύξη και επίσης χρησιμοποιούνται για μεταφορές υπό ψύξη δεδομένου ότι έχουν χρησιμοποιηθεί κατάλληλοι χάλυβες χαμηλής θερμοκρασίας στην κατασκευή της δεξαμενής. Η μέγιστη επιτρεπόμενη πίεση ατμών του φορτίου είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων, όπως η πυκνότητα του φορτίου, οι λόγοι των διαστάσεων των δεξαμενών, οι επιτρεπόμενες τάσεις των υλικών των δεξαμενών, κλπ.

Οι δεξαμενές τύπου C χρησιμοποιούνται στα δεξαμενόπλοια εναλλαγής LNG για υπηρεσίες LNG-FPSO/FSRU (floating production storage and offloading vessel/floating storage and regasification unit) και σε μικρά LNG Carriers που χρησιμοποιούνται για κοντινές διαδρομές. Στην περίπτωση των LNG-FSRU/FPSO, γίνεται αναβάθμιση των δεξαμενών τύπου C (σωλήνες πίεσης) από αιθυλενίου σε LNG υπηρεσίας με ποιότητες υλικών για LNG υπηρεσίας (-163 βαθμοί Κελσίου): 9% Νικέλιο-Χάλυβας, Ανοξειδωτος χάλυβας 304L. Η πίεση σχεδίασης της δεξαμενής είναι 4 bar. Μπορούν επίσης να κατασκευαστούν και εκτός

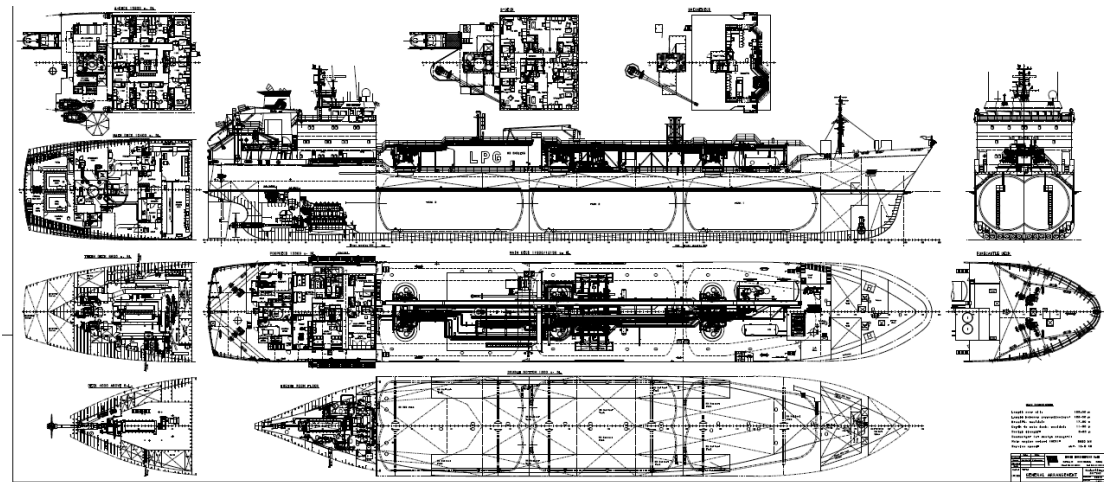
ναυπηγείου. Ωστόσο, για να διατηρηθούν οι διαστάσεις τους σε λογικά όρια, πρέπει να έχουν περιορισμένο όγκο σε μερικές χιλιάδες κυβικά μέτρα. Αυτός ο όγκος δεν ανταποκρίνεται στους όγκους LNG που μεταφέρονται ακόμα και από τα πιο μικρά σύγχρονα πλοία μεταφοράς LNG καθιστώντας αυτό το σύστημα ακατάλληλο πλέον για μεταφορά LNG.



Εικόνα 4.4. Τοποθέτηση δεξαμενής τύπου C σε LNG/LPG κατασκευασμένη από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα.



Εικόνα 4.5. Φωτογραφία από την κατασκευή ενός LNG με 3 δεξαμενές τύπου C συνολικής χωρητικότητας 16.100 m³.



Εικόνα 4.6. Σχέδιο γενικής διάταξης LPG με τρεις ανεξάρτητες δεξαμενές τύπου C κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα.

4.2.3 Δεξαμενές τύπου Membrane GTT Mark III.

Οι δεξαμενές μεμβράνης δεν είναι αυτοϋποστηριζόμενες δεξαμενές και αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα (μεμβράνη) που υποστηρίζεται μέσω της μόνωσης στην παρακείμενη κατασκευή της γάστρας. Η μεμβράνη είναι σχεδιασμένη με τέτοιο τρόπο ώστε να περιορίζει

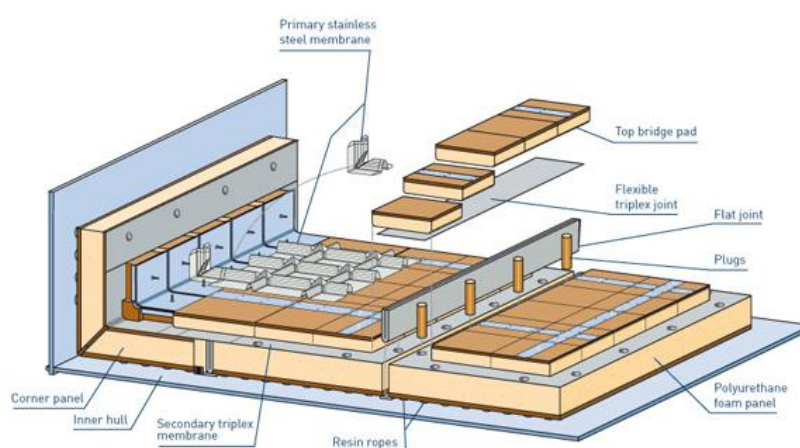
τις θερμικές και άλλες τάσεις συστολής/διαστολής, για αυτό και είναι κατάλληλη για κρουγονική χρήση. Η χρήση των μεμβρανών γενικά επιτρέπεται για φορτία που έχουν πίεση ατμών 0.25 bar (0.7 bar σε συγκεκριμένες περιπτώσεις) και σε οποιοδήποτε σημείο βρασμού. Αυτός ο τύπος συστήματος containment είναι κατάλληλος για πλοία μεταφοράς LNG. Οι δεξαμενές μεμβράνης είναι τεσσάρων ειδών εκ των οποίων τα 3 είναι σχεδιασμένα από το GTT (Gaz Transport & Technigaz) και ένα σύστημα που έχει ξεκινήσει να αναπτύσσεται, το σύστημα μεμβράνης KOGAS. Τα διάφορα συστήματα είναι το GT 96, το TG Mark III και το CS 1.

Οι δεξαμενές μεμβράνης χρησιμοποιούνται για μεταφορά φορτίου υπό πλήρη ψύξη και εφαρμόζονται σχεδόν μόνο στα LNG carriers. Ο κώδικας IGC απευθύνεται σε αέριες δεξαμενές, δεξαμενές ημιμεμβράνης και δεξαμενές εσωτερικής μόνωσης.

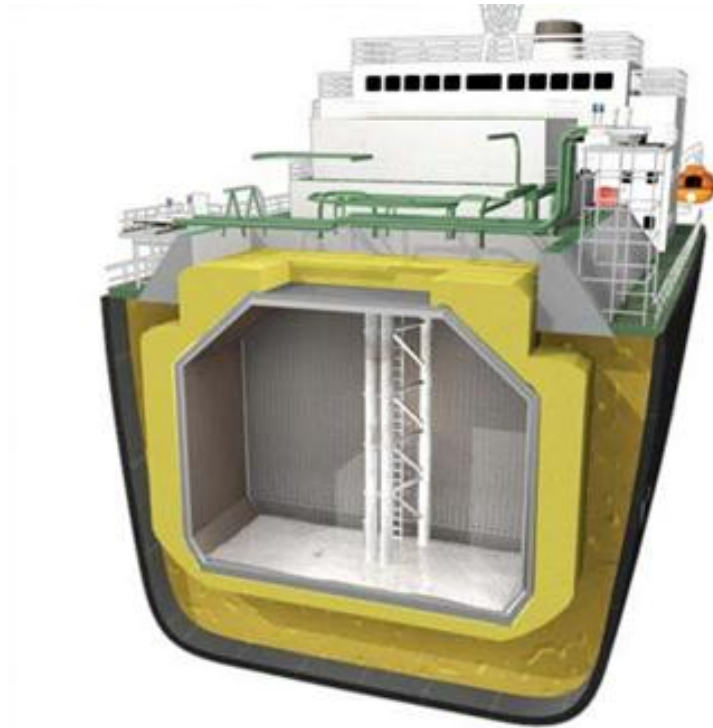
Χαρακτηριστικά συστήματος containment (εικόνα 4.7) μεμβράνης GTT Mark III:

- Η διασταυρούμενη τομή της δεξαμενής δείχνει εσωτερικό διπλής μεμβράνης στη δεξαμενή της γάστρας
- Στοιβασμένα πλαίσια αφρού που καλύπτονται από Triplex μεμβράνες από ανοξείδωτο χάλυβα
- Ανοξείδωτος χάλυβας.

Στις εικόνες που ακολουθούν (εικόνα 4.7 έως 4.10), φαίνονται πλοία LNG με δεξαμενές τύπου Membrane GTT Mark III. Ο ανοξείδωτος χάλυβας που χρησιμοποιείται κυρίως σε αυτούς τους τύπους δεξαμενών είναι ο 304L.



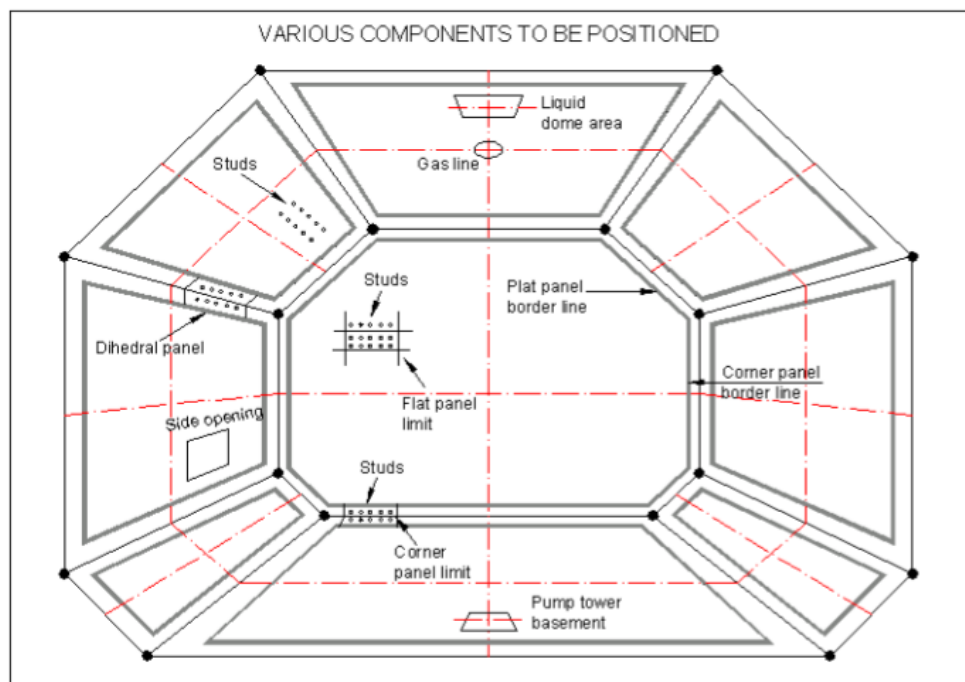
Εικόνα 4.7. Τομή μιας δεξαμενής LNG τύπου Membrane GTT Mark III.



Εικόνα 4.8. Τομή πλοίου LNG μεδεξαμενές τύπου Membrane GTT Mark III.



Εικόνα 4.9.Εικόνα από το εσωτερικό της δεξαμενής τύπου Membrane GTT Mark III.



Εικόνα 4.10. Θέση των διάφορων στοιχείων στη δεξαμενή του συστήματος MARK III.

4.3 Χρήση του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα σε πλοία chemical tankers

Επίσης, ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας χρησιμοποιείται ευρέως στις δεξαμενές των chemical tankers, κυρίως στα chemical tankers type 1. Ένα chemical tanker χαρακτηρίζεται type 1, όταν μεταφέρει φορτίο το οποίο χαρακτηρίζεται, σύμφωνα με το Κεφάλαιο 17 του International Bulk Chemical Code, πολύ επικίνδυνο για το περιβάλλον και για την δημόσια υγεία και απαιτούνται τα μέγιστα μέτρα προστασίας έτσι ώστε να μην διαφύγει το φορτίο αυτό. Η συνηθέστερη ποιότητα ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα που χρησιμοποιείται για αυτές τις δεξαμενές είναι ο 316L. Στη παρακάτω εικόνα (εικόνα 4.11) φαίνεται ένα chemical tanker όπου χρησιμοποιείται ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας για την κατασκευή των δεξαμενών του.

4.4 Άλλες χρήσεις του ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα στη ναυπηγική.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας βρίσκει στη ναυπηγική πολλές εφαρμογές. Για παράδειγμα, οι περισσότερες σωληνώσεις που βρίσκονται πάνω στα πλοία είναι κατά κύριο λόγο κατασκευασμένες από ανοξείδωτους ωστενιτικούς χάλυβες. Ακόμα, βασικό υλικό στα συστήματα θέρμανσης του πετρελαίου είναι στη πλειοψηφία τους κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα τύπου 316L. Τέλος, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χρησιμοποιείται για την κατασκευή ελίκων, για μικρά σκάφη (εικόνα 4.12) και σκάφη που πλέουν σε πάγους (εικόνα 4.13).



Εικόνα 4.11. Τομή ενός chemical tanker Type 1, όπου οι δεξαμενές του είναι κατασκευασμένες από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα



Εικόνα 4.12. Έλικά κατασκευασμένη από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα για μικρό σκάφος.



Εικόνα 4.13. Τέσσερις προπέλες από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα διαμέτρου 2900 και 3500 mm, με ice class notation IAS (σχεδιασμένες να λειτουργούν σε πολύ παγωμένες περιοχές κατά τον Finnish-Swedish ice class).

Συμπερασματικά, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χρησιμοποιείται σε αρκετά και καίρια σημεία των πλοίων και αυτό φανερώνει την χρησιμότητα στη ναυπηγική και την υπεροχή του έναντι άλλων υλικών.

Κεφάλαιο 5 Πειραματική διαδικασία

5.1 Στόχος – Πειραματικές μέθοδοι

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση συγκολλήσεων ανοξείδωτου χάλυβα 316L. Ειδικότερα, εξετάστηκαν ως προς την τάση για διάβρωση οι τρεις περιοχές της συγκόλλησης, δηλαδή η ζώνη τήξης (ZT), η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) και το μέταλλο βάσης (MB). Κύριος στόχος είναι ο προσδιορισμός της διαφορετικής τάσης για διάβρωση της κάθε περιοχής, δηλαδή να διερευνηθεί ποια από τις τρεις περιοχές εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση για διάβρωση. Η μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης έγινε με ηλεκτροχημικές μεθόδους.

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.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται συνοπτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και στη συνέχεια δίνονται συνοπτικά οι αρχές των πειραματικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν. Στο Κεφάλαιο 6 δίνονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν και τα συμπεράσματα.

5.2 Συνοπτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά, ελάσματα χάλυβα 316L συγκολλήθηκαν στα Ναυπηγεία της Ελευσίνας με το χέρι με ηλεκτρόδιο παραγεμιστό τύπου 316L - Mo, μέθοδος FCAW (Σχήμα 5.1). Τα συγκολλημένα ελάσματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο και καθαρίστηκαν με αιθανόλη.

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

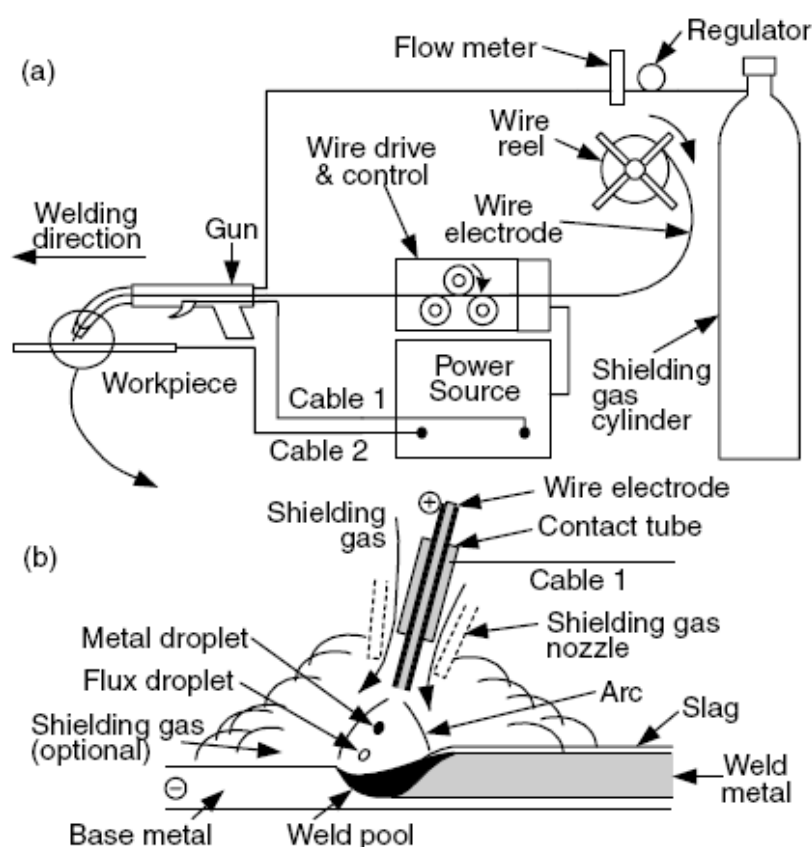
Παράλληλα, μελετήθηκε η δομή του ελάσματος στις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης με οπτική μικροσκοπία και έγιναν μετρήσεις μικροσκληρότητας.

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

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

5.3 Υλικό – Ανοξειδωτος χάλυβας 316L

Το υλικό που μελετήθηκε είναι, όπως έχει προαναφερθεί, ο ανοξειδωτος χάλυβας 316L, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των Ωστενιτικών Ανοξειδωτων χαλύβων. Η χημική σύσταση του εν λόγω χάλυβα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δίνεται στον Πίνακα 5.1 και στον Πίνακα 5.2 άλλες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα 316L.



Σχήμα 5.1 Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου συγκόλλησης FCAW. Στο Σχήμα (α) παρουσιάζεται η διάταξη και στο (β) η κατάσταση κατά τη συγκόλληση.

Πίνακας 5.1 Χημική σύσταση (% κ.β.) σε στοιχεία κραμάτωσης του χάλυβα 316L.

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

Πίνακας 5.2 Φυσικοχημικές και μηχανικές και ιδιότητες του ανοξείδωτου χάλυβα 316L.

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

5.4 Συγκολλήσεις

Οι συγκολλήσεις των ελασμάτων ανοξείδωτου χάλυβα 316L πραγματοποιήθηκαν στα Ναυπηγεία Ελευσίνας. Ο χάλυβας 316L ήταν σε μορφή ελασμάτων πάχους 12 mm και επιφάνειας 30 X 30 cm. Η συγκόλληση έγινε με τη μέθοδο FCAW (Flux-core arc welding) (Εικόνα 5.1), με σύρμα τύπου 316L-Mo, σε δύο (2) πάσα. Η διάταξη για τη συγκόλληση τύπου FCAW παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1α και η κατάσταση στο μέταλλο κατά τη συγκόλληση παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1β Στη μέθοδο αυτή το σύρμα του ηλεκτροδίου είναι παραγεμισμένο. Το ηλεκτρόδιο είναι ένας μεταλλικός σωλήνας και το flux είναι τυλιγμένο μέσα του. Στη διαδικασία της συγκόλλησης FCAW το τηγμένο μέταλλο προστατεύεται από τον αέρα με προστατευτικά αέρια.

Οι συνθήκες της συγκόλλησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3, οι οποίες αποτελούν συνήθεις συνθήκες για τις συγκολλήσεις τέτοιων χαλύβων σε ναυπηγικές κατασκευές.

Το ηλεκτρόδιο συγκόλλησης που χρησιμοποιείται συνήθως για τις συγκολλήσεις των ανοξείδωτων ωστενιτικών χαλύβων 316L είναι κατά το πρότυπο W31635. Η χημική σύσταση του ηλεκτροδίου αυτού παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.4.



Εικόνα 5.1. Το συγκολλημένο έλασμα ανοξείδωτου χάλυβα 316L (300x300x12mm).

Πίνακας 5.3 Συνθήκες συγκόλλησης του ανοξείδωτου ωστενιτικού χάλυβα 316L.

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

Πίνακας 5.4 Χημική σύσταση (% κ.β.) του ηλεκτροδίου συγκόλλησης

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

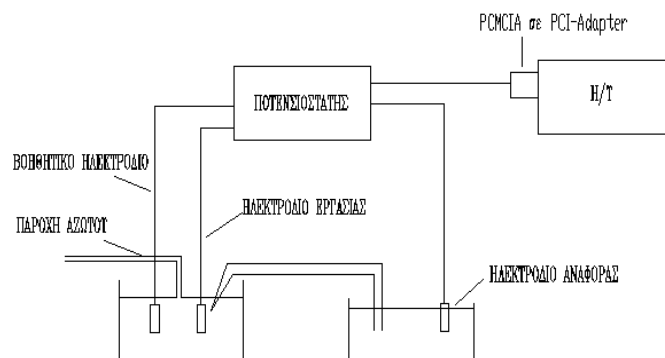
5.5 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

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. 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.

Η πειραματική διάταξη για την εκτέλεση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (Σχήμα 5.2), αποτελείται από:

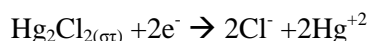
- I. Ποτενσιοστάτη-Γαλβανοστάτη VersaStat™ 4 της EG&G Princeton Applied Research-Perkin Elmer Instruments,
- II. Ηλεκτρολυτικό κελί K0235 Flat Cell - EG&G Princeton Applied Research-Perkin Elmer Instruments,
- III. Ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα (SCE: Saturated Calomel Electrode),
- IV. Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (αδρανές υλικό από κράμα Πλατίνας / Ροδίου (Pt/Rh)),
- V. Ηλεκτρόδιο εργασίας
- VI. Ηλεκτρονικό υπολογιστή Pentium 4 CPU 1.6GHz, με χρήση του λογισμικού VersaStudio,
- 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.



Σχήμα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του Εργαστηρίου

Σύμφωνα με τη θεωρία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση γίνεται με βάση το δυναμικό του δοκιμίου και το διαρρέον ρεύμα. Το ηλεκτρολυτικό κελί (Σχήμα 5.3, Εικόνα 5.2) παρέχει τη δυνατότητα επιβολής δυναμικού μεταξύ του υπό μελέτη δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας – working electrode) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου – counter ή auxiliary electrode). Η τιμή του δυναμικού ορίζεται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Η ένταση του ρεύματος που προκύπτει από την επιβολή του δυναμικού καταγράφεται στο σύστημα, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό διαγράμματα επιβαλλόμενου δυναμικού – έντασης ρεύματος, που ονομάζονται καμπύλες πόλωσης.

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

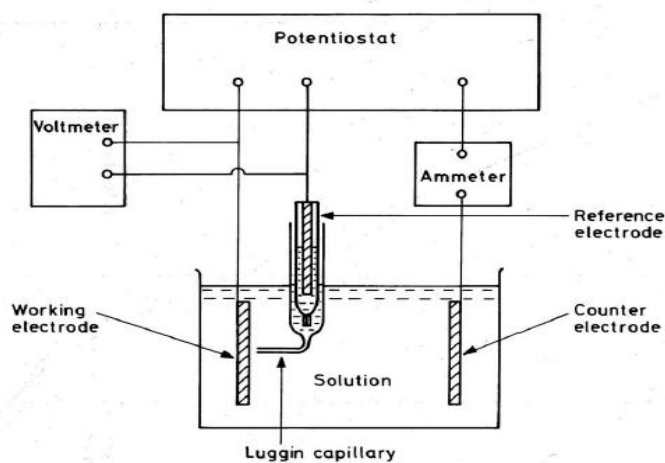


Στην πράξη συνήθως χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολύτης του ηλεκτροδίου αναφοράς, κορεσμένο διάλυμα KCl με λίγους κρυστάλλους στερεού KCl για να διατηρείται πάντοτε ο κορεσμένος χαρακτήρας του διαλύματος.

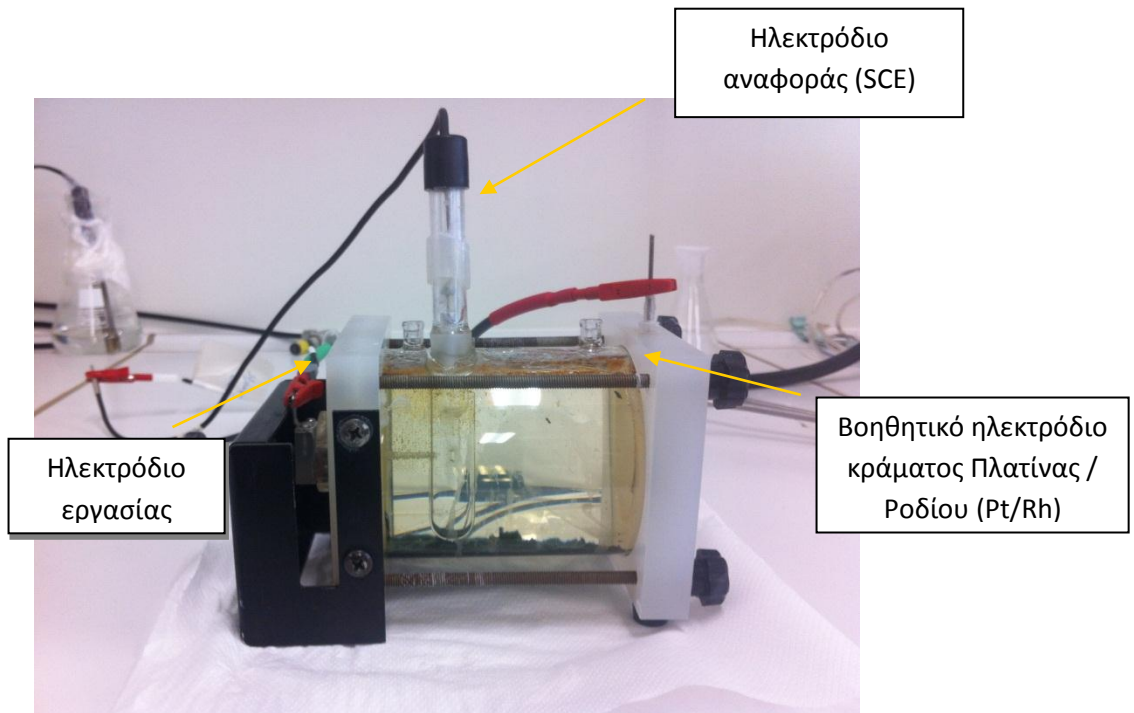
Η σχέση δυναμικού – ρεύματος του ηλεκτροδίου εργασίας, με την ποτενσιοστατική μέθοδο, προσδιορίζεται με την εφαρμογή σταθερού δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (counter electrode). Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο είναι από

αδρανές υλικό (κράμα Πλατίνας / Ροδίου (Pt/Rh)), το οποίο δε διαβρώνεται. Η μεταβολή του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας εξαιτίας της ροής ρεύματος μετράται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και βοηθητικού ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό κελί τύπου Flat Cell είναι 80 mm.

Για την ελαχιστοποίηση τυχόν πτώσης τάσης, εξαιτίας της αντίστασης του διαλύματος (φαινόμενο ωμικής πτώσης τάσης (IR_s drop) στον ηλεκτρολύτη, μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας), το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μέσω σωλήνα ο οποίος καταλήγει σε λεπτό τριχοειδές, γνωστό ως τριχοειδές Luggin (capillary Luggin). Αυτό τοποθετείται κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, σε απόσταση όχι μεγαλύτερη από δύο φορές την εξωτερική διάμετρο του τριχοειδούς. Είναι κατασκευασμένο από Teflon, διαμέτρου 0,6 mm και συνδέει την γυάλινη δεξαμενή (χωρητικότητας 5 ml), μέσα στην οποία τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς, με την προς μελέτη επιφάνεια του δοκιμίου (Σχήμα 4.3, Εικόνα 4.2). Είναι προφανές ότι η ανωτέρω διάταξη υφίσταται μόνο στο ηλεκτρολυτικό κελί τύπου Flat Cell, και όχι στα κελιά που δημιουργήθηκαν πάνω στο συγκολλημένο έλασμα.



Σχήμα 4.3 Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για τον καθορισμό των καμπυλών πόλωσης μετάλλου σε διάλυμα με τη χρήση ποτενσιοστάτη.



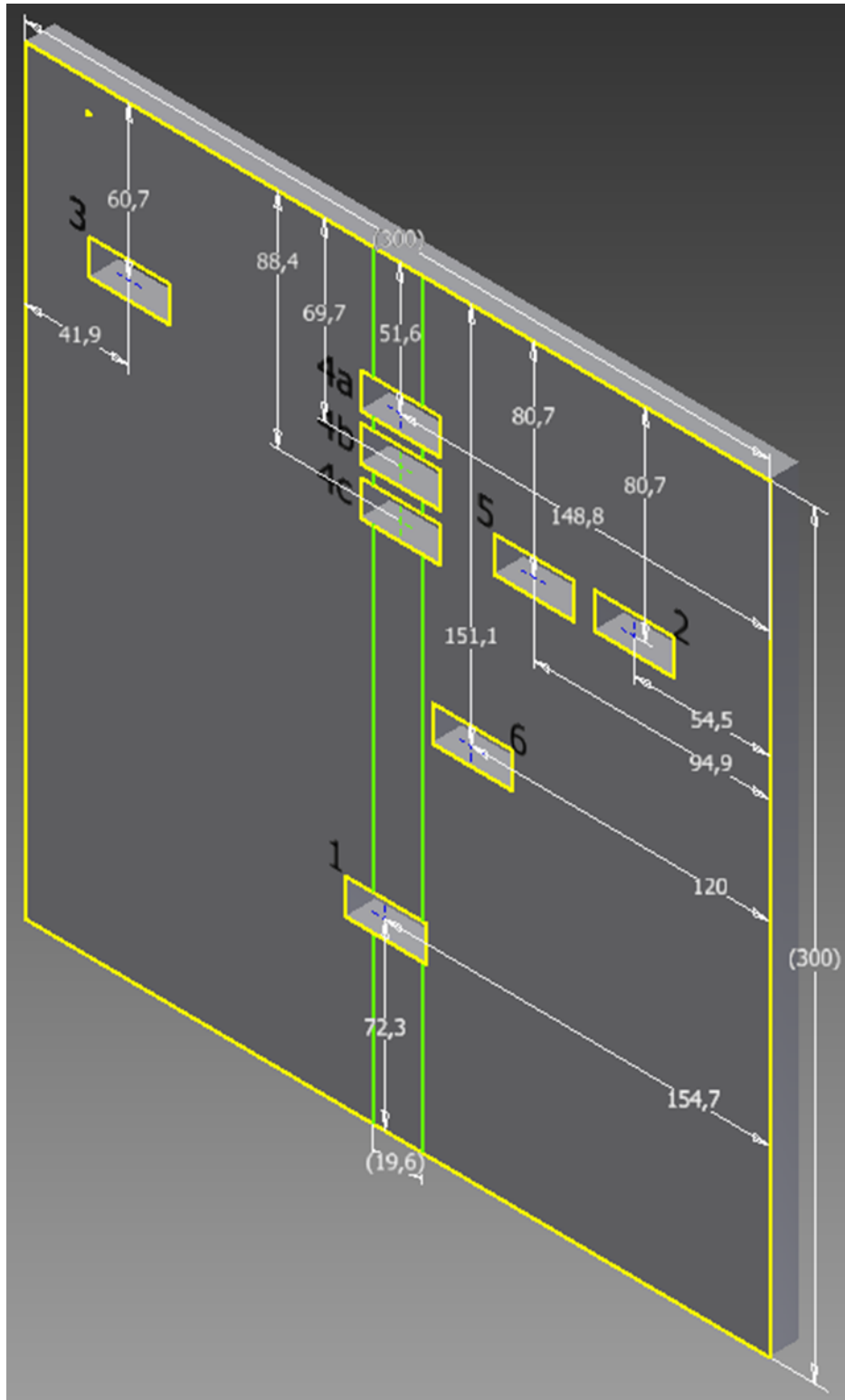
Εικόνα 5.2 Ηλεκτρολυτικό κελί (K0235 Flat Cell - EG&G, PAR Perkin Elmer Instruments).

Στην ποτενσιοστατική μέθοδο, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας αποκτά συγκεκριμένη τιμή με τη βοήθεια του ποτενσιοστάτη. Η επιβαλλόμενη διαφορά δυναμικού, εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς και οι μεταβολές της έντασης του ρεύματος, που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κελί, μετρώνται ή καταγράφονται στο άκρο μιας αντίστασης που βρίσκεται στον ποτενσιοστάτη, μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και βοηθητικού ηλεκτροδίου (Σχήμα 5.3, Εικόνα 5.2).

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

5.5.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο συγκολλημένο έλασμα του χάλυβα 316L

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για να μελετηθούν οι τρεις ζώνες διαχωρίστηκαν οι περιοχές της συγκόλλησης, δηλαδή το Μέταλλο Τήξης, η Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη και το Μέταλλο Βάσης. Στο Σχήμα 5.4 φαίνονται οι θέσεις των υπό εξέταση δοκιμίων και στον Πίνακα 5.5 δίνεται η επεξήγησή τους.



Σχ. 5.4. Προοπτικό σχέδιο των θέσεων των δοκιμών πάνω στο έλασμα.

Πίνακας 5.5 Επεξήγηση των θέσεων των δοκιμίων

α/α	Θέση	α/α	Θέση
1	Ζώνη Τήξης (ZT) & Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)	4b	Ζώνη Τήξης (ZT) & Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)
2	Μέταλλο βάσης (MB)	4c	Ζώνη Τήξης (ZT) & Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)
3	Μέταλλο βάσης (MB)	5	Μέταλλο βάσης (MB)
4a	Ζώνη Τήξης (ZT) & Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)	6	Μέταλλο βάσης (MB)

5.5.3 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε δοκίμια του χάλυβα 316L στο κελί

5.5.3.1 Προετοιμασία των δοκιμίων

Αρχικά κόπηκαν 8 δοκίμια από τις ίδιες περιοχές των προηγούμενων πειραμάτων της συγκολλητής κατασκευής, προκειμένου να γίνουν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο κελί τύπου Flat Cell. Ειδικότερα η διαδικασία για την προετοιμασία των δοκιμίων έχει ως εξής:

- Κοπή των δοκιμίων : Λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιφάνεια του δοκιμίου στο ηλεκτρολυτικό κελί που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα πρέπει να είναι 1cm^2 , τα δοκίμια από κάθε περιοχή κόπηκαν, δεδομένου του ανωτέρω περιορισμού. Η κοπή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανουργίας, Τομέα Θαλασσίων Κατασκευών της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π. στον δισκοτόμο μάρκας Struers Discotom 5. (Εικόνα 5.3).
- Εγκιβωτισμός σε ρητίνη: Ο εγκιβωτισμός σε ρητίνη γίνεται για πρακτικούς λόγους, δηλαδή για ευκολία στη λείανση, στη στίλβωση, και για την αποφυγή διαρροής διαλύματος από το κελί, δεδομένου ότι μη εγκιβωτισμένα δοκίμια δεν εφαρμόζουν σωστά στο κελί. Επίσης, κατά τη σκληρομέτρηση, το δοκίμιο πρέπει να “πατάει” καλά ώστε να δίνει σωστές τιμές.
- Λείανση: Η λείανση γίνεται σε ειδικό τριβείο αυτόματα και μηχανικά, πάνω σε γυαλόχαρτα από καρβίδια του πυριτίου (SiC), ξεκινώντας από το τραχύτερο (120) προς το λιγότερο τραχύ (4000), κλιμακωτά (Πίνακας 4.6) (Εικόνα 4.4). Τα λειαντικά χαρτιά τοποθετούνται διαδοχικά σε περιστρεφόμενο δίσκο και η λείανση γίνεται

μηχανικά. Πάνω στο χαρτί σε όλα τα στάδια ρέει νερό το οποίο ψύχει το δοκίμιο και βοηθά στην απομάκρυνση των ρινισμάτων του μετάλλου από την επιφάνεια επαφής.

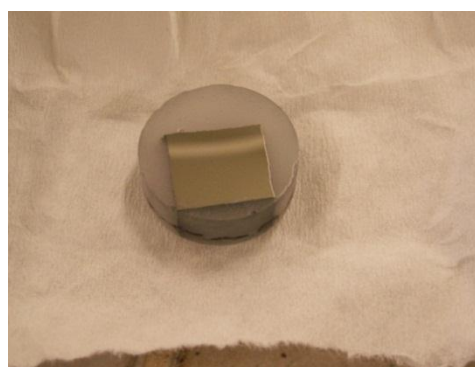
- Στίλβωση: Η στίλβωση γίνεται με παρόμοιο τρόπο με τη λείανση, αλλά αντί για γυαλόχαρτα στον περιστρεφόμενο δίσκο υπάρχει κατάλληλο ύφασμα (βελούδο), στο οποίο έχει απλωθεί κατάλληλο σκληρό υλικό, πάστα αλούμινας Al_2O_3 , στην επιφάνειά του. Η πάστα που απλώνεται στο ύφασμα έχει κόκκους με πολύ μικρό μέγεθος, στην περίπτωσή μας $1\mu m$ και στη συνέχεια $0.1\mu m$ 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 (Εικόνα 5.5).



Εικόνα 5.3 Δισκοτόμος Struers Discotom 5.



Εικόνα 5.4. Λειαντικό μηχάνημα Struers LaboPol 5.



Εικόνα 5.5. Εγκιβωτισμένο και λειασμένο δοκίμιο πριν από την τοποθέτησή του στο ηλεκτροχημικό κελί

Πίνακας 5.6 Λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν και μέγεθος κόκκων αυτών.

Λειαντικά Χαρτιά (Πρότυπο FEPA)	Μέγεθος Κόκκων (μm)
120	120
180	75
220	65
320	46
800	21,8
1000	18,3
1200	15,2
2400	10
4000	5

5.5.3.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο κελί

Τα δοκίμια που διαμορφώθηκαν τελικά, μετά την κοπή, τον εγκιβωτισμό, τη στίλβωση και τη λείανση, τοποθετήθηκαν στο κελί για τη λήψη των καμπυλών πόλωσης. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.2 και στο Σχήμα 5.3. 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.

5.5.4 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

5.5.4.1 Γενικά

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

Ένα από τα βασικά μεγέθη που μετράται είναι το δυναμικό διάβρωσης, E_{cor} , και η μεταβολή του συναρτήσει του χρόνου. Η μέθοδος αυτή μας δίνει πληροφορίες για τη σχετική προδιάθεση των μετάλλων προς διάβρωση, καθώς και για τη διαμόρφωση και εν συνεχεία τη

ρήξη του παθητικού στρώματος. Η πλειοψηφία των ηλεκτροχημικών μεθόδων στηρίζεται στη μετατόπιση ενός ηλεκτροδιακού συστήματος από την ισορροπία του και την καταγραφή της απόκρισής του. Αυτό κυρίως επιτυγχάνεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού στα άκρα δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και βοηθητικού ηλεκτροδίου, τόσο ανοδικά όσο και καθοδικά. Έτσι, λαμβάνονται καμπύλες πόλωσης ή μέσω ποτενσιοδυναμικών (επιβολή ενός συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος) ή μέσω εντασιοδυναμικών (επιβολή μιας συνεχώς μεταβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος και μέτρηση του δυναμικού) ή μέσω χρονοδυναμοστατικών και χρονοεντασιοστατικών (επιβάλλεται δυναμικό ή πυκνότητα ρεύματος και λαμβάνονται οι καμπύλες σε συνάρτηση με το χρόνο) μεθόδων.

Οι κυριότερες ηλεκτροχημικές μέθοδοι είναι οι ακόλουθες:

Μεταβατικές καμπύλες πόλωσης:

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

Καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης:

- Γαλβανοστατικές δοκιμές
- Ποτενσιοστατικές δοκιμές.

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

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

Όταν ένα μέταλλο ή κράμα έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα, υποτίθεται η ύπαρξη ενός δυναμικού, το οποίο εξαρτάται από το ίδιο το μέταλλο και τη φύση του διαλύματος. Αυτό το

δυναμικό «ανοιχτού κυκλώματος» (δεν εφαρμόζεται εξωτερικά δυναμικό στο κελί) αναφέρεται ως το δυναμικό διάβρωσης E_{CORR} . Το E_{CORR} μετράται μέσω ποτενσιοστάτη. Είναι σημαντικό για την κατανόηση των διαβρωτικών φαινομένων, να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι τα ρεύματα οξειδωσης και αναγωγής είναι ίσα και όχι μηδέν. Δυστυχώς, μόνο το συνολικό ρεύμα είναι μετρήσιμο και αυτό είναι μηδέν σύμφωνα με την ανωτέρω εξίσωση.

5.5.4.2 Μέθοδος γραμμικής πόλωσης ή αντίστασης πόλωσης (Linear Polarization ή Polarization Resistance)

Εισαγωγή

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

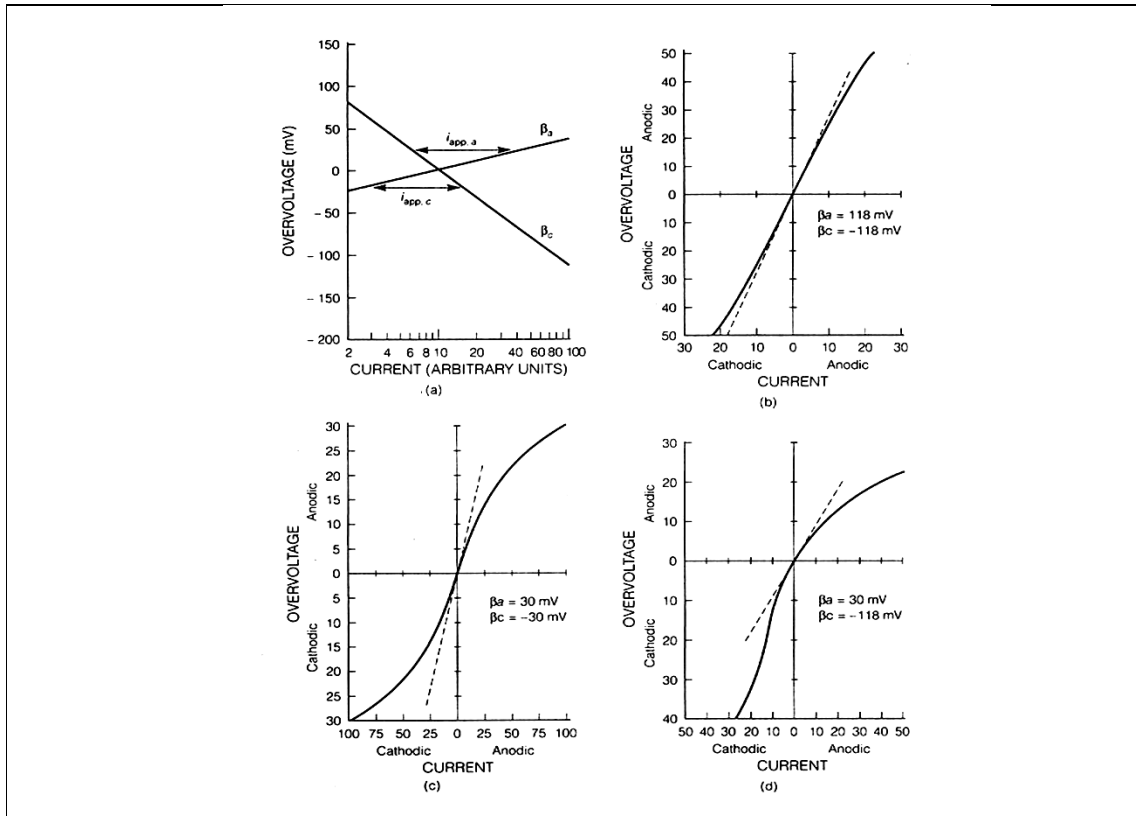
Οι μετρήσεις αντίστασης πόλωσης εφαρμόζονται σαρώνοντας ένα εύρος δυναμικού το οποίο είναι κοντά στο δυναμικό διάβρωσης E_{CORR} . Το εύρος αυτού του δυναμικού είναι $\pm 25\text{ mV}$ γύρω από το E_{CORR} . Το ρεύμα που προκύπτει σχεδιάζεται ως προς το δυναμικό.

Το ρεύμα διάβρωσης, i_{CORR} , σχετίζεται με την παράγωγο του γραφήματος (Σχήμα 5.5) σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{CORR}} \quad (5.1)$$

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 5.5. 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 .

Αρα,

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (5.2)$$

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

$$C. R. = \frac{0,13 \cdot I_{\text{corr}} \cdot (E.W)}{d} \quad \text{σε (mpy)} \quad (5.3)$$

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 (5.4) και (5.5) ονομάζεται $E_{EQ,M}$ και $E_{EQ,Z}$, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το ρεύμα του δικτύου είναι διαφορά μεταξύ του ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής, το μετρούμενο ρεύμα με μια εξωτερική συσκευή θα είναι μηδέν.

$$\text{για } E = E_{CORR} \quad i_{MEASUR} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \quad (5.6)$$

$$\text{και} \quad i_{CORR} = i_{O,M} = i_{R,Z} \quad (5.7)$$

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 :

$$i_{MEASUR} = i_{O,M} - i_{R,Z} \quad (5.6)$$

Τα ανοδικά και τα καθοδικά ρεύματα ακολουθούν τις εξισώσεις Tafel :

$$\eta = \beta_a \cdot \log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (5.8)$$

$$\eta = -\beta_c \cdot \log \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} \quad (5.9)$$

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

Οι εξισώσεις (5.8), (5.9) μπορούν να γίνουν :

$$\log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} = \eta / \beta_a \quad (5.10)$$

$$\log \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} = -\eta / \beta_c \quad (5.11)$$

Γνωρίζουμε ότι $\log x = y \Leftrightarrow 10^y = x$. Άρα, οι (5.8), (5.9) γίνονται:

$$10^{\eta / \beta_a} = \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (5.12)$$

$$10^{-\eta / \beta_c} = \frac{i_{R,Z}}{i_{CORR}} \quad (5.13)$$

Αντικατάσταση των (5.12), (5.13) στην (5.6) δίνει :

$$i_{MEASUR} = i_{CORR} \cdot (10^{\eta / \beta_a} - 10^{-\eta / \beta_c}) \quad (5.14)$$

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

$$10^x = 1 + 2,3 \cdot x + \frac{(2,3 \cdot x)^2}{2!} + \dots + \frac{(2,3 \cdot x)^v}{v!} \quad (5.15)$$

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 :

$$10^{\eta / \beta_a} = 1 + 2,3 \cdot \eta / \beta_a \quad (5.16)$$

$$10^{-\eta / \beta_c} = 1 - 2,3 \cdot \eta / \beta_c \quad (5.17)$$

Αντικαθιστώντας τις (5.16) και (5.17) στην :

$$i_{MEASUR} = i_{CORR} \cdot (10^{\eta / \beta_a} - 10^{-\eta / \beta_c}) \quad (5.14)$$

και μετά την απλοποίηση, έχουμε :

$$i_{MEASUR} = 2,3 \cdot i_{CORR} \cdot \eta \cdot \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c} \quad (5.18)$$

Δηλαδή :

$$\frac{\eta}{i_{MEASUR}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot I_{corr}} \quad (5.19)$$

η οποία είναι όμοια με την εξίσωση (5.1) που έχουμε αναφέρει στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου :

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

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

- η εξίσωση $\frac{\eta}{i_{MEASUR}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{corr}}$ (5.19), αντιστοίχως και η σχέση

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{corr}} \quad (5.1) \text{ ισχύουν όταν } \frac{\eta}{\beta} \text{ είναι μικρός. Αυτό σημαίνει ότι}$$

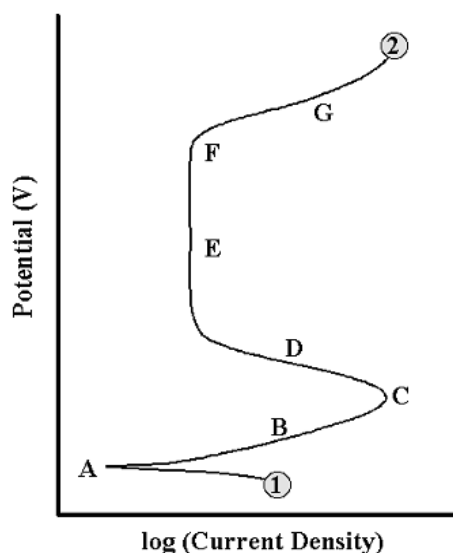
το η πρέπει να είναι μικρό συγκρινόμενο με το β . Μια τυπική τιμή του β είναι 100 mV/decade. Στην περίπτωση αυτή η υπέρταση δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 10 mV,

- πρόκειται για μία μέθοδο όπου η μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης γίνεται με γρήγορο και μη καταστρεπτικό τρόπο, το οποίο επιτρέπει στο δοκίμιο να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις καθώς η επιφάνεια του δεν προλαβαίνει να αλλοιωθεί,
- απαιτείται χαμηλή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, προκειμένου κάθε φορά να αποκαθίσταται σχεδόν «μόνιμη κατάσταση» (μόνιμη κατάσταση έχουμε όταν το σύστημα μπορεί να διαρρέεται από ρεύμα και τα χαρακτηριστικά του παραμένουν ανεξάρτητα του χρόνου),
- για 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,
- εάν τα β_a και β_c υποτεθούν 0,1 V/decade, ο υπολογιζόμενος ρυθμός διάβρωσης είναι σωστός.

5.5.4.3 Μέθοδος ανοδικής πόλωσης

Μια ενδεικτική ανοδική καμπύλη πόλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6. Όπως μπορεί να φανεί στο σχήμα, η σάρωση ξεκινάει από το σημείο 1 και συνεχίζει στη θετική κατεύθυνση του δυναμικού (V) μέχρι τον τερματισμό της στο σημείο 2. Στην καμπύλη αυτή υπάρχουν διάφορα χαρακτηριστικά γνωρίσματα. Το ανοικτό κύκλωμα βρίσκεται στο σημείο A. Σε αυτό το δυναμικό το άθροισμα της ταχύτητας της ανοδικής και της καθοδικής αντίδρασης στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι μηδέν. Κατά συνέπεια, η μετρούμενη ένταση του ρεύματος θα είναι κοντά στο μηδέν. Αυξάνοντας το δυναμικό, μετακινούμαστε στην περιοχή B, η οποία είναι η δραστική περιοχή. Σε αυτήν την περιοχή, η οξείδωση μετάλλων είναι η κυρίαρχη αντίδραση που πραγματοποιείται. Το σημείο C είναι γνωστό ως το δυναμικό παθητικοποίησης και καθώς το δυναμικό αυξάνεται πέρα από αυτήν την τιμή, η ένταση ρεύματος μειώνεται (περιοχή D) μέχρι να επιτευχθεί μια σχετικά σταθερή χαμηλή ένταση του ρεύματος (παθητική περιοχή - περιοχή E).

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

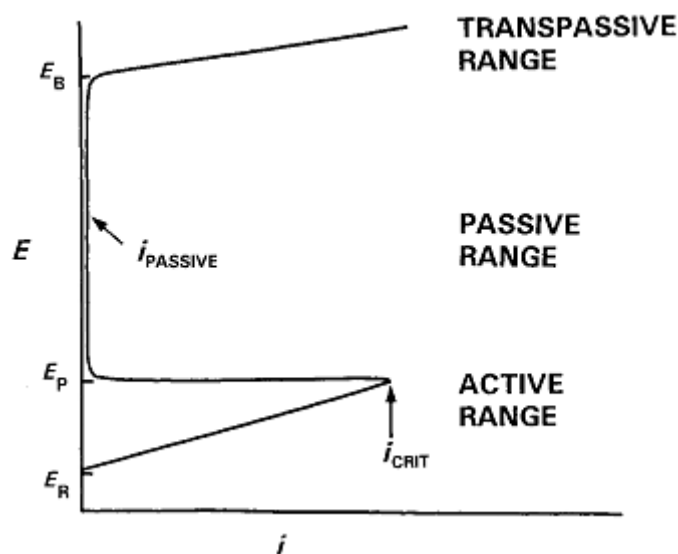


Σχήμα 5.6 Θεωρητική καμπύλη ανοδικής πόλωσης.

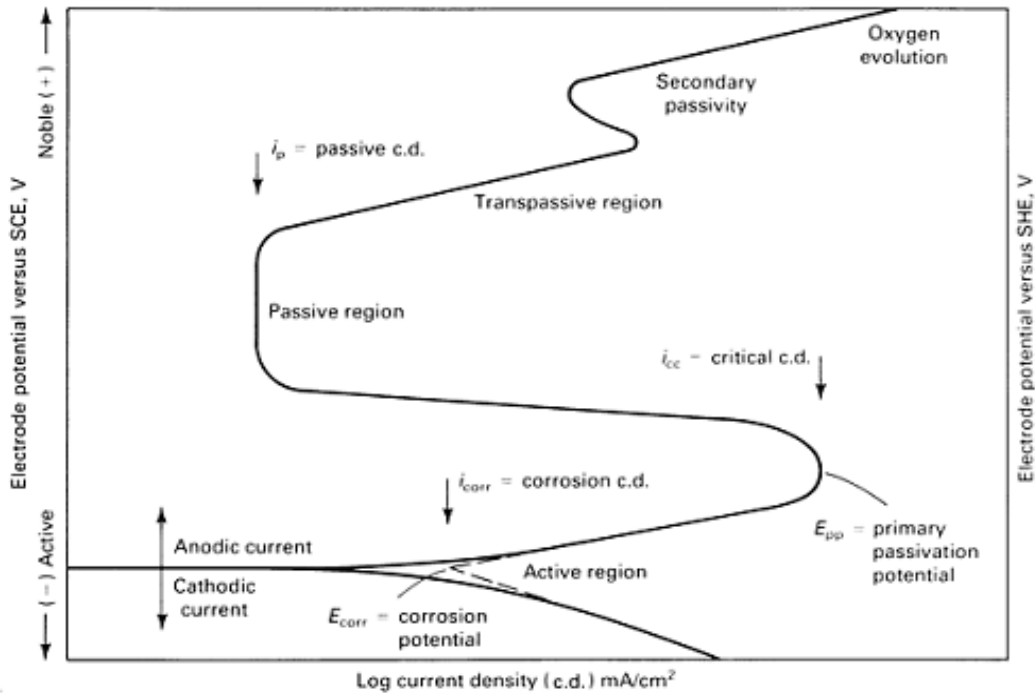
Πρέπει να τονιστεί ότι αυτό είναι ένα σχηματικό διάγραμμα που επεξηγεί μερικές από τις πιθανές περιοχές οι οποίες υπάρχουν σε μια καμπύλη ανοδικής πόλωσης. Ανάλογα με τη φύση του εκάστοτε εξεταζόμενου συστήματος, μπορεί να εμφανίζονται μερικά ή όλα από τα χαρακτηριστικά της καμπύλης.

Η καμπύλη ανοδικής πόλωσης σχεδιάζεται συνήθως σε ένα ημι-λογαριθμικό σύστημα αξόνων, για να παρακάμψει την δυσκολία στο να παρουσιάσουμε και το παθητικό ρεύμα και τη μέγιστη ένταση του ρεύματος στην υψηλότερη τιμή της ενεργού περιοχής, οι οποίες μπορεί να διαφέρουν σε μεγέθη της τάξης του 10^3 . Ακολουθούν οι όροι και τα σύμβολα που περιγράφουν μια χαρακτηριστική καμπύλη ανοδικής πόλωσης ενός ανοξειδωτού χάλυβα σε διάλυμα οξέος στα Σχήματα 5.7 και 5.8.

- Active range - Δραστική περιοχή : Είναι η περιοχή όπου ο ανοξειδωτός χάλυβας οξειδώνεται και στο διάλυμα ανιχνεύονται ιόντα π.χ., Fe^{2+} and Cr^{3+} .
- Passive range - Παθητική περιοχή : Είναι η περιοχή όπου το μέταλλο παθητικοποιείται.
- Transpassive range - Υπερπαθητική περιοχή : Είναι η περιοχή όπου το μέταλλο υπερπαθητικοποιείται.
- Rest potential - Δυναμικό ισορροπίας : E_R , το δυναμικό για μηδέν ένταση του ρεύματος.
- Passivating potential - Δυναμικό παθητικοποίησης : E_P , το χαμηλότερο όριο της παθητικής περιοχής.



Σχήμα 5.7. Χαρακτηριστική καμπύλη ανοδικής πόλωσης ανοξειδωτού χάλυβα.



Σχήμα 5.8 Υποθετικές ανοδικές και καθοδικές καμπύλες ενός ανοξειδωτου χάλυβα.

- Breakdown potential - Δυναμικό αστοχίας : E_B , το ανώτερο δυναμικό της παθητικής περιοχής.
- Critical current density - Κρίσιμη ένταση ρεύματος : i_{CRIT} , η ενεργός ένταση του ρεύματος στο δυναμικό παθητικοποίησης.
- Passive current density - Ένταση ρεύματος παθητικοποίησης : $i_{PASSIVE}$, η ένταση του ρεύματος στην παθητική περιοχή.

5.5.5 Επεξεργασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων

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

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

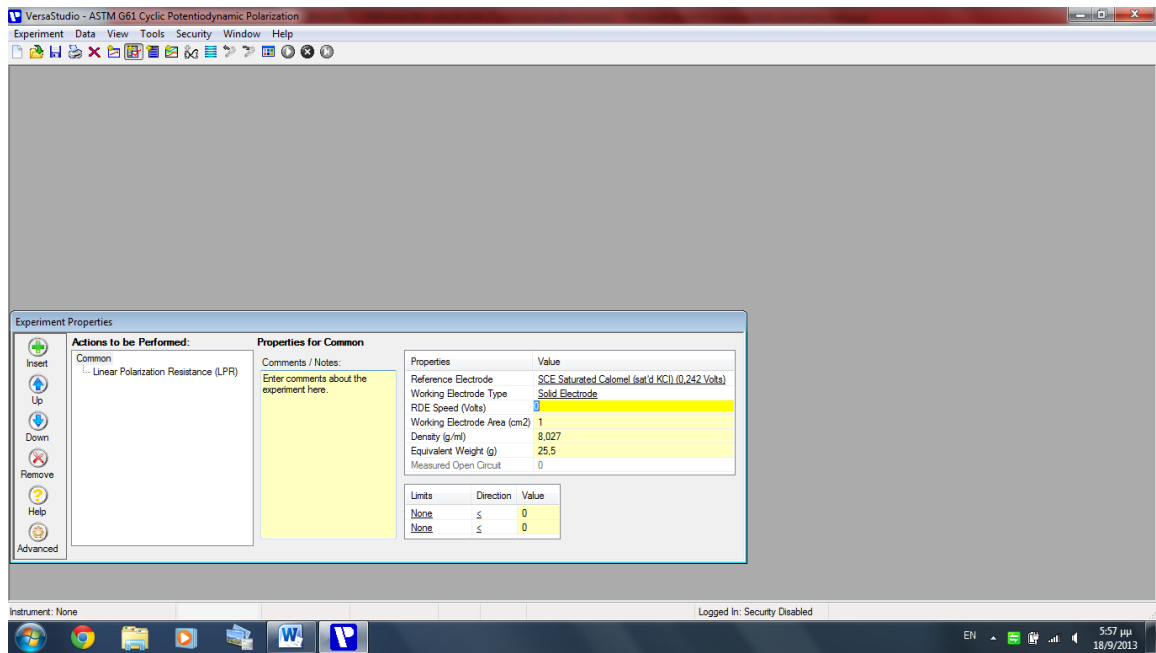
Το επόμενο στάδιο αφορά στη σταθεροποίηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος των δοκιμίων, στην τιμή του δυναμικού διάβρωσης αυτών, E_{corr} . Η παρακολούθηση της σταθεροποίησης γίνεται με χρήση του προγράμματος VersaStudio.

Παρατηρούμε την τιμή του δυναμικού έως ότου σταθεροποιηθεί και δεν μεταβάλλεται παραπάνω από 1mV. 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 της ηλεκτροχημικής μεθόδου που έχει επιλεγεί, δηλαδή της Ανοδικής Πόλωσης.

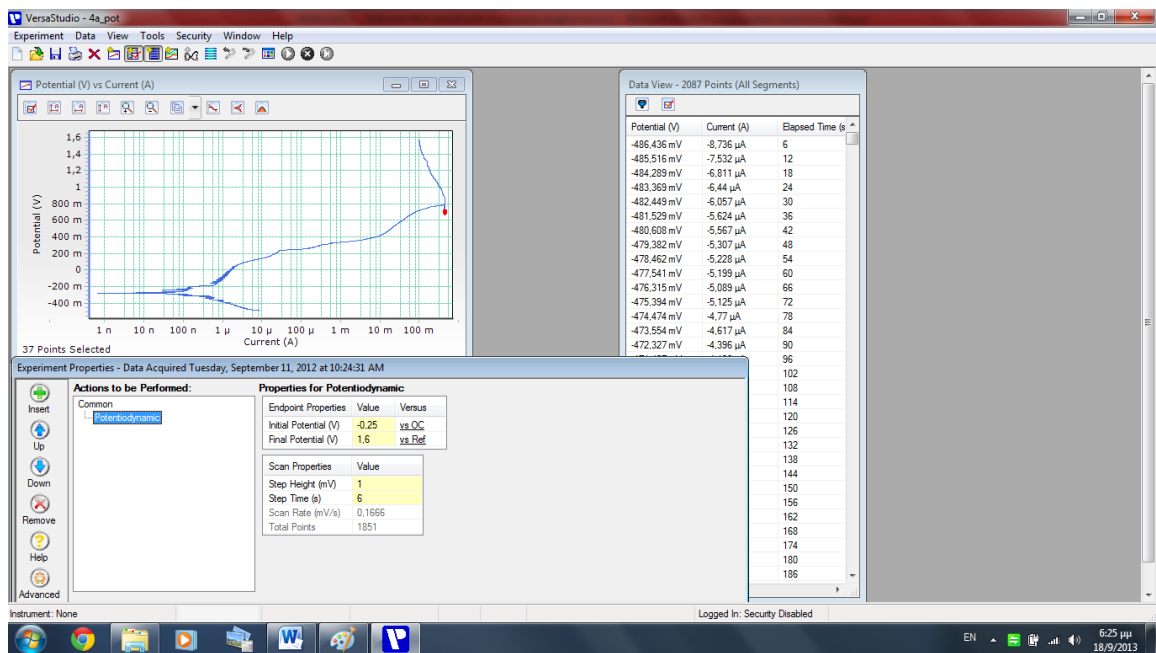
▪ Μέθοδος Ανοδικής πόλωσης

Αφού σταθεροποιηθεί το δυναμικό, από το “Experiment”, επιλέγουμε “New”. Έπειτα στο παράθυρο που ανοίγει επιλέγουμε στο “Technique Actions” την επιλογή “Linear Polarization Resistance” στη στήλη “Corrosion”. Στη συνέχεια ονομάζομαι το αρχείο που θα αποθηκεύσει τη μέτρηση και μετά το λογισμικό μας ζητάει να καθορίσουμε τις παραμέτρους του πειράματος από το “Common”. Οι παράμετροι που ορίζονται είναι η πυκνότητα (density = 8.027 gr/ml), το ισοδύναμο βάρος (Equivalent Weight=25,5gr), ενώ τέλος επιλέγεται το ηλεκτρόδιο του κορεσμένου καλομέλανα (SCE: Saturated Calomel Electrode) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (Εικόνα 5.6). Ενεργοποιώντας το VersaStudio, από το “Experiment” και επιλέγοντας το “New” διαλέγουμε στην στήλη “Corrosion” την επιλογή “Potentiodynamic”. Αφού ονομάσουμε το αρχείο που θα αποθηκεύσουμε τις μετρήσεις, ξαναορίζουμε τις ίδιες παραμέτρους στο “Common” και στο “Potentiodynamic” ορίζουμε το εύρος του δυναμικού, που είναι (-250mV Vs E_{corr}) έως 1,6V.

Πατώντας “Run” το VersaStudio εκτελεί το πείραμα. Η καμπύλη που προκύπτει είναι της παρακάτω μορφής (Εικόνα 5.7):



Εικόνα 5.6 Παραμετροποίηση του πειράματος.



Εικόνα 5.7 Λήψη καμπύλης Ανοδικής Πόλωσης.

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 ανοιχτό χρώμα. Η προσβολή γίνεται με εμβάπτιση του υλικού σε κατάλληλα χημικά αντιδραστήρια τα οποία έχουν αναπτυχθεί κυρίως με βάση την εμπειρία. Γνωρίζοντας ποιες φάσεις προσβάλλει το αντιδραστήριο που επιλέχθηκε και ποιες όχι, αντιλαμβάνεται κανείς τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της δομής.

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

Εξαιτίας της παρουσίας του Cr η προσβολή των ανοξείδωτων χαλύβων είναι σχετικά δύσκολη. Με βάση τη βιβλιογραφία για τη μελέτη της μεταλλογραφικής δομής των συγκολλημένων δοκιμίων του ανοξείδωτου 316L χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήριο Glyceregia.

Το αντιδραστήριο Glyceregia περιέχει :

- 3 μέρη HCl,
- 2 μέρη glycerol,
- 1 μέρος HNO₃

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

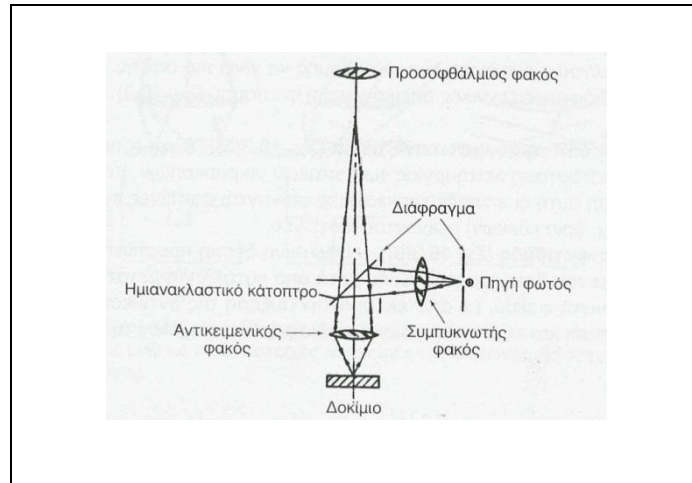
5.6.2 Οπτικό μικροσκόπιο

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 (Εικόνα 5.8).

Τα κύρια μέρη του μικροσκοπίου είναι (Σχήμα 5.9):

- 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

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.



Σχήμα 5.9. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του οπτικού (μεταλλογραφικού) μικροσκοπίου.



Εικόνα 5.8 Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας, Τομέα Θαλασσιών Κατασκευών, Σχολής Ναυπηγών Μηχ. Μηχανικών, Ε.Μ.Π

5.6.3 Στερεοσκοπικό μικροσκόπιο.

Το στερεοσκοπικό ή ανατομικό μικροσκόπιο, είναι μια παραλλαγή οπτικού μικροσκοπίου σχεδιασμένη για παρατήρηση χαμηλής μεγέθυνσης ενός δείγματος με τη χρήση φωτισμού προσπίπτοντος φωτός και όχι διαφανοσκόπησης. Χρησιμοποιεί δύο ξεχωριστές οπτικές διαδρομές με δύο στόχους και δύο προσοφθάλμιους φακούς, για να παρέχει ελαφρώς διαφορετικές γωνίες θέασης στο αριστερό και το δεξί μάτι. Με αυτόν τον τρόπο, παράγει μια τρισδιάστατη απεικόνιση του δείγματος που εξετάζεται. Η στερεομικροσκοπία επικαλύπτει τη μακροφωτογράφιση για την καταγραφή και την εξέταση των στερεών δειγμάτων με

σύνθετη τοπογραφία επιφανείας, όπου μια τρισδιάστατη άποψη είναι απαραίτητη για την ανάλυση των λεπτομερειών.

Το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται συχνά για τη μελέτη των επιφανειών των στερεών δειγμάτων ή για την εκτέλεση εργασίας σε κοντινή απόσταση, μικροχειρουργική, ωρολογοποιία, κατασκευή ή επιθεώρηση κυκλώματος, καθώς και για επιφάνειες θραύσης όπως αυτές της θεωρίας θραύσεων και της θεωρητικής μηχανικής. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται ευρέως σε μεγάλους αριθμούς στη βιομηχανία των κατασκευών, τόσο για την κατασκευή, όσο και για την επιθεώρηση και τον έλεγχο της ποιότητας. Τείνουν να αποκτήσουν χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με τα συμβατικά μικροσκόπια.

Το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο δεν πρέπει να συγχέεται με ένα σύνθετο μικροσκόπιο εξοπλισμένο με διπλούς προσοφθάλμιους φακούς και binocular (οπτική συσκευή, σχεδιασμένη για να επιτρέπει διοπτρική προβολή μέσα από έναν μόνο στόχο). Σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο και τα δύο μάτια βλέπουν την ίδια εικόνα, αλλά οι διοπτρικοί προσοφθάλμιοι φακοί παρέχουν μεγαλύτερη ευκολία θέασης. Ωστόσο, η εικόνα σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο δεν είναι διαφορετική από εκείνη που λαμβάνεται με έναν προσοφθάλμιο φακό ενός οφθαλμού. Χρησιμοποιήσαμε το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου μας, ένα Leica MZ6 (Εικόνα 5.9).

5.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

5.7.1 Γενικά

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope) του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας. Το Μικροσκόπιο είναι της εταιρείας JEOL, τύπου 6390, υψηλού κενού, ανάλυσης έως 3nm (30kV), δυναμικού επιτάχυνσης 0.5 έως 30kV (accelerating voltage), με νήμα βολφραμίου (W). Το Μικροσκόπιο συνοδεύεται από σύστημα μικροανάλυσης (Energy Dispersive System EDS), το οποίο όμως όταν έγιναν τα πειράματα της διπλωματικής δεν είχε τεθεί ακόμα σε λειτουργία (Εικόνα 5.10)

Τα δοκίμια που παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο ήταν ελεύθερα, μη εγκιβωτισμένα, ώστε να εξασφαλίζεται η αγωγιμότητα.



Εικόνα 5.9 Στερεοσκοπικό Μικροσκόπιο Leica MZ6, ίδιου τύπου με εκείνο του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας, Τομέα Θαλασσίων Κατασκευών, Σχολής Ναυπηγών Μηχ. Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

5.7.2 Αρχή της μεθόδου

5.7.2.1 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).



Εικόνα 5.10 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης τύπου JSM6390 της εταιρείας JEOL. Διακρίνονται η στήλη των ηλεκτρονίων, ο θάλαμος του δοκιμίου και η οθόνη του SEM.

5.7.2.2 Λειτουργία του οργάνου

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

Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρέχουν την εικόνα του δοκιμίου : τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δείχνουν τη μορφολογία και την τοπογραφία του δοκιμίου και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δείχνουν την αντίθεση στη σύσταση. Η ακτινοβολία X παράγεται από τις ανελαστικές συγκρούσεις τυχαίων ηλεκτρονίων της δέσμης με ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε τροχιά (στοιβάδα) στα άτομα του δοκιμίου. Καθώς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, εκπέμπουν ακτινοβολία X συγκεκριμένου μήκους κύματος, η οποία σχετίζεται με τη διαφορά στην ενεργειακή στάθμη ηλεκτρονίων διαφορετικής στοιβάδας για συγκεκριμένο στοιχείο. Έτσι, χαρακτηριστικές ακτίνες X προκύπτουν για κάθε στοιχείο του δοκιμίου που διεγείρεται από τη δέσμη των

ηλεκτρονίων. Οι ακτίνες X που παράγονται δεν προκαλούν καμιά μεταβολή στο δοκίμιο και έτσι το δοκίμιο μπορεί να εξεταστεί ξανά.

5.7.3 Τα βασικά μέρη του SEM

Στα βασικά μέρη ενός συμβατικού SEM περιλαμβάνονται τα ακόλουθα (Σχήμα 5.10) :

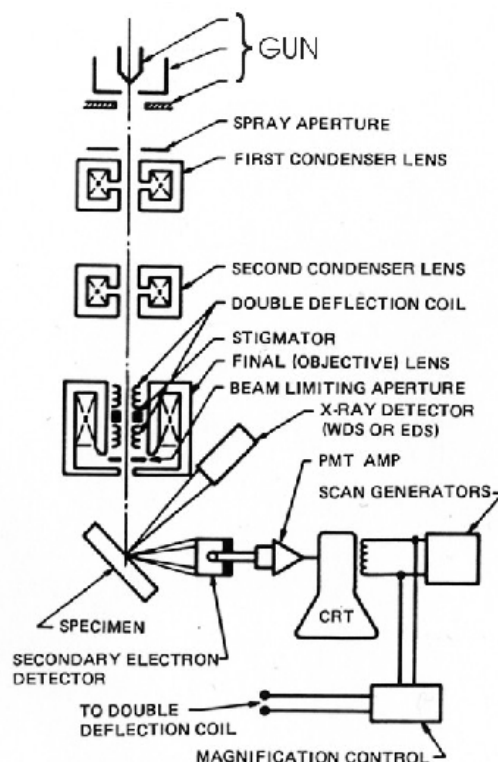
- Πηγή ηλεκτρονίων (Οπλο – Electron Gun)
- Φακοί ηλεκτρονίων
- Τράπεζα δοκιμίου
- Ανιχνευτές
- Διατάξεις οθόνης / επεξεργασίας δεδομένων
- Απαιτήσεις υποδομής :
 - ❖ Παροχή ρεύματος (σταθερή)
 - ❖ Σύστημα κενού
 - ❖ Σύστημα ψύξης
 - ❖ Αντικραδασμική επιφάνεια
 - ❖ Χώρος ελεύθερος από μαγνητικά και ηλεκτρικά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

5.8 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.



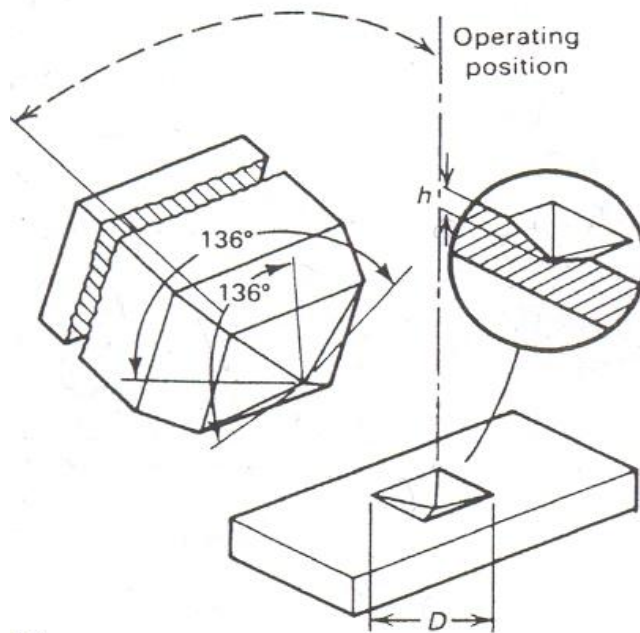
Σχήμα 5.10 Τα βασικά μέρη ενός συμβατικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας με τη μέθοδο Vickers. Κατά τη μικροσκληρομέτρηση Vickers χρησιμοποιείται ως διεισδυτής πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής $\alpha=136^\circ$ και γνωστή δύναμη που κυμαίνεται από 5-1000gr (Σχήμα 5.11). Η δύναμη εφαρμόζεται σταδιακά και η επαφή με την επιφάνεια του δοκιμίου διαρκεί 10-20 δευτερόλεπτα. Η δύναμη πρέπει να είναι γνωστή επακριβώς (αναφορά στο πρότυπο ASTM E 384 σε ό,τι αφορά τις ανοχές). Μετά την αφαίρεση της δύναμης μετρούνται οι δυο διαγώνιοι και χρησιμοποιείται ο μέσος όρος για τον υπολογισμό της σκληρότητας κατά Vickers σύμφωνα με τη σχέση:

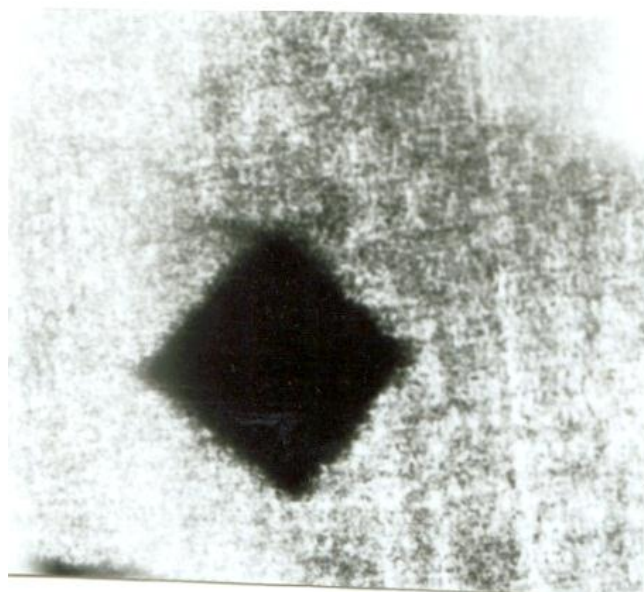
$$HV = \frac{2000 \cdot P \cdot \sin(\alpha/2)}{d^2} = \frac{1854.4 \cdot P}{d^2},$$

όπου:

- d: μέσος όρος διαγωνίων σε μm .
- α : γωνία κορυφής = 136°
- P: δύναμη σε gr.



Σχήμα 5.11 Σχηματική αναπαράσταση μικροσκληρομέτρησης Vickers.



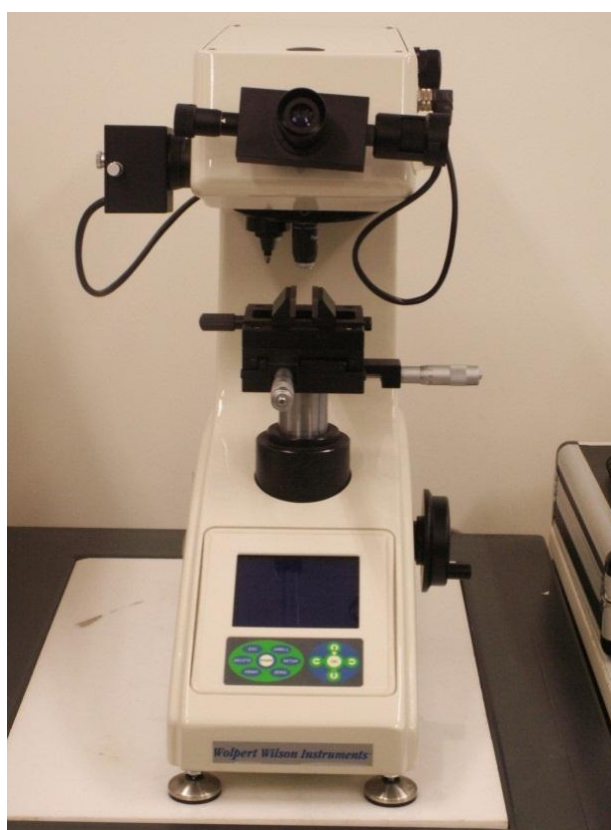
Εικόνα 5.11 Αποτύπωμα μικροσκληρότητας Vickers.

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 διείσδυση, καθώς και το φορτίο που θα ασκήσει η πυραμίδα στην επιφάνεια του δοκιμίου. Γίνεται εστίαση στην περιοχή που είναι επιθυμητή η μέτρηση της σκληρότητας και αντικαθίσταται ο φακός του μικροσκοπίου με τον διεισδυτή.

Πατώντας το κουμπί start η πυραμίδα διεισδύει στην επιφάνεια του υλικού δημιουργώντας ένα αποτύπωμα (Εικόνα 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 (Εικόνα 5.12). Για τη λήψη των μικροσκληρομετρήσεων δοκίμιο από τομή της συγκόλλησης λειάνθηκε και στιλβώθηκε ώστε να διαμορφωθεί η κατάλληλη επιφάνεια (Εικόνα 5.15). Οι μικροσκληρομετρήσεις έγιναν στην τομή της συγκόλλησης και κατά το μήκος της ώστε να ληφθούν μετρήσεις τόσο από το μέταλλο βάσης, τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τη ζώνη τήξης. Εξαιτίας της διαμόρφωσης του δοκιμίου και του μεγέθους του, για τη στερέωση του δοκιμίου χρησιμοποιήθηκε ειδική βάση του μικροσκληρόμετρου.



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

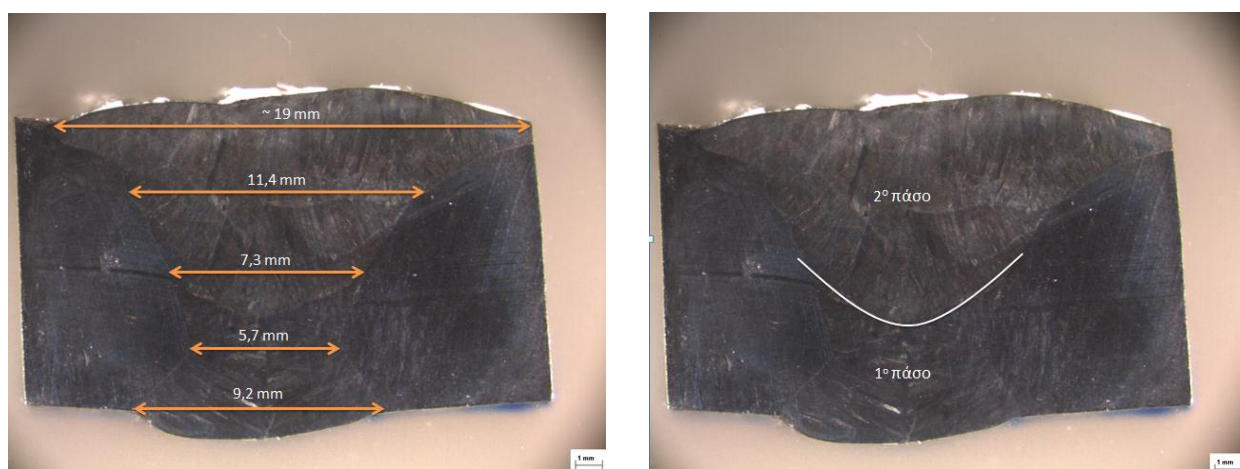
Κεφάλαιο 6 Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1 Εισαγωγή

Στο παρόν Κεφάλαιο παρατίθεται αρχικά η μελέτη της μεταλλογραφίας των δοκιμίων στο μέταλλο βάσης, στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη και στη ζώνη τήξης. Αρχικά ελήφθησαν εικόνες τομής της συγκόλλησης στο στερεοσκόπιο, ενώ η μεταλλογραφική δομή μελετήθηκε με Οπτικό Μικροσκόπιο ανάστροφου πολωμένου φωτός, με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Στη συνέχεια έγιναν και μετρήσεις μικροσκληρότητας κατά Vickers. Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση των δοκιμίων με την εφαρμογή ηλεκτροχημικών μεθόδων : ανοιχτού κυκλώματος και ανοδικής πόλωσης. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι εφαρμόστηκαν στο μέταλλο βάσης και στη ζώνη τήξης, ενώ δεν έγιναν μετρήσεις στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) επειδή όπως φάνηκε από τη μελέτη της μικροδομής, το εύρος της ΘΕΖ είναι μικρό και δεν μπορούν να ληφθούν μετρήσεις με τη διάταξη που διαθέτει το Εργαστήριο.

6.2 Στερεοσκοπική παρατήρηση του δοκιμίου

Τομή της συγκόλλησης που έχει λειανθεί και στην συνέχεια προσβληθεί παρατηρήθηκε στο στερεοσκόπιο. Στην Εικόνα 6.1 που ακολουθεί, διακρίνεται η ζώνη τήξης καθώς και το μέταλλο βάσης, ενώ η θερμικά επηρεασμένη ζώνη, λόγω του μικρού πλάτους της, δεν είναι ορατή.



Εικόνα 6.1. Εικόνα της τομής της συγκόλλησης του ανοξείδωτου χάλυβα 316L. (Οπτικό στερεοσκόπιο)

Στην εικόνα 6.1 διακρίνονται τα δύο πάσα (1^ο πάσο και 2^ο πάσο) καθώς και το εύρος της ζώνης τήξης σε διαφορετικά ύψη της τομής της συγκόλλησης.

6.3 Μεταλλογραφική μελέτη δοκιμίων

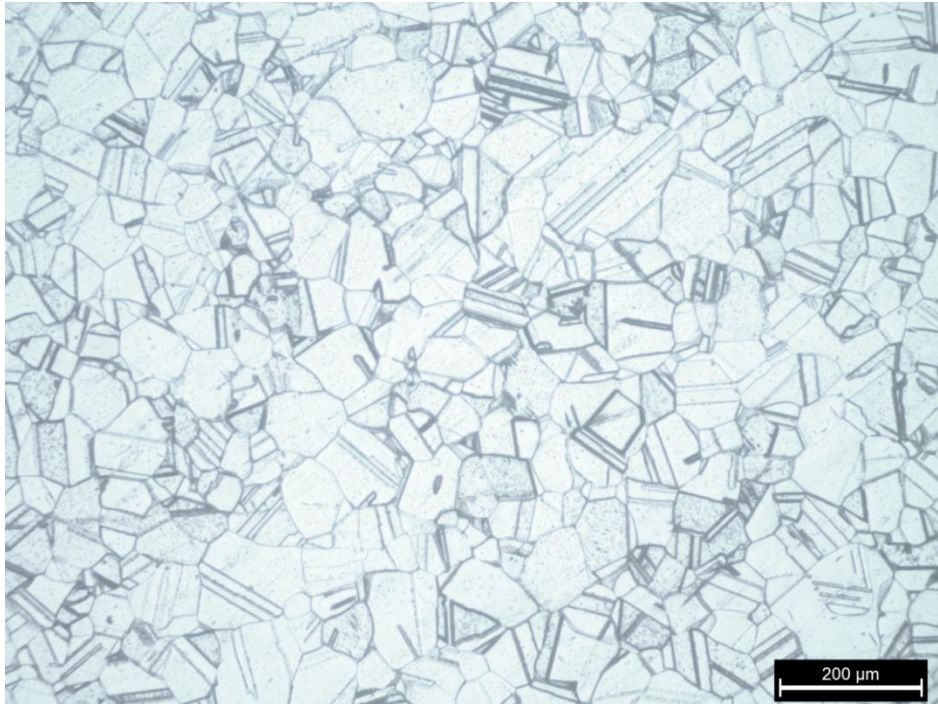
Για τη μελέτη της μεταλλογραφικής δομής των δοκιμίων, μελετήθηκαν όλες οι περιοχές της συγκόλλησης : μέταλλο βάσης (MB), θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) και ζώνη τήξης (ΖΤ). Προκειμένου να αποκαλυφθεί η μεταλλογραφική δομή των δοκιμίων, προσβλήθηκαν με Glyceregia (χημική προσβολή) (βλ. Κεφάλαιο 5). Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται εικόνες από το Οπτικό Μικροσκόπιο και το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης από τις διαφορετικές περιοχές της συγκόλλησης, όπως αυτές διακρίνονται στην τομή της συγκόλλησης.

6.3.1 Μέταλλο βάσης

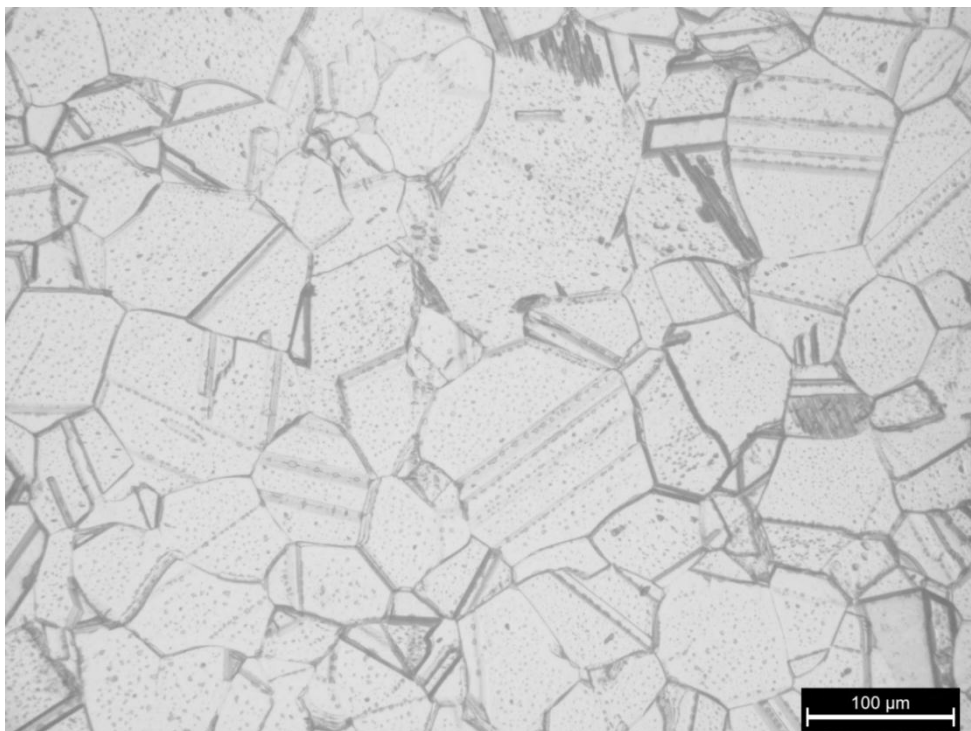
Ο χάλυβας 316L εμφανίζει δομή ωστενίτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η κρυσταλλική δομή του ωστενίτη είναι FCC. Στους περισσότερους χάλυβες ο ωστενίτης είναι φάση υψηλής θερμοκρασίας και εμφανίζεται γενικά μόνο σε θερμοκρασίες πάνω από 723°C. Ωστόσο κάποιοι χάλυβες, όπως οι ωστενιτικοί 316 και 314, εμφανίζουν 100% ωστενιτική φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επειδή το Νί που περιέχουν σταθεροποιεί την ωστενιτική φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 6.2).

Από την παρατήρηση των δοκιμίων του μετάλλου βάσης διακρίνονται ξεκάθαρα οι κόκκοι του ωστενίτη. Οι παράλληλες γραμμές μέσα στους κόκκους του ωστενίτη είναι διδυμίες, που μπορεί να προκλήθηκαν είτε κατά την θερμική διαδικασία της ανόπτησης (διδυμίες ανόπτησης) είτε κατά την πλαστική παραμόρφωση του υλικού λόγω της εφαρμογής διατμητικών τάσεων (μηχανικές διδυμίες).

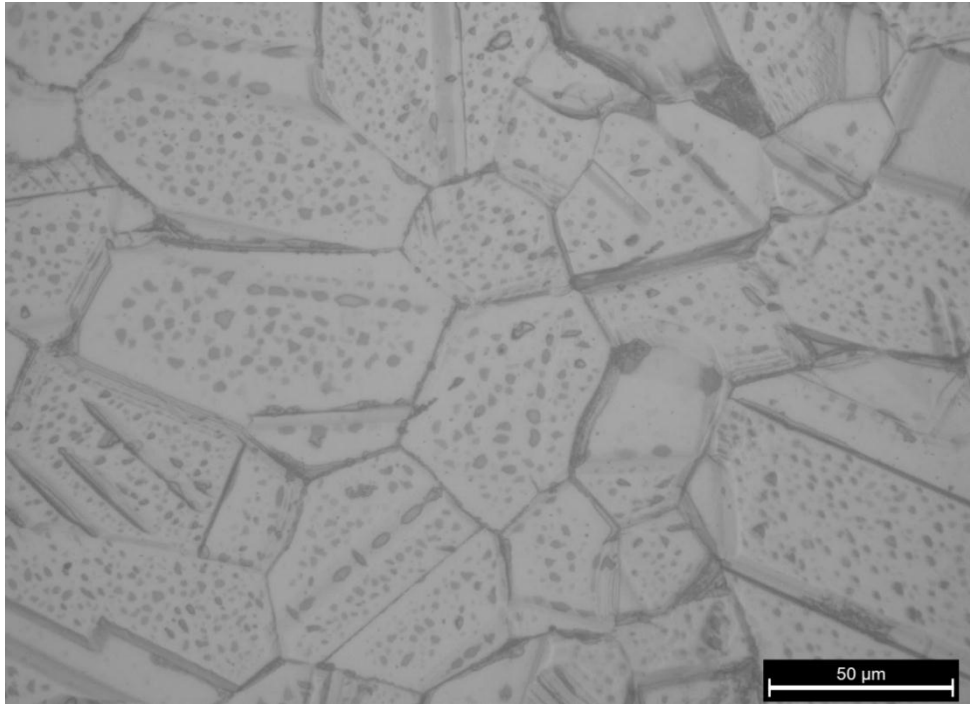
Μέσα σε κάποιους από τους κόκκους του ωστενίτη σκιαγραφούνται ζώνες παραμόρφωσης (Εικόνες 6.6, 6.7). Αυτές οι ζώνες παραμόρφωσης έχουν προσανατολισμό σε τρεις συγκεκριμένες διευθύνσεις. Ο προσανατολισμός αυτός αντιπροσωπεύει τα επίπεδα $\{1\ 1\ 1\}$ του κρυστάλλου, κατά μήκος των οποίων μπορεί να γίνει ευκολότερα η παραμόρφωση. Οι ζώνες αυτές παραμόρφωσης πρέπει να προέρχονται από την ψυχρή κατεργασία (cold working) του χάλυβα [66].



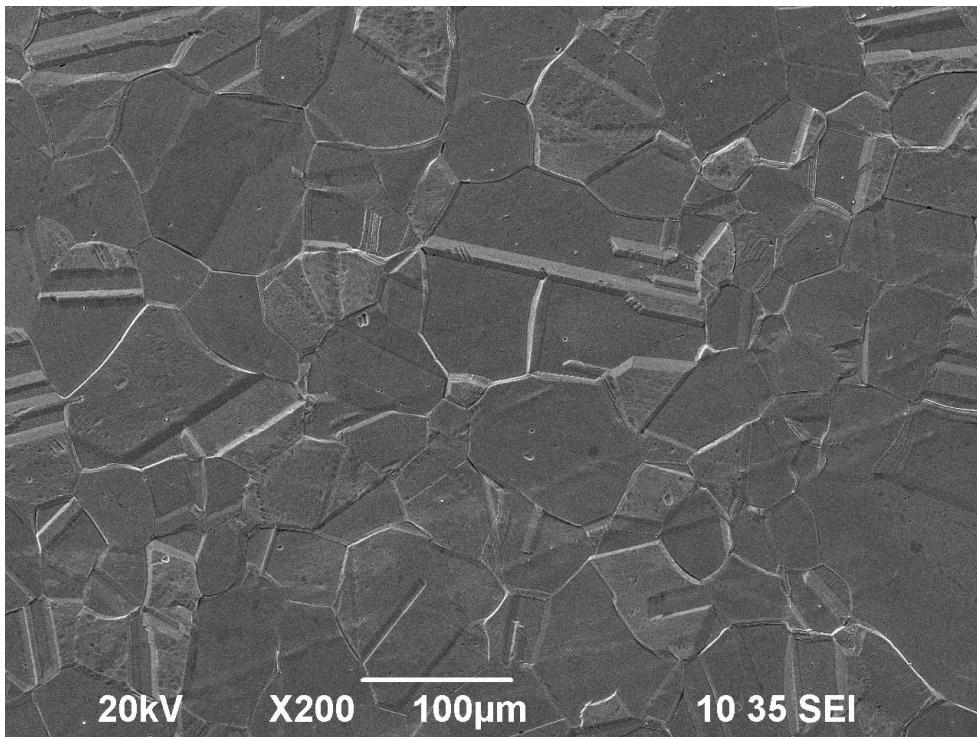
Εικόνα 6.2. Κόκκοι ωστενίτη στο μέταλλο βάσης (x100). Διακρίνονται οι διδυμίες .



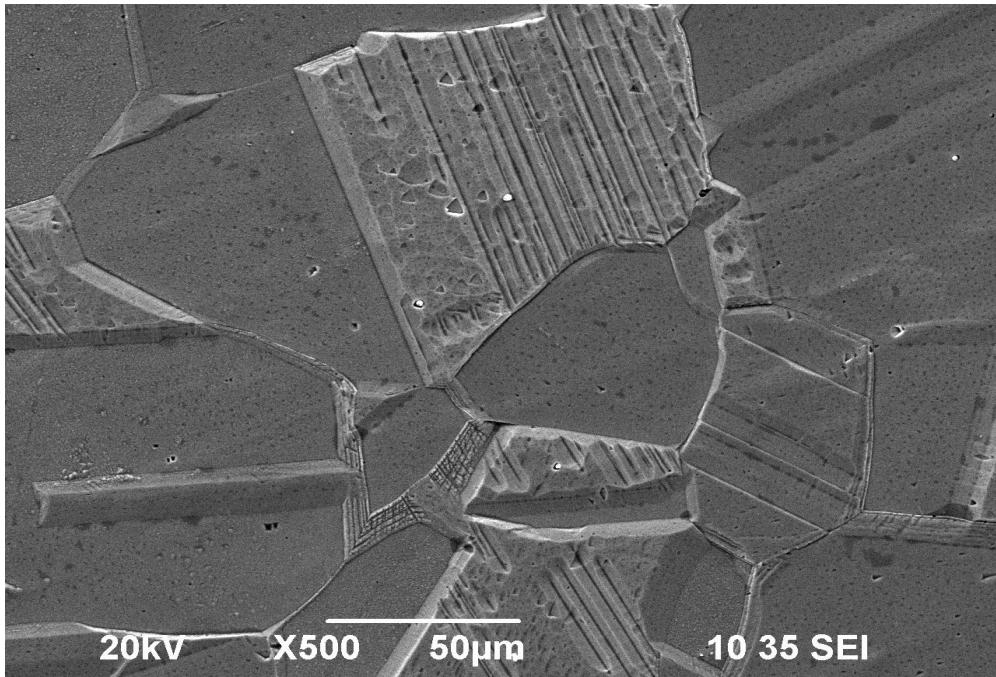
Εικόνα 6.3. Κόκκοι ωστενίτη στο μέταλλο βάσης (x200). Διακρίνονται οι διδυμίες.



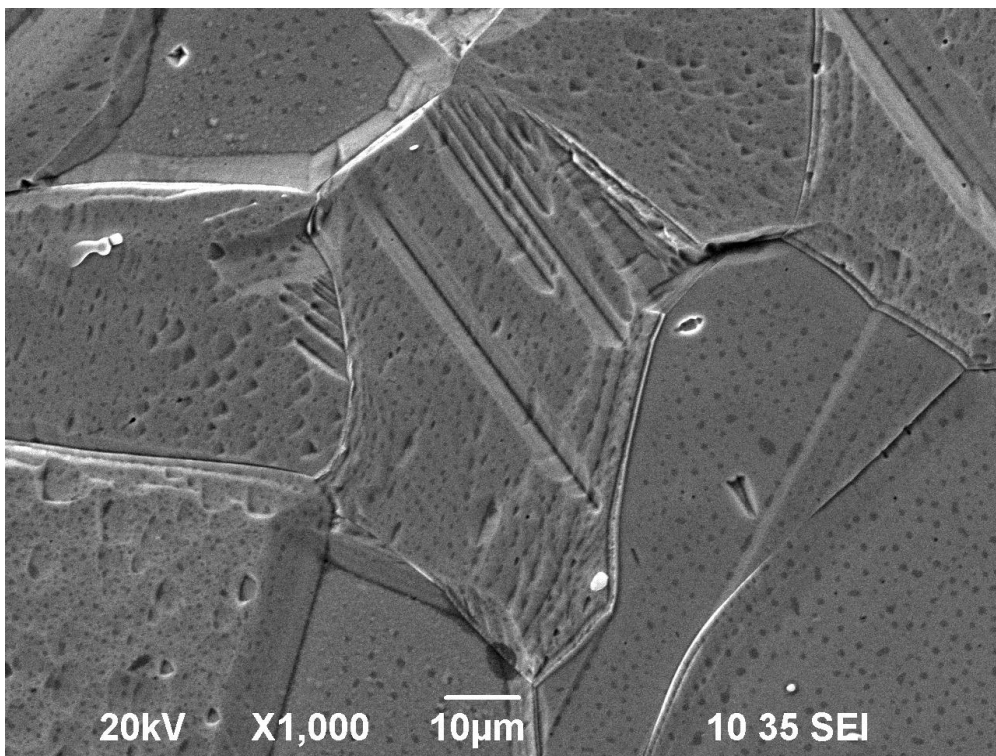
Εικόνα 6.4. Οπτική μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (x500). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη.



Εικόνα 6.5 Ηλεκτρονική μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (x200). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη.



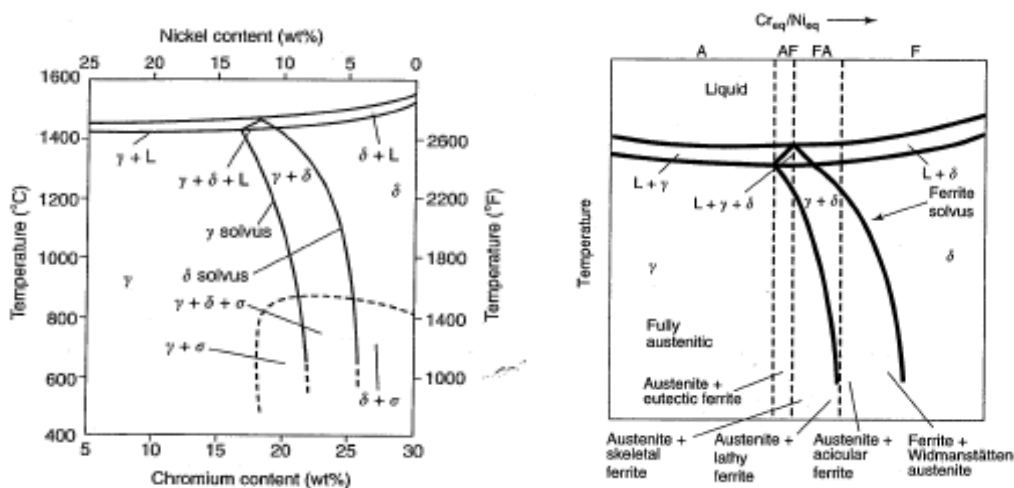
Εικόνα 6.6. Ηλεκτρονική μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (500x). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη.



Εικόνα 6.7. Ηλεκτρονική μικρογραφία μετάλλου βάσης του χάλυβα 316L (x1000). Διακρίνονται οι διδυμίες στους κόκκους του ωστενίτη.

6.3.2 Ζώνη τήξης

Η μικροδομή της ζώνης τήξης σε θερμοκρασία δωματίου των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων εξαρτάται από το ρυθμό στερεοποίησης και τους εν συνεχεία μετασχηματισμούς στερεάς φάσης. Όλοι οι ανοξείδωτοι χάλυβες στερεοποιούνται με κύρια φάση είτε το φερρίτη είτε τον ωστενίτη, και σχετίζονται με το διάγραμμα φάσης του Fe-Cr-Ni (σχήμα 6.1). Το εύρος της σύστασης των ωστενιτικών χαλύβων είναι τέτοιο ώστε μπορεί σε ένα συγκεκριμένο κράμα να παρουσιάζονται και οι δύο φάσεις. Μετά τη στερεοποίηση, κατά την ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να συμβούν επιπλέον μετασχηματισμοί. Υπάρχουν τέσσερις πιθανοί μετασχηματισμοί στερεάς φάσης κατά τη στερεοποίηση στη ζώνη τήξης των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων, όπως φαίνονται στον Πίνακα 6.1.

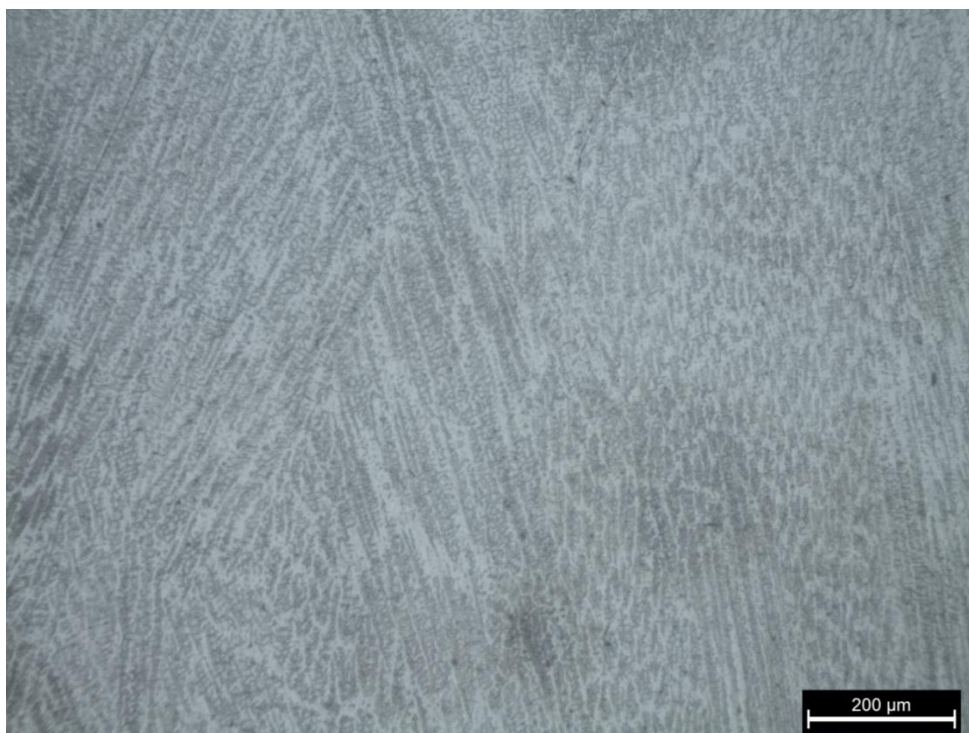


Σχ. 6.1. Διάγραμμα φάσης του συστήματος Fe-Cr-Ni με ποσοστό σιδήρου 70% και η σχέση του τύπου στερεοποίησης με αυτό.

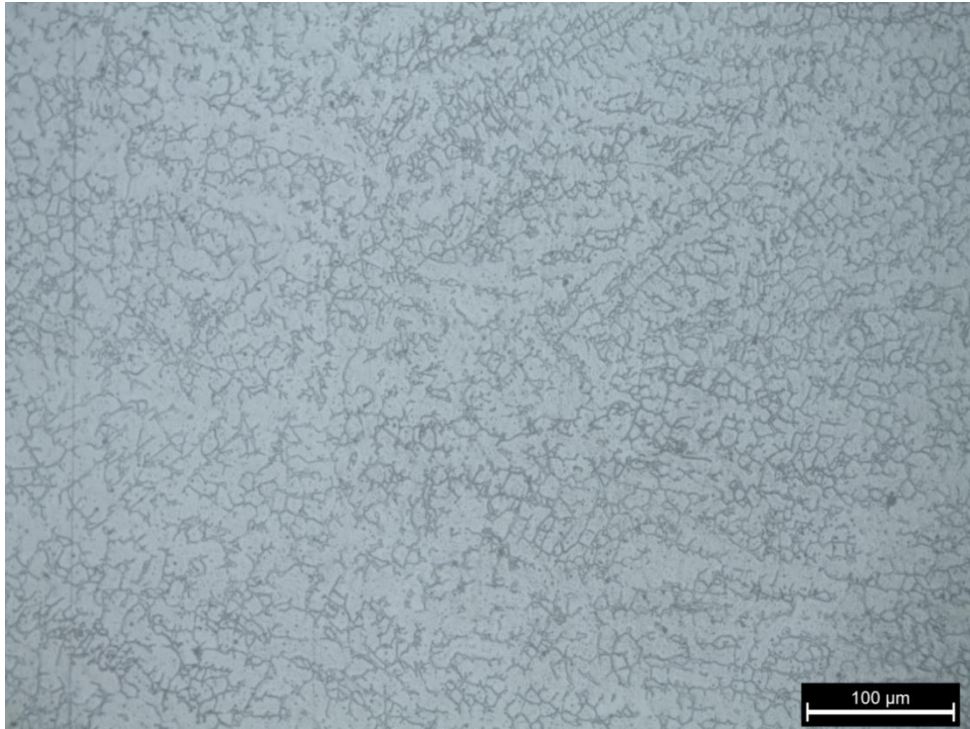
Πιν.6.1. Μετασχηματισμοί στερεάς φάσης κατά τη στερεοποίηση.

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

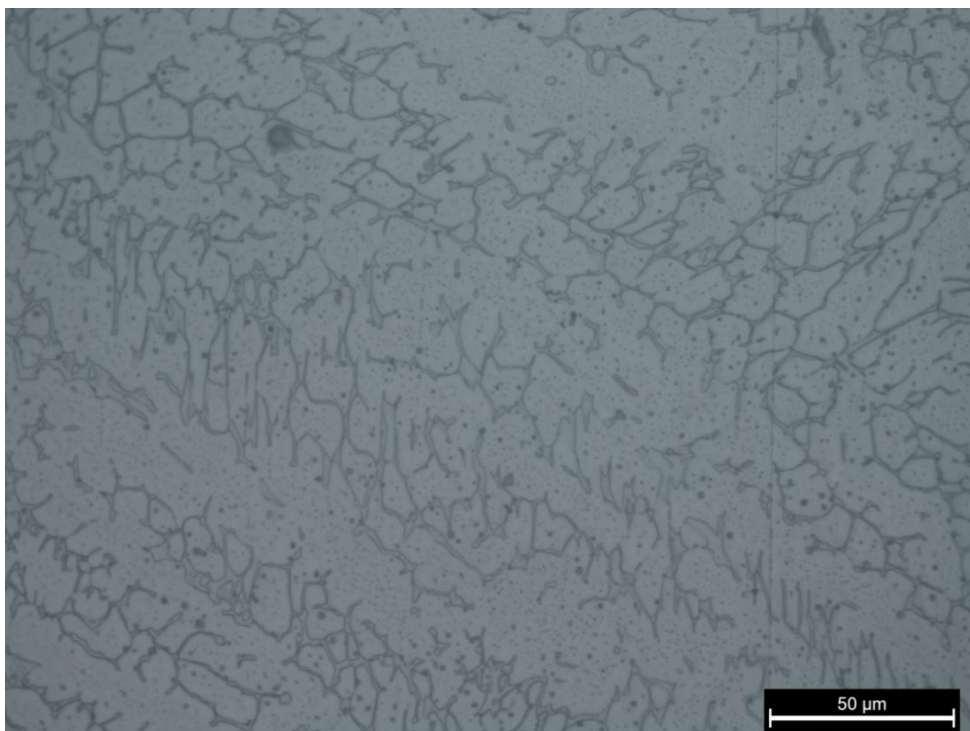
Από την παρατήρηση των εικόνων (Εικόνα 6.8 έως 6.15) τόσο της Οπτικής Μικροσκοπίας, όσο και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας συμπεραίνεται ότι στις συγκολλήσεις που παρατηρήθηκαν, ο τύπος της στερεοποίησης του τηγμένου μετάλλου είναι FA (φερριτική μήτρα με ωστενίτη στα όρια των κόκκων) και ο τύπος φερρίτη που προέκυψε από την στερεοποίηση είναι κυρίως σκελετοειδής (skeletal) όπως στην εικόνα 6.10, αλλά και πλακοειδής (lathy) όπως στην εικόνα 6.13. Στη ζώνη τήξης διακρίνονται δενδριτικοί κόκκοι ως αποτέλεσμα ταχείας στερεοποίησης. Βασικό χαρακτηριστικό αυτού του είδους στερεοποίησης είναι η παρουσία δ- φερρίτη σε υψηλές θερμοκρασίες στο κέντρο των δενδριτικών κόκκων. Σ' αυτό το είδος στερεοποίησης ο φερρίτης αποτελεί την κύρια φάση στερεοποίησης ενώ ωστενίτης σχηματίζεται στα όρια των κόκκων του φερρίτη. Στη συνέχεια, κατά τη απόψυξη ο ωστενίτης καταναλώνει το φερρίτη μέσω μιας αντίδρασης διάχυσης. Τέλος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κάποια ποσότητα φερρίτη παραμένει στο κέντρο των δενδριτικών κόκκων. Όταν ο τύπος στερεοποίησης είναι FA ο εναπομείναν φερρίτης μπορεί να εμφανιστεί με δύο μορφολογίες, σκελετοειδής (skeletal) καθώς και πλακοειδής (lathy).



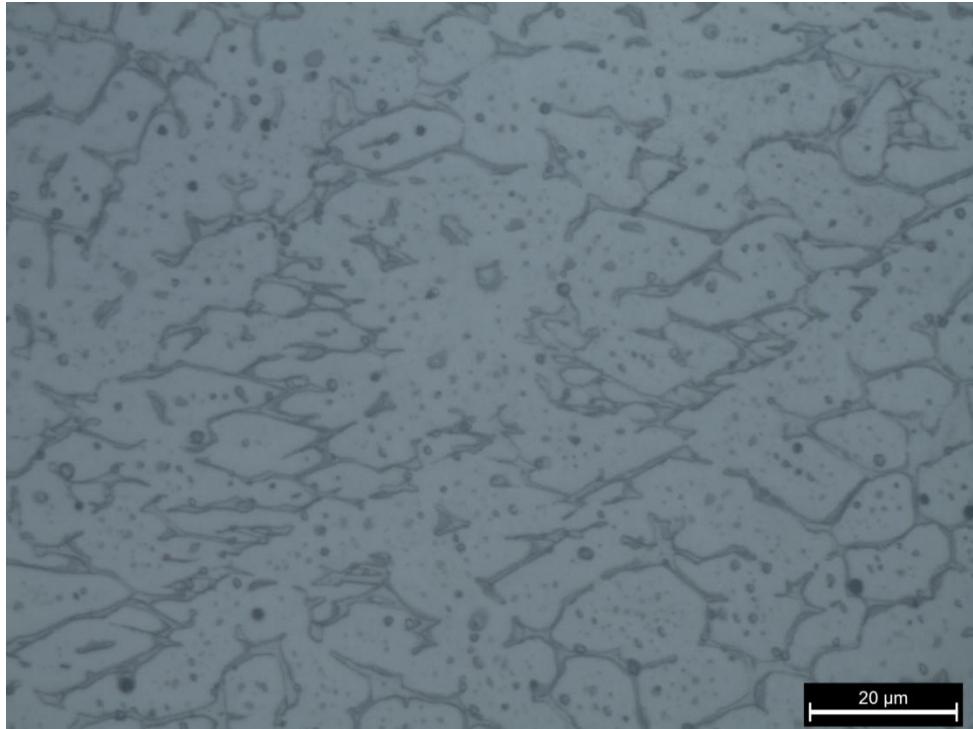
Εικόνα 6.8. Οπτική μικρογραφία της ζώνης τήξης (x100). Διακρίνεται μορφολογία ταχείας στερεοποίησης.



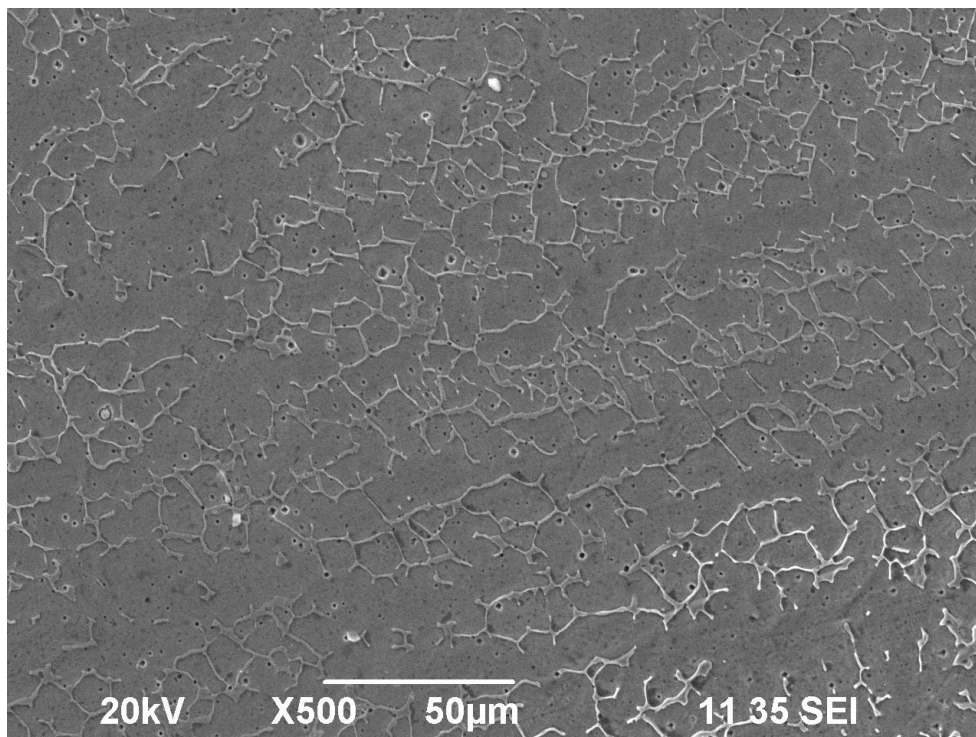
Εικόνα 6.9. Οπτική μικρογραφία της ζώνης τήξης (x200). Διακρίνεται μορφολογία ταχείας στερεοποίησης.



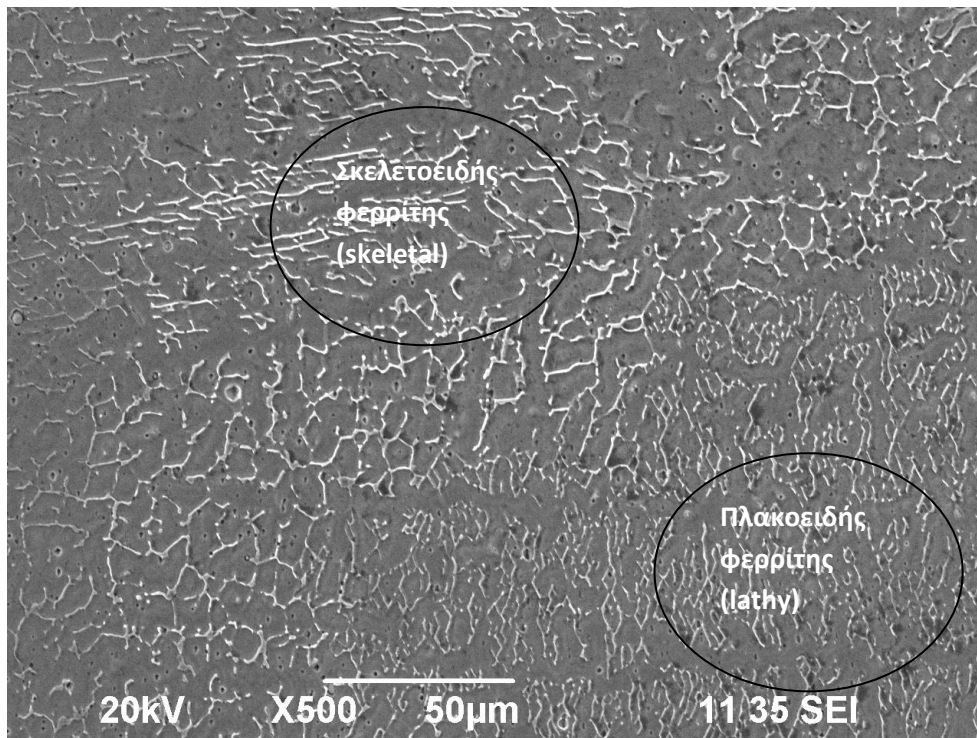
Εικόνα 6.10. Οπτική μικρογραφία της ζώνης τήξης (x500). Διακρίνεται η στερεοποίηση FA.Ο φερρίτης που παρουσιάζεται είναι σκελετοειδής.



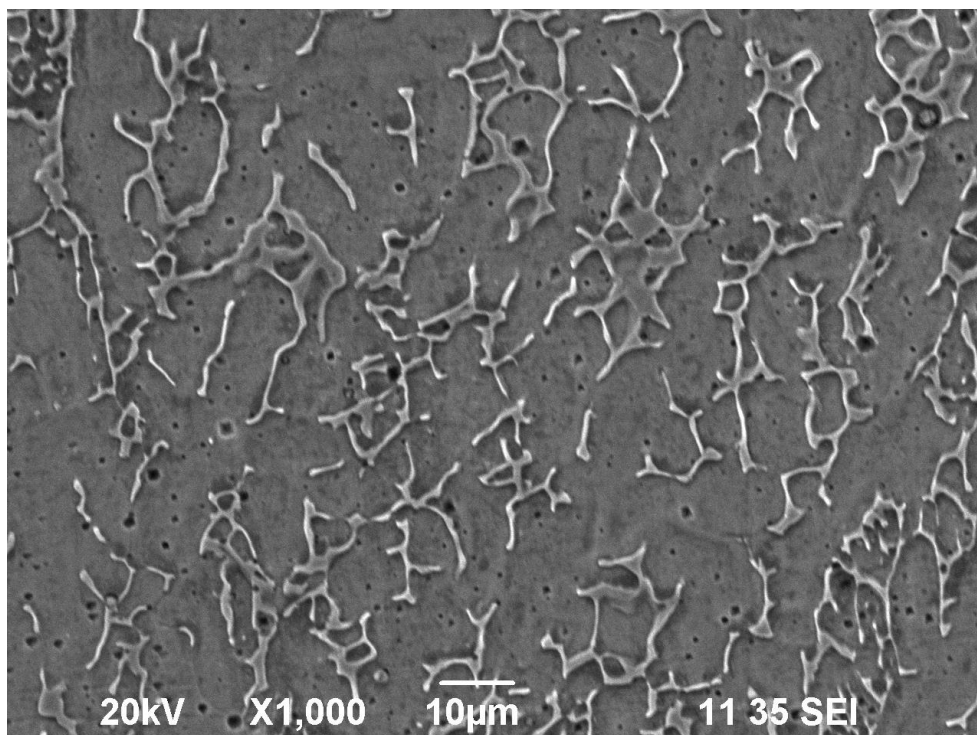
Εικόνα 6.11. Οπτική μικρογραφία της ζώνης τήξης (x1000). Διακρίνεται η στερεοποίηση FA.



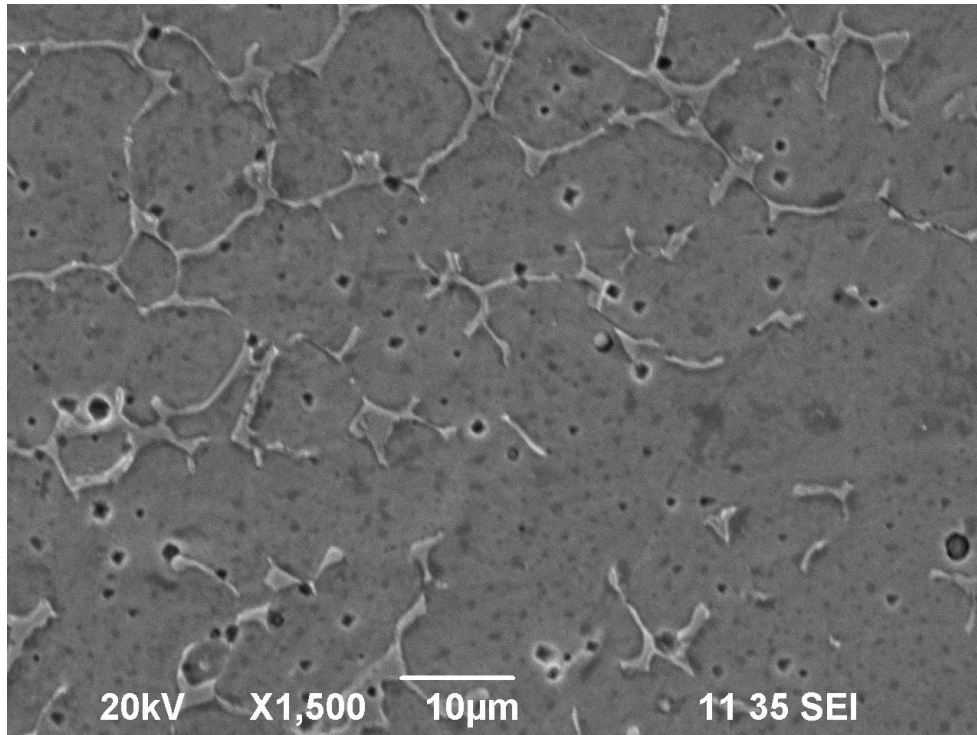
Εικόνα 6.12. Ηλεκτρονική μικρογραφία της ζώνης τήξης (x500). Διακρίνεται η στερεοποίηση FA. Ο φερρίτης που παρουσιάζεται είναι σκελετοειδής



Εικόνα 6.13. Ηλεκτρονική Μικρογραφία της ζώνης τήξης (x500). Διακρίνεται η στερεοποίηση FA.



Εικόνα 6.14. Ηλεκτρονική μικρογραφία της ζώνης τήξης (x1000). Διακρίνεται η στερεοποίηση FA.



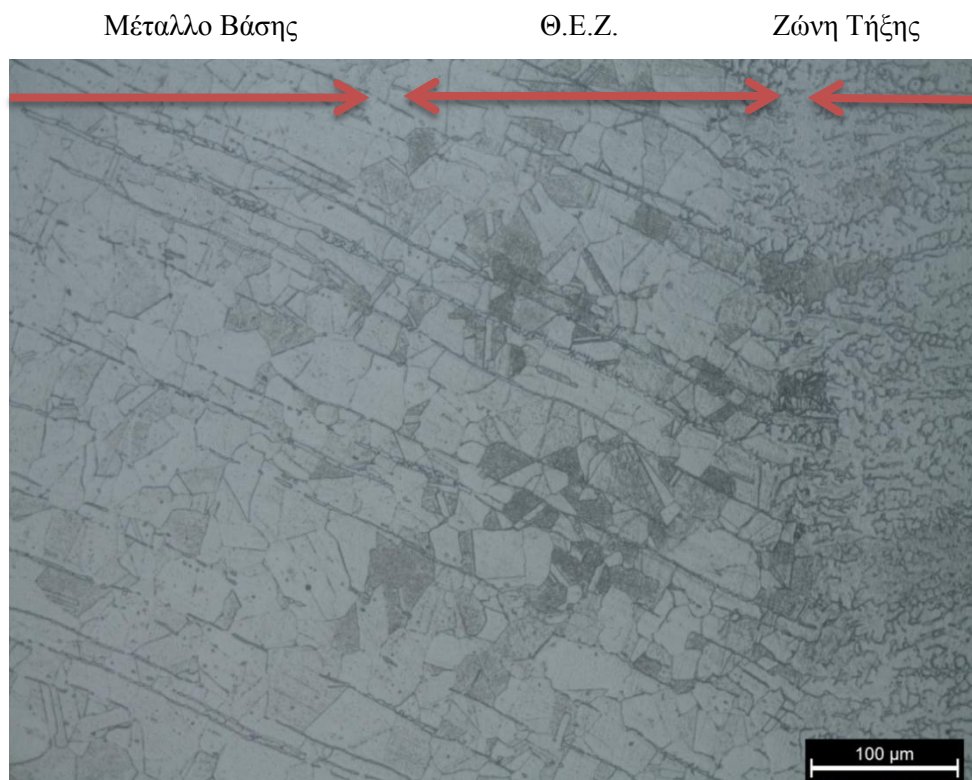
Εικόνα 6.15. Ηλεκτρονική μικρογραφία της ζώνης τήξης ($\times 1500$). Διακρίνεται η στερεοποίηση FA.

6.3.3 Θερμικά επηρεασμένη ζώνη

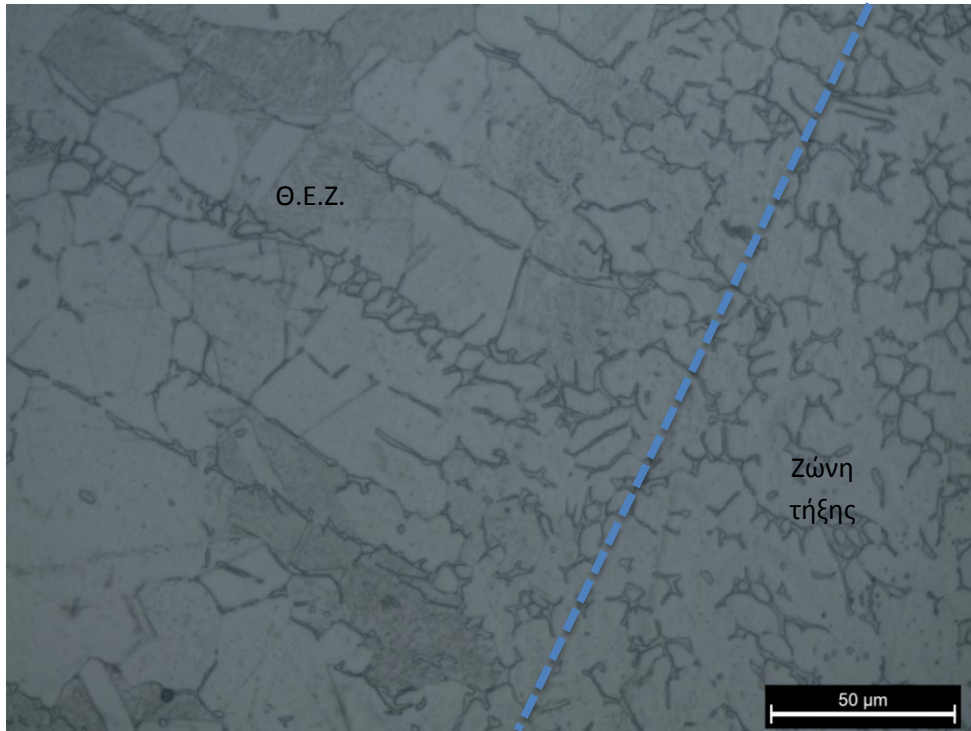
Οι εικόνες που λάβαμε τόσο από το Οπτικό Μικροσκόπιο όσο και από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (εικόνα 6.16 έως 6.20) παρουσιάζονται στη συνέχεια. Σύμφωνα με τις οπτικές παρατηρήσεις, η θερμικά επηρεασμένη ζώνη στις συγκολλήσεις αυτές έχει εύρος περίπου 250µm. Στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες η δομή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης εξαρτάται από τη σύσταση και τη μικροδομή του μετάλλου βάσης. Στους χάλυβες αυτούς τα φαινόμενα που εμφανίζονται στη ΘΕΖ γενικώς, είναι συνήθως : μεγέθυνση των κόκκων, σχηματισμός φερρίτη, κατακρημνίσματα με τη μορφή καρβιδίων $M_{23}C_6$ και νιτριδίων Cr_2N , καθώς και τήξη (liquation) στα όρια των κόκκων.

Από την παρατήρηση των εικόνων 6.18 έως 6.20 είναι σαφής η δημιουργία φερρίτη. Η δημιουργία του φερρίτη εμφανίζεται στα όρια των κόκκων του ωστενίτη και περιορίζει τη μεγέθυνση των κόκκων καθώς και την τήξη στα όρια των κόκκων (grain boundary liquation). Η παρουσία του δ- φερρίτη στη ΘΕΖ έχει περιοριστεί λόγω των θερμικών κύκλων της συγκόλλησης. Ο φερρίτης στη ΘΕΖ εμφανίζεται κυρίως στη ζώνη σύνδεσης με τη ζώνη τήξης. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω της πιθανής ύπαρξης του φερρίτη στο μέταλλο βάσης, που επιτρέπει στον φερρίτη της ζώνης τήξης να σχηματιστεί στα όρια των κόκκων στη ζώνη

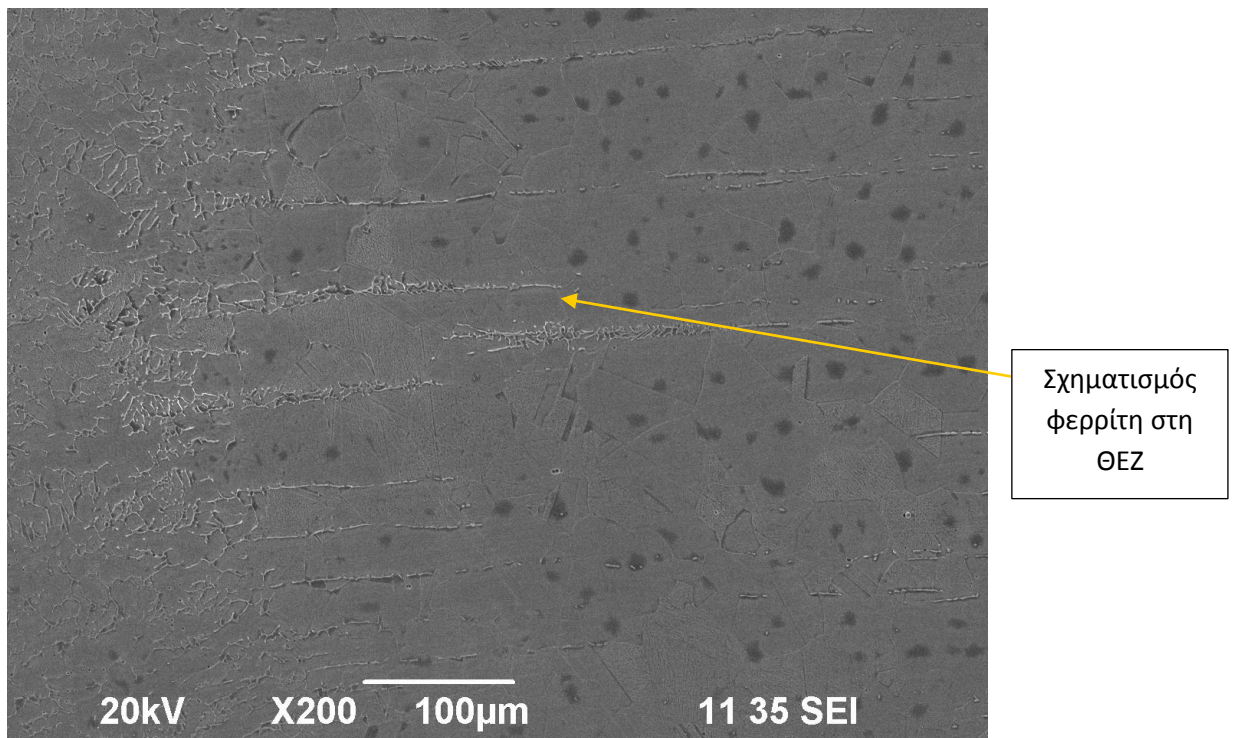
σύνδεσης. Έτσι στις εικόνες που ελήφθησαν δεν παρατηρείται μεγέθυνση των κόκκων καθώς και τήξη στα όρια των κόκκων (grain boundary liquation). Κατακρημνίσματα με τη μορφή καρβιδίων $M_{23}C_6$ και νιτριδίων Cr_2N αν και δε διακρίνονται στις εικόνες που ελήφθησαν, πιθανώς να υπάρχουν στη ΘΕΖ, όπως στους περισσότερους ωστενιτικούς χάλυβες.



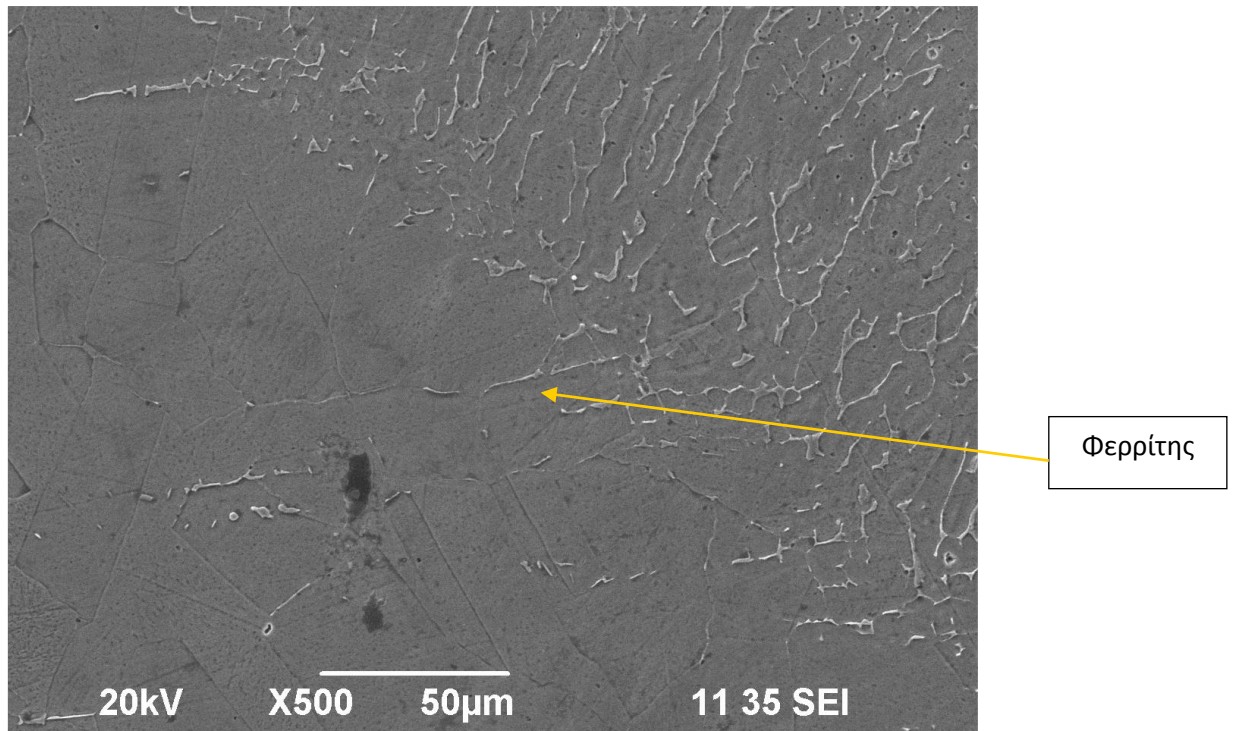
Εικόνα 6.16. Οπτική μικρογραφία της θερμικά επηρεασμένης ζώνης του χάλυβα 316L (x200).



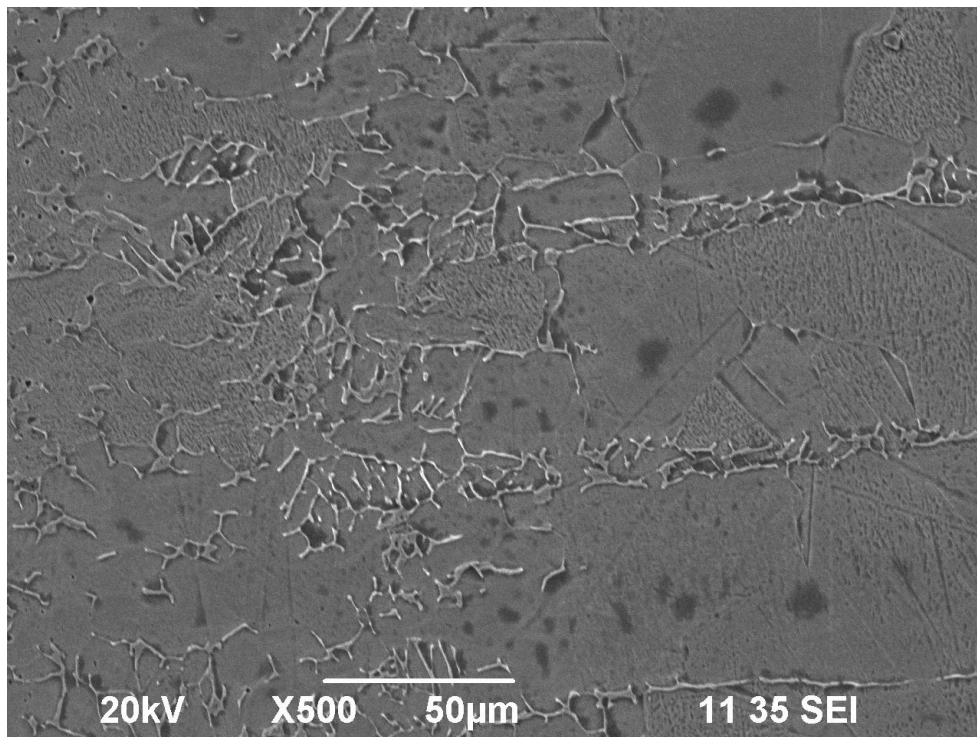
Εικόνα 6.17. Οπτική μικρογραφία τομής συγκόλλησης (ΘΕΖ) του χάλυβα 316L (x500).



Εικόνα 6.18. Ηλεκτρονική μικρογραφία της τομής συγκόλλησης (ΘΕΖ) του χάλυβα 316L (x200).



Εικόνα 6.19. Ηλεκτρονική μικρογραφία τομής συγκόλλησης (ΘΕΖ) του χάλυβα 316L (x500).



Εικόνα 6.20. Ηλεκτρονική μικρογραφία τομής συγκόλλησης (ΘΕΖ) του χάλυβα 316L (x500).

Αποτελεί μεγέθυνση της εικόνας 6.18.

6.4 Μετρήσεις μικροσκληρότητας

Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας έγιναν σε λειασμένη τομή και έδωσαν τα αποτελέσματα του πίνακα 6.2 και του σχήματος 6.2 που ακολουθούν. Οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας έγιναν στο δοκίμιο 4b. Στο δοκίμιο έγιναν συνολικά 23 μετρήσεις εκ των οποίων οι εννέα (9) στο μέταλλο βάσης, οι δύο (2) στη Θ.Ε.Ζ. και δώδεκα (12) στη ζώνη τήξης. Οι αποστάσεις ήταν τέτοιες ώστε να μην επηρεάζει η μια μέτρηση την άλλη (500 μm στο μέταλλο βάσης και στη ζώνη τήξης και 250 μm στη Θ.Ε.Ζ.). Για λόγους πληρότητας στην εικόνα 6. 1 φαίνεται όλη η περιοχή της συγκόλλησης, σε εικόνα που ελήφθηκε από το στερεοσκόπιο. Οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας έγιναν στην περιοχή της συγκόλλησης με το μικρότερο πλάτος (εικόνα 6.1)

Πίνακας 6.2. Μετρήσεις σκληρότητας στις τρεις περιοχές της συγκόλλησης.

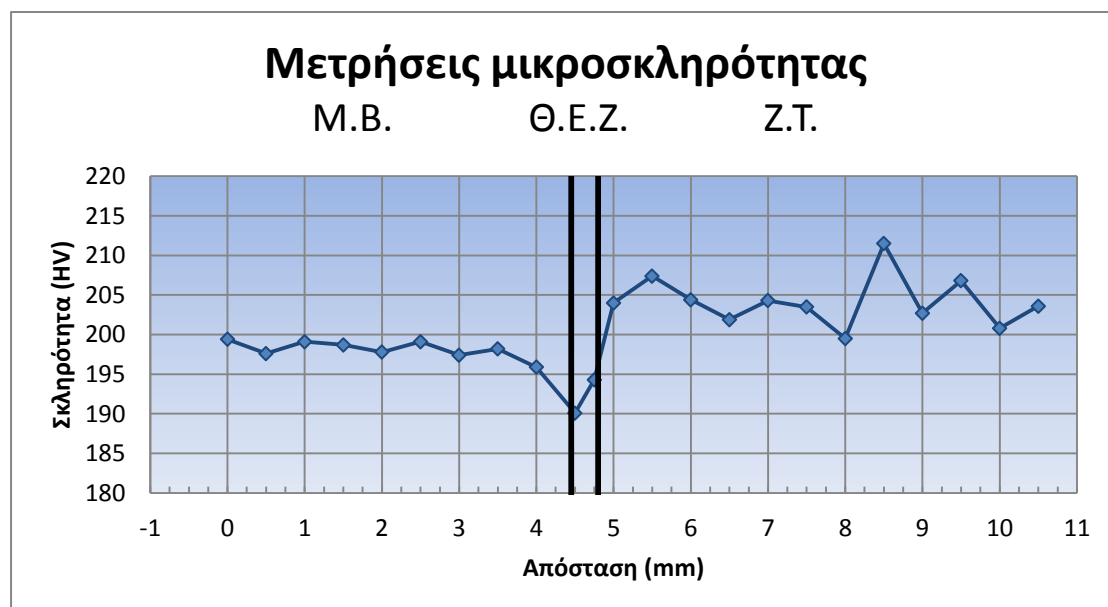
0	199,4	Μέταλλο βάσης	198,1±1,0
0,5	197,6		
1	199,1		
1,5	198,7		
2	197,8		
2,5	199,1		
3	197,4		
3,5	198,2		
4	195,9		
4,5	190,1	ΘΕΖ	192,2±2,1
4,75	194,3		
5	204,0	Ζώνη τήξης	204,3±3,1
5,5	207,4		
6	204,4		
6,5	201,9		
7	204,3		
7,5	203,5		
8	199,5		
8,5	211,5		
9	202,7		
9,5	206,8		
10	200,8		
10,5	203,6		

Πιο συγκεκριμένα για τις μετρήσεις, ως σημείο 0 ορίστηκε το σημείο εκείνο στο μέταλλο βάσης που ολοκληρώθηκαν οι μετρήσεις. Από τις τιμές του Πίνακα 6.2, προκύπτει ότι :

- Ο μέσος όρος της σκληρότητας του μετάλλου βάσης είναι 198,13 HV και η τυπική απόκλιση είναι 1,0392. Στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη ο μέσος όρος της είναι 192,20 HV και η τυπική απόκλιση 2,1000 και τέλος στη ζώνης τήξης ο μέσος όρος είναι 204,20 HV και η τυπική απόκλιση 3,0608.
- Η σκληρότητα της ζώνης τήξης είναι μεγαλύτερη κατά 6 % από τη σκληρότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης.
- Η σκληρότητα της ζώνης τήξης είναι μεγαλύτερη κατά περίπου 3 % από τη σκληρότητα του μετάλλου βάσης.
- Η σκληρότητα του μετάλλου βάσης είναι μεγαλύτερη κατά 3 % από τη σκληρότητα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης.

Η διαφορά της σκληρότητας του ελάσματος, από τη μεγαλύτερη (204,25 HV) στην μικρότερη (192,20 HV), είναι της τάξεως του 6%. Επομένως, η σκληρότητα είναι περίπου ίδια και στις 3 περιοχές της συγκόλλησης, γιατί αυτή η διαφορά θεωρείται πειραματικό σφάλμα. Τέλος, στη βιβλιογραφία, η μικροσκληρότητα του ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα είναι περίπου 200HV, τιμή που βρίσκεται πολύ κοντά στις πειραματικά μετρούμενες τιμές.

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



Σχήμα 6.2 Οι τιμές της μικροσκληρότητας.

6.5 Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά στη διάβρωση της συγκόλλησης και λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της μεταλλογραφίας της συγκόλλησης μελετήθηκαν δοκίμια :

1. μετάλλου βάσης (parent metal), μακριά από τη συγκόλληση, καθαρά ωστενιτικής μικροδομής : δοκίμια 2, 5, 6
2. ζώνης τήξης (weld zone), πάνω στη συγκόλληση, προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά της μικροδομής της συγκόλλησης σε συνθήκες διάβρωσης : δοκίμια 1, 4a, 4c.

Η μελέτη της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ) δεν έγινε δυνατό να πραγματοποιηθεί με την παρούσα πειραματική διάταξη, δεδομένου ότι η επιφάνεια έκθεσης του δοκιμίου στο διάλυμα είναι 1cm^2 , ενώ το εύρος της ΘΕΖ με βάση τη μεταλλογραφία ανέρχεται σε $250\mu\text{m}$. Σημειώνεται ότι, όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Για κάθε δοκίμιο έγινε αρχικά καταγραφή του δυναμικού σε ανοιχτό κύκλωμα για χρονικό διάστημα 72000 secs (20h), στη συνέχεια έγιναν μετρήσεις γραμμικής πόλωσης και στη συνέχεια πειράματα ανοδικής πόλωσης. Στις επόμενες σελίδες παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοιχτού κυκλώματος (open circuit), γραμμικής πόλωσης (linear polarization) και ανοδικής πόλωσης (anodic potentiodynamic), για το μέταλλο βάσης και τη ζώνη τήξης.

6.5.1. Αποτελέσματα πειραμάτων ανοιχτού κυκλώματος

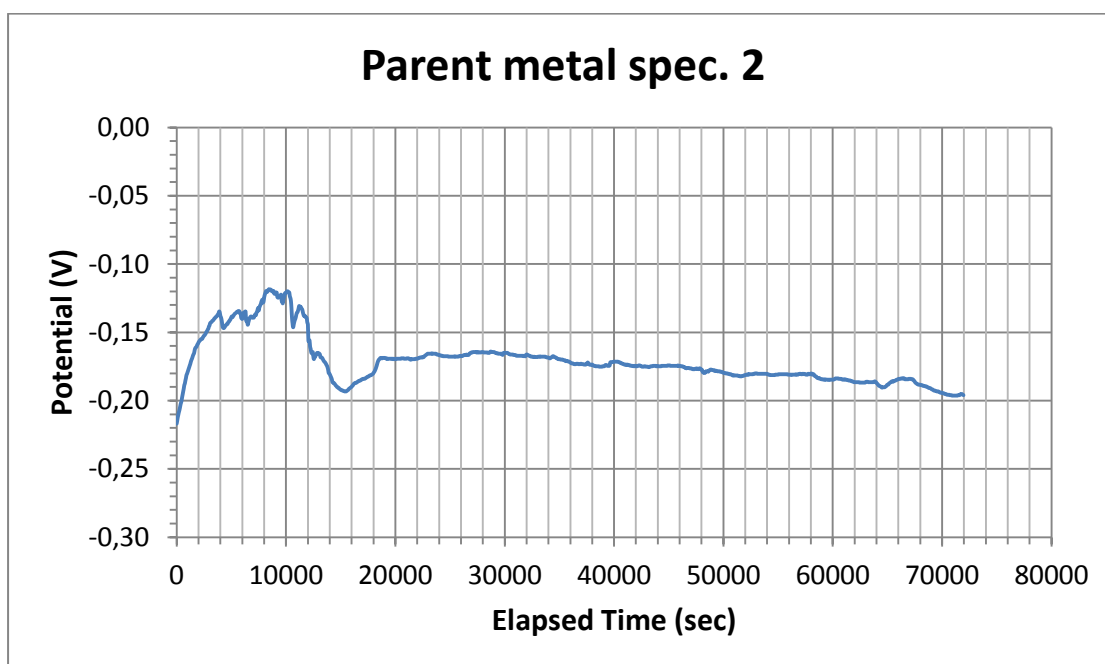
Όπως έχει ήδη αναφερθεί αρχικά ελήφθησαν καμπύλες της μεταβολής του δυναμικού συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων στο διάλυμα. Η καταγραφή του δυναμικού σε ανοιχτό κύκλωμα διήρκησε 72000 secs (20h). Οι καμπύλες παρουσιάζονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Μέταλλο βάσης

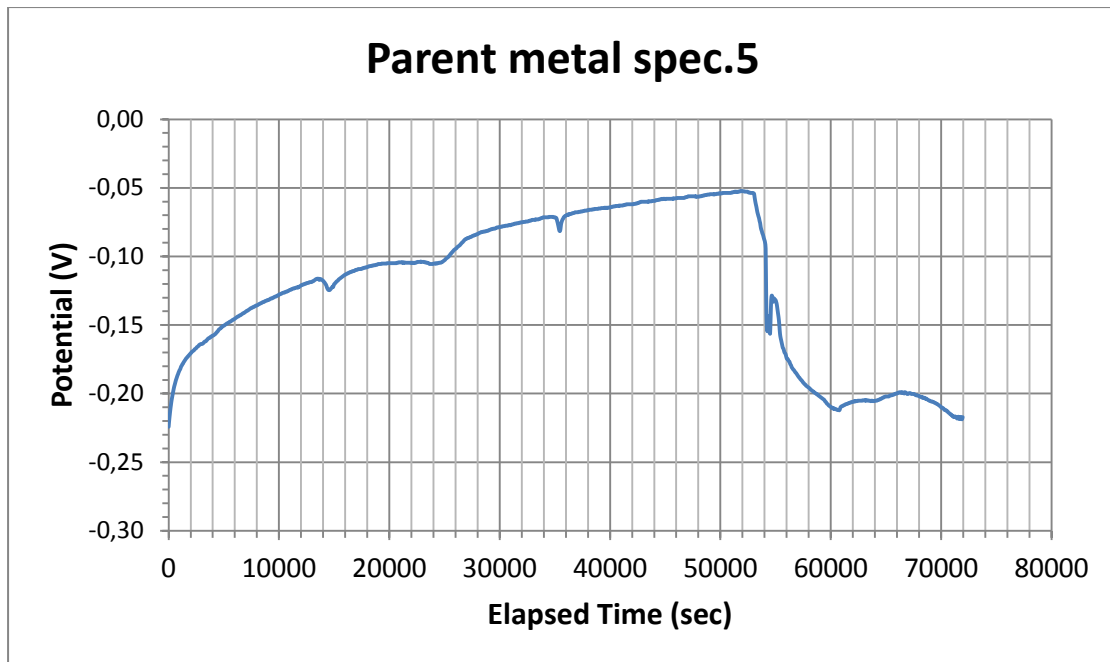
Στα Σχήματα 6.3 έως 6.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοιχτού κυκλώματος για καθένα από τα δοκίμια 2,5 και 6 αντίστοιχα του μετάλλου βάσης. Στο σχήμα 6.6 παρουσιάζονται συνολικά οι καμπύλες όλων των δοκιμίων. Από τις καμπύλες φαίνεται ότι οι τιμές του ανοιχτού κυκλώματος κυμαίνονται από -200mV έως -150mV για τα δοκίμια 2 και 6 και οι τιμές αυτές είναι σχετικά σταθερές. Στο δοκίμιο 5 μόνο η τιμή του δυναμικού του ανοιχτού κυκλώματος αυξάνεται ως -50mV στα 52000 secs και στη συνέχεια μειώνεται.

Η τιμή έναρξης για όλα τα δοκίμια είναι περίπου -220 mV ενώ η τιμή στην οποία τερματίζει η μέτρηση είναι περίπου -200 mV.

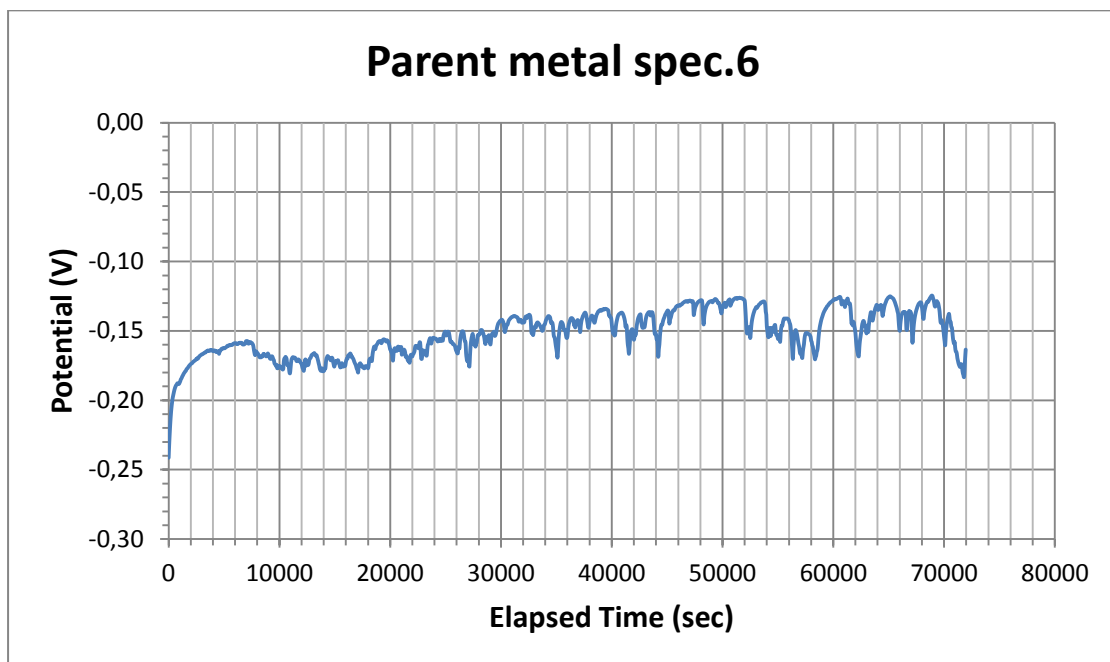
Για όλες τις καμπύλες παρατηρείται ότι στην αρχή του πειράματος φαίνεται ότι το δυναμικό αυξάνεται, δηλαδή η επιφάνεια των δοκιμίων είναι λιγότερο δραστική και δείχνει να παθητικοποιείται. Ωστόσο το στρώμα αυτό της παθητικοποίησης δεν είναι αρκετά σταθερό, παρουσία των χλωριόντων του διαλύματος του NaCl και καταστρέφεται στη συνέχεια, με αποτέλεσμα το δυναμικό να σταθεροποιείται τελικά σε τιμές δυναμικού αντίστοιχες με τις αρχικές.



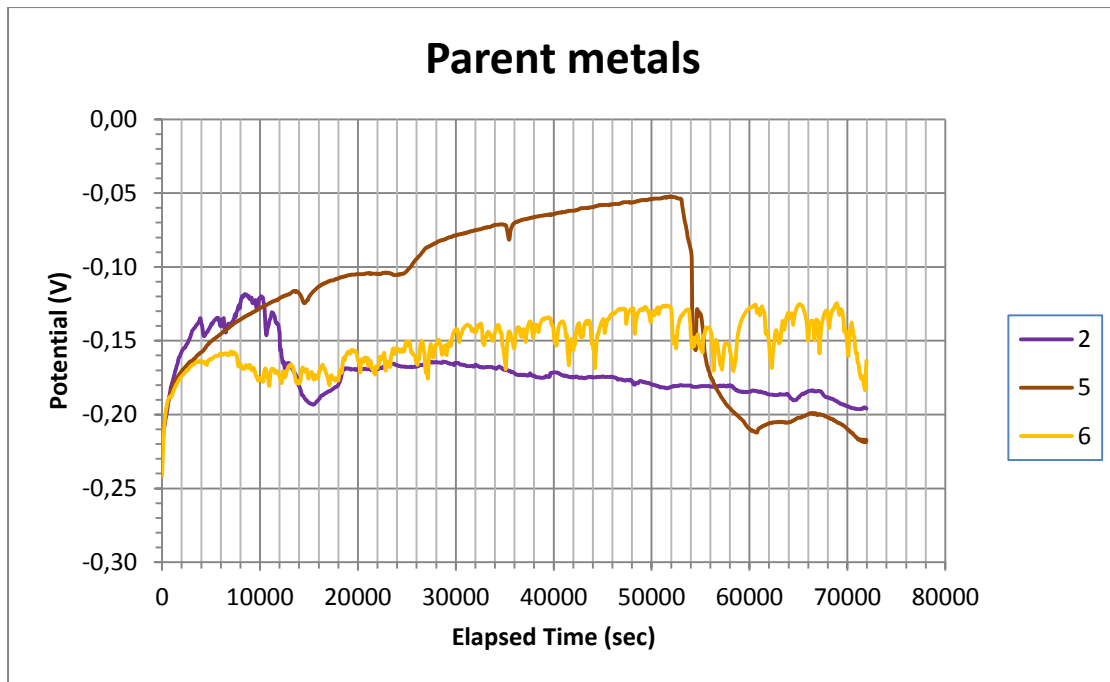
Σχ. 6.3. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου 2



Σχ. 6.4. Παρουσιάζεται η καμπύλη ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου 5



Σχ. 6.5. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου 6.



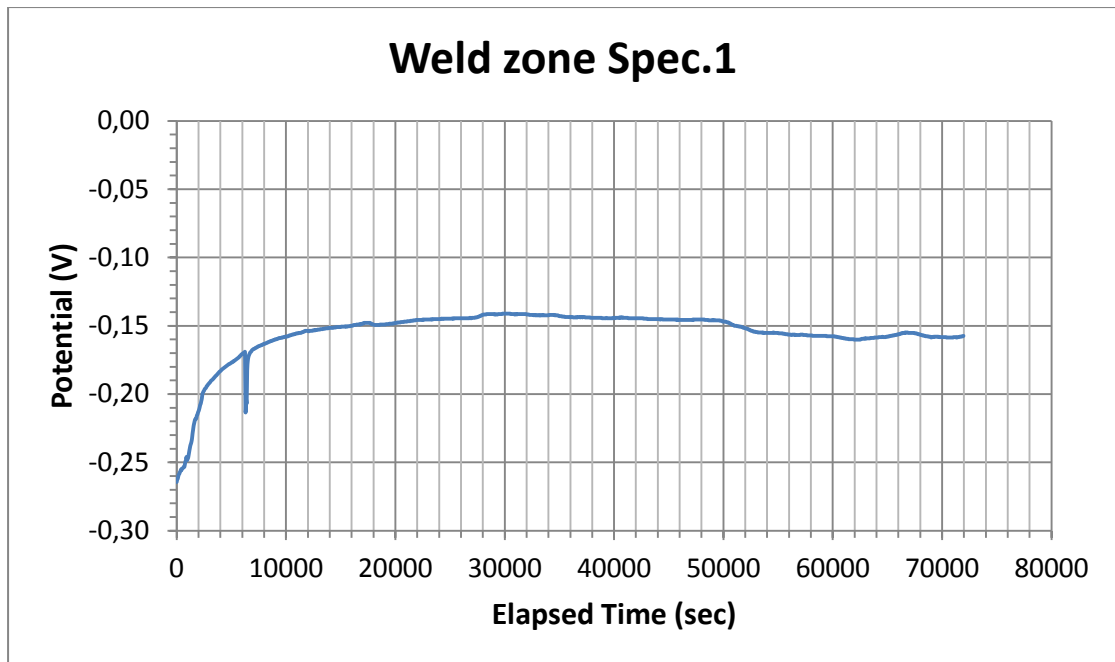
Σχ. 6.6. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοιχτού κυκλώματος όλων των δοκιμίων 2,5 και 6 του μετάλλου βάσης.

Ζώνη τήξης

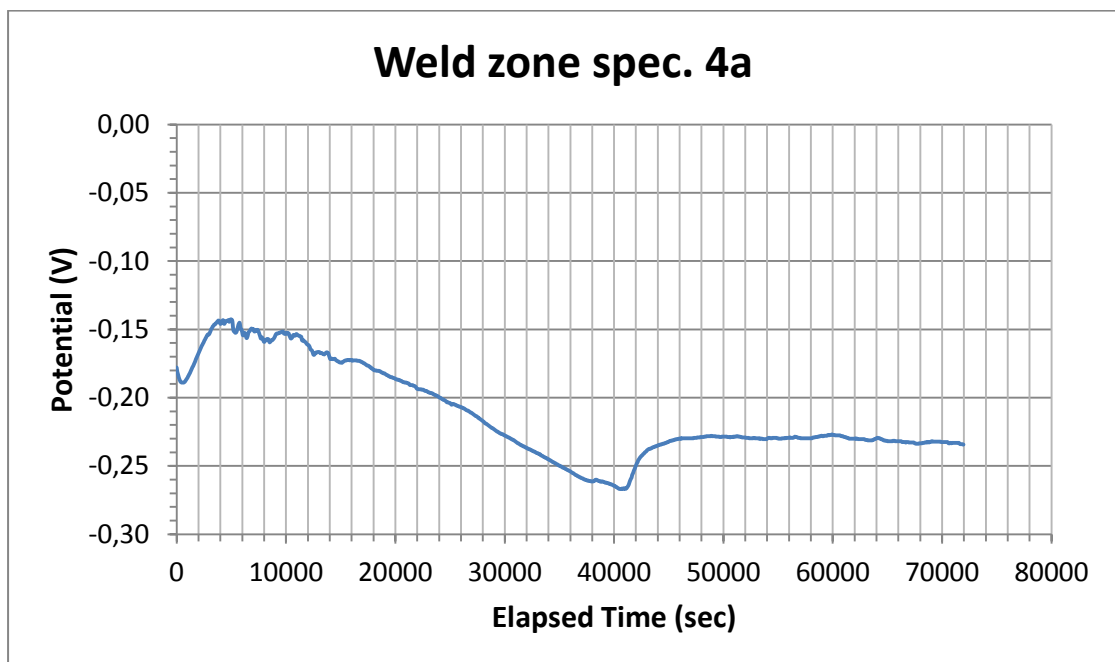
Στα Σχήματα 6.7 έως 6.9 παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοιχτού κυκλώματος για καθένα από τα δοκίμια 1, 4a και 4c αντίστοιχα της ζώνης τήξης. Στο σχήμα 6.10 παρουσιάζονται συνολικά οι καμπύλες όλων των δοκιμίων της ζώνης τήξης. Από τις καμπύλες φαίνεται ότι οι τιμές του ανοιχτού κυκλώματος βρίσκονται σε τιμές χαμηλότερες των -200mV και είναι σχετικά σταθερές. Στο δοκίμιο 1 μόνο η τιμή του δυναμικού του ανοιχτού κυκλώματος αυξάνεται ως -150mV όπου και γρήγορα σταθεροποιείται..

Η τιμή έναρξης για όλα τα δοκίμια είναι από περίπου $0,17\text{ mV}$ για το δοκίμιο 4a και φτάνει μέχρι $0,27\text{ mV}$ για το δοκίμιο 1 ενώ η τιμή στην οποία τερματίζει η μέτρηση στο τέλος του πειράματος είναι για τα δοκίμια 4a και 4c περίπου -220mV ενώ για το δοκίμιο 1 περίπου -150mV .

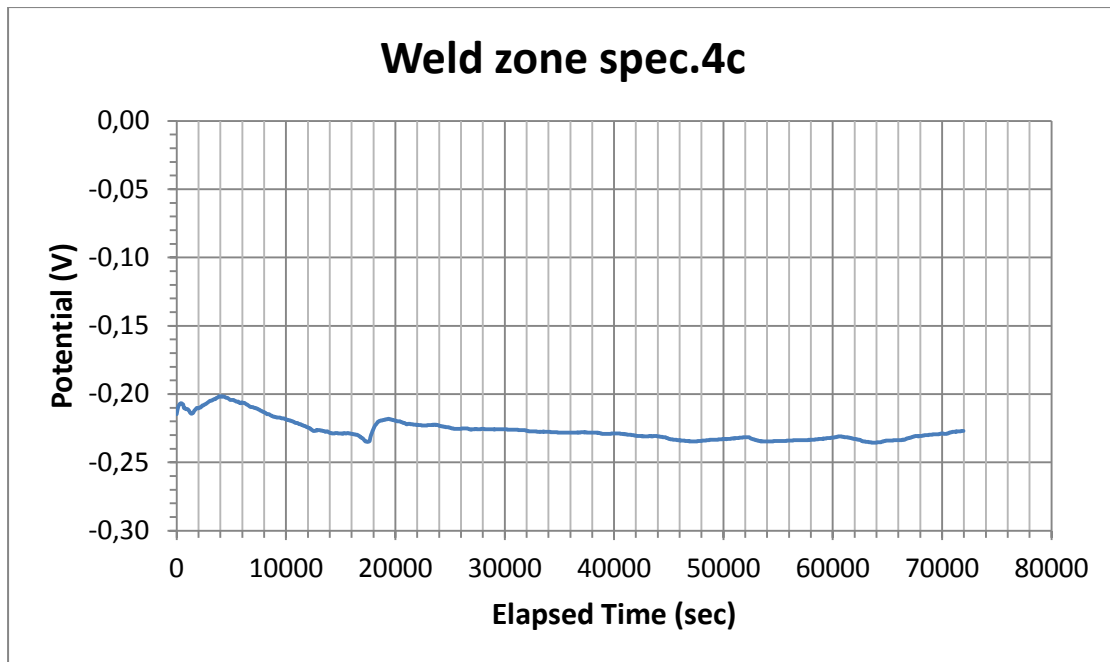
Από τη μελέτη όλων των καμπυλών της ζώνης τήξης προκύπτει τα δυναμικά δε φαίνονται να μεταβάλλονται στην αρχή με τον τρόπο που μεταβάλλονταν του μετάλλου βάσης. Δε φαίνεται ότι οι επιφάνειες της ζώνης τήξης παθητικοποιούνται με τον ίδιο μηχανισμό.



Σχ. 6.7. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου 1



Σχ. 6.8. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου 4a.



Σχ. 6.9. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοιχτού κυκλώματος του δοκιμίου 4c.

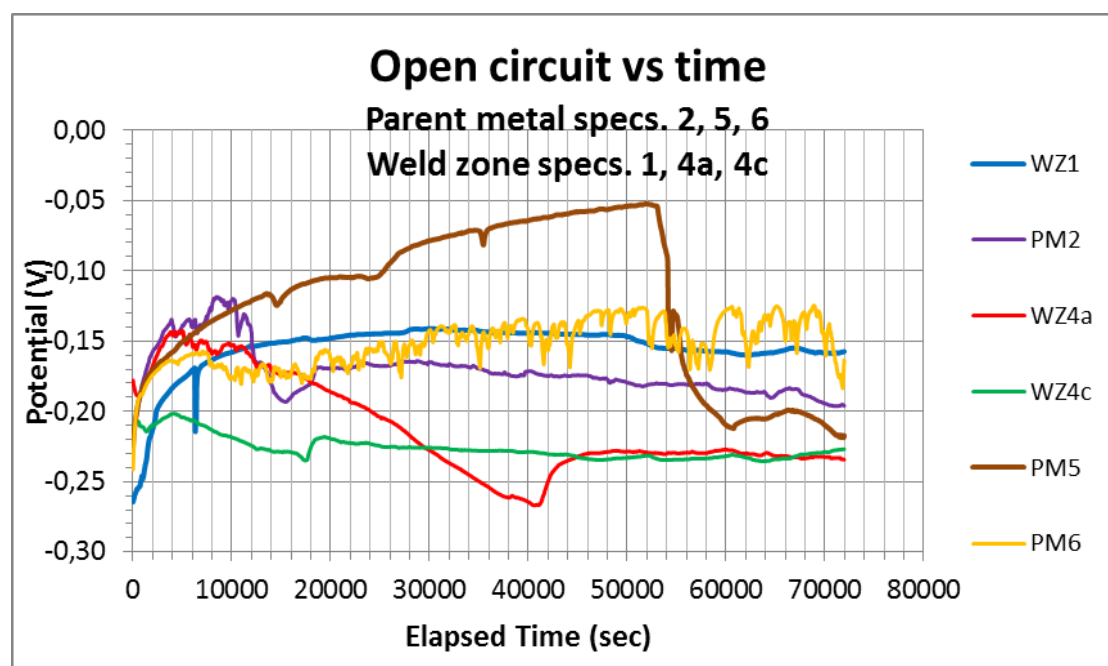


Σχ. 6.10. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοιχτού κυκλώματος όλων των δοκιμίων 1, 4a και 4c της ζώνης τήξης.

Στο σχήμα 6.11 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι καμπύλες από τα πειράματα ανοιχτού κυκλώματος συνολικά για το μέταλλο βάσης και τη ζώνη τήξης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα οι τιμές για το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι γενικά χαμηλότερες για τα δοκίμια της ζώνης τήξης σε σχέση με τα δοκίμια του μετάλλου βάσης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μεγαλύτερη τάση για διάβρωση της ζώνης τήξης σε σχέση με το μέταλλο βάσης. Το φαινόμενο της παθητικοποίησης στην αρχή της έκθεσης των δοκιμίων στο διάλυμα είναι σαφώς εντονότερο στο μέταλλο βάσης.

6.5.2 Αποτελέσματα ανοδικής πόλωσης

Στα σχήματα 6.12 έως 6.20 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης τόσο του μετάλλου βάσης όσο και της ζώνης τήξης. Τα πειράματα της ανοδικής πόλωσης πραγματοποιήθηκαν για εύρος δυναμικού -250 ως προς το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος έως την τιμή 1.6V ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς. Όλα τα πειράματα έγιναν με ρυθμό σάρωσης (Scan rate) 0.1666 mV/sec. Κάθε πείραμα είχε



Σχ. 6.11. Παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα ανοιχτού κυκλώματος των δοκιμίων του μετάλλου βάσης (PM) και των δοκιμίων του μετάλλου συγκόλλησης (WZ).

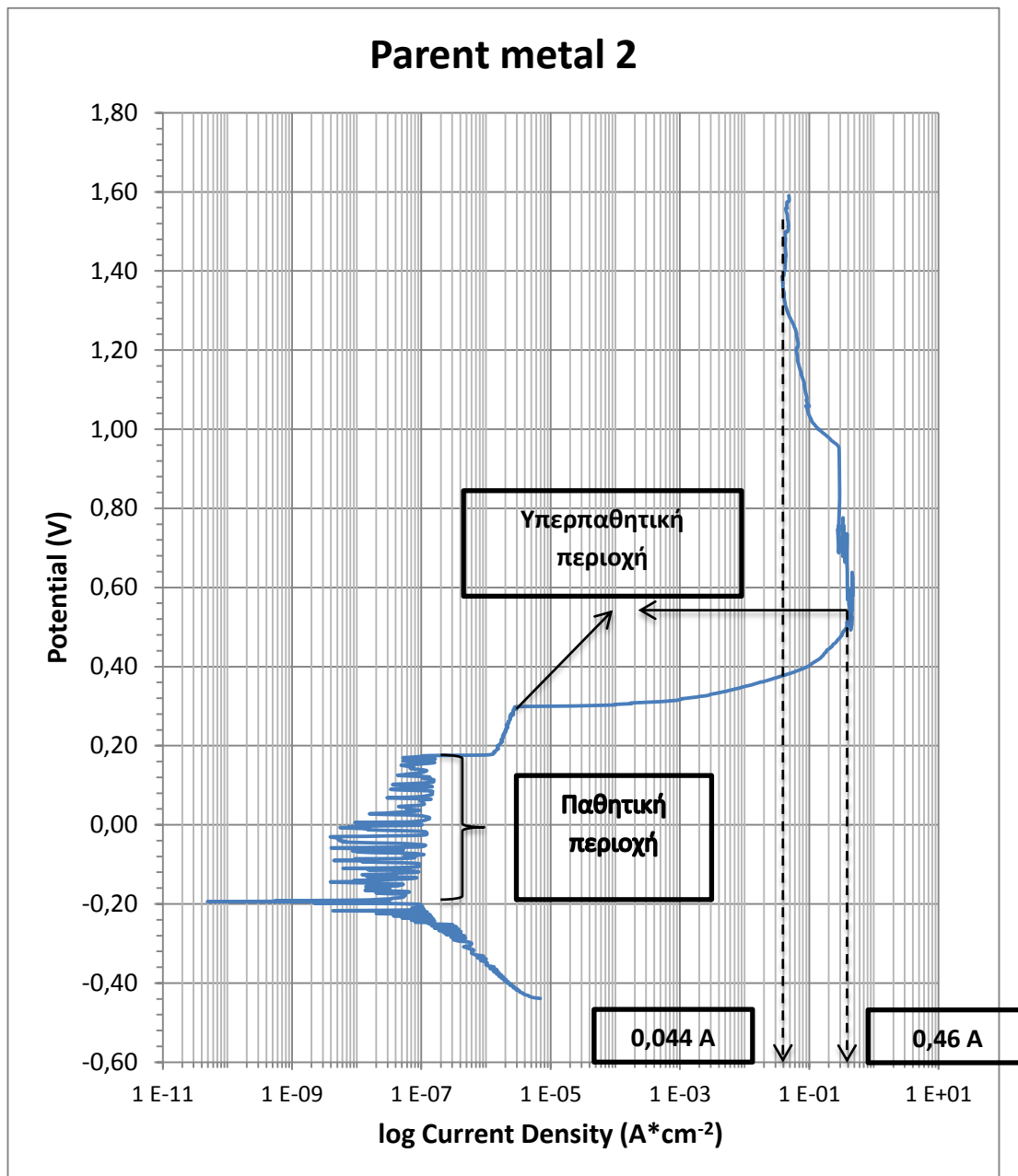
συνολική διάρκεια περίπου 4 ώρες. Οι οπτικές παρατηρήσεις για τα δοκίμια αναφέρονται με λεπτομέρεια στην παράγραφο 6.5.

Μέταλλο βάσης

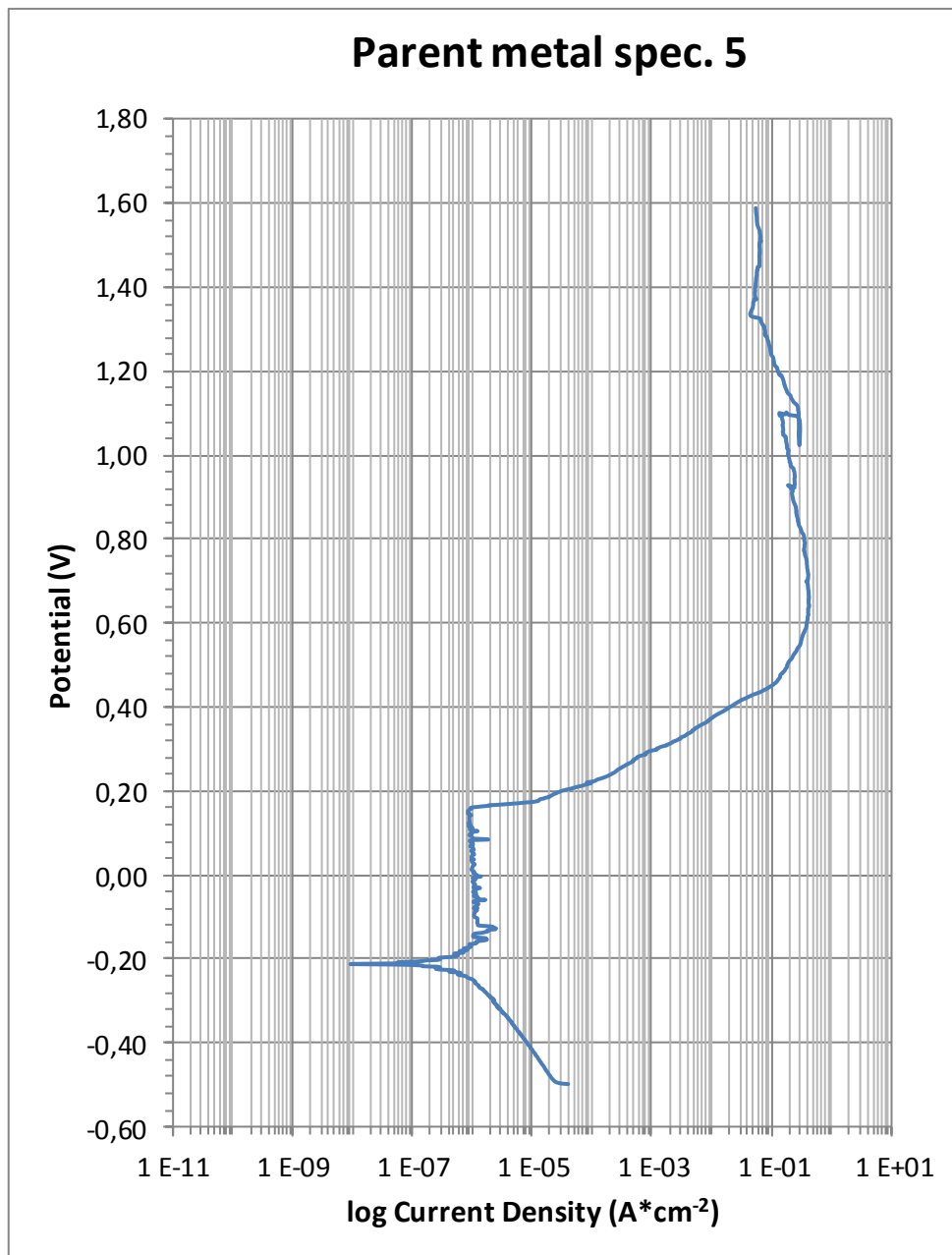
Στα διαγράμματα 6.12 έως 6.14 παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για κάθε ένα από τα δοκίμια του μετάλλου βάσης (2, 5 και 6), ενώ στο διάγραμμα 6.15 παρουσιάζονται όλες οι καμπύλες μαζί.

Στις καμπύλες αυτές παρατηρείται ότι το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} για όλα τα δοκίμια ανέρχεται στην τιμή των -200mV . Σχετικά με την συμπεριφορά των δοκιμίων στην ανοδική καμπύλη φαίνεται ότι τα δοκίμια κατά την πόλωση για περίπου 350mV παρουσιάζουν παθητική συμπεριφορά. Ειδικότερα για τα δύο από τα τρία δοκίμια του μετάλλου βάσης (2 και 6), η επιφάνεια των δοκιμίων παθητικοποιείται, ωστόσο το στρώμα παθητικοποίησης φαίνεται ότι δεν είναι αρκετά σταθερό, για να διατηρηθούν σταθερές οι τιμές του ρεύματος. Το στρώμα της παθητικοποίησης καταστρέφεται και ταυτόχρονα δημιουργείται ξανά και το ρεύμα μεταβάλλεται για διάστημα 10^{-7} έως $5 \cdot 10^{-9}\text{A}$. Για το δοκίμιο 5 οι τιμές του ρεύματος παθητικοποίησης είναι σταθερές και η τιμή του ανέρχεται σε $1\mu\text{A}$.

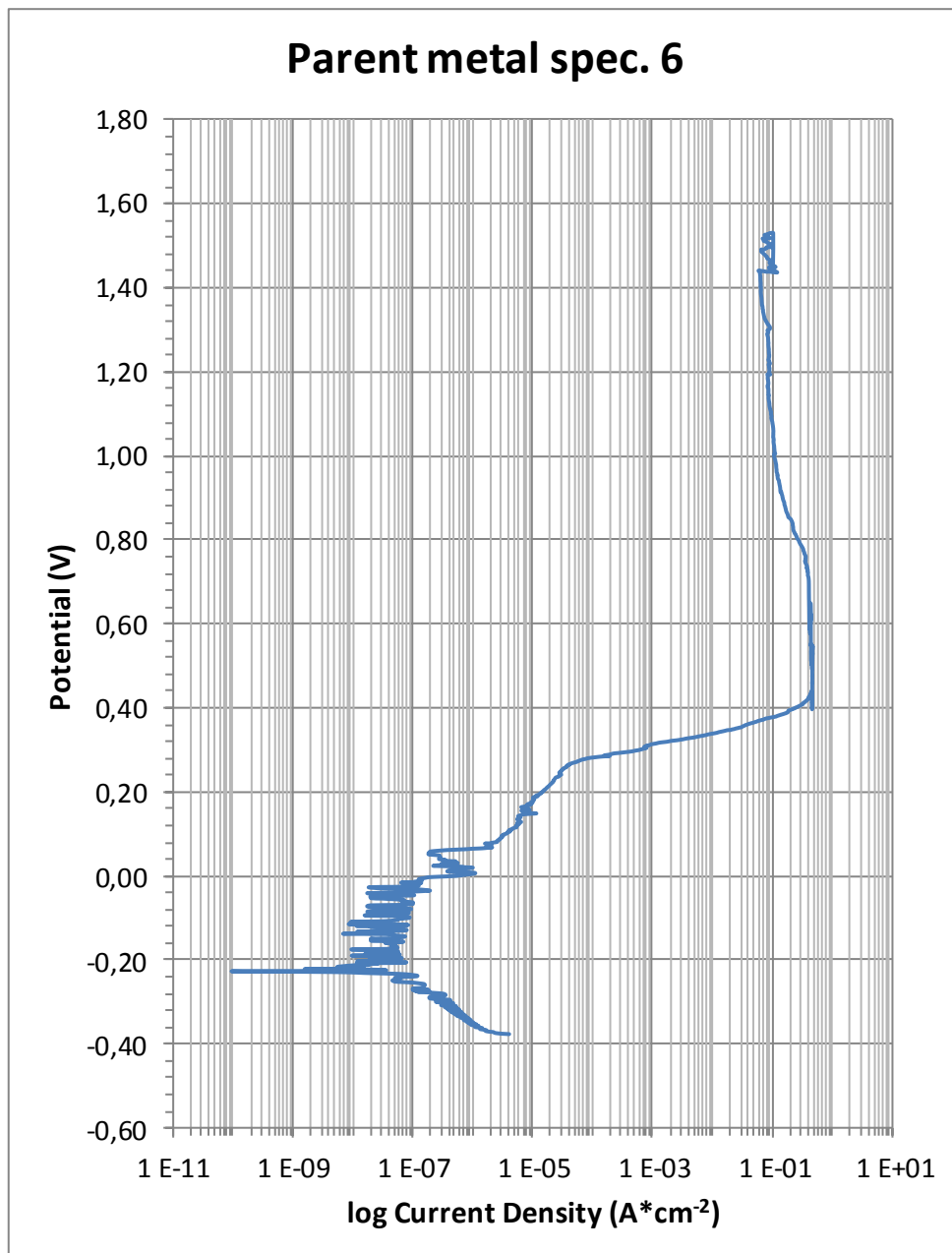
Για τιμές πόλωσης άνω των 350mV , φαίνεται ότι τα δοκίμια βρίσκονται στην υπερπαθητική κατάσταση και η επιφάνεια του δοκιμίου γίνεται ξανά ενεργή και διαβρώνεται. Η συμπεριφορά αυτή εξελίσσεται για εύρος πόλωσης 200mV και η τιμή του ρεύματος προσεγγίζει την τιμή των $0,5\text{A}$ για να ισορροπήσει τελικά σε τιμές $0,05\text{A}$ σε τιμές δυναμικού έως $1,6\text{V}$. Συνεπώς για τιμές δυναμικού 500mV έως $1,6\text{V}$ οι τιμές του ρεύματος παραμένουν σταθερές, συνεπώς η επιφάνεια φέρει κάποιο είδος παθητικοποίησης το οποίο οφείλεται είτε σε στρώμα οξειδίων παθητικοποίησης είτε σε στρώμα αλάτων τα οποία με αντίστοιχο τρόπο «παθητικοποιούν» την επιφάνεια του μετάλλου.



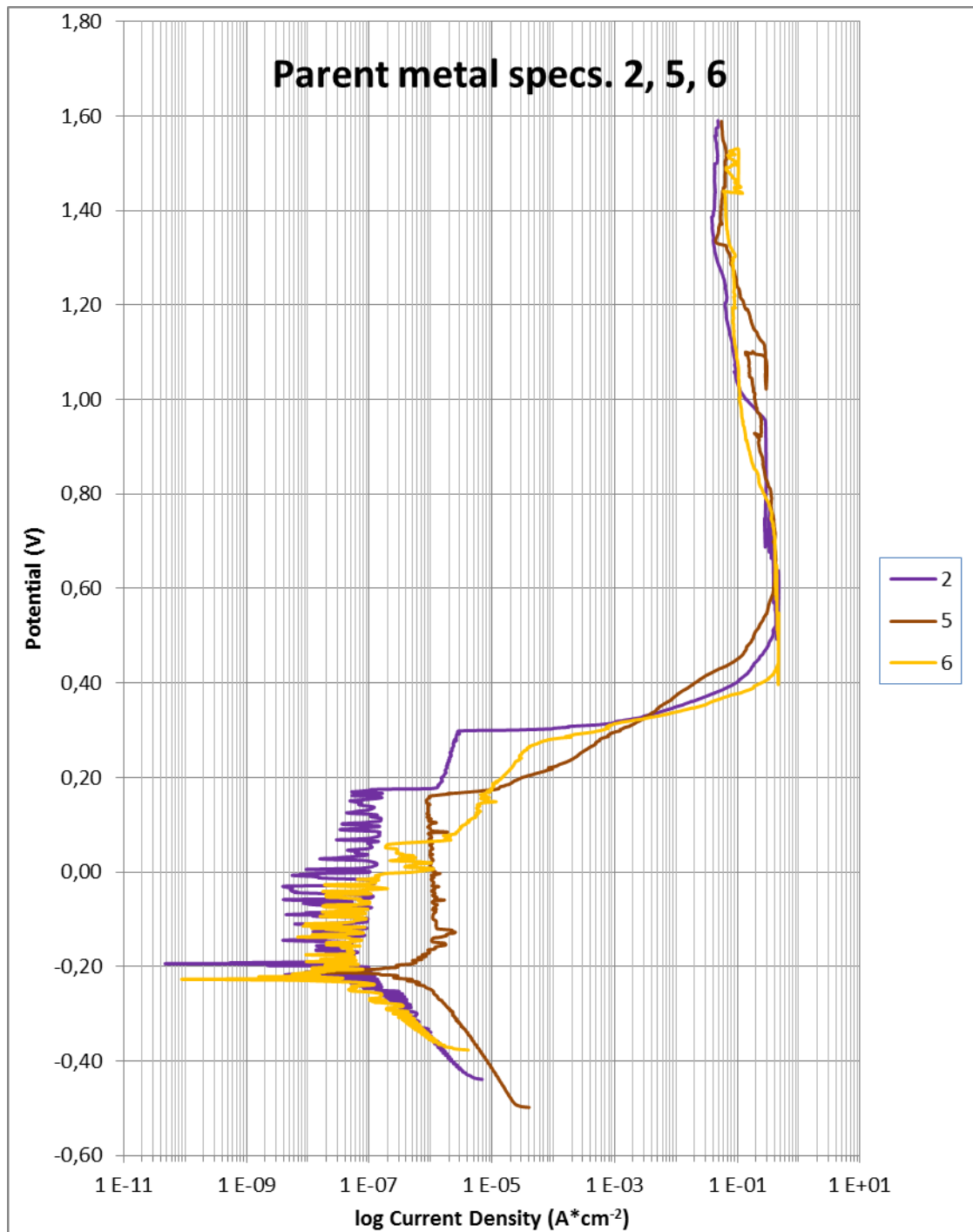
Σχ. 6.12 Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοδικής πόλωσης του δοκιμίου 2



Σχ. 6.13 Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοδικής πόλωσης του δοκιμίου 5



Σχ. 6.14 Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοδικής πόλωσης του δοκιμίου 6



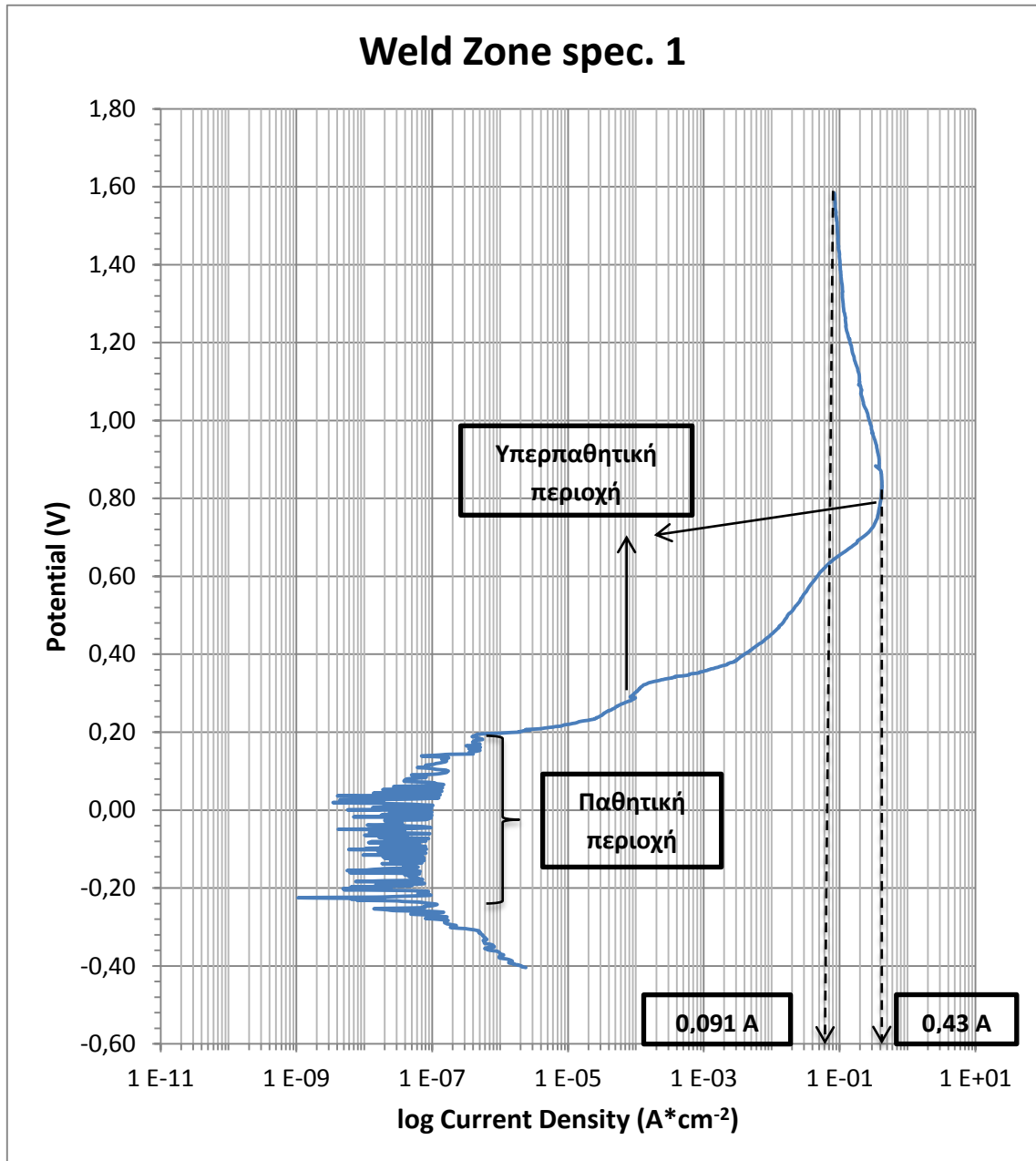
Σχ. 6.15 Παρουσιάζεται το διάγραμμα της ανοδικής πόλωσης όλων των δοκιμών 2, 5, και 6 του μετάλλου βάσης

Ζώνη τήξης

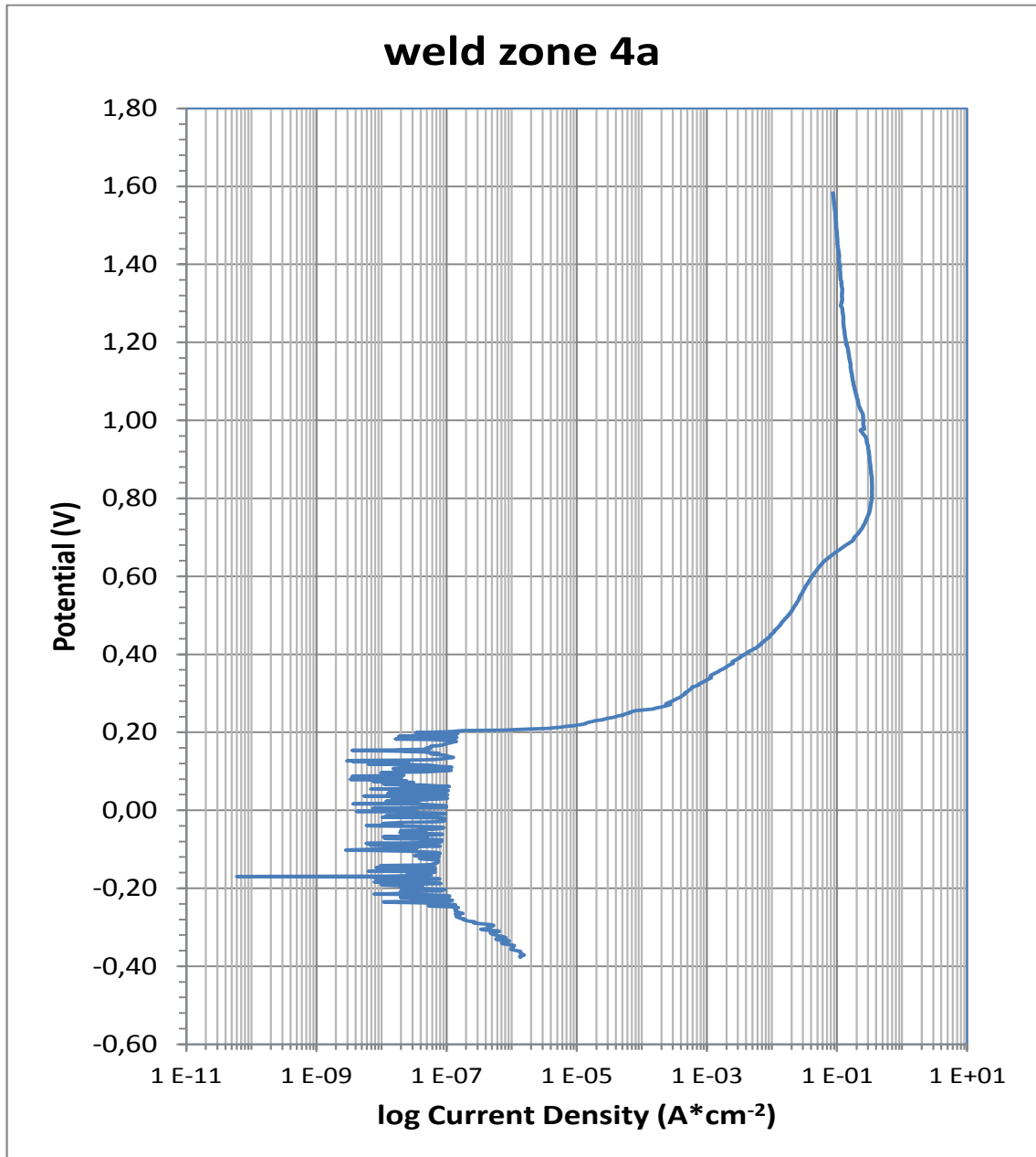
Στα διαγράμματα 6.16 έως 6.18 παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για κάθε ένα από τα δοκίμια της ζώνης τήξης (1, 4a και 4c), ενώ στο διάγραμμα 6.19 παρουσιάζονται όλες οι καμπύλες μαζί.

Στις καμπύλες αυτές παρατηρείται ότι το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} για τα δοκίμια ανέρχεται σε τιμές από -270mV (δοκίμιο 4c) έως -190mV (δοκίμιο 4a) με ενδιάμεση τιμή -225mV για το δοκίμιο 1. Σχετικά με την συμπεριφορά των δοκιμίων στην ανοδική καμπύλη φαίνεται ότι τα δοκίμια κατά την πόλωση για περίπου 400mV παρουσιάζουν παθητική συμπεριφορά. Ειδικότερα για τα δύο από τα τρία δοκίμια της ζώνης τήξης (1 και 4a), η επιφάνεια των δοκιμίων παθητικοποιείται, ωστόσο το στρώμα παθητικοποίησης φαίνεται ότι δεν είναι αρκετά σταθερό, για να διατηρηθούν σταθερές οι τιμές του ρεύματος. Το στρώμα της παθητικοποίησης καταστρέφεται και στη συνέχεια δημιουργείται ξανά και το ρεύμα μεταβάλλεται για διάστημα 10^{-7} έως $5 \cdot 10^{-9}$ A. Για το δοκίμιο 4c οι τιμές του ρεύματος μεταβάλλονται με σταθερότερο τρόπο και η ανοδική καμπύλη φαίνεται να προσεγγίζει συμπεριφορά Tafel.

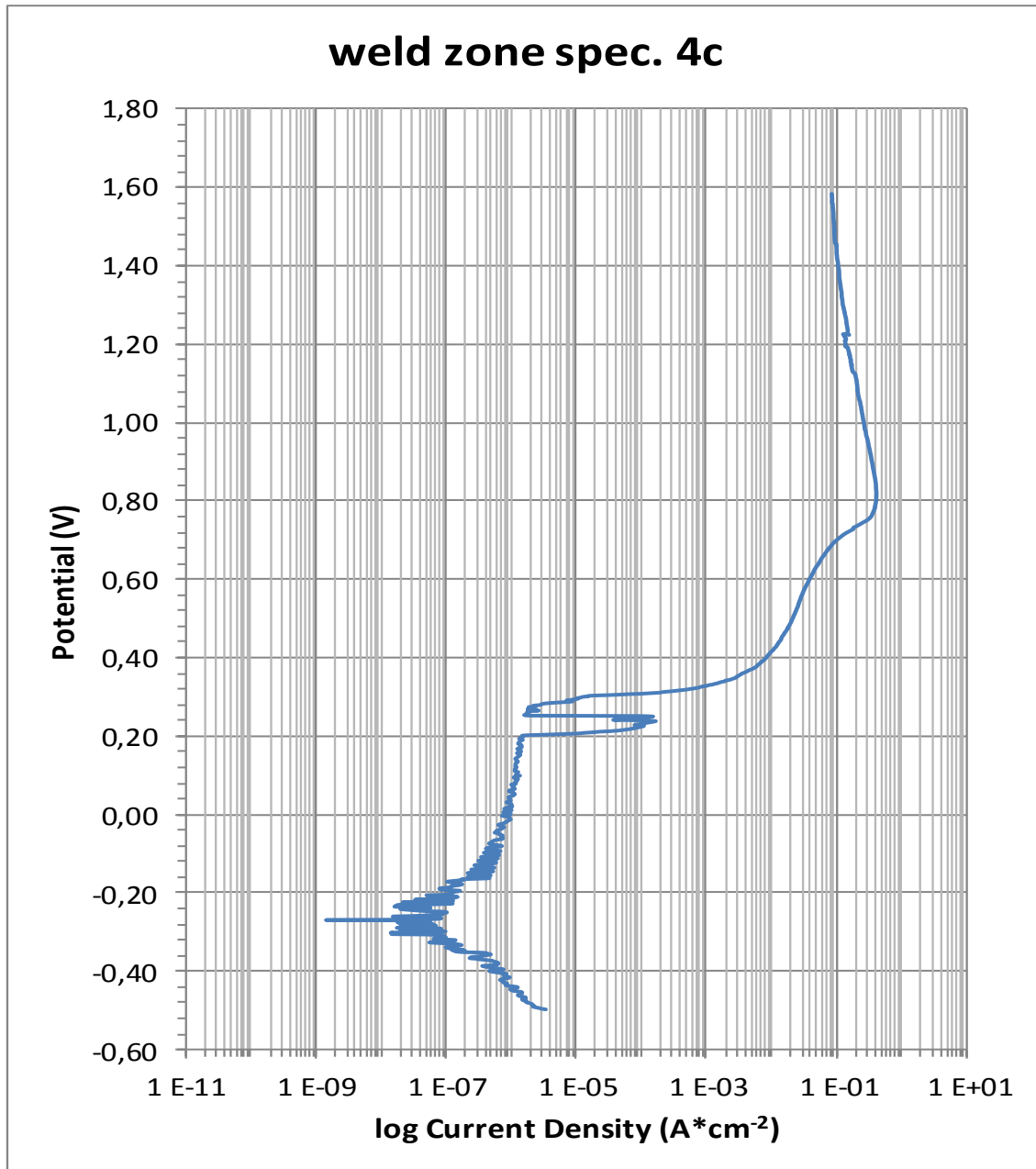
Για τιμές πόλωσης άνω των 300mV , φαίνεται ότι τα δοκίμια βρίσκονται στην υπερπαθητική κατάσταση και η επιφάνεια του δοκιμίου γίνεται ξανά ενεργή και διαβρώνεται. Η συμπεριφορά αυτή εξελίσσεται για πόλωση για 500mV και η τιμή του ρεύματος προσεγγίζει την τιμή των $0,5\text{A}$ για να ισορροπήσει τελικά σε τιμές $0,1\text{A}$ σε τιμές δυναμικού έως $1,6\text{V}$. Συνεπώς για τιμές δυναμικού 800mV έως $1,6\text{V}$ οι τιμές του ρεύματος παραμένουν σταθερές, συνεπώς η επιφάνεια φέρει κάποιο είδος παθητικοποίησης το οποίο οφείλεται είτε σε στρώμα οξειδίων παθητικοποίησης είτε σε στρώμα αλάτων τα οποία με αντίστοιχο τρόπο «παθητικοποιούν» την επιφάνεια του μετάλλου.



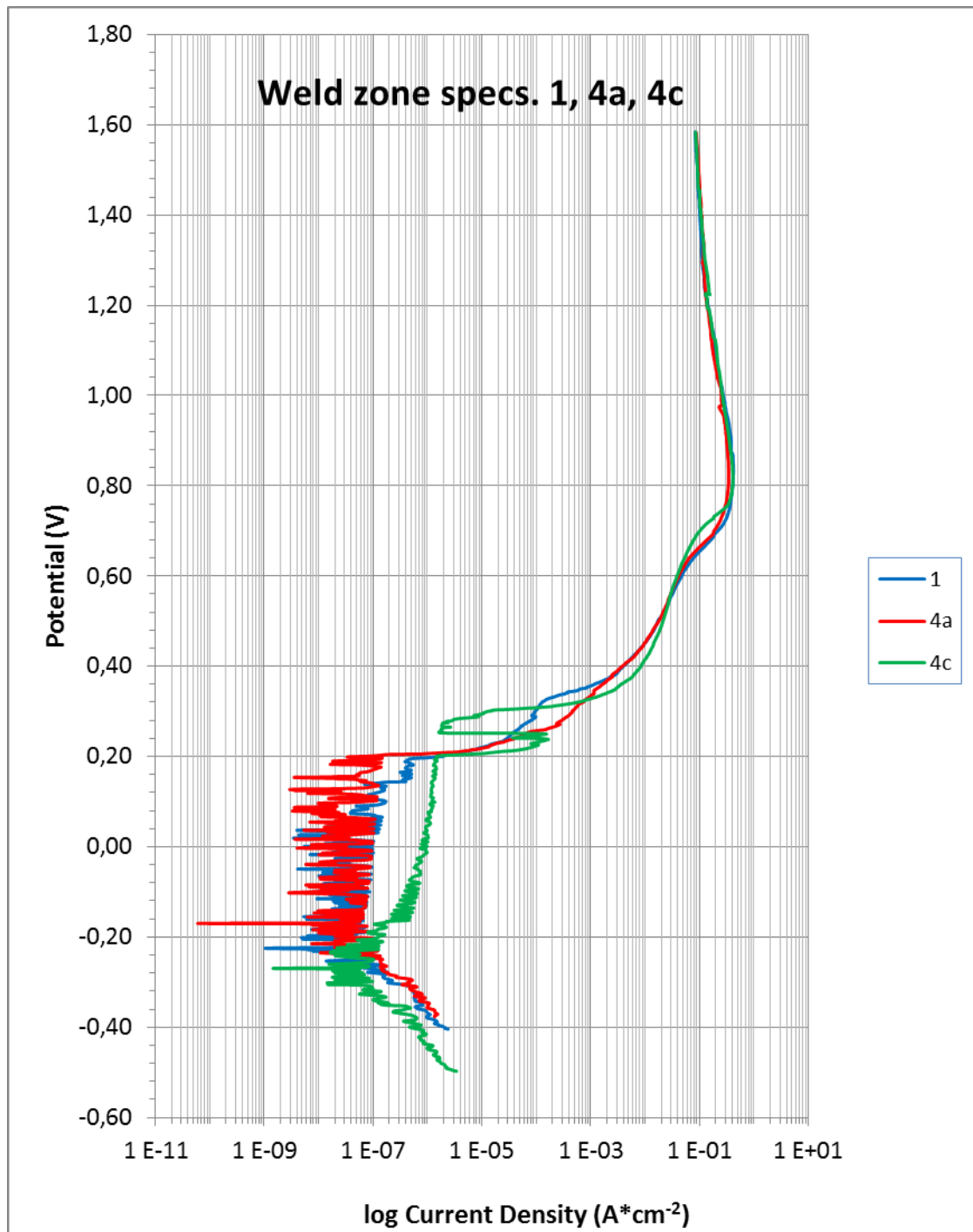
Σχ. 6.16 Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοδικής πόλωσης του δοκιμίου 1



Σχ. 6.17 Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοδικής πόλωσης του δοκιμίου 4a



Σχ. 6.18 Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοδικής πόλωσης του δοκιμίου 4c

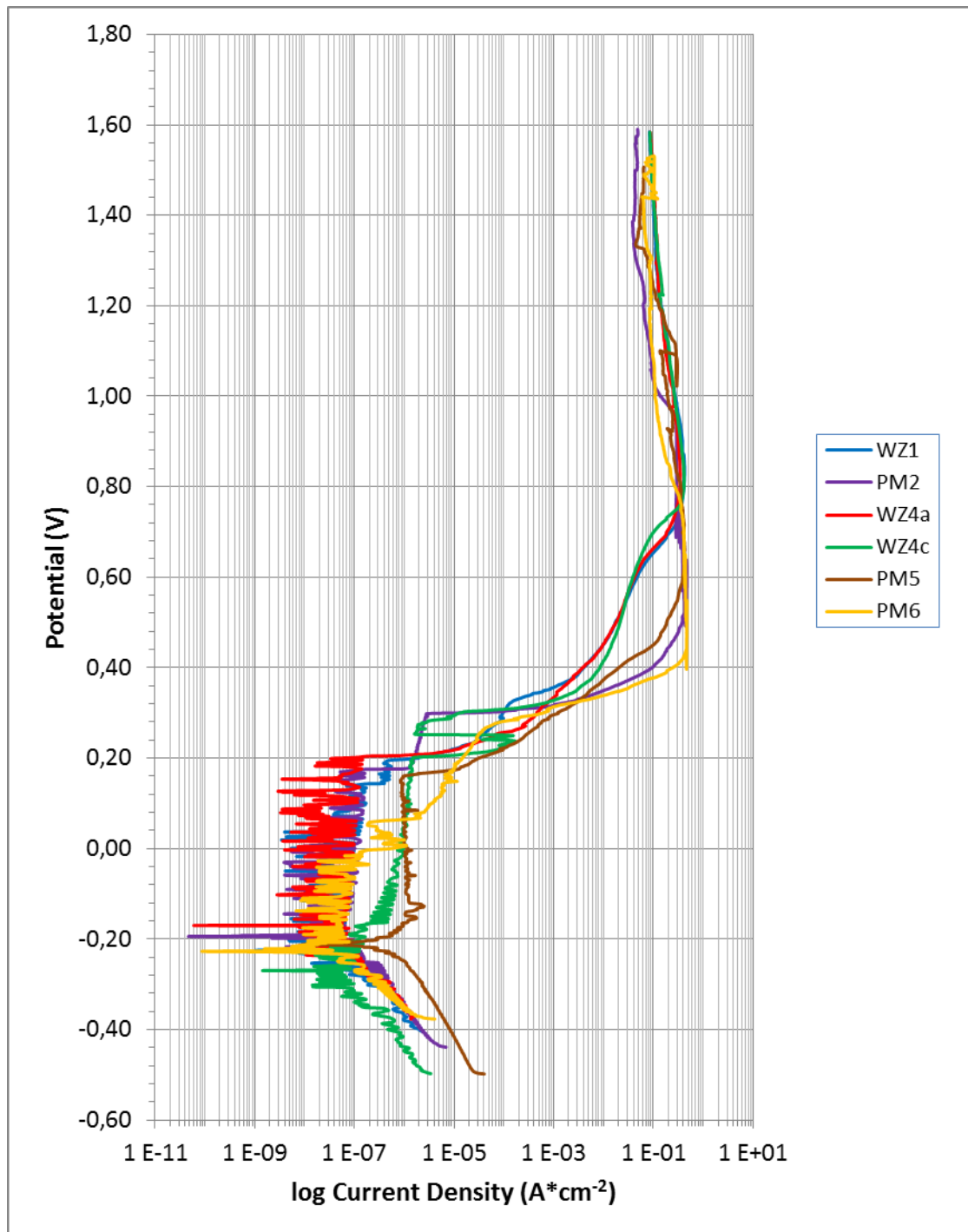


Σχ. 6.19. Παρουσιάζεται το διάγραμμα ανοδικής πόλωσης όλων των δοκιμίων 1, 4a και 4c του μετάλλου βάσης.

Στο διάγραμμα 6.20 παρουσιάζονται συνολικά οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για όλα τα δοκίμια του μετάλλου βάσης και για όλα τα δοκίμια της ζώνης τήξης.

Τα δοκίμια του μετάλλου βάσης φαίνεται να παθητικοποιούνται, ενώ το στρώμα αυτό μοιάζει να μην είναι αρκετά σταθερό στο περιβάλλον των χλωριόντων του διαλύματος. Τα δοκίμια της ζώνης τήξης μοιάζει να εμφανίζουν δραστικότερη συμπεριφορά αρχικά, η οποία προσομοιάζει με συμπεριφορά Tafel. Κάποια από αυτά όπως το δοκίμιο 5 του μετάλλου βάσης εμφανίζουν σταθερότερο στρώμα οξειδίων.

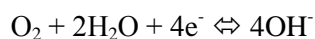
Στη συνέχεια, και έως το σημείο της απόκτησης οριακών τιμών ρεύματος παρατηρείται ότι για το εύρος του δυναμικού, σύμφωνα με το διάγραμμα, 350mV έως 700mV οι καμπύλες των μετάλλων βάσης φαίνονται να διαφοροποιούνται σε σχέση με τις καμπύλες της ζώνης τήξης. Τα δοκίμια του μετάλλου βάσης φαίνεται να «παθητικοποιούνται» σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού από τα δοκίμια της ζώνης τήξης. Η δευτερογενής «παθητικοποίηση» που εμφανίζεται, το πιθανότερο είναι ότι αποδίδεται σε στρώμα αλάτων που δημιουργείται στην επιφάνεια των δοκιμίων.



Σχ. 6.20. Παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα ανοδικής πόλωσης των δοκιμίων του μετάλλου βάσης (PM) και των δοκιμίων του μετάλλου συγκόλλησης (WZ).

6.6 Οπτικές παρατηρήσεις για τα ηλεκτροχημικά πειράματα

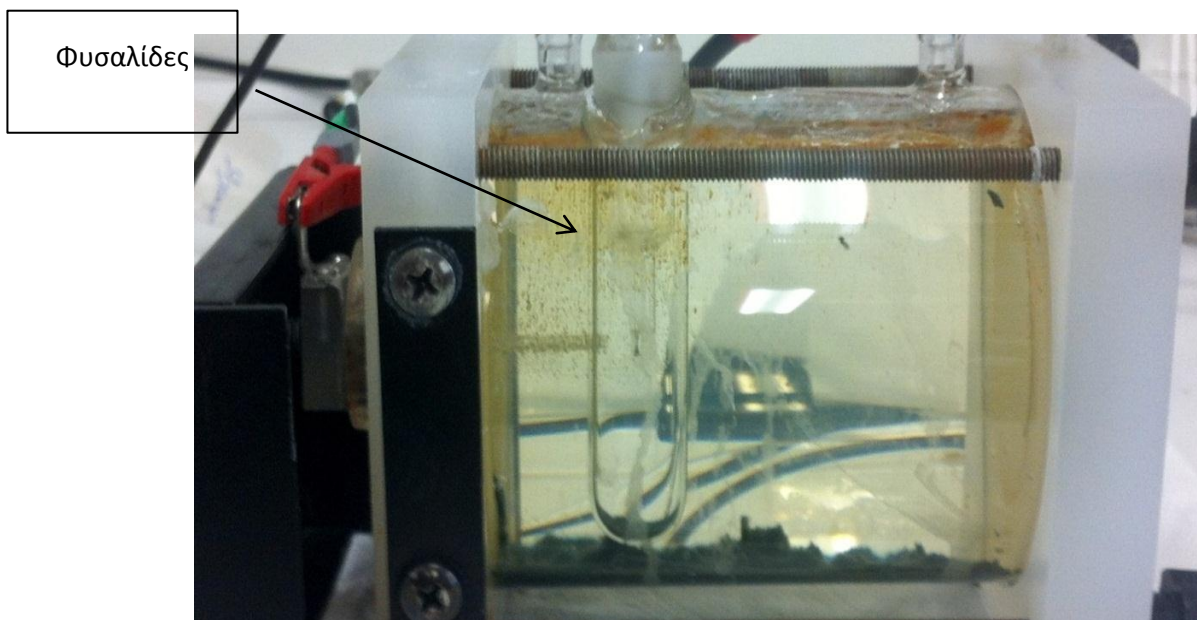
Στις εικόνες 6.23 έως 6.29 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι οπτικές παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών πειραμάτων. Αρχικά, στην εικόνα 6.23 παρουσιάζεται το ηλεκτροχημικό κελί κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της ανοδικής πόλωσης. Από την παρατήρηση του διαλύματος διακρίνεται καθαρά η δημιουργία φυσαλίδων οι οποίες κινούνται από την επιφάνεια του δοκιμίου προς την επιφάνεια του διαλύματος. Οι φυσαλίδες αυτές πιθανώς οφείλονται στην καθοδική αντίδραση της αναγωγής του O_2 η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του πειράματος.



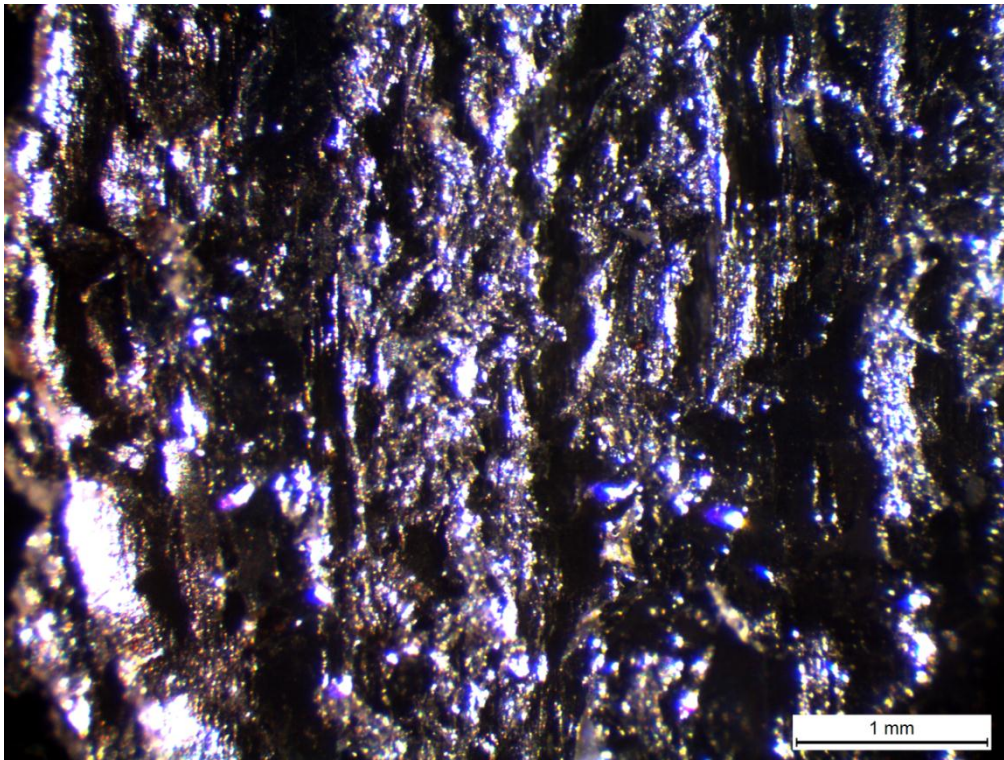
Στον πυθμένα του διαλύματος παρατηρούνται επίσης καθιζήσεις των προϊόντων της διάβρωσης, που προφανώς οφείλονται στη διάλυση του μετάλλου και στη δημιουργία αλάτων.

Μετά το πέρας του πειράματος οι επιφάνειες που αποκαλύφθηκαν εμφάνιζαν έντονη διάβρωση, τόσο στην περιοχή της ζώνης τήξης όσο και στο μέταλλο βάσης.

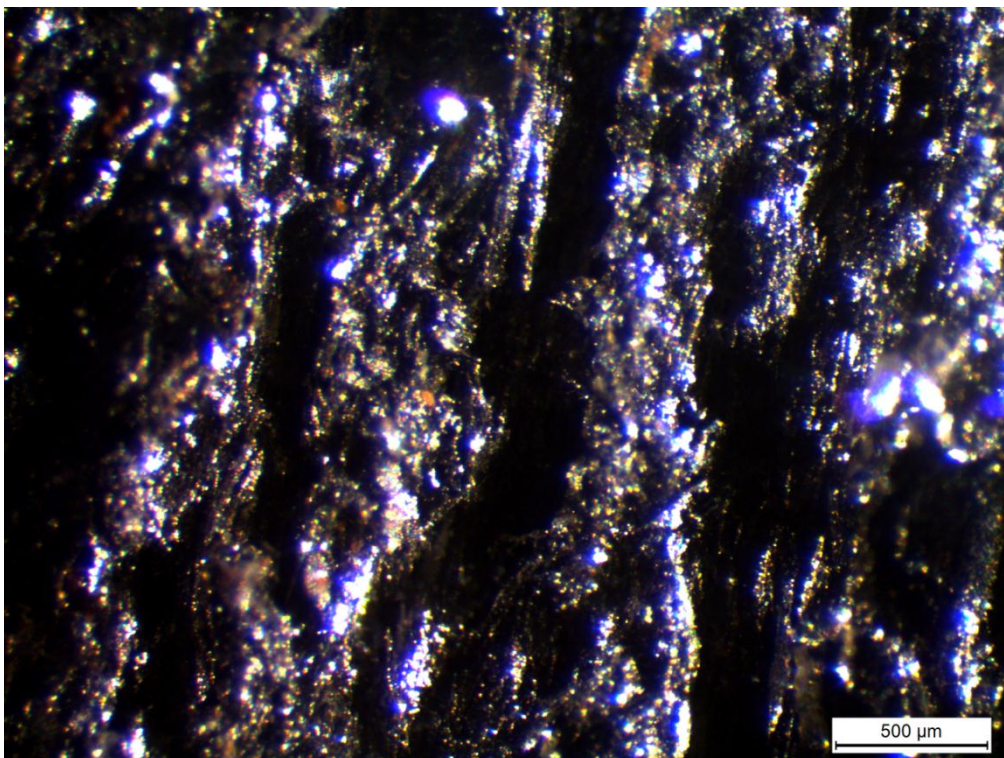
Ειδικότερα, στις εικόνες 6.24 και 6.25 παρουσιάζεται η επιφάνεια του μετάλλου βάσης μετά το πέρας του πειράματος. Η επιφάνεια εμφανίζεται τραχεία με έντονες αυλακώσεις, όλες προς την ίδια διεύθυνση, κάθετα στη διάταξη.



Εικόνα 6.23 Ηλεκτροχημικό κελί κατά την διάρκεια του πειράματος της πόλωσης. Διακρίνονται φυσαλίδες στην κορυφή καθώς επίσης και το υλικό που εκτοπίζεται.

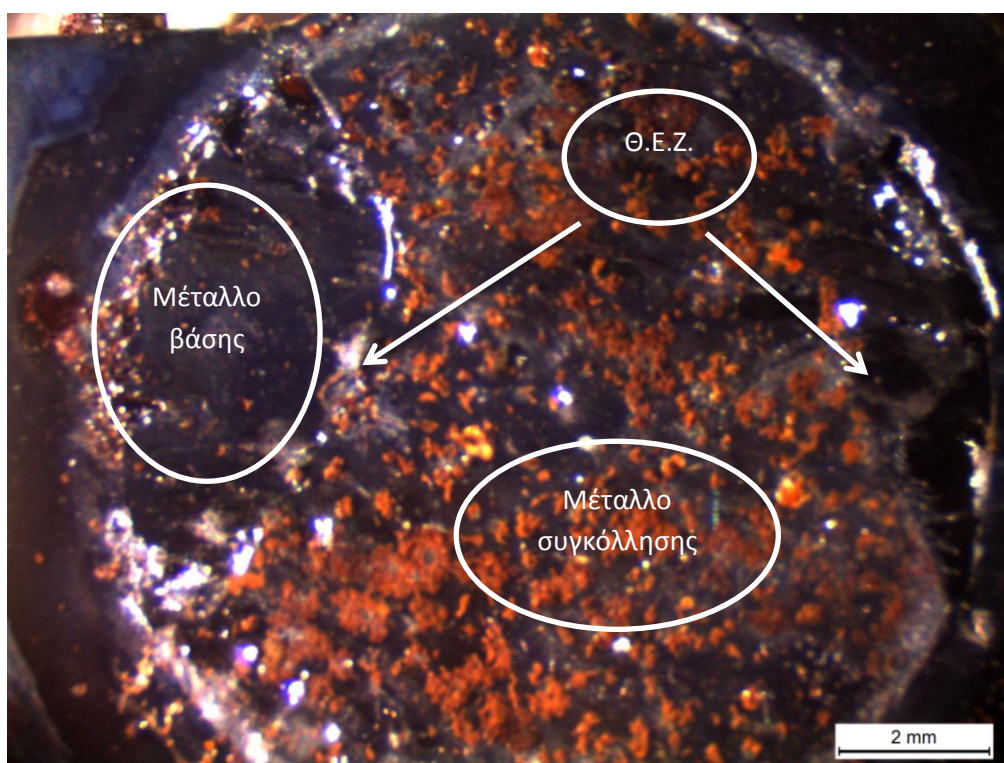


Εικόνα 6.24. Έντονες αυλακώσεις απομάκρυνσης υλικού στο μέταλλο βάσης μετά από την πόλωση

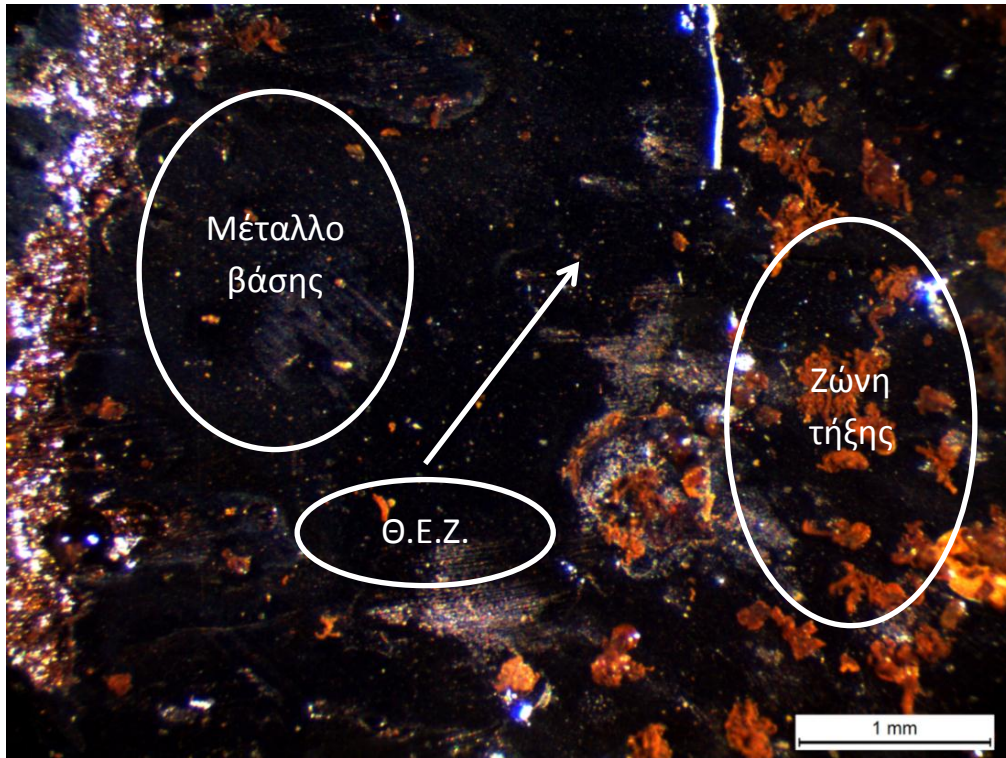


Εικόνα 6.25. Αυλακώσεις στο μέταλλο βάσης μετά από την πόλωση.

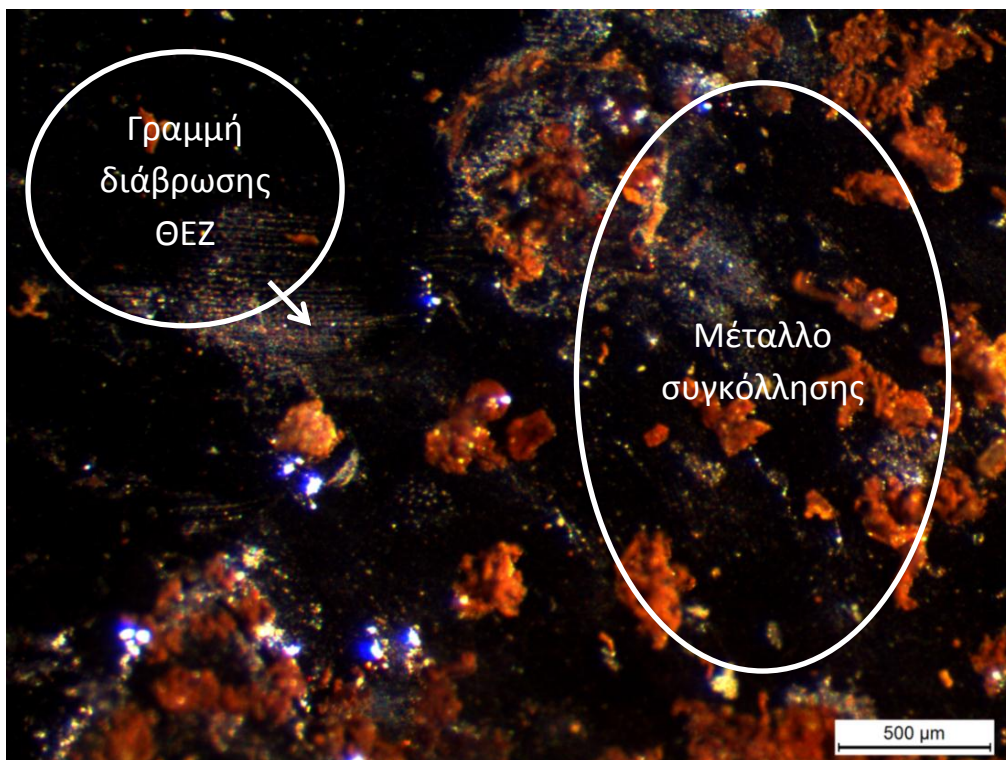
Αντίθετα στα πειράματα που έγιναν στην περιοχή της ζώνης τήξης η μορφολογία της επιφάνειας που αποκαλύπτεται μετά το τέλος του πειράματος είναι διαφορετική (Εικ. 6.26 έως 6.29). Κατά αρχήν μετά το τέλος του πειράματος το μέρος του μετάλλου βάσης που εκτίθεται στο διάλυμα δεν εμφανίζεται τόσο διαβρωμένο, όσο στο πείραμα του μετάλλου βάσης (Εικ. 6.26 έως 6.28). Επίσης στην επιφάνεια της συγκόλλησης μετά την πάροδο τριών (3) ημερών εμφανίζονται προϊόντα διάβρωσης κοκκινωπού χρώματος, ενώ δεν εμφανίζονται προϊόντα διάβρωσης στο μέταλλο βάσης, γεγονός που υποδηλώνει είδος γαλβανικής διάβρωσης, όπου η ζώνη τήξης δρα ως άνοδος και το μέταλλο βάσης ως κάθοδος.



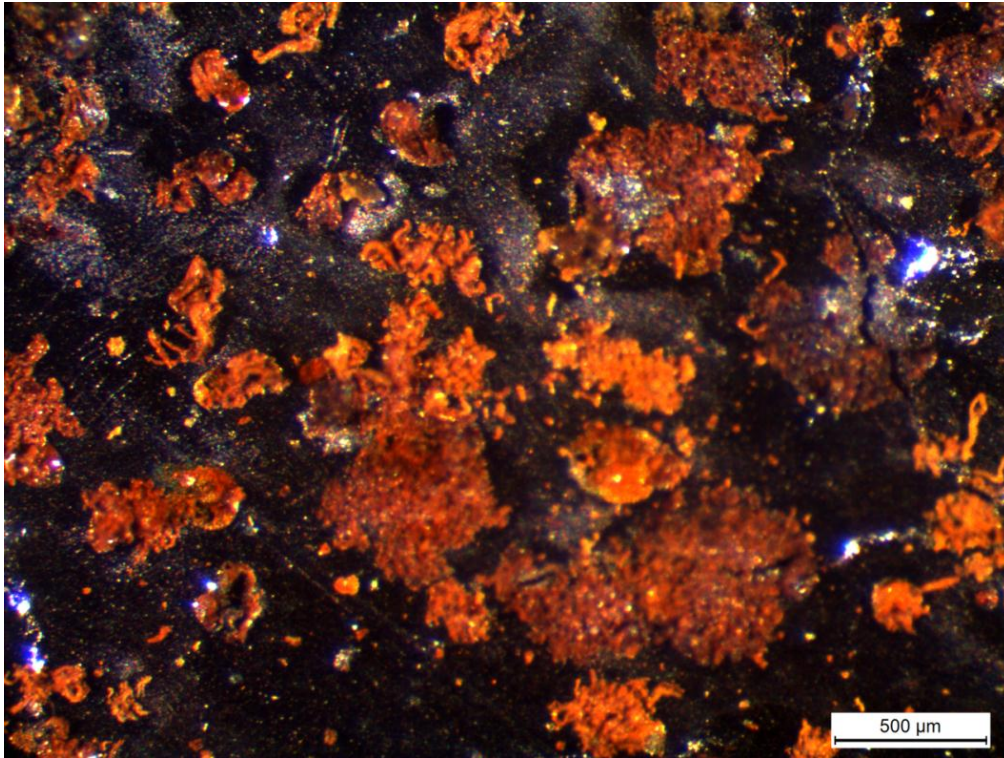
Εικόνα 6.26. Ζώνη τήξης μετά από τρεις (3) μέρες από το πείραμα της πόλωσης. Διακρίνεται η ζώνη διάβρωσης της Θ.Ε.Ζ.



Εικόνα 6.27. Ζώνη τήξης μετά από τρεις (3) μέρες από το πείραμα της πόλωσης. Παρατηρείται η γραμμή διάβρωσης της Θ.Ε.Ζ. Η γραμμή διάβρωσης της Θ.Ε.Ζ. έχει πλάτος περίπου 450 μm . Αποτελεί μεγέθυνση της εικόνας 6.26



Εικόνα 6.28. Εικόνα από τη ζώνη τήξης μετά από τρεις (3) μέρες από το πείραμα της πόλωσης. Διακρίνεται η μετάβαση από το μέταλλο συγκόλλησης στη Θ.Ε.Ζ.



Εικόνα 6.29. Διάβρωση στο μέταλλο συγκόλλησης μετά από τρεις (3) μέρες από το πείραμα της πόλωσης.

Κεφάλαιο 7 Συμπεράσματα

Στο συγκολλημένο ανοξείδωτο χάλυβα 316L που μελετήσαμε, βγάλαμε τα εξής συμπεράσματα:

- Το μέταλλο βάσης του παρουσιάζει 100% ωστενιτική δομή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στους κόκκους του ωστενίτη εμφανίζονται ξεκάθαρα οι διδυμίες, ενώ στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, μέσα σε μερικούς κόκκους, σκιαγραφούνται ζώνες παραμόρφωσης σε συγκεκριμένη διεύθυνση.
- Στη ζώνη τήξης ο τύπος στερεοποίησης του τηγμένου μετάλλου είναι FA (φερριτική μήτρα με ωστενίτη στα όρια των κόκκων). Ο τύπος φερρίτη που προέκυψε από την στερεοποίηση είναι σκελετοειδής και πλακοειδής.
- Η Θερμικά Επηρεασμένη ζώνη παρουσιάζει μικρό πλάτος γύρω στα 250 μm και από την οπτική παρατήρηση προκύπτει η δημιουργία φερρίτη στα όρια των κόκκων του ωστενίτη. Το μικρό εύρος της θερμικά επηρεασμένη ζώνης καθιστά αδύνατη την εξέτασή της με ηλεκτροχημικά πειράματα ως μεμονωμένη περιοχή.
- Στην αρχή των πειραμάτων ανοιχτού κυκλώματος, στα δοκίμια του μετάλλου βάσης, παρατηρείται το δυναμικό αυξάνεται, δηλαδή η επιφάνεια των δοκιμίων είναι λιγότερο δραστική και δείχνει να παθητικοποιείται. Ωστόσο το στρώμα αυτό της παθητικοποίησης δεν είναι αρκετά σταθερό, παρουσία των χλωριόντων του διαλύματος του NaCl και καταστρέφεται στη συνέχεια, με αποτέλεσμα το δυναμικό να σταθεροποιείται τελικά σε τιμές δυναμικού αντίστοιχες με τις αρχικές.
- Τα δοκίμια όμως της ζώνης τήξης δεν ακολουθούν την παραπάνω συμπεριφορά, δε φαίνεται να παθητικοποιούνται και οι τιμές του δυναμικού τους με μικρές διακυμάνσεις, στο τέλος του πειράματος προσεγγίζουν τις αρχικές τιμές. Οι τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος για τα δοκίμια της ζώνης τήξης είναι χαμηλότερες από εκείνες των δοκιμίων του μετάλλου βάσης, γεγονός που υποδεικνύει μεγαλύτερη τάση για διάβρωση της ζώνης τήξης.
- Στο μέταλλο βάσης, το E_{corr} ανέρχεται στην τιμή των περίπου -200 mV. Κατά την παθητικοποίηση των επιφανειών, το στρώμα παθητικοποίησης δεν είναι γενικά σταθερό ώστε να ισορροπήσει το ρεύμα. Το στρώμα αυτό καταστρέφεται από την παρουσία των χλωριόντων του ηλεκτρολύτη. Σε δυναμικά πόλωσης άνω των 350 mV οι επιφάνειες είναι και πάλι δραστικές, και μετά το τέλος της υπερπαθητικής περιοχής έως στο δυναμικό πόλωσης 1,6 V, το ρεύμα ισορροπεί σε τιμές περίπου 0,05 A, υποδεικνύοντας δευτερογενή «παθητικοποίηση» η οποία πιθανώς οφείλεται στο στρώμα αλάτων του Fe που αποτίθεται στην επιφάνεια του δοκιμίου.

- Στη ζώνη τήξης, το E_{corr} ανέρχεται σε τιμές από -190 mV έως -270 mV. Στην ανοδική περιοχή οι καμπύλες προσεγγίζουν συμπεριφορά Tafel, γεγονός που υποδεικνύει δραστικότητα και σίγουρα μεγαλύτερη τάση για διάβρωση σε σχέση με τα δοκίμια του μετάλλου βάσης. Η ενεργή συμπεριφορά διατηρείται για δυναμικά έως 700-800mV, τιμές μεγαλύτερες από αυτές του μετάλλου βάσης. Στη συνέχεια οι τιμές του ρεύματος σταθεροποιούνται υποδεικνύοντας δευτερογενή «παθητικοποίηση» η οποία πιθανώς οφείλεται στο στρώμα αλάτων του Fe που αποτίθεται στην επιφάνεια του δοκιμίου.
- Συγκρίνοντας τις καμπύλες, τόσο του ανοιχτού κυκλώματος, όσο και της ανοδικής πόλωσης των δοκιμίων του μετάλλου βάσης και των δοκιμίων της ζώνης τήξης, είναι σαφές ότι η ζώνη τήξης παρουσιάζει δραστικότερη συμπεριφορά και είναι περισσότερο επιδεκτική στη διάβρωση σε σχέση με το μέταλλο βάσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διαφορά της μεταλλουργικής δομής. Το μέταλλο βάσης παρουσιάζει ωστενιτική δομή ενώ η ζώνη τήξης είναι δομής FA δηλαδή φερριτική μήτρα με ωστενίτη στα όρια των κόκκων.
- Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πόλωσης, παρατηρήθηκε στο διάλυμα δημιουργία φυσαλίδων που οφείλονται στην καθοδική αντίδραση της αναγωγής του O_2 . Παρατηρήθηκε ακόμα στο πυθμένα του διαλύματος καθιζήσεις από τα προϊόντα διάβρωσης.
- Στα δοκίμια του μετάλλου βάσης καθώς και στα δοκίμια της ζώνης τήξης παρατηρήθηκε έντονη διάβρωση. Στα δοκίμια του μετάλλου βάσης, παρατηρήθηκε δημιουργία έντονων αυλακώσεων στην επιφάνεια διάβρωσης, ενώ στα δοκίμια της ζώνης τήξης, παρουσιάζεται είδος γαλβανικής διάβρωσης με κάθοδο το μέταλλο βάσης και άνοδο το μέταλλο συγκόλλησης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις καμπύλες πόλωσης.

Βιβλιογραφία

- [1] Παντελής, Δ.Ι., Χρυσουλάκης, Γ. Δ., Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών, Παπασωτηρίου, 1996.
- [2] Παντελής, Δ.Ι., Τσιούρβα Θ., Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών, 2006.
- [3] Παντελής, Δ.Ι., Επιστήμη και Τεχνική των Συγκολλήσεων, 2011
- [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, 1998.
- [7] Σκουλικίδης, Θ., Βασιλείου, Π., Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Συμεών, 1994.
- [8] Καρύδης, Α. Π., Η μεταλλική κατασκευή του πλοίου, Γ. Αργυρόπουλος, 2000.
- [9] Καρύδης, Α. Π., Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2002.
- [10] Κυρτάτος Ν. Π., Σημειώσεις και Βοηθήματα για το μάθημα ‘Συστήματα και Βοηθητικά Μηχανήματα Πλοίου’.
- [11] Βασιλείου Π., Ανδρεόπουλος Α., Υλικά, ξύλο, κεραμικά, πολυμερή και μέταλλα, ΕΜΠ, 2004.
- [12] Χαϊδεμενόπουλος Γ. Ν., Εισαγωγή στις Συγκολλήσεις, Τζιόλα, 2010.
- [13] Κούρκουλος Μ., Διπλωματική εργασία “Μελέτη μετωπικών συγκολλήσεων με τη μέθοδο FCAW, ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L με χρήση αυτοματοποιημένης συγκολλητικής διάταξης“, 2011.
- [14] Σταϊκούρας Κ., Διπλωματική εργασία “Μελέτη της τάσης για διάβρωση συγκολλήσεων ανοξειδωτού χάλυβα 316L με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων“, 2009.
- [15] Ιωσηφίδου Α., Διπλωματική εργασία “Προστασία χαλύβων σε θαλάσσιο περιβάλλον με αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό που περιέχει πιγμέντο από ανοξειδωτο χάλυβα“, 2009.
- [16] Δημάρατος Λ., Διπλωματική εργασία “Μελέτη της διάβρωσης συγκολλήσεων ναυπηγικού χάλυβα υψηλής αντοχής“, 2005.
- [17] ASM Metals HandBook Volume 09 - Metallography And Microstructures, 2004.
- [18] ASM Metals Handbook Volume 13 - Corrosion, 2003.
- [19] Lippold, Kotecki, Welding Metallurgy of Stainless Steel ,2005
- [20] ASM Metals Handbook Volume 13A - Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection, 2003.
- [21] ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

- [22] ASTM G5-94 (Reapproved 1999), Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [23] ASTM G59-97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- [24] David and James Talbot, Corrosion Science and Technology, CRC Press, 1998.
- [25] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, Corrosion and corrosion control, John Wiley & Sons, 2008.
- [26] Philippe Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, 2002.
- [27] Bard, Allen J., Electrochemical methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 2001.
- [28] Robert G. Kelly, John R. Scully, David W. Shoesmith, Rudolph G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, 2002.
- [29] Philip A. Schweitzer, Fundamentals of Metallic Corrosion, CRC Press, 2007.
- [30] Philip A. Schweitzer, Metallic Materials, Marcel Dekker, 2003.
- [31] Nestor Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [32] Shackelford, James, Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, 2001.
- [33] Shreir I., Corrosion Volume 1 & 2, Butterworth Heinemann, 2000.
- [34] Roberge P.R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw Hill, 1st ed., 1999
- [35] J.-P. Birat, "Alternative ways of making steel: Retrospective and prospective..." La Revue de Métallurgie – CIT, année 101 (2006), n° 11, pp. 937–955.
- [36] T. D. Kelly and G. R. Matos, Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States, 2005.
- [37] D. J. Eyres, Ship Construction, Elsevier Ltd., 2008.
- [38] Dave Gerr, Propeller Handbook, International Marine 2001.
- [39] HYUNDAI, Procedure & Arrangement Manual, 2009.
- [40] Nigel Warren, Metal Corrosion in Boats, Adlard Coles Nautical, London 1998.
- [41] K. Henderson, Marine Propulsion - Issue five, Jane's Information Group, 2000.
- [42] Klaas van Dokkum, Ship Knowledge, Dokmar 2003.
- [43] Significant Ships of 1998, R.I.N.A. 1999.
- [44] Klaus Dieter Gerdsmeier, Economic Design Concept for Small LNG Carriers, Gastech 2006.
- [45] Woodside Presentation, LNG Shipping Basics, MLAANZ Nov 2008.
- [46] ESAB, Welding liquid natural gas tanks and vessels in 5% and 9% nickel steels, 2001.
- [47] Guidance Notes on Ice Class, ABS, 2005.

- [48] Guidance Notes on Strength Assessment of Membrane-type LNG Containment Systems under Sloshing Loads, ABS, 2006.
- [49] Rules for Material and Welding, Part 2, ABS, 2007.
- [50] AKSteel Product Data Bulletin for 316L, 2007.
- [51] David G Enos, The Potentiodynamic Polarization Scan, Solartron Group, 1997.
- [52] Electrochemistry PowerSuite user manual, Princeton Applied Research, 2003.
- [53] Basics of Corrosion measurements, Princeton Applied Research, 1982.
- [54] Electrochemistry and Corrosion overview and techniques, Princeton Applied Research, 1982.
- [55] C. Garcia, F. Martin, P. de Tiedra, Y. Blanco, M. Lopez, Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, *Corrosion Science* 50, pp. 1184-1194, 2008.
- [56] C. Garcia, M.P. de Tiedra, Y. Blanco, O. Martin, F. Martin, Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell, *Corrosion Science* 50, pp. 2390-2397, 2008.
- [57] Ivan Saunders, Facilitating potentiodynamic anodic polarization measurement in corrosion testing, *Journal of Anti-Corrosion Methods and Materials*, Volume 43, Number 3, pp. 21-25, 2002.
- [58] Jeff Boyczuk, Passivity Analysis using Anodic Potentiostatic Method for Various Stainless Steels, Honors Thesis, 2008.
- [59] Ames U. Malik and Saleh Al Fozaan, Localized corrosion of AISI 316L S.S in Arabian Gulf seawater, *Salination* 97, pp. 199-212, 1994.
- [60] B.T. Lu, Z.K. Chen, J.L. Luo, Pitting and stress corrosion cracking behaviour in welded austenitic stainless steel, *Electrochimica Acta* 50, pp. 1391-1403, 2005.
- [61] Khalid S.E. Al-Malahy, T. Hodgkiessb, Comparative studies of the seawater corrosion behaviour of a range of materials, *Desalination* 158, pp. 35-42, 2003.
- [62] Y. Cui, Carl D. Lundin, Evaluation of initial corrosion location in E316L austenitic stainless steel weld metals, *Materials Letters* 59, pp. 1542-1546, 2005.
- [63] C. A. Picone, E. C. Souza, Corrosion Resistance in stainless steel AISI-316L recycled by powder metallurgy process, Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, November 07-10, Búzios, Rio de Janeiro, Brazil, 2008.
- [64] Ziad Bou-Saleh, Abdullah Shahryari, Sasha Omanovic, Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by potentiodynamic cyclic polarization, *Thin Solid Films* 515, pp. 4727-4737, 2007.
- [65] Martin Matula, Ludmila Hyspecka, Milan Svoboda, Intergranular corrosion of AISI 316L steel, *Materials Characterization* 46, pp. 203-210, 2001.

- [66] B. Bramfitt, A. Benschoter, Metallographer's Guide, Practices and Procedures for Iron and Steel, ASM International 2002,
- [67] B.L. Gabriel, SEM : A user's manual for materials science, ASM 1988.
- [68] Διαδικτυακός τόπος "wikipedia".
- [69] Διαδικτυακός τόπος "<http://met-tech.com/corrosion.html>"
- [70] Διαδικτυακός τόπος "<http://www.pacetoday.com.au/features/how-to-selecting-fluid-system-components-for-use-i>"
- [71] Διαδικτυακός τόπος "<http://www.calphad.com>".
- [72] Διαδικτυακός τόπος "<http://www.arcflightplasma.com/welding/weldingdata/filtermetal.html>".
- [73] Διαδικτυακός τόπος "<http://sti.srs.gov/fulltext/ms2001544/ms2001544.html>".
- [74] Διαδικτυακός τόπος "<http://www.alurvs.nl/roestvast-staal/artikellijst/5269/>".