



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΠΜΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ

“Μελέτη της διάβρωσης συγκολλήσεων χάλυβα DH36”

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ Α. ΠΑΝΔΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Δ. Ι. ΠΑΝΤΕΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Γ.-Χ. ΒΟΣΝΙΑΚΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Περιεχόμενα

.....	0
Περιεχόμενα.....	1
Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
1. Ιδιότητες χάλυβα DH36 [1].....	6
2. Συγκολλήσεις GMAW – FCAW	9
2.1. Συγκολλήσεις με τηκόμενα ηλεκτρόδια και προστασία αερίου (MIG – GMAW) [2] [3] 9	
2.2. Συγκολλήσεις τόξου με χρήση σωληνοειδών ηλεκτροδίων (FCAW) [2] [4]	11
2.3. Παράμετροι συγκολλήσεων [6] [4] [3].....	12
2.3.1. Ρεύμα συγκόλλησης.....	13
2.3.2. Ένταση ρεύματος.....	18
2.3.3. Τάση.....	19
2.3.4. Ταχύτητα συγκόλλησης.....	19
2.3.5. Προέκταση ηλεκτροδίου	20
2.3.6. Αέριο προστασίας	20
2.3.7. Διάμετρος ηλεκτροδίου	21
3. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι [7]	22
3.1. Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης	22
3.1.1. Βασικές αρχές μετρήσεων στην EIS	22
3.1.2. Πειραματική διάταξη EIS.....	26
3.1.2.1. Το Ηλεκτροχημικό Κελί.....	26
3.1.2.2. Ποτενσιοστάτης – Γαλβανοστάτης.....	27
3.1.2.3. Αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA).....	28
3.1.3. Ανάλυση δεδομένων μεθόδου EIS.....	28
3.1.3.1. Ισοδύναμα μοντέλα κυκλωμάτων.....	29
Αντίσταση R	29
Πυκνωτής.....	30
Στοιχείο σταθερής φάσης, CPE	31
Πηνίο αυτεπαγωγής L	31
Ισοδύναμο κύκλωμα Randles.....	32
3.2. Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης	33

3.2.1.	Υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης	33
3.2.2.	Υπολογισμός του ρεύματος διάβρωσης	33
3.3.	Αντίσταση Πόλωσης	35
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	37
4.	Εξεταζόμενες Συγκολλήσεις (Παράμετροι – Ηλεκτρόδια Συγκολλήσεων) [8] [9] [10] ...	37
5.	Μεταλλογραφία	40
5.1.	Προετοιμασία Δοκιμών [11]	40
5.1.1.	Κοπή	40
5.1.2.	Εγκιβωτισμός.....	40
5.1.3.	Λείανση – Στίλβωση	41
5.1.4.	Χημική Προσβολή.....	42
5.2.	Οπτική Μικροσκοπία [12]	42
6.	Έλεγχος μικροσκληρότητας [8]	44
7.	Μελέτη διάβρωσης [13].....	47
7.1.	Ηλεκτροχημικό κελί.....	48
7.2.	Ποτενσιοστάτης.....	49
	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	50
8.	Οπτικό Μικροσκόπιο [11] [8] [14].....	50
9.	Διάβρωση [13].....	60
9.1.	Αποτελέσματα ανά περιοχή.....	62
9.1.1.	Μέταλλο Βάσης.....	62
9.1.2.	Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (Συγκολλήσεις FCAW – GMAW).....	63
9.1.3.	1η Στρώση Ζώνη Τήξης (Συγκολλήσεις FCAW – GMAW)	65
9.1.4.	2 ^η Στρώση Ζώνη Τήξης (Συγκολλήσεις FCAW – GMAW).....	67
9.2.	Αποτελέσματα ανά διατομή	69
9.2.1.	$E = 1 \text{ cm}^2$	69
9.2.2.	$E = 0,26 \text{ cm}^2$	71
9.2.3.	$E = 0,1 \text{ cm}^2$	73
9.2.4.	$E = 0,05 \text{ cm}^2$	75
9.3.	Αποτελέσματα EIS	76
9.3.1.	Συγκολλήσεις FCAW	77
9.3.2.	Συγκολλήσεις GMAW	79
9.4.	Συμπεράσματα	81
	Βιβλιογραφία – Ηλεκτρονικές Πηγές	83

Μελέτη της διάβρωσης συγκολλήσεων χάλυβα DH36

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Δημήτρη Ι. Παντελή. Με την ολοκλήρωση της εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Δημήτρη Ι. Παντελή για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα θέμα εξαιρετικά ενδιαφέρον. Επίσης, ευχαριστώ την κ. Θεοδώρα Τσιούρβα, Χημικό Μηχανικό, επιστημονικό προσωπικό του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για τη βοήθεια και την καθοδήγησή της τόσο κατά την διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων, όσο και κατά τη συγγραφή της εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ την κ. Ευαγγελία Κιοσίδου για τη βοήθειά της στην επεξεργασία και ερμηνεία των αποτελεσμάτων της εμπέδησης.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της διάβρωσης της περιοχής συγκόλλησης μεταξύ ελασμάτων ναυπηγικού χάλυβα υψηλής αντοχής DH36. Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια που προήλθαν από τομές συγκολλήσεων ελασμάτων, οι οποίες είχαν πραγματοποιηθεί με τις μεθόδους GMAW και FCAW. Τα δοκίμια αυτά, αφού προετοιμάστηκαν κατάλληλα (κοπή, λείανση, στίλβωση, χημική προσβολή), εξετάστηκαν στο Οπτικό Μικροσκόπιο. Στη συνέχεια μελετήθηκε η τάση για διάβρωση και ο ρυθμός διάβρωσης για τις δύο διαφορετικές μεθόδους συγκόλλησης, στις διάφορες περιοχές των συγκολλήσεων (Ζώνη Τήξης, Θερμικά Επηρασμένη Ζώνη) και στο Μέταλλο Βάσης, με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικό κελί τύπου Flat Cell τριών ηλεκτροδίων. Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε διάλυμα NaCl 3.5% w/v και με τη βοήθεια ποτενσιοστάτη εφαρμόστηκε η τεχνική της ανοδικής πόλωσης (Tafel) και η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

Abstract

The object of this thesis is the study of corrosion behavior of welds between DH36 steel plates. DH36 is a High Strength Structural Steel for ships. The welds under examination, had been made using FCAW (Flux Cored Arc Welding) and GMAW (Gas Metal Arc Welding) processes. Conducting the appropriate preparation (Sectioning, Mounting, Grinding, Polishing and Etching), six weld specimens have been produced. These specimens have been observed in the Optical Microscope, in order to reveal their microstructure. Subsequently, using electrochemical methods, the corrosion rate and corrosion susceptibility have been studied, at different weld metallurgical zones (Weld Zone, Heat Affected Zone) and at the Base Metal. The samples have been exposed to NaCl solution 3.5% w/v and the electrochemical measurements were performed using a three-electrode Flat Cell. The techniques that have been used are: the anodic polarization (Tafel), and the Electrical Impedance Spectroscopy (EIS).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ιδιότητες χάλυβα DH36 [1]

Τα συγκολλημένα ελάσματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι ελάσματα χάλυβα DH36. Η ονομασία αυτή του χάλυβα βασίζεται στην τυποποίηση της ASTM (American Society for Testing and Material). Οι προδιαγραφές του καθορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο A 131/A 131M Standard Specifications for Structural Steel for Ships, το οποίο αναφέρεται σε χάλυβες που προορίζονται πρωτίστως για την κατασκευή πλοίων. Οι χάλυβες που περιλαμβάνονται στο πρότυπο αυτό διακρίνονται στους κοινούς ναυπηγικούς χάλυβες (Ordinary Strength) – κατηγορίες A, B, D, CS, και E με ελάχιστο όριο διαρροής τα 34 ksi (235 MPa) και τους ναυπηγικούς χάλυβες υψηλής αντοχής (HSS – Higher Strength Steel) – κατηγορίες AH, DH, EH και FH με καθορισμένο ελάχιστο όριο διαρροής στα 51 ksi (350 MPa), ή τα 57 ksi (390 MPa).

Το πρότυπο A 131/A 131M καθορίζει τις κατεργασίες στις οποίες υπόκεινται οι διάφορες ποιότητες των χαλύβων που περιλαμβάνει, καθώς και δοκιμές που πρέπει να πραγματοποιηθούν για την πιστοποίηση κάθε ποιότητας χάλυβα. Έτσι, οι χάλυβες DH36, για πάχη υλικού από 6.4 έως 12.5 mm παρέχονται όπως ελάσθηκαν (AR - as rolled), χωρίς συγκεκριμένες συνθήκες έλασης ή κάποια θερμική κατεργασία. Για πάχη από 12.5 έως 50 mm παρέχονται εξομαλυμένοι (N - normalized), θερμομηχανικά διαμορφωμένοι (TMCP - thermo-mechanical control processed), ή αφού έχουν υποστεί ελεγχόμενη εξέλαση (CR - control rolled). Το ίδιο ισχύει και όταν ο DH36 διατίθεται σε πλάκες πάχους 50 με 100 mm , οπότε και πάλι μπορεί να είναι εξομαλυμένος, θερμομηχανικά διαμορφωμένος, ή να έχει υποστεί ελεγχόμενη εξέλαση (CR - control rolled).

Όπως ορίζει το πρότυπο A 131/A 131M, ο χάλυβας DH36 παράγεται με λεπτόκοκκη μέθοδο. Για την εκλέπτυνση των κόκκων χρησιμοποιείται συνήθως προσθήκη ποσότητας αλουμινίου, βαναδίου ή κολομβίου (νιόβιου), για τον DH36 χρησιμοποιείται βανάδιο ή κολόμβιο. Κατ' εξαίρεση των παραπάνω και κατ' επιλογή του κατασκευαστή, μπορεί το υλικό πάχους από 1.0 in (25 mm) και κάτω, να είναι καθησυχασμένο και να μην υπακούει στην απαίτηση για λεπτό μέγεθος ωστενιτικού κόκκου, εφόσον το υλικό αυτό συμμορφώνεται σε ορισμένες προδιαγραφές σκληρότητας.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) φαίνεται η χημική σύσταση των χαλύβων υψηλής αντοχής κατηγορίας AH/DH/EH 32, AH/DH/EH/36 και AH/DH/EH 40. Οποιοδήποτε άλλο στοιχείο προστίθεται σκόπιμα πρέπει να αναφέρεται.

Πίνακας 1 : Χημική Σύσταση χαλύβων υψηλής αντοχής

Κατηγορία	AH/DH/EH 32, AH/DH/EH 36 και AH/DH/EH 40
Αποξείδωση	Καθησυχασμένος, Λεπτόκκοκη μέθοδος
Χημική σύσταση %	
C max	0,18
Mn max	0.90 – 1.60
Si max	0.10 – 0.50
P max	0.035
S max	0.035
Al (διαλυτό σε οξύ), min	0.015
Nb max	0.02 – 0.05
V max	0.05 – 0.10
Ti max	0.02
Cu max	0.35
Cr max	0.20
Ni max	0.40
Mo max	0.08

Για τους χάλυβες που έχουν υποστεί θερμομηχανική διαμόρφωση (TMCP), πρέπει να καθορίζεται το ισοδύναμο άνθρακα, το οποίο πρέπει να συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις του παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2).

Πίνακας 2 : Ισοδύναμο άνθρακα για θερμομηχανικά διαμορφωμένους χάλυβες

Κατηγορία	Ισοδύναμο Άνθρακα, max %	
AH/DH/EH 36	$t \leq 2,0 \text{ in } [50 \text{ mm}]$	$t > 2,0 \text{ in } [50 \text{ mm}]$
	0,38	$t \leq 4,0 \text{ in } [100 \text{ mm}]$ 0,40

Για τον υπολογισμό της τιμής του ισοδύναμου άνθρακα C_{eq} , μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο τύπος:

$$C_{eq} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} (\%)$$

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 3) φαίνονται οι μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων υψηλής αντοχής (AH36, DH36, EH36, και FH36). Οι απαιτήσεις του πίνακα αυτού πρέπει να πληρούνται εκτός αν τα δοκίμια που χρησιμοποιούνται εμπίπτουν σε περιπτώσεις εξαιρέσεων όπως αυτές ορίζονται στις παραγράφους του προτύπου A 131/A 131M.

Πίνακας 3 : Μηχανικές Ιδιότητες χαλύβων υψηλής αντοχής

Κατηγορία	Αντοχή σε εφελκυσμό	Όριο διαρροής, min	Επιμήκυνση, min, σε 8 in [200 mm]	Επιμήκυνση, min, σε 2 in [50 mm]
AH/DH/EH/FH36	71 - 90 ksi 490 – 620 MPa	51 ksi 355 MPa	19 %	22%

Για ονομαστικά πάχη ή διαμέτρους κάτω από $5/16$ in (8 mm), πρέπει να υπολογίζεται μια μείωση από το καθορισμένο ποσοστό επιμήκυνσης στις 8 in (200 mm). Επίσης για ονομαστικά πάχη ή διαμέτρους πάνω από 3.5 in (90 mm), πρέπει να υπολογίζεται μια μείωση από το καθορισμένο ποσοστό επιμήκυνσης στις 2 in (50 mm). Η προσαρμογή της επιμήκυνσης και στις δυο περιπτώσεις καθορίζεται από την προδιαγραφή A 6/A 6M.

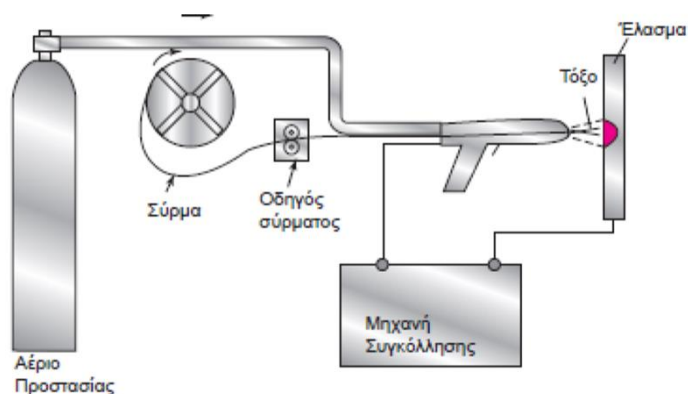
2. Συγκολλήσεις GMAW – FCAW

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από συγκολλήσεις ελασμάτων ναυπηγικού χάλυβα DH36. Οι συγκολλήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους συγκόλλησης με τηκόμενα ηλεκτρόδια και προστασία αερίου (Gas Metal Arc Welding, GMAW) και συγκόλλησης τόξου με χρήση σωληνοειδών ηλεκτροδίων (Flux Cored Arc Welding, FCAW).

2.1. Συγκολλήσεις με τηκόμενα ηλεκτρόδια και προστασία αερίου (MIG – GMAW) [2] [3]

Η συγκόλληση GMAW (Gas Metal Arc Welding), είναι μια μέθοδος συγκόλλησης κατά την οποία σχηματίζεται ηλεκτρικό τόξο μεταξύ ενός αναλίσκόμενου ηλεκτροδίου, το οποίο τροφοδοτείται ασταμάτητα προς τη λίμνη συγκόλλησης, και του προς συγκόλληση μετάλλου. Αρχικά η λίμνη συγκόλλησης προστατευόταν από ένα αδρανές αέριο, καθιερώνοντας για τη διεργασία την ονομασία MIG (Metal Inert Gas). Στις μέρες μας χρησιμοποιούνται επίσης ενεργά αέρια όπως CO₂ ή μίγματα από αδρανή και ενεργά αέρια. Στην περίπτωση αυτή η διεργασία χαρακτηρίζεται MAG (Metal Active Gas). Ο χαρακτηρισμός GMAW ενσωματώνει τις παραπάνω περιπτώσεις.

Το αναλίσκόμενο ηλεκτρόδιο έχει τη μορφή μεταλλικού σύρματος και έχει συνήθως σύσταση παραπλήσια με αυτήν του βασικού μετάλλου. Τόσο το σύρμα συγκόλλησης (που διατίθεται σε συσκευασία κουλούρας) όσο και το προστατευτικό αέριο, διοχετεύονται μέσα από τον πυρσό συγκόλλησης. Στην Εικόνα 1 φαίνεται η βασική διάταξη για την πραγματοποίηση μιας συγκόλλησης GMAW.



Εικόνα 1 : Διάταξη μεθόδου GMAW [3]

Στη GMAW το αναλίσκόμενο ηλεκτρόδιο παρέχει το απαραίτητο συμπληρωματικό υλικό συγκόλλησης, ενώ η συνεχής ροή συγκολλητικού υλικού επιτρέπει την επίτευξη υψηλών ρυθμών εναπόθεσης ραφών και προσδίδει στη μέθοδο αυτή υψηλή παραγωγικότητα. Παράλληλα, η μεταφορά μετάλλου μέσω της στήλης του ηλεκτρικού τόξου επιτρέπει την επίτευξη υψηλού ρυθμού εισαγωγής θερμότητας, που εν μέρει οφείλεται στο υπέρθερμο τηγμένο μέταλλο που μεταφέρεται από το σύρμα προς τη λίκμη συγκόλλησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλού βαθμού απόδοσης. Η ποιότητα των συγκολλήσεων GMAW εξαρτάται από διάφορους παράγοντες οι κυριότεροι των οποίων είναι η καθαρότητα του βασικού μετάλλου, το είδος του προστατευτικού αερίου και ο μηχανισμός μεταφοράς μετάλλου από το σύρμα προς τη λίκμη συγκόλλησης. Αυτός με τη σειρά του εξαρτάται από τις συνθήκες συγκόλλησης (τάση και ένταση ρεύματος, πολικότητα).

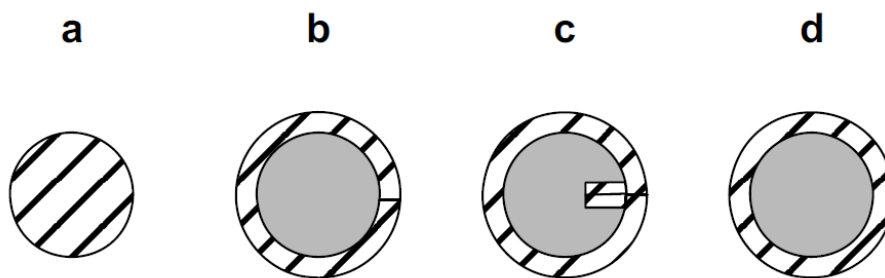
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων της. Μπορεί συγκολλήσει σχεδόν όλα τα μεταλλικά υλικά, για ένα μεγάλο εύρος παχών (πάνω από 1 mm έως 30 mm ή και περισσότερο) και είναι αποτελεσματική σε όλες τις θέσεις. Η GMAW είναι μια πολύ οικονομική μέθοδος γιατί έχει υψηλότερες ταχύτητες και υψηλότερους ρυθμούς εναπόθεσης από ότι για παράδειγμα η χειροκίνητη διαδικασία συγκόλλησης τόξου, ενώ δεν απαιτούνται συχνές στάσεις για αλλαγή των ηλεκτροδίων. Επιπλέον χρειάζεται ελάχιστος καθαρισμός μετά τη συγκόλληση, αφού η σκωρία είναι σχεδόν απύσχα. Σε σχέση με τις άλλες συμβατικές διαδικασίες συγκόλλησης, απαιτούνται λιγότερες τεχνικές ικανότητες από το χειριστή, αφού το ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται αυτόματα και ένας μηχανισμός αυτό-ρύθμισης διατηρεί το μήκος του τόξου σχεδόν σταθερό ακόμη και όταν η απόσταση μεταξύ τσιμπίδας συγκόλλησης και μετάλλου συγκόλλησης κυμαίνεται μέσα σε ορισμένα όρια. Αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν τη μέθοδο κατάλληλη για να αυτοματοποιηθεί και ειδικά για ρομποτικές εφαρμογές συγκολλήσεων.

Η διαδικασία συγκόλλησης με τη μέθοδο αυτή είναι ευαίσθητη στην επίδραση του ανέμου, ο οποίος μπορεί να διασκορπίσει το προστατευτικό αέριο και είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί σε στενές περιοχές εξαιτίας του μεγέθους της τσιμπίδας. Προβλήματα όπως απουσία προστατευτικού αερίου, ακανόνιστη τροφοδοσία σύρματος, αστάθεια τόξου, ή ακόμη και ασυνέχειες της συγκόλλησης (πορώδες, ατελής διείσδυση, υπερβολικό συγκολλητικό υλικό, υποκοπές ή ρωγμές) μπορεί να εμφανιστούν κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης.

2.2. Συγκολλήσεις τόξου με χρήση σωληνοειδών ηλεκτροδίων (FCAW)

[2] [4]

Οι συγκολλήσεις FCAW (Flux Cored Arc Welding), αποτελούν παραλλαγή της μεθόδου GMAW. Το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ότι τα ηλεκτρόδια είναι μεν μεταλλικά αλλά σωληνοειδή που στο εσωτερικό τους (πυρήνα) περιέχουν προστατευτική σκόνη (συλλίπασμα - flux), παρόμοια με εκείνη των επενδυμένων ηλεκτροδίων (Εικόνα 2). Το flux έχει διάφορες λειτουργίες όπως η αποξείδωση, η κραμάτωση, η δημιουργία αερίου και η παραγωγή προστατευτικής σκωρίας.



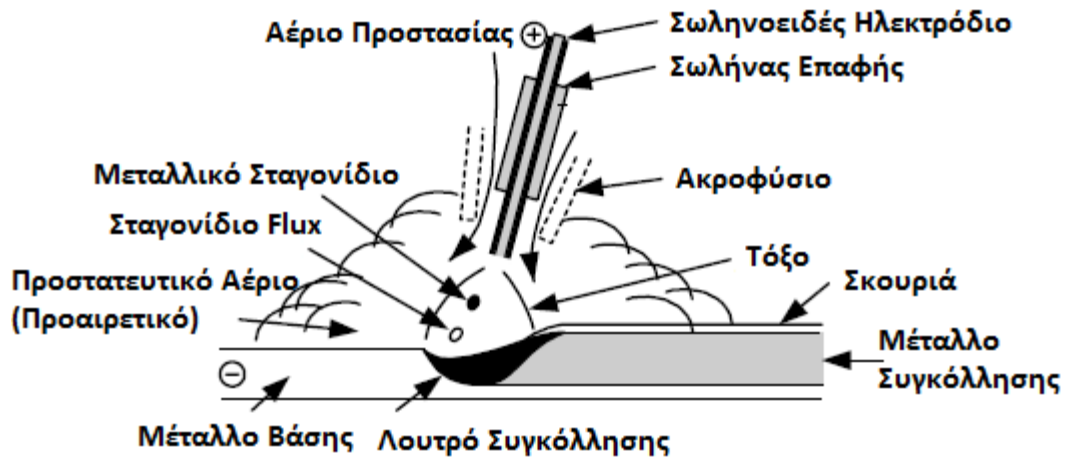
Εικόνα 2 : Σχηματική αναπαράσταση προφίλ κοινών ηλεκτροδίων a: συμπαγές ηλεκτρόδιο, b,c,d: σωληνοειδή ηλεκτρόδια [4]

Τα σωληνοειδή ηλεκτρόδια προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως υψηλότερος ρυθμός απόθεσης σε σχέση με τα συμπαγή ηλεκτρόδια εξαιτίας της υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος που παρέχουν, προσθήκη στοιχείων κραμάτωσης από τον πυρήνα συλλιπάσματος, δημιουργία προστατευτικού στρώματος σκωρίας και βελτιωμένη σταθερότητα τόξου, μεγαλύτερη ανοχή στη σκουριά και ανάγκη για λιγότερο ειδικευμένο προσωπικό.

Οι κυριότεροι περιορισμοί των σωληνοειδών ηλεκτροδίων είναι η μεγάλη ποσότητα αναθυμιάσεων που παράγονται, οι οποίες μπορεί να είναι τοξικές, και η ανάγκη για απομάκρυνση της σκωρίας ιδιαίτερα στην περίπτωση συγκολλήσεων με πολλαπλά πάσα. Τα σωληνοειδή είναι πιο ακριβά από τα συμπαγή ηλεκτρόδια, αλλά η διαφορά κόστους των αναλώσιμων αντισταθμίζεται από τη μείωση στο κόστος των εργατικών εξαιτίας των υψηλότερων ρυθμών κατανάλωσης των σωληνοειδών σε σχέση με τα συμπαγή ηλεκτρόδια.

Η μέθοδος έχει δύο παραλλαγές. Η πρώτη είναι η συγκόλληση με σωληνοειδή ηλεκτρόδια με προστασία αερίου (Gas Shielding FCAW Process – G-FCAW), η οποία χρησιμοποιεί μια εξωτερική πηγή προστατευτικού αερίου για να θωρακίσει το τόξο και

τη λίμνη συγκόλλησης από τον αέρα. Η δεύτερη παραλλαγή είναι η αυτοπροστατευόμενη FCAW (Shelf Shielded FCAW Process – S-FCAW) η οποία δε χρησιμοποιεί εξωτερική προστασία αερίου. Στην Εικόνα 3 φαίνεται η περιοχή συγκόλλησης στη μέθοδο FCAW.



Εικόνα 3 : Περιοχή Συγκόλλησης στη μέθοδο FCAW [5]

Σε σχέση με την κλασική GMAW η μέθοδος αυτή παρέχει μεγαλύτερη ταχύτητα συγκόλλησης, μεγαλύτερη διείσδυση 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.

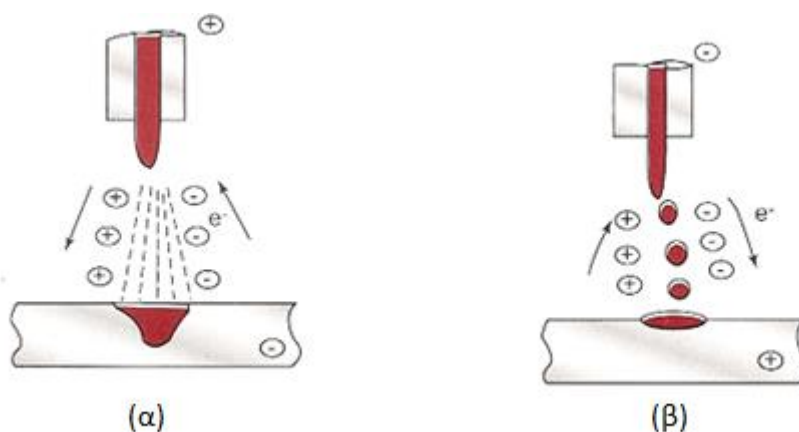
2.3. Παράμετροι συγκολλήσεων [6] [4] [3]

Οι παράμετροι συγκόλλησης επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο το ηλεκτρόδιο μεταφέρεται στο προς συγκόλληση μέταλλο, τη σταθερότητα του τόξου, τη δημιουργία πιτσιλίσματος, τη γεωμετρία της ραφής και τη συνολική ποιότητα της συγκόλλησης. Οι κύριες παράμετροι της διαδικασίας είναι η ένταση του ρεύματος, η τάση, η ταχύτητα συγκόλλησης, η προέκταση και η διάμετρος του ηλεκτροδίου, ενώ άλλες παράμετροι όπως ο προσανατολισμός του ηλεκτροδίου, η σύνθεσή του και το προστατευτικό αέριο έχουν επίσης άμεση επιρροή στο μηχανισμό μεταφοράς του μετάλλου. Αυτές οι παράμετροι δεν είναι ανεξάρτητες. Για παράδειγμα η ένταση και η τάση συσχετίζονται με τις χαρακτηριστικές καμπύλες του τόξου, ενώ η τάση εξαρτάται όχι μόνο από το μήκος του τόξου αλλά και από την προέκταση του ηλεκτροδίου και από το αέριο προστασίας.

2.3.1. Ρεύμα συγκόλλησης

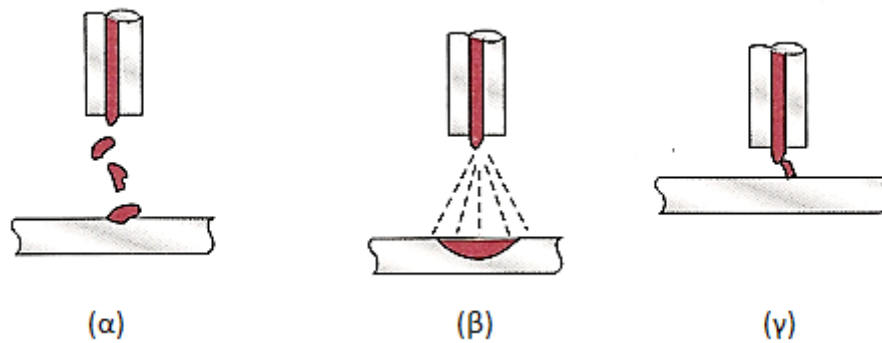
Στη μέθοδο συγκόλλησης GMA χρησιμοποιείται κυρίως συνεχές ρεύμα και ανάστροφη πολικότητα (ΣΡΗΘ), δηλαδή θετικό ηλεκτρόδιο (Direct Current Electrode Positive - DCEP), που παρέχει σταθερό ηλεκτρικό τόξο, χαμηλά επίπεδα πιτσιλίσματος, καλή γεωμετρία ραφής και μεγάλο βάθος διείσδυσης. Στην περίπτωση της ανάστροφης πολικότητας, τα ηλεκτρόνια οδεύουν προς το ηλεκτρόδιο προκαλώντας τη θέρμανση και την τήξη του. Παράλληλα, μέσα στο τόξο, τα θετικά ιόντα του αερίου οδεύουν προς τη συγκόλληση. Κατά την κίνησή τους αυτή, τα ιόντα αερίου προκαλούν την επιτάχυνση των σταγόνων μετάλλου που οδεύουν προς τη συγκόλληση, με αποτέλεσμα η συγκόλληση να πραγματοποιείται με μεγάλη διείσδυση, ενώ παράλληλα τα ιόντα αερίου προκαλούν και τον καθαρισμό της επιφάνειας του μετάλλου βάσης.

Στην αντίθετη περίπτωση συνεχούς ρεύματος με ορθή πολικότητα (ΣΡΗΑ), δηλαδή με αρνητικό πόλο το ηλεκτρόδιο (Direct Current Electrode Negative – DCEN), τα ιόντα αερίου οδεύουν προς το ηλεκτρόδιο. Εκεί παρεμποδίζουν τη ροή μετάλλου με αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλων σταγόνων, οι οποίες οδεύουν προς τη συγκόλληση με μικρή ταχύτητα. Έτσι στην περίπτωση αυτή η διείσδυση είναι μικρή. Η επίδραση της πολικότητας στη μεταφορά μετάλλου φαίνεται στην Εικόνα 4.



Εικόνα 4 : Επίδραση της πολικότητας στη μεταφορά μετάλλου: (α) ΣΡΗΘ (β) ΣΡΗΑ [3]

Η μεταφορά μετάλλου από το αναλίσκόμενο ηλεκτρόδιο προς τη λίμνη συγκόλλησης πραγματοποιείται με τρεις μηχανισμούς. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι: μεταφορά μέσω βραχυκυκλώματος σύρματος – βασικού μετάλλου, μεταφορά με σταγόνες και μεταφορά με ψεκασμό (Εικόνα 5).



Εικόνα 5 : Μεταφορά μετάλλου κατά τη συγκόλληση GMAW: (α) μεταφορά με σταγόνες, (β) μεταφορά με σπρέι, (γ) μεταφορά με βραχυκύκλωμα [3]

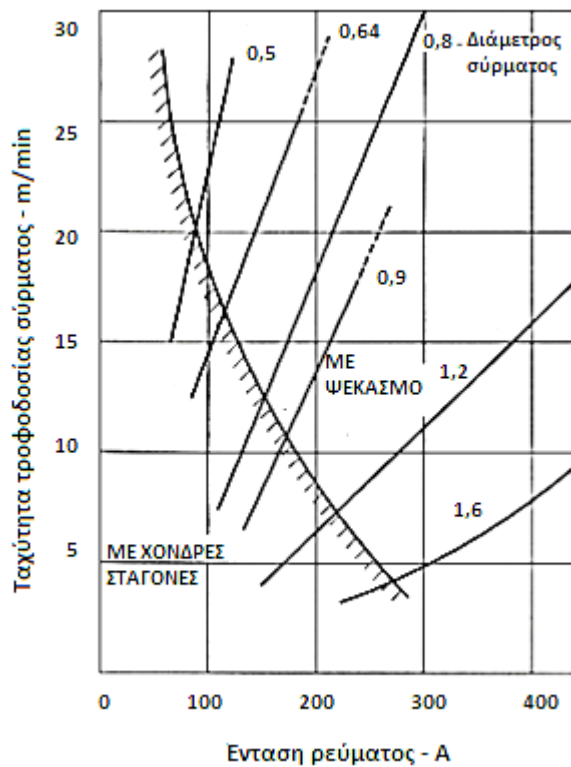
Με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων συγκόλλησης, για χαμηλές τιμές ρεύματος και τάσης σε συνδυασμό με δραστικά αέρια προστασίας ή μίγματα αερίων που περιέχουν δραστικά αέρια, λαμβάνεται μεταφορά με βύθιση ή βραχυκύκλωση (dip or short-circuit transfer). Στην περίπτωση αυτή η μεταφορά του μετάλλου στο συγκολλούμενο τεμάχιο γίνεται μόνο κατά την επαφή του ηλεκτροδίου με το τηγμένο μέταλλο με συχνότητα συνήθως πάνω από 100 Hz . Αυτός ο τρόπος μεταφοράς μετάλλου δίνει χαμηλή παροχή θερμότητας, γεγονός που ελαχιστοποιεί τις παραμορφώσεις και τις μεταλλουργικές μεταβολές. Επίσης, χρησιμοποιώντας κατάλληλη επαγωγιμότητα του κυκλώματος συγκόλλησης, ελαττώνεται ο διασκορπισμός, με τον περιορισμό του δυναμικού του ρεύματος. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για συγκόλληση λεπτών ελασμάτων με σύρματα μικρής διαμέτρου και για συγκολλήσεις σε όλες τις θέσεις.

Για τιμές ρεύματος και τάσης σχετικά υψηλότερες από αυτές της μεταφοράς με βραχυκύκλωση, λαμβάνεται μεταφορά με τη μορφή σταγόνων (globular transfer), χωρίς διασκορπισμό, εφόσον χρησιμοποιείται αδρανές αέριο προστασίας. Αν χρησιμοποιείται CO_2 ως αέριο προστασίας αυτός ο τρόπος μεταφοράς επιτυγχάνεται μόνο για υψηλές τιμές ρεύματος και τάσης, με σημαντικό διασκορπισμό. Η μεταφορά με σταγόνες χαρακτηρίζεται από χονδρές σταγόνες το μέγεθος των οποίων είναι ίσο με τη διάμετρο των ηλεκτροδίων ή και μεγαλύτερο και η μεταφορά τους γίνεται με χαμηλή συχνότητα. Αυτός ο τρόπος μεταφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατακόρυφη διεύθυνση με φορά από πάνω προς τα κάτω λόγω της επίδρασης των βαρυτικών δυνάμεων κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του μετάλλου.

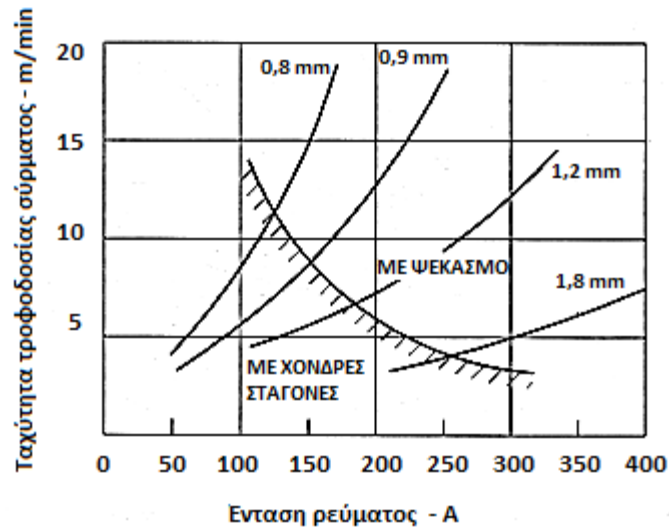
Η χρήση σχετικά μικρού ρεύματος μπορεί να οδηγήσει σε ανεπαρκή διείσδυση και υπερβολική ενίσχυση της συγκόλλησης, που προκύπτουν από την ελλiptή διαβροχή του μετάλλου συγκόλλησης. Μεταφορά με σταγόνες παρατηρείται όταν χρησιμοποιούνται

ηλεκτρόδια αρνητικής πολικότητας με συμπαγή σύρματα, αλλά αυτός ο τρόπος μεταφοράς δεν έχει βιομηχανική εφαρμογή εξαιτίας της φτωχής σταθερότητας και των υψηλών επιπέδων πιτσιλίσματος που συνεπάγεται.

Για τιμές ρεύματος και τάσης ψηλότερες από αυτές της μεταφοράς με σταγόνες, και με τη χρήση αερίου προστασίας πλούσιου σε Ar, λαμβάνει χώρα μεταφορά με ψεκασμό (projected spray transfer). Ο τρόπος αυτός μεταφοράς προκύπτει για ένταση ρεύματος πάνω από μια κρίσιμη τιμή που ονομάζεται ρεύμα μετάβασης. Η τιμή του ρεύματος μετάβασης εξαρτάται από το υλικό του ηλεκτροδίου, τη διάμετρο και την προεξοχή του, το προστατευτικό αέριο και τη τάση του τόξου (Εικόνα 6, Εικόνα 7, Πίνακας 4). Είναι περίπου 240 A για 1.2 mm διάμετρο ηλεκτροδίου ανθρακοχάλυβα με προστασία Ar / 5% CO₂.



Εικόνα 6 : Η σχέση της ταχύτητας τροφοδοσίας του σύρματος ηλεκτροδίου από ελαφρά κραματωμένο χάλυβα με την ένταση του ρεύματος και τη διάμετρο του σύρματος, κατά τη συγκόλληση GMA με συνεχές ρεύμα και θετική πολικότητα στην ατμόσφαιρα Ar + 2% O₂. Η προέκταση του σύρματος είναι 15÷20mm, - - - - - οριακή γραμμή κρίσιμων ρευμάτων. [6]



Εικόνα 7 : Η σχέση της ταχύτητας τροφοδοσίας του σύρματος ηλεκτροδίου από ωστενιτικό χάλυβα τύπου 18-8 με την ένταση του ρεύματος και τη διάμετρο του σύρματος, κατά τη συγκόλληση GMA με συνεχές ρεύμα και θετική πολικότητα στην ατμόσφαιρα Ar + 2% O₂. Η προέκταση του σύρματος είναι 15÷20mm, - - - - - οριακή γραμμή κρίσιμων ρευμάτων. [6]

Πίνακας 4 : Ελάχιστες τιμές ρεύματος μετάβασης κατά τη συγκόλληση GMA διαφόρων μετάλλων και κραμάτων [6]

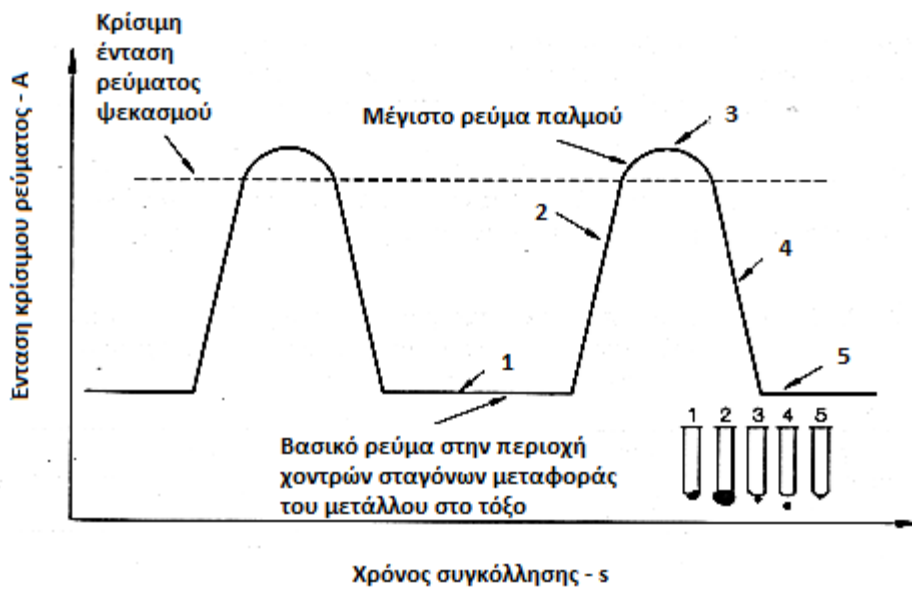
Τύπος υλικού ηλεκτροδίου	Διάμετρος ηλεκτροδίου	Είδος προστατευτικού αερίου	Ελάχιστη ένταση κρίσιμου ρεύματος
Χάλυβας C – Mn	0,8	98% Ar + 2% O ₂	150
	0,9	98% Ar + 2% O ₂	165
	1,1	98% Ar + 2% O ₂	220
	1,2	92% Ar + 8% O ₂	220
	1,2	82% Ar + 18% O ₂	242
	1,2	72% Ar + 28% O ₂	250
	1,6	98% Ar + 2% O ₂	275
Χάλυβας ωστενιτικός	0,9	98% Ar + 2% O ₂	170
	1,1	98% Ar + 2% O ₂	225
	1,6	98% Ar + 2% O ₂	285
Αλουμίνιο	0,8	Αργό	95
	1,1	Αργό	135
	1,6	Αργό	180
Χαλκός αποξειδωμένος	0,9	Αργό	180
	1,1	Αργό	210
	1,6	Αργό	310
Μπρούντζος πυριτίου	0,9	Αργό	165
	1,1	Αργό	205
	1,6	Αργό	270

Στην ατμόσφαιρα CO₂, ακόμη και με σημαντική αύξηση της έντασης του ρεύματος δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί η μεταφορά του μετάλλου με ψεκασμό, το μέγεθος των σταγόνων ελαττώνεται αλλά δεν έχουν όλες αξονική διεύθυνση και εμφανίζεται μεγάλος διασκορπισμός.

Η μεταφορά μετάλλου με ψεκασμό χαρακτηρίζεται από πολύ μικρά σταγονίδια τα οποία μεταφέρονται στο προς συγκόλληση μέταλλο με πολύ υψηλή συχνότητα, μέχρι 350 σταγονίδια το δευτερόλεπτο, παρουσιάζοντας χαμηλά επίπεδα πιτσιλίσματος. Όσο υψηλότερες εντάσεις ρεύματος χρησιμοποιούνται τόσο υψηλότερα επίπεδα μεταφοράς θερμότητας επιτυγχάνονται, παράγοντας μεγάλες λίμνες συγκόλλησης με βαθιά διείδυση. Αυτός ο τύπος μεταφοράς μετάλλου είναι κατάλληλος όταν πρόκειται να πραγματοποιηθούν συγκολλήσεις παχιών ελασμάτων με υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης και σε κατακόρυφη διεύθυνση με φορά από πάνω προς τα κάτω. Εντούτοις παρουσιάζει μειωμένες δυνατότητες στις διάφορες θέσεις συγκολλήσεων εξαιτίας της επίδρασης των βαρυτικών δυνάμεων. Για ακόμη μεγαλύτερη ένταση και τάση προκύπτει μεταφορά με ψεκασμό συνεχούς ροής που όμως δε βρίσκει βιομηχανική εφαρμογή εξαιτίας των υψηλών αναταράξεων της λίμνης συγκόλλησης που προκαλείται από την αύξηση των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων.

Σε μια μεταβατική κατάσταση μεταξύ της μεταφοράς με σταγόνες και με ψεκασμό, και για περιορισμένο εύρος λειτουργίας, μπορεί να εμφανιστεί ένας ενδιάμεσος τύπος μεταφοράς. Ο τύπος αυτός μεταφοράς χαρακτηρίζεται από την πολύ αποτελεσματική αποκόλληση μικρών σταγόνων από το ηλεκτρόδιο οι οποίες μεταφέρονται στο τεμάχιο συγκόλλησης με μεγάλη ταχύτητα και χαμηλό επίπεδο πιτσιλίσματος. Αυτός ο τύπος μεταφοράς είναι δύσκολο να ρυθμιστεί με συμβατικές μηχανές συγκόλλησης συνεχούς ρεύματος αλλά μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας παλμικές τεχνικές μεταφοράς.

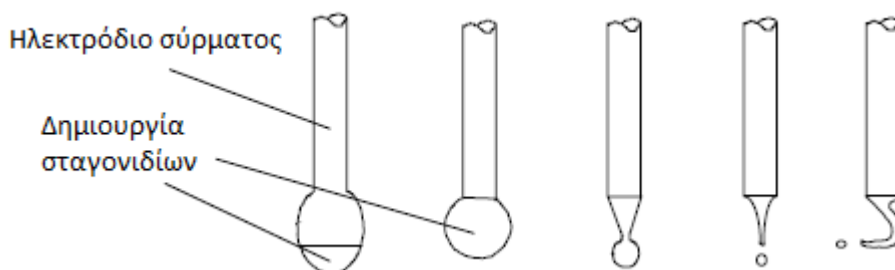
Σε αυτόν τον τύπο μεταφοράς, στο βασικό ρεύμα με θετικό πόλο στο ηλεκτρόδιο προστίθενται παλμοί ρεύματος μικρής διάρκειας (Εικόνα 8), με την επίδραση των οποίων αυξάνεται η ταχύτητα τήξης του άκρου του ηλεκτροδίου και της αποκοπής των σταγόνων του μετάλλου. Το παλμικό ρεύμα επιτρέπει τη μεταφορά ψεκασμού για μέση τιμή ρεύματος κάτω από αυτή του ρεύματος μετάβασης στη συγκόλληση με συνεχές ρεύμα, βελτιώνοντας την ικανότητα για συγκόλληση σε διάφορες θέσεις και τις λειτουργικές ανοχές της διαδικασίας.



Εικόνα 8 : Πορεία μεταβολών ρεύματος και μεταφοράς μετάλλου στο τόξο, κατά τη συγκόλληση GMA με παλμικό ρεύμα. [6]

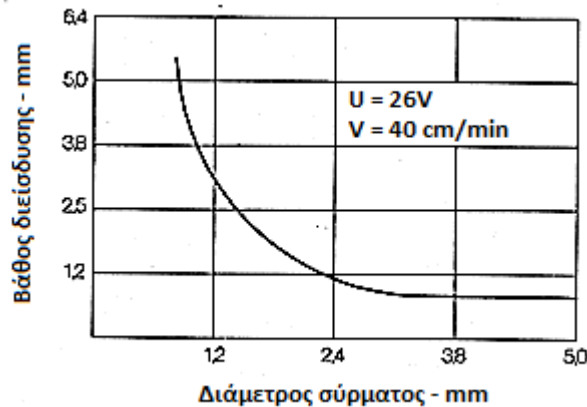
2.3.2. Ένταση ρεύματος

Η ένταση ρεύματος με σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, μεταβάλλεται με τη μεταβολή της ταχύτητας τροφοδοσίας σύρματος, η οποία πρέπει να είναι ίδια με την ταχύτητα τήξης του σύρματος (Εικόνα 6, Εικόνα 7). Με την περαιτέρω αύξηση της έντασης του ρεύματος άνω της κρίσιμης τιμής, για δεδομένη διάμετρο ηλεκτροδίου μικραίνει το μέγεθος των σταγόνων, αυξάνεται η συχνότητα διάβασής τους και διορθώνεται η σταθερότητα του τόξου. Η υπέρβαση της δεύτερης κρίσιμης έντασης του ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπίζονται σε τροχιά σπείρας οι λεπτές σταγόνες και να αυξάνεται σημαντικά η απόδοση τήξης.



Εικόνα 9 : Διαδοχικοί τύποι μεταφοράς μετάλλου στη συγκόλληση GMA με την αύξηση της τιμής της έντασης του ρεύματος (από αριστερά προς τα δεξιά) [4]

Με μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, της τάξης των $600 \div 700 A/mm^2$, πετυχαίνεται υψηλή απόδοση συγκόλλησης που ανέρχεται σε $20kg$ εναποτιθέμενου υλικού ανά ώρα. Με σταθερή ένταση ρεύματος, το βάθος διείσδυσης αυξάνεται με τη μείωση της διαμέτρου του ηλεκτροδίου (Εικόνα 10).



Εικόνα 10 : Επίδραση της διαμέτρου του σύρματος στο βάθος διείσδυσης, κατά τη συγκόλληση GMA με συνεχές ρεύμα έντασης 300A και θετική πολικότητα, στην ατμόσφαιρα $Ar + 2\% O_2$, ελασμάτων από ωστενιτικό χάλυβα τύπου 18-8 και πάχους 8mm. [6]

2.3.3. Τάση

Η τάση του τόξου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το ρεύμα συγκόλλησης, ενώ αυξάνεται με το μήκος του τόξου. Επίσης εξαρτάται από το προστατευτικό αέριο και την προέκταση του ηλεκτροδίου. Η αύξηση της τάσης του τόξου κάνει πιο πλατιά και επίπεδη τη ραφή συγκόλλησης. Η χαμηλή τάση αυξάνει την ενίσχυση της συγκόλλησης ενώ οι υπερβολικά υψηλές τάσεις μπορεί να προκαλέσουν αστάθεια, πιτσιλίσματα, πορώδες ακόμη και υποκοπές.

2.3.4. Ταχύτητα συγκόλλησης

Αύξηση της ταχύτητας συγκόλλησης οδηγεί σε μείωση της γραμμική εισροής θερμότητας προς το τεμάχιο εργασίας και του ρυθμού απόθεσης του μετάλλου πλήρωσης ανά μονάδα μήκους. Η αρχική αύξηση της ταχύτητας συγκόλλησης μπορεί να προκαλέσει κάποια αύξηση στο βάθος διείσδυσης, γιατί το τόξο ενεργεί πιο άμεσα στο μητρικό μέταλλο, αλλά περαιτέρω αύξηση της ταχύτητας μειώνει την διείσδυση και μπορεί να προκαλέσει υποκοπές εξαιτίας ανεπαρκούς υλικού για την πλήρωση της κοιλότητας που παράχθηκε από το τόξο.

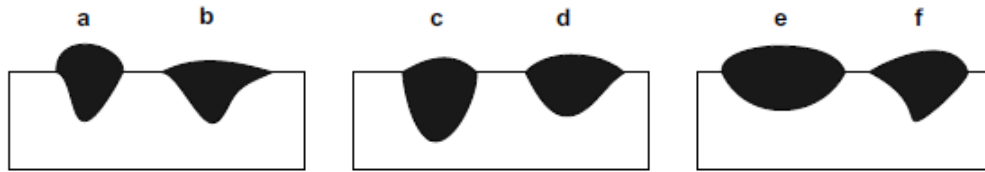
2.3.5. Προέκταση ηλεκτροδίου

Η προέκταση του ηλεκτροδίου είναι το μήκος του ηλεκτροδίου που είναι έξω από το σωλήνα επαφής. Η αύξηση της προέκτασης του ηλεκτροδίου, που προέρχεται από την αύξηση της απόστασης της τσιμπίδας συγκόλλησης από το τεμάχιο εργασίας, για ένα σύνολο ορισμένων παραμέτρων, αυξάνει το ρυθμό τήξης του ηλεκτροδίου λόγω του φαινομένου Joule. Η προέκταση του ηλεκτροδίου κυμαίνεται από 5 έως 15 mm για μεταφορά με βύθιση, και είναι υψηλότερη (μέχρι 25 mm) για τους άλλους τρόπους μεταφοράς.

2.3.6. Αέριο προστασίας

Τα αέρια προστασίας επηρεάζουν τη σταθερότητα του τόξου, τον τρόπο μεταφοράς του μετάλλου, το σχήμα της ραφής συγκόλλησης και το ρυθμό τήξης. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο GMAW μπορεί να είναι καθαρό αέριο ή μίγμα δύο, τριών και σε εξαιρετικές περιπτώσεις μίγμα τεσσάρων συστατικών. Τα πιο κοινά καθαρά αέρια είναι το αργό (Ar), το ήλιο (He), και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Τα πρώτα δύο είναι αδρανή αέρια και χρησιμοποιούνται κυρίως στις συγκολλήσεις ελαφρών κραμάτων, νικελίου, χαλκού και ενεργών υλικών. Το He έχει καλύτερες δυνατότητες ιονισμού από το Ar, δημιουργώντας μεγαλύτερες λίμνες συγκόλλησης, αλλά είναι και πιο ακριβό. Το CO₂ είναι ενεργό αέριο και χρησιμοποιείται στη συγκόλληση ανθρακοχαλύβων. Παράγει υψηλά επίπεδα πιτσιλισματος αλλά παρέχει και υψηλά βάθη διείδυσης.

Τα δυαδικά μίγματα είναι συνήθως Ar / CO₂ (μέχρι 20% CO₂), Ar / O₂ (μέχρι 5% O₂) και Ar / He (μέχρι 75% He). Το πρώτο χρησιμοποιείται στις συγκολλήσεις ανθρακοχαλύβων και χαμηλά κραματωμένων χαλύβων, το δεύτερο στις συγκολλήσεις ανοξειδωτων χαλύβων και το τρίτο σε μη φερριτικά υλικά. Η προσθήκη O₂ και CO₂ στο Ar σταθεροποιεί το τόξο συγκόλλησης και αλλάζει το σχήμα της ραφής όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Σκοπός της προσθήκης He στο Ar είναι η αύξηση της εισροής θερμότητας και συνεπώς της ταχύτητας συγκόλλησης, καθώς επίσης και η μείωση της συχνότητας εμφάνισης πορώδους.



Εικόνα 11 : Επίδραση του προστατευτικού αερίου στη γεωμετρία της συγκόλλησης. a: Ar b: Ar + O₂ / c: CO₂ d: Ar +CO₂ / e: He f: Ar + He [4]

Τα πιο κοινά μίγματα τριών συστατικών είναι το Ar/O₂/CO₂, που χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση ανθρακοχαλύβων και τα Ar/He/CO₂ και Ar/CO₂/H₂ που χρησιμοποιούνται για τη συγκόλληση ανοξείδωτων χαλύβων. Η χρήση των τριμερών μιγμάτων αποσκοπεί στη βελτίωση του προφίλ της ραφής συγκόλλησης, στην αύξηση των ανοχών στη μόλυνση των υλικών και στην αύξηση των ταχυτήτων ταξιδιού του συγκολλητή.

2.3.7. Διάμετρος ηλεκτροδίου

Η χημική σύσταση του ηλεκτροδίου είναι παρόμοια με αυτή του προς συγκόλληση υλικού. Οι πιο κοινές διαμέτροι ηλεκτροδίων είναι *0.8, 1, 1.2 και 1.6 mm*. Ηλεκτρόδια μικρότερης διαμέτρου χρησιμοποιούνται για λεπτά υλικά. Τα ηλεκτρόδια διαμέτρου *1.2 και 1.6 mm* χρησιμοποιούνται για τη συγκόλληση πιο παχιών υλικών και χρειάζονται υψηλότερα ρεύματα, τα οποία σχηματίζουν και μεγαλύτερες λίμνες συγκόλλησης. Ηλεκτρόδια *1.6 mm* δεν ενδείκνυνται για σημειακές εφαρμογές.

3. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι [7]

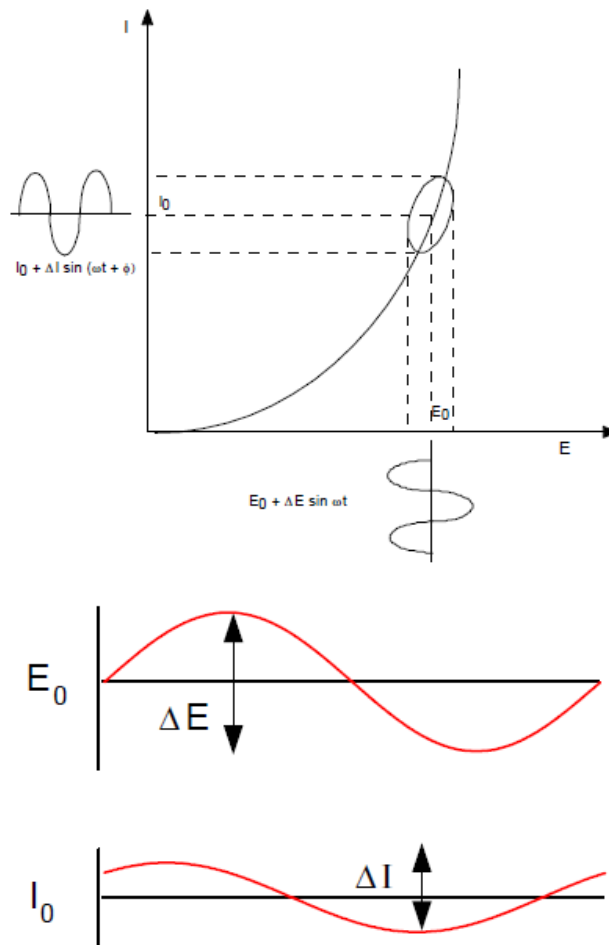
Τα περισσότερα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη διάβρωση είναι ηλεκτροχημικής φύσης και περιλαμβάνουν αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο μέταλλο που διαβρώνεται. Έτσι, για να χαρακτηριστούν οι μηχανισμοί διάβρωσης και να προβλεφθούν οι ρυθμοί διάβρωσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτροχημικές μέθοδοι δοκιμών, όπως η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy), η γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV - Linear Sweep Voltammetry), και η μέθοδος ηλεκτροχημικού θορύβου (ECN - Electrochemical Noise).

3.1. Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης

Η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy), είναι μια τεχνική η οποία βρίσκει ευρεία εφαρμογή τα τελευταία χρόνια στο χαρακτηρισμό των υλικών. Χρησιμοποιείται συνήθως για το χαρακτηρισμό επιχρισμάτων, μπαταριών, κυψελών καυσίμου και φαινομένων διάβρωσης. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως εργαλείο για τη διερεύνηση των μηχανισμών ηλεκτροεναπόθεσης, ηλεκτροδιάλυσης, παθητικότητας και διάβρωσης. Τέλος, κερδίζει δημοτικότητα στη διερεύνηση της διάλυσης των ιόντων δια μέσου μεμβρανών και στη μελέτη της διεπαφής ημιαγωγών.

3.1.1. Βασικές αρχές μετρήσεων στην EIS

Η βασική προσέγγιση όλων των μεθόδων εμπέδησης, είναι η εφαρμογή στο υπό εξέταση σύστημα ενός μικρού πλάτους ημιτονοειδούς σήματος (το σήμα είναι συνήθως τάση ή ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά θα μπορούσε να είναι οποιοδήποτε άλλο σήμα ενδιαφέρει το μελετητή), και η μέτρηση της απόκρισης του συστήματος. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 12) φαίνεται μια μη γραμμική καμπύλη έντασης ρεύματος I - τάσης V ενός θεωρητικού ηλεκτροχημικού συστήματος.



Εικόνα 12 : Καμπύλη έντασης ρεύματος I – τάσης V ενός θεωρητικού ηλεκτροχημικού συστήματος [7]

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 12, στην τάση πόλωσης E_0 υπερτίθεται μια ημιτονοειδής κυματομορφή $\Delta E \sin(\omega t)$, ορισμένης συχνότητας. Η απόκριση του ρεύματος σε αυτή την επιβολή είναι μια επίσης ημιτονοειδής κυματομορφή $\Delta I \sin(\omega t + \varphi)$ η οποία υπερτίθεται στο συνεχές ρεύμα I_0 . Η απόκριση του ρεύματος είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου δυναμικού, ενώ το ανάπτυγμα της σειράς Taylor για το ηλεκτρικό ρεύμα δίνεται από την έκφραση :

$$\Delta I = \left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_0, I_0} \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dE^2} \right)_{E_0, I_0} \Delta E^2 + \dots$$

Αν το πλάτος του σήματος της διαταραχής ΔE είναι μικρό, τότε οι μεγαλύτερης τάξης όροι του παραπάνω αναπτύγματος μπορούν να θεωρηθούν αμελητέοι και να παραληφθούν. Στην περίπτωση αυτή η εμπέδηση του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Ohm ως το πηλίκο :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Η εμπέδηση του συστήματος $Z(\omega)$ είναι μια σύνθετη ποσότητα με μέτρο και φάση η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου σήματος. Έτσι, μεταβάλλοντας τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου σήματος μπορεί να ληφθεί η εμπέδηση του συστήματος σαν συνάρτηση της συχνότητας. Συνήθως στην ηλεκτροχημεία χρησιμοποιείται ένα εύρος συχνοτήτων μεταξύ 100 kHz και 0.1 Hz .

Η εμπέδηση σαν μιγαδική ποσότητα μπορεί να αναπαρασταθεί τόσο σε καρτεσιανές όσο και σε πολικές συντεταγμένες. Σε πολικές συντεταγμένες η εμπέδηση απεικονίζεται με τη μορφή:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)}$$

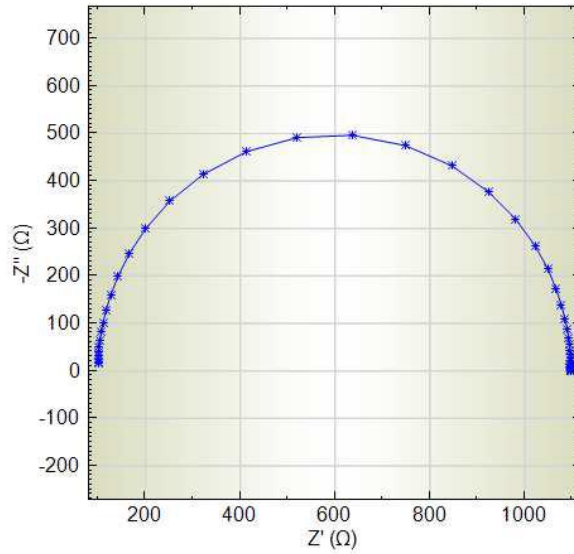
όπου $|Z(\omega)|$ το μέτρο και φ η φάση της εμπέδησης.

Σε καρτεσιανές συντεταγμένες η εμπέδηση δίνεται με τη μορφή:

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

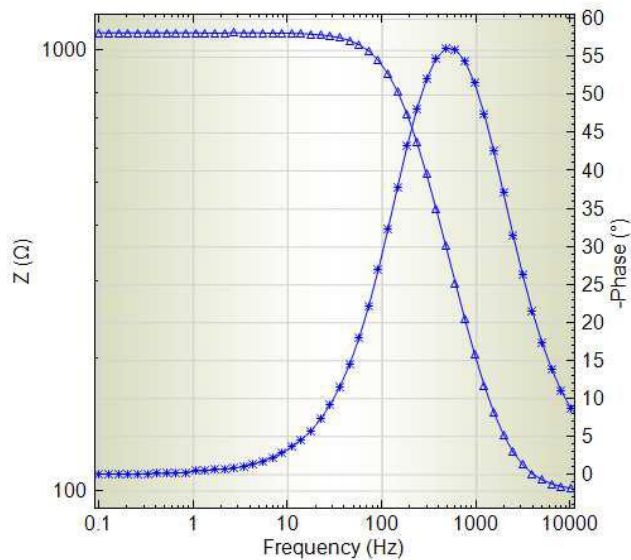
όπου Z_r είναι το πραγματικό μέρος της εμπέδησης, Z_j το φανταστικό και $j^2 = -1$.

Η γραφική παράσταση του πραγματικού μέρους της εμπέδησης σε συνάρτηση με το φανταστικό της μέρος δίνει το διάγραμμα Nyquist (Εικόνα 13). Το πλεονέκτημα των διαγραμμάτων αυτών είναι πως επιτρέπουν γρήγορη επισκόπηση των δεδομένων και εξαγωγή ποιοτικών συμπερασμάτων, ενώ μειονέκτημά τους αποτελεί το ότι δεν απεικονίζουν τα δεδομένα της συχνότητας. Στην απεικόνιση των δεδομένων με το διάγραμμα Nyquist, πρέπει ο πραγματικός και ο φανταστικός άξονας να είναι ίσοι ώστε να μην παραμορφώνεται το σχήμα της καμπύλης.



Εικόνα 13 : Τυπικό διάγραμμα Nyquist [7]

Η αναπαράσταση της απόλυτης τιμής της εμπέδησης και της φάσης, συναρτήσει της συχνότητας, σε δυο διαφορετικά διαγράμματα, αποτελούν το διάγραμμα Bode (Εικόνα 14). Το διάγραμμα αυτό αποτελεί πιο πολύπλοκο τρόπο αναπαράστασης των δεδομένων.



Εικόνα 14 : Τυπικό διάγραμμα Bode [7]

Η σχέση μεταξύ των δυο τρόπων αναπαράστασης των δεδομένων είναι η παρακάτω:

$$|Z|^2 = (ReZ)^2 + (ImZ)^2$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{ImZ}{ReZ}$$

ή

$$Re(Z) = |Z| \cos \varphi$$

$$Im(Z) = |Z| \sin \varphi$$

3.1.2. Πειραματική διάταξη EIS

Μια τυπική πειραματική διάταξη Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης αποτελείται από ένα ηλεκτροχημικό κελί, έναν ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη και έναν αναλυτή απόκρισης συχνοτήτων (FRA – Frequency Response Analyser). Ο FRA εφαρμόζει το ημιτονοειδές κύμα στο σύστημα και αναλύει την απόκρισή του ώστε να προσδιορίσει την εμπέδηση του συστήματος.

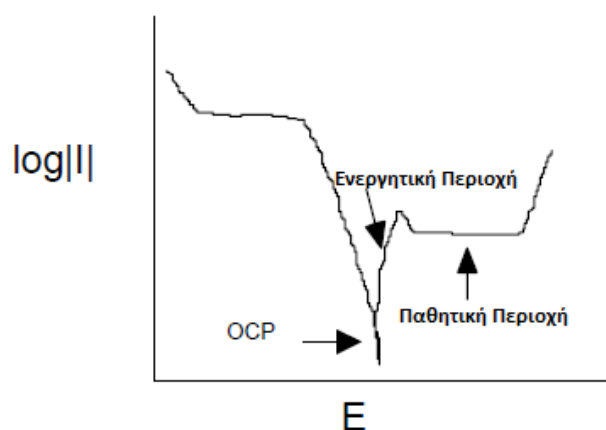
3.1.2.1. Το Ηλεκτροχημικό Κελί

Το ηλεκτροχημικό κελί σε ένα πείραμα εμπέδησης μπορεί να αποτελείται από δύο, τρία ή τέσσερα ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια είναι συνήθως βυθισμένα σε ένα υγρό διαλύτη. Η πιο συνηθισμένη διάταξη για ένα ηλεκτροχημικό κελί, είναι τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο που εξετάζεται καλείται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) και το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται για να κλείσει το ηλεκτρικό κύκλωμα καλείται βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode). Προκειμένου να καθοριστεί με ακρίβεια το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας, αφού το δυναμικό ενός μόνο ηλεκτροδίου δε μπορεί να μετρηθεί, χρησιμοποιείται ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) και όλες οι μετρήσεις δυναμικού των ηλεκτροχημικών συστημάτων μετρούνται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Συνεπώς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς πρέπει να είναι αναστρέψιμο και η τιμή του δυναμικού του πρέπει να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

3.1.2.2. Ποτενσιοστάτης – Γαλβανοστάτης

Οι μετρήσεις EIS μπορούν να πραγματοποιηθούν σε γαλβανοστατική είτε σε ποτενσιοστατική λειτουργία. Τα συνήθη πειράματα εμπέδησης χρησιμοποιούν ποτενσιοστατικό έλεγχο. Στον ποτενσιοστατικό τρόπο λειτουργίας, μια μικρού πλάτους ημιτονοειδής διαταραχή του δυναμικού υπερτίθεται στο συνεχές δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτροχημικό κελί. Στο γαλβανοστατικό τρόπο λειτουργίας, τα πειράματα γίνονται με την επαλληλία στη σταθερή τιμή συνεχούς ρεύματος που επιβάλλεται στο κελί, μιας μικρού πλάτους ημιτονοειδούς διαταραχής του ρεύματος.

Οι μετρήσεις της εμπέδησης επιτρέπουν τη λεπτομερή έρευνα ποικίλων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε συγκεκριμένη τιμή δυναμικού ή ρεύματος που ενδιαφέρει το μελετητή. Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 15) φαίνεται μια τυπική καμπύλη ρεύματος-δυναμικού για τη διάβρωση του σιδήρου σε διάλυμα παθητικοποίησης.



Εικόνα 15 : Καμπύλη διάβρωσης του σιδήρου σε διάλυμα παθητικοποίησης [7]

Οι μετρήσεις EIS στην περίπτωση αυτή μπορούν να ληφθούν για κάποια από τις παρακάτω τιμές δυναμικού ή ρεύματος:

- Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCP – Open Circuit Potential), δυναμικό διάβρωσης ή μηδενικό ρεύμα.
- Δυναμικό ή ρεύμα στην ενεργή περιοχή.
- Δυναμικό ή ρεύμα στην παθητική περιοχή.

3.1.2.3. Αναλυτής απόκρισης συχνοτήτων (FRA)

Είναι σημαντικό για την εφαρμογή της μεθόδου EIS η απόκριση του συστήματος να είναι γραμμική. Η γραμμικότητα υποδηλώνει ότι η απόκριση της εμπέδησης είναι ανεξάρτητη από το πλάτος της εφαρμοζόμενης διαταραχής. Η συνθήκη αυτή μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας διαταραχές μικρού πλάτους. Από την άλλη όμως, πολύ μικρές τιμές σήματος μπορεί να οδηγήσουν σε δεδομένα με πολύ θόρυβο. Μια τυπική τιμή για τα περισσότερα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι αυτή των 10V. Πειραματικά μπορεί κάποιος να επαληθεύσει τη συνθήκη γραμμικότητας πραγματοποιώντας το ίδιο πείραμα για διαφορετικά εύρη διαταραχών. Τα πλάτη για τα οποία η εμπέδηση είναι ανεξάρτητη από το πλάτος της διαταραχής, παρέχει το εύρος επιτρεπτών πλατών, από τα οποία η μεγαλύτερη τιμή πλάτους παρέχει σήματα με τον υψηλότερο λόγο σήματος προς θόρυβο.

Θεωρητικά στην EIS πρέπει να επιλεγεί το ευρύτερο δυνατό φάσμα συχνοτήτων. Στην πράξη το υψηλότερο όριο συχνοτήτων περιορίζεται από τα όρια λειτουργίας του ποτενσιοστάτη. Συνήθως το εύρος λειτουργίας των ποτενσιοστατών φτάνει μέχρι το 1 MHz . Ταυτόχρονα το χαμηλότερο όριο συχνοτήτων περιορίζεται από την αργή απόκριση του ηλεκτροδίου αναφοράς. Ο χρόνος μέτρησης για κάθε συχνότητα είναι η αντίστροφη ποσότητα της συχνότητας. Έτσι, ένα πολύ χαμηλό όριο συχνοτήτων έχει σαν αποτέλεσμα ένα μεγάλο χρονικό διάστημα μέχρι να ολοκληρωθεί η σάρωση. Τέλος για τον προσδιορισμό του εύρους συχνοτήτων πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν πως για συστήματα που μεταβάλλονται με το χρόνο (π.χ. εξαιτίας της διάβρωσης), πρέπει να επιλεγεί χαμηλό όριο συχνοτήτων ώστε να εξασφαλιστούν μικρές μεταβολές του συστήματος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Τελικά λοιπόν, για τις περισσότερες ηλεκτροχημικές μετρήσεις χρησιμοποιείται ένα εύρος συχνοτήτων 100 kHz με 0.1 Hz . Ο συνολικός χρόνος μέτρησης για αυτό το εύρος συχνοτήτων είναι περίπου 10λεπτά.

3.1.3. Ανάλυση δεδομένων μεθόδου EIS

Ο χαρακτηρισμός των ηλεκτροχημικών με τη μέθοδο EIS απαιτεί την ερμηνεία των δεδομένων με τη βοήθεια κατάλληλων μοντέλων. Τα μοντέλα αυτά ενσωματώνουν παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν τη συμπεριφορά του συστήματος κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

3.1.3.1. Ισοδύναμα μοντέλα κυκλωμάτων

Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται συνήθως για να ερμηνεύσουν τα πειραματικά δεδομένα της εμπέδησης είναι τα μοντέλα ισοδύναμων κυκλωμάτων. Αυτά τα μοντέλα κατασκευάζονται με τη βοήθεια γνωστών παθητικών στοιχείων κυκλωμάτων όπως αντιστατών, πυκνωτών και πηνίων αλλά και κατανεμημένων στοιχείων, όπως στοιχείων σταθερής φάσης και εμπέδησης Warburg. Τα στοιχεία αυτά συνδυάζονται σε διαφορετικές συνδεσμολογίες παράλληλα και σε σειρά και παρέχουν σύνθετα ισοδύναμα κυκλώματα. Στη συνέχεια αποδίδεται ορισμένη φυσική σημασία στα διάφορα στοιχεία του κυκλώματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διάφορα στοιχεία κυκλωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση δεδομένων στη φασματοσκοπία εμπέδησης.

Αντίσταση R

Η εμπέδηση του κυκλωματικού στοιχείου της αντίστασης ισούται με:

$$Z = R$$

Η εμπέδηση στην περίπτωση αυτή είναι ανεξάρτητη από τη συχνότητα και δεν έχει φανταστικό μέρος. Το ρεύμα που διαρρέει έναν αντιστάτη είναι πάντα σε φάση με την τάση. Κάποια παραδείγματα της χρήσης της αντίστασης R για την περιγραφή ηλεκτροχημικών φαινομένων είναι:

Η ωμική αντίσταση, R_{Ω}

Η πτώση τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας οφείλεται στην ωμική αντίσταση η οποία εξαρτάται από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και τη γεωμετρία του ηλεκτροδίου. Για ηλεκτρόδια κυκλικής διατομής, η ωμική αντίσταση δίνεται από τη σχέση

$$R_{\Omega} = \frac{1}{4 \kappa r}$$

όπου κ η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και r η ακτίνα της διατομής του ηλεκτροδίου.

Για πιο πολύπλοκες γεωμετρίες η ωμική αντίσταση προσδιορίζεται πειραματικά. Σε ένα διάγραμμα Nyquist η ωμική αντίσταση προσδιορίζεται από την τομή των δεδομένων της εμπέδησης στις υψηλές συχνότητες, με τον πραγματικό άξονα.

Αντίσταση πόλωσης, R_p

Ένα ηλεκτρόδιο είναι πολωμένο όταν το δυναμικό του έχει μετατοπιστεί από την τιμή ανοικτού κυκλώματος. Η πόλωση ενός ηλεκτροδίου έχει σαν αποτέλεσμα τη ροή ρεύματος εξαιτίας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το μέγεθος του ρεύματος ελέγχεται από την κινητική των αντιδράσεων και τη διάχυση των αντιδρώντων από και προς το ηλεκτρόδιο.

Όταν ένα ηλεκτρόδιο υφίσταται ομοιόμορφη διάβρωση βρισκόμενο υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, τότε επικρατεί ισορροπία ανάμεσα στις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις που παράγουν τα ρεύματα ανόδου και καθόδου. Με άλλα λόγια το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (ή δυναμικό ισορροπίας) είναι το δυναμικό στο οποίο το ανοδικό και το καθοδικό ρεύμα είναι ίσα μεταξύ τους. Η τιμή του ρεύματος για κάθε μια από τις δύο αντιδράσεις ανόδου και καθόδου ονομάζεται ρεύμα διάβρωσης. Όταν οι δυο αντιδράσεις ελέγχονται από κινητικούς παράγοντες, το δυναμικό του κελιού σχετίζεται με το ρεύμα με την εξίσωση Butler-Volmer:

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \right)$$

Όπου I το μετρούμενο ρεύμα στο κελί, I_{corr} το ρεύμα διάβρωσης, η η υπέρταση, β_a η ανοδική σταθερά Tafel και β_c η καθοδική σταθερά Tafel.

Για μικρή τιμή της υπέρτασης η , η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίζεται σε:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right)$$

Η παράμετρος R_p είναι η αντίσταση πόλωσης η οποία συμπεριφέρεται σαν αντιστάτης. Αν λοιπόν είναι γνωστές οι σταθερές Tafel, μπορεί από το R_p να υπολογιστεί το I_{corr} και μέσω αυτού ο ρυθμός διάβρωσης.

Πυκνωτής

Το στοιχείο κυκλώματος πυκνωτής, χωρητικότητας C , έχει εμπέδηση

$$Z = \frac{1}{j\omega C}$$

Η εμπέδηση ενός πυκνωτή είναι συνάρτηση της συχνότητας και αποτελείται μόνο από έναν φανταστικό όρο. Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, η εμπέδηση του

πυκνωτή ελαττώνεται, όσο αυξάνεται η συχνότητα του ρεύματος. Το ρεύμα που διαρρέει έναν πυκνωτή προηγείται σε σχέση με την τάση στα άκρα του κατά 90° .

Χωρητικότητα διπλοστοιβάδας C_{dl}

Χαρακτηριστική περίπτωση χρήσης ενός πυκνωτή για την περιγραφή ηλεκτροχημικών φαινομένων είναι η περίπτωση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη είναι ηλεκτρικά φορτισμένη και ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Αυτή η διπλοστοιβάδα δημιουργείται καθώς τα ιόντα του διαλύματος προσεγγίζουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα φορτία του ηλεκτροδίου βρίσκονται σε μικρή απόσταση από τα ιόντα του διαλύματος, απόσταση της τάξης των *Angstrom*. Η τιμή χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας εξαρτάται από πολλές μεταβλητές όπως το δυναμικό του ηλεκτροδίου, η θερμοκρασία, οι ιοντικές συγκεντρώσεις, ο τύπος των ιόντων, τα στρώματα οξειδίων, η τραχύτητα των ηλεκτροδίων και οι προσμίξεις ακαθαρσιών.

Στοιχείο σταθερής φάσης, CPE

Η μοντελοποίηση ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου με έναν ιδανικό πυκνωτή, προϋποθέτει ότι η επιφάνεια που εξετάζεται είναι ομοιογενής, γεγονός που κατά κανόνα δεν ισχύει. Αυτή η έλλειψη ομοιογένειας μοντελοποιείται με ένα στοιχείο σταθερής φάσης (CPE – Constant Phase Element):

$$Z = \frac{1}{(j\omega C)^{\alpha}}$$

όπου C η ιδανική χωρητικότητα και α μια εμπειρική σταθερά με $0 \leq \alpha \leq 1$. Όταν $\alpha = 1$, η CPE δρα σαν ιδανικός πυκνωτής. Συνήθως η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας που περιγράφηκε παραπάνω μοντελοποιούνται με ένα CPE.

Πηνίο αυτεπαγωγής L

Η χωρητικότητα του πηνίου αυτεπαγωγής L , είναι.

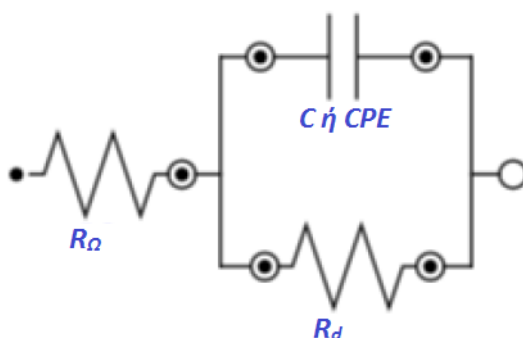
$$Z = j\omega L$$

Η εμπέδηση του πηνίου είναι ανάλογη της συχνότητας. Όπως και οι πυκνωτές, τα πηνία έχουν μόνο φανταστικό μέρος. Το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο έπεται της τάσης κατά 90° .

Η εμπέδηση ενός ηλεκτροχημικού κελιού εμφανίζει επαγωγική συμπεριφορά εξαιτίας της προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μπορεί να μοντελοποιηθεί με τη βοήθεια ενός πηνίου. Επαγωγική συμπεριφορά μπορεί επίσης να παρατηρηθεί εξαιτίας μη ομοιόμορφης κατανομής ρευμάτων, εμπέδησης των καλωδίων του κελιού, και εξαιτίας της μη ιδανικότητας του ποτενσιοστάτη. Στις περιπτώσεις αυτές, η εμφάνιση επαγωγικής συμπεριφοράς υποδεικνύει σφάλμα των EIS μετρήσεων.

Ισοδύναμο κύκλωμα Randles

Τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν παραπάνω, συνδεδεμένα κατάλληλα δίνουν ισοδύναμο κυκλώματα που χρησιμοποιούνται για να μοντελοποιήσουν φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο κελί. Το κύκλωμα Randles είναι ένα από τα πιο απλά και κοινά ισοδύναμα μοντέλα ηλεκτροχημικών κελιών.



Εικόνα 16 : Κύκλωμα Randles [7]

Περιλαμβάνει μια αντίσταση R_{Ω} που μοντελοποιεί την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, έναν πυκνωτή χωρητικότητας C ή ένα στοιχείο σταθερής φάσης CPE που μοντελοποιεί τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας και μια αντίσταση R_d που αντιστοιχεί στην αντίσταση πόλωσης. Η συνδεσμολογία του κυκλώματος φαίνεται στην (Εικόνα 16). Το κύκλωμα Randles χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της διαδικασίας της διάβρωσης.

Μετά τον εντοπισμό ενός κατάλληλου μοντέλου για το σύστημα που εξετάζεται, το επόμενο βήμα στην ανάλυση δεδομένων είναι η εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου. Δεν υπάρχει μοναδικό ισοδύναμο κύκλωμα που να περιγράφει το μοντέλο.

3.2. Γραμμική Βολταμετρία Σάρωσης

Η γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV – Linear Sweep Voltammetry), είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους για το χαρακτηρισμό των φαινομένων διάβρωσης. Περιλαμβάνει τη σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και τη μέτρηση του ρεύματος απόκρισης. Με την LSV μπορεί κάποιος να συγκεντρώσει πολύτιμες πληροφορίες όσον αφορά στους μηχανισμούς διάβρωσης, το ρυθμό διάβρωσης και την τάση για διάβρωση των υλικών σε διάφορα περιβάλλοντα.

3.2.1. Υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης

Ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται από την κινητική τόσο των ανοδικών (οξειδωτικών), όσο και των καθοδικών (αναγωγικών) αντιδράσεων. Σύμφωνα με το νόμο του Faraday υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου ή ρυθμού διάβρωσης R_M , και του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} :

$$R_M = \frac{M}{nF\rho} i_{corr}$$

Όπου M το ατομικό βάρος του μετάλλου, ρ η πυκνότητα, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην αντίδραση διάλυσης και F η σταθερά Faraday ίση με 96.485 Cb/mol . Ο υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης, όπως φαίνεται στην παραπάνω σχέση, απαιτεί τον προσδιορισμό του ρεύματος διάβρωσης.

3.2.2. Υπολογισμός του ρεύματος διάβρωσης

Όταν είναι γνωστοί οι μηχανισμοί διάβρωσης, τα ρεύματα διάβρωσης μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας την ανάλυση των καμπυλών Tafel.

Η σχέση μεταξύ της πυκνότητας του ρεύματος και του δυναμικού του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου, για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται υπό τον έλεγχο της μεταφοράς φορτίου δίνεται από την εξίσωση Butler – Volmer:

$$i = i_{corr} \left(e^{2.303 \frac{\eta}{\beta_a}} + e^{-2.303 \frac{\eta}{\beta_c}} \right)$$

$$\eta = E - E_{corr}$$

Στην παραπάνω εξίσωση E είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό και i είναι η μετρούμενη πυκνότητα ρεύματος. Η υπέρταση η (overpotential) ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του εφαρμοζόμενου δυναμικού και του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} . Το δυναμικό διάβρωσης

είναι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του μετάλλου που διαβρώνεται. Το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και οι σταθερές Tafel β_a και β_c μπορούν να υπολογιστούν από τα πειραματικά δεδομένα.

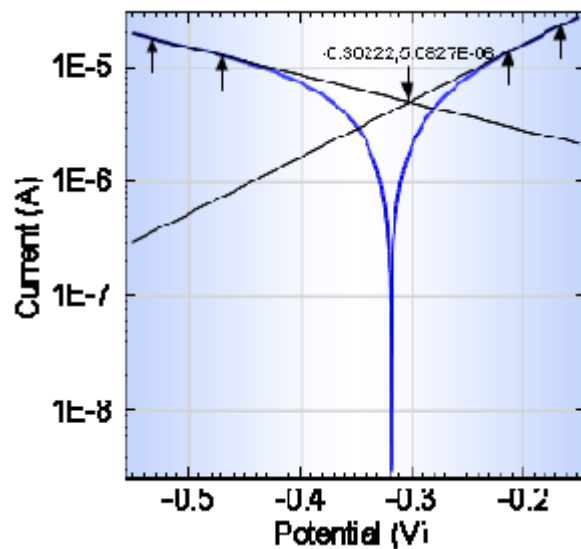
Για υψηλές τιμές ανοδικών υπερτάσεων ($\eta/\beta_a \gg 1$) η εξίσωση Butler – Volmer απλοποιείται στην εξίσωση Tafel για την ανοδική αντίδραση.

$$\eta = \log i_{corr} + \beta_a \log i$$

Ανάλογα, για υψηλές τιμές καθοδικών υπερτάσεων ($\beta_c \ll -1$) η εξίσωση Tafel για την καθοδική αντίδραση δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = \log i_{corr} - \beta_c \log |i|$$

Οι εξισώσεις Tafel δείχνουν πως υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της υπέρτασης και του λογάριθμου της πυκνότητας ρεύματος. Για το λόγο αυτό οι εξισώσεις αυτές συνηθίζεται να αναπαριστώνται σε ημιλογαριθμικά διαγράμματα που είναι γνωστά ως διαγράμματα Tafel. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 17) φαίνεται ένα διάγραμμα Tafel ενός σιδερένιου κοχλία βυθισμένου σε θαλασσινό νερό.



Εικόνα 17 : Διάγραμμα Tafel σιδερένιου κοχλία βυθισμένου σε θαλασσινό νερό [7]

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, έχουν επιλεγεί οι ανοδικές και οι καθοδικές περιοχές του διαγράμματος. Ο ρυθμός διάβρωσης υπολογίζεται αφού προσδιοριστεί το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} από την τομή των κλίσεων της ανοδικής και της καθοδικής περιοχής.

3.3. Αντίσταση Πόλωσης

Ένα ηλεκτρόδιο πολώνεται όταν το δυναμικό του μετατοπίζεται σε σχέση με την τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος ή του δυναμικού διάβρωσης. Η πόλωση ενός ηλεκτροδίου προκαλεί τη ροή ρεύματος εξαιτίας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η αντίσταση πόλωσης R_p δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0}$$

όπου ΔE η διακύμανση του εφαρμοζόμενου δυναμικού γύρω από το δυναμικό διάβρωσης και Δi το προκαλούμενο ρεύμα πόλωσης.

Η αντίσταση πόλωσης, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο “Αντίσταση πόλωσης, R_p ”, συμπεριφέρεται σαν αντιστάτης και μπορεί να υπολογιστεί από την αντίστροφη τιμή της κλίσης της καμπύλης ρεύματος – τάσης.

Κατά τη διάρκεια της πόλωσης του ηλεκτροδίου, το μέτρο του ρεύματος ελέγχεται από την κινητική της αντίδρασης και τη διάχυση των αντιδρώντων. Για μικρές τιμές υπέρτασης η , ή για δυναμικά κοντά στο δυναμικό διάβρωσης, η εξίσωση Butler – Volmer απλοποιείται στη μορφή:

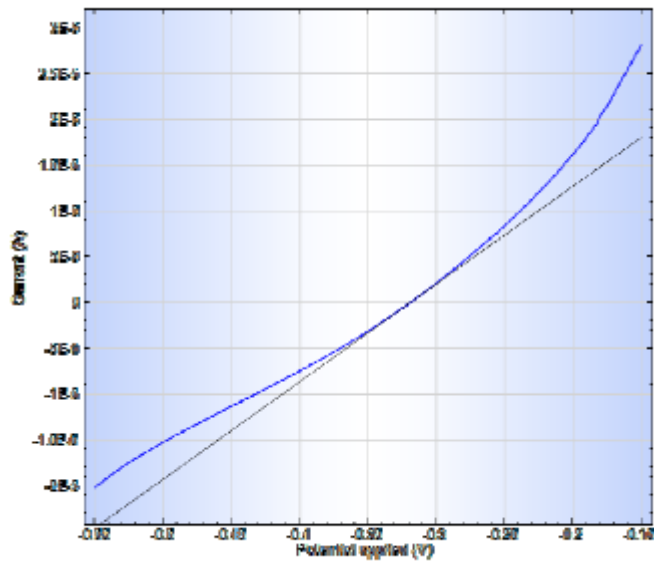
$$i_{corr} = 2.303 \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left(\frac{1}{R_p} \right)$$

ή

$$R_p = 2.303 \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right)$$

Αν είναι γνωστές οι σταθερές Tafel, τα ρεύματα διάβρωσης υπολογίζονται από την αντίσταση πόλωσης, με τις παραπάνω εξισώσεις. Αν δεν είναι γνωστές οι σταθερές Tafel, η R_p χρησιμοποιείται σαν ποσοτική παράμετρος σύγκρισης της αντίστασης διάβρωσης των μετάλλων κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Υψηλή τιμή R_p μεταφράζεται σε υψηλή αντίσταση σε διάβρωση και χαμηλή τιμή R_p σημαίνει χαμηλή αντίσταση σε διάβρωση.

Στην (Εικόνα 18) φαίνονται τα αποτελέσματα ενός πειράματος LSV που πραγματοποιήθηκε σε ένα σιδερένιο κοχλία βυθισμένο σε θαλασσινό νερό. Η κλίση της καμπύλης στο δυναμικό διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί με την προσέγγιση της γραμμικής παλινδρόμησης στα δεδομένα από $10mV$ καθοδικά μέχρι και $10mV$ ανοδικά σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης. Η αντίσταση πόλωσης υπολογίζεται από τον αντίστροφο της κλίσης.

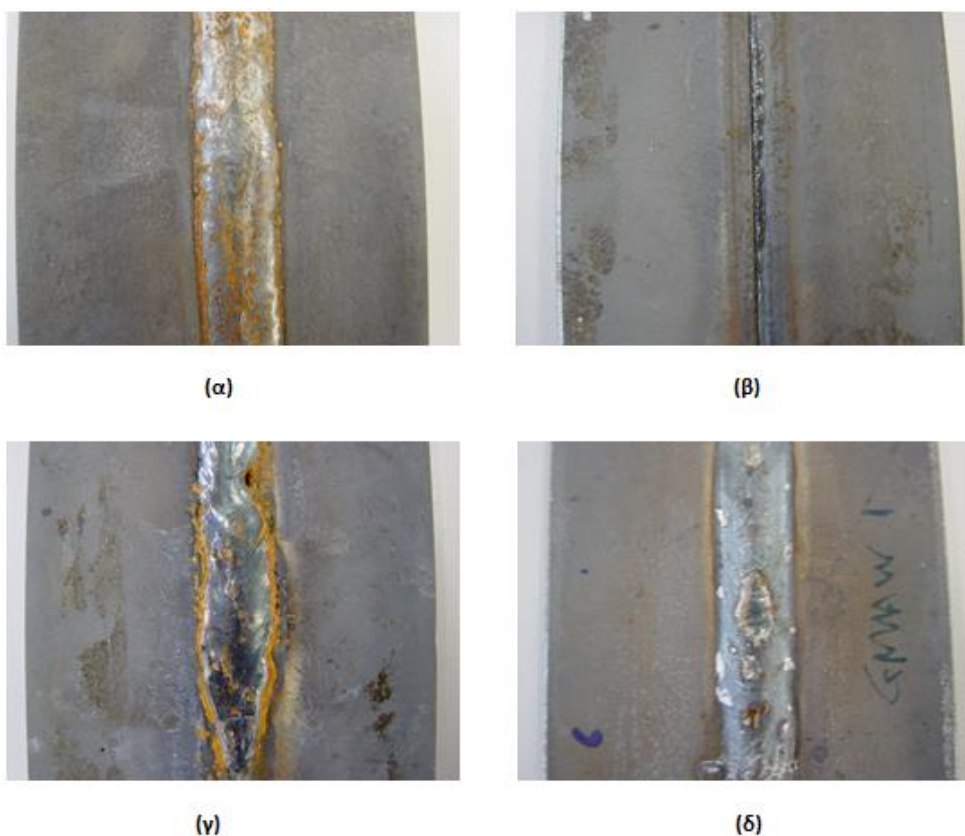


Εικόνα 18 : Αποτελέσματα δεδομένων μεθόδου LSV για σιδερένιο κοχλία βυθισμένο σε θαλασσινό νερό [7]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. Εξεταζόμενες Συγκολλήσεις (Παράμετροι – Ηλεκτρόδια Συγκολλήσεων) [8] [9] [10]

Οι συγκολλήσεις που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με πλήρως αυτοματοποιημένη ρομποτική διάταξη της εταιρίας IGM Robotersysteme® και όπως αναφέρθηκε ήδη με τις μεθόδους GMAW και FCAW. Πρόκειται για μετωπικές συγκολλήσεις μεταξύ ελασμάτων ναυπηγικού χάλυβα DH36, πάχους 6 mm . Τα ελάσματα είχαν υποστεί πριν τη συγκόλληση προετοιμασία των άκρων τους (λοξοτομή) τύπου V, γωνίας 60° . Οι συγκολλήσεις πραγματοποιήθηκαν με δυο περάσματα (πάσα). Στην παρακάτω φωτογραφία (Εικόνα 19) φαίνονται οι συγκολλήσεις που προέκυψαν με τις δυο μεθόδους.



Εικόνα 19 : Οι δυο πλευρές της συγκόλλησης (α), (β): με τη μέθοδο FCAW, (γ), (δ): με τη μέθοδο GMAW

Το αέριο προστασίας και στις δυο περιπτώσεις ήταν το μίγμα 8% Ar – 18% CO₂, το οποίο ανήκει στην ομάδα M21 των αερίων προστασίας του προτύπου EN 439: 1995, με παροχή 18 lt/min. Ο αυξημένος όγκος CO₂ στο αέριο μίγμα προστασίας προτιμάται προκειμένου να αυξηθούν οι τιμές εισόδου θερμότητας και η διείδυση.

Στη συγκόλληση με τη μέθοδο FCAW παρατηρήθηκε μαγνητικό φύσημα μικρού μήκους. Και για τις δυο μεθόδους προέκυψαν συγκολλήσεις με καλή όψη, ικανοποιητικό πλάτος, επαρκές πάχος και μέτρια κύρτωση του κορδονιού συγκόλλησης.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5) φαίνονται οι κύριες παράμετροι συγκόλλησης για την κάθε μέθοδο.

Πίνακας 5 : Παράμετροι Συγκολλήσεων GMAW και FCAW

Μέθοδος Συγκόλλησης	GMAW	FCAW
Ισχύς Μηχανής (σε σχέση με τη μέγιστη)	50%	55%
Ταχύτητα Τσιμπίδας (cm/sec)	30	40
Τάση Τόξου (V)	24	24,5
Ρεύμα Συγκόλλησης (A)	225	245

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν και για τις δυο μεθόδους διαμέτρου 1.2 mm. Για τη μέθοδο GMAW χρησιμοποιήθηκε το EMK 6, κατασκευασμένο από την εταιρεία BÖHLER. Πρόκειται για ηλεκτρόδιο τύπου G3Si1 κατά EN 440:1995 σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, ενώ σύμφωνα με τις αμερικάνικες προδιαγραφές της AWS, πρόκειται για το ER70S-6 κατά AWS A5.18-01 ή το ER48S-6 κατά AWS A5.18M-01. Αντίστοιχα για τη μέθοδο FCAW, χρησιμοποιήθηκε το FLUXOFIL 14HD της OERLIKON, το οποίο τυποποιείται ως E71T-1 H4 / E71T-1M H4, κατά AWS A5.20 ή T 46 2 P C 1 H5 / T 46 2 P M 1 H5 κατά EN 758.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6) φαίνεται η χημική σύσταση και οι μηχανικές ιδιότητες του μετάλλου συγκόλλησης που προκύπτει από τα παραπάνω ηλεκτρόδια.

Πίνακας 6 : Χημική σύσταση & Μηχανικές ιδιότητες μετάλλου συγκόλλησης

Τύπος Ηλεκτροδίου		EMK 6 (GMAW)	FLUXOFIL 14HD (FCAW)
Περιεκτικότητα στοιχείων (% κ.β.)	C	0,08	0,05
	Si	0,9	0,55
	Mn	1,45	1,20
Μηχανικές ιδιότητες	Όριο διαρροής (N/mm ²)	440	460
	Όριο θραύσης (N/mm ²)	530	550
	Επιμήκυνση [L ₀ =5d ₀] %	28	22
	Δοκιμή κρούσης Charpy (J)	(-30 °C) 110	(-20 °C) 80

5. Μεταλλογραφία

Στα δοκίμια τα οποία υποβλήθηκαν σε διάβρωση, εκπονήθηκε μεταλλογραφικός έλεγχος. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο έλεγχος αυτός εκτελέστηκαν μέσω κατάλληλου εξοπλισμού διαδικασίες κοπής, εγκιβωτισμού, λείανσης, στίλβωσης και χημικής προσβολής. Μέσω των διαδικασιών αυτών προετοιμάστηκαν κατάλληλα τα δοκίμια, τα οποία στη συνέχεια εξετάστηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο.

5.1. Προετοιμασία Δοκιμών [11]

5.1.1. Κοπή

Προκειμένου να ελεγχθούν οι συγκολλήσεις μεταλλογραφικά και να πραγματοποιηθούν πειράματα διάβρωσης, κόπηκαν τομές των συγκολλήσεων που παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 19, κάθετα στον άξονα των συγκολλήσεων, έτσι ώστε να περιλαμβάνεται ολόκληρη η περιοχή συγκόλλησης μέχρι και το μέταλλο βάσης. Από κάθε συγκόλληση κόπηκαν 3 δοκίμια σε κατάλληλο μέγεθος ώστε να επιτρέπεται η περαιτέρω διαδικασία προετοιμασίας τους. Επίσης κόπηκε και δοκίμιο μετάλλου βάσης, μακριά από την περιοχή της συγκόλλησης.

5.1.2. Εγκιβωτισμός

Μετά την κοπή των δοκιμών σε κατάλληλο μέγεθος, ακολούθησε ο εγκιβωτισμός τους με χρήση της εποξικής ρητίνης EpoFix Resin της Struers. Για τον εγκιβωτισμό τους τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικές μήτρες διαμέτρου 30 mm . Η ρητίνη αναμίχθηκε με το σκληρυντή σε αναλογία κατ' όγκο 15 μέρη ρητίνης προς 2 μέρη σκληρυντή και το μίγμα προστέθηκε στις μήτρες στις οποίες είχαν τοποθετηθεί τα δοκίμια, διαστάσεων συμβατών με το λειαντικό τροχό που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια. Η ρητίνη στερεοποιείται, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, όταν είναι τοποθετημένη στα καλούπια 30 mm και για θερμοκρασία $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, σε 12 ώρες .

5.1.3. Λείανση – Στίλβωση

Αφού εγκιβωτίστηκαν τα δοκίμια, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της λείανσης και της στίλβωσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ο λειαντικός τροχός Lobo Pol-5 της Struers (Εικόνα 20)



Εικόνα 20 : Η διαδικασία της λείανσης με το λειαντικό τροχό LoboPol-5 της Struers

Για τη λείανση χρησιμοποιήθηκαν αδιάβροχοι χάρτινοι δίσκοι καρβιδίου του πυριτίου (SiC) της Struers. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά με μέγεθος κόκκου 80 Grid ώστε να απαλλαγούν τα δοκίμια από την περίσσεια ρητίνης και να αποκαλυφθούν εξολοκλήρου οι δυο επιφάνειές τους. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά για την προς εξέταση επιφάνεια, χαρτιά μειούμενης κοκκομετρίας: 120, 180, 220, 320, 500, 800, 1200, 2400 και τέλος 4000 Grid. Κατά τη διάρκεια της λείανσης ήταν διαρκής η παροχή νερού, ώστε να καθαρίζονται τα λειαντικά χαρτιά και να ψύχονται τα δοκίμια.

Μετά τη λείανση ακολούθησε η στίλβωση σε βελούδινο δίσκο (MD Nap της Struers) με πάστα αλούμινας Al_2O_3 (AP-A Suspension της Struers), με μέγεθος κόκκου αρχικά 1μ και στη συνέχεια $0,1 \mu$. Ανάμεσα στα δυο στάδια ο βελούδινος δίσκος έπρεπε να ξεπλένεται καλά ώστε να απομακρύνονται οι μεγαλύτερης διαμέτρου κόκκοι. Επίσης μετά από κάθε στάδιο λείανσης, το δοκίμιο έπρεπε να ξεπλένεται με νερό αρχικά και στη συνέχεια με αιθυλική αλκοόλη. Η αιθυλική αλκοόλη, λόγω της μεγάλης πτητικότητάς της, προστατεύει την επιφάνεια του δοκιμίου από τη διάβρωση λόγω της υγρασίας.

Στην παρακάτω Εικόνα 21 φαίνονται τα εγκιβωτισμένα δοκίμια μετά τη λείανση και τη στίλβωση, οπότε και η επιφάνεια τους έχει αποκτήσει τη γυαλάδα του καθρέπτη.



Εικόνα 21 : Τα εγκιβωτισμένα δοκίμια μετά τη λείανση και τη στίλβωση

5.1.4. Χημική Προσβολή

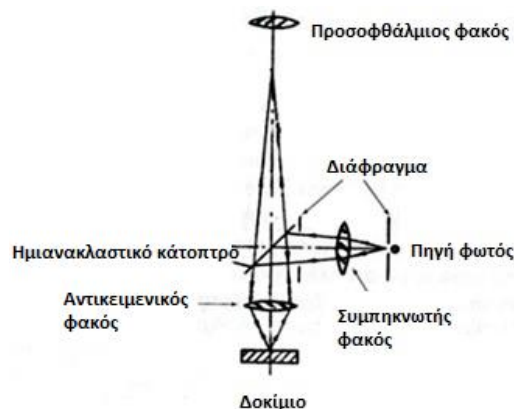
Αφού πραγματοποιηθεί η λείανση και η στίλβωση, τα δοκίμια είναι πλέον έτοιμα για χημική προσβολή ώστε να αποκαλυφθεί η μικροδομή τους κατά την παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο. Η χημική προσβολή πραγματοποιήθηκε με εμβάπτιση των δοκιμίων σε διάλυμα Nital 2%, δηλαδή διάλυμα νιτρικού οξέως (HNO_3 2%) σε αιθυλική αλκοόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), για χρονικό διάστημα 10 secs. Στη συνέχεια τα δοκίμια ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και κατόπιν με αιθυλική αλκοόλη.

5.2. Οπτική Μικροσκοπία [12]

Αφού πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή, ακολούθησε παρατήρηση των δοκιμίων στο οπτικό μικροσκόπιο και λήψη φωτογραφιών. Το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το Leica DM1LM. Τα κύρια μέρη του μικροσκοπίου είναι (Εικόνα 22):

- 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



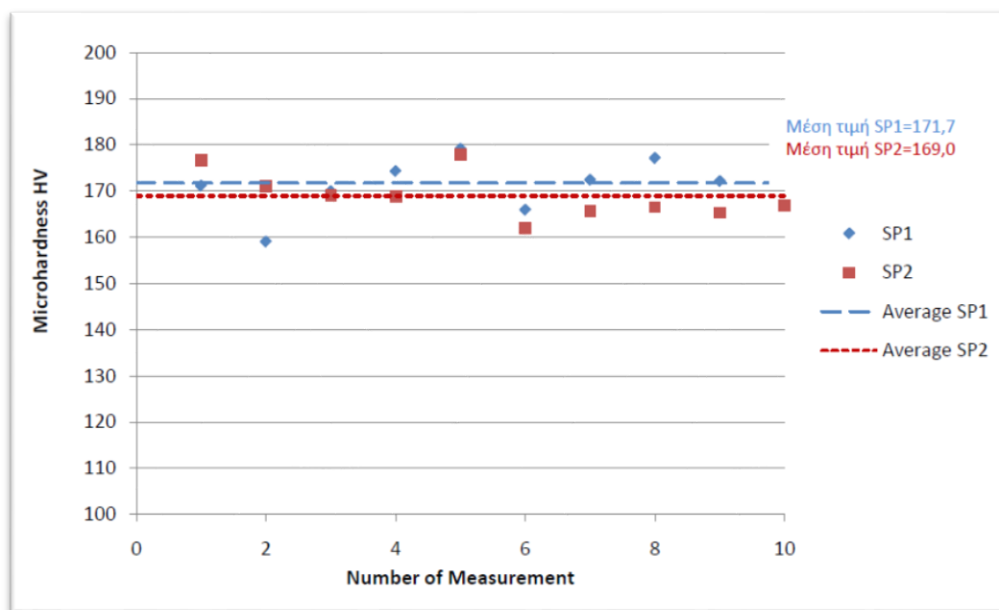
Εικόνα 22 : Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας του οπτικού (μεταλλογραφικού) μικροσκοπίου [12]

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.

Με τη βοήθεια της κάμερας DFC290 της Leica και του λογισμικού ψηφιακής απεικόνισης Leica Application Suite (LAS), πάρθηκαν φωτογραφίες στις διάφορες περιοχές της συγκόλλησης και στο μέταλλο βάσης με μεγέθυνση τέτοια ώστε να αναδεικνύεται κάθε φορά η μικροδομή του υλικού. οι φωτογραφίες αυτές παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 8.

6. Έλεγχος μικροσκληρότητας [8]

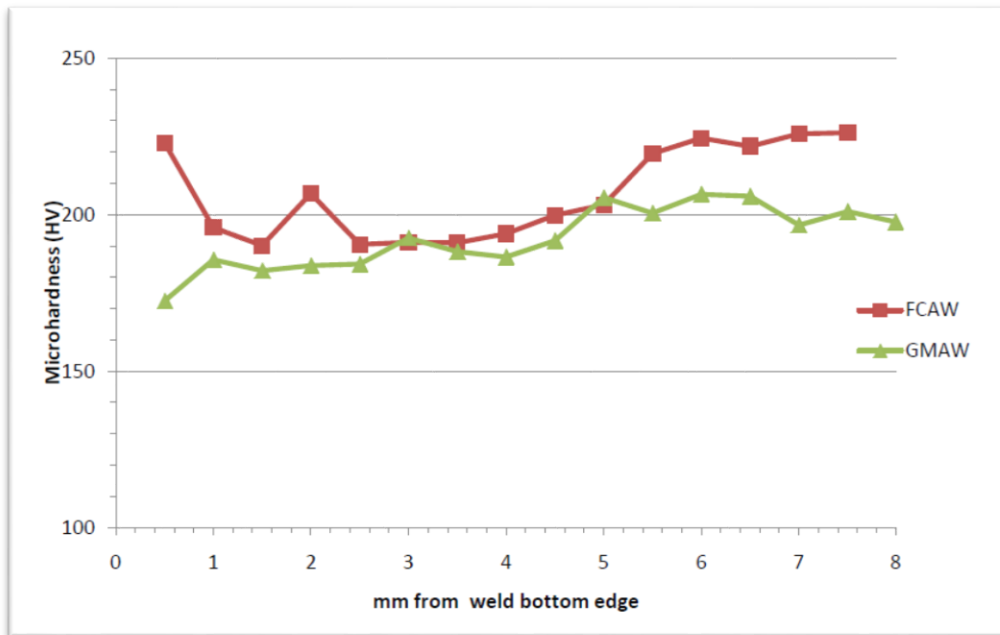
Οι τιμές μικροσκληρότητας του Μετάλλου Βάσης, από μετρήσεις σε δύο δοκίμια MB, φαίνονται στο παρακάτω Διάγραμμα 1. Η μέση τιμή σκληρότητας που προέκυψε ήταν $170.4 HV$, τιμή αναμενόμενη αν ληφθεί υπόψη ότι η σκληρότητα του φερρίτη είναι 80 με $100 HV$ και του περλίτη περίπου $200 HV$.



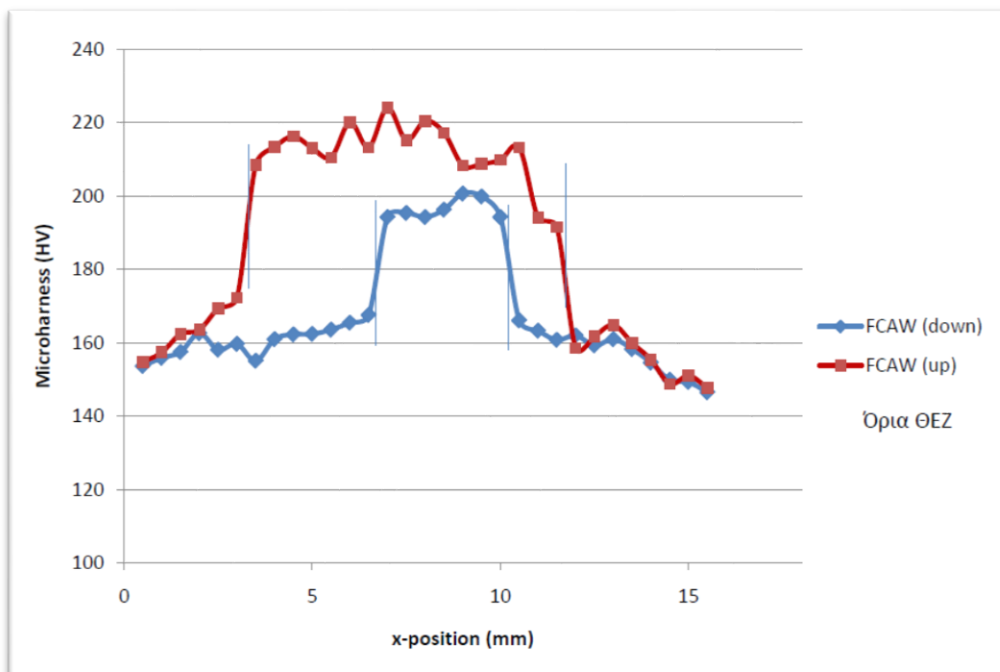
Διάγραμμα 1 : Σκληρότητα DH36 (Μέταλλο Βάσης)

Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας των συγκολλήσεων παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 2, Διάγραμμα 3, Διάγραμμα 4) και συγκεντρωτικά στο Διάγραμμα 5. Πρόκειται για τρία σετ μετρήσεων, σε τρεις διαφορετικές διευθύνσεις, τόσο για τις συγκολλήσεις FCAW όσο και για τις GMAW. Το πρώτο σετ μετρήσεων αναφέρεται στη διεύθυνση κάθετα στην επιφάνεια των ελασμάτων. Οι άλλες δύο σειρές μετρήσεων αντιστοιχούν στα δυο περάσματα των συγκολλήσεων, στη διεύθυνση κάθετα στη ραφή των συγκολλήσεων.

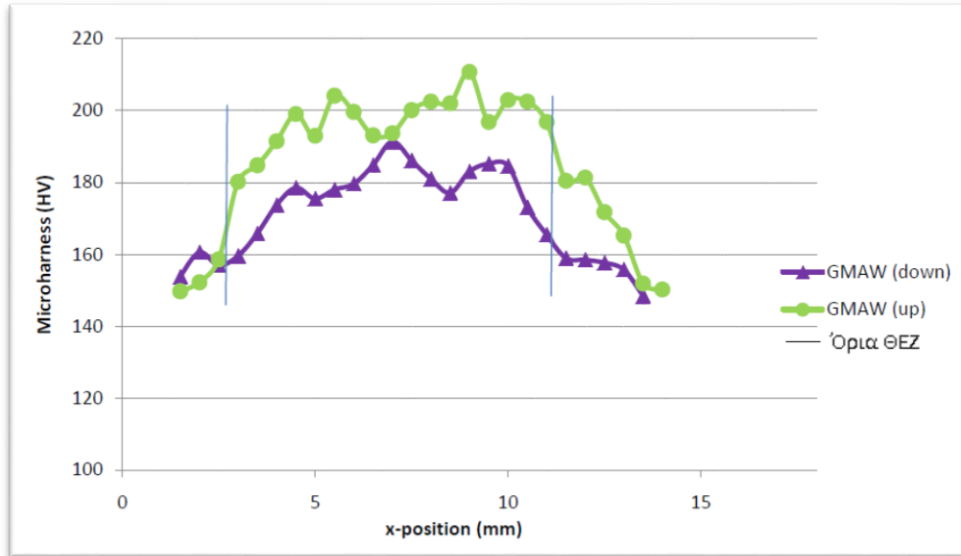
Οι τιμές μικροσκληρότητας στην περιοχή των συγκολλήσεων εμφανίζονται αυξημένες σε σχέση με τη σκληρότητα του Βασικού Μετάλλου. Η μεγαλύτερη σκληρότητα εμφανίζεται στη Ζώνη Τήξης και ακολουθεί η Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη. Στη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη των συγκολλήσεων, παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση των τιμών, ενώ στη Ζώνη Τήξης οι τιμές κυμαίνονται εντός συγκεκριμένου εύρους. Η μέγιστη διαφορά τιμών δυο διαδοχικών μετρήσεων που παρατηρείται είναι $500 \mu m$.



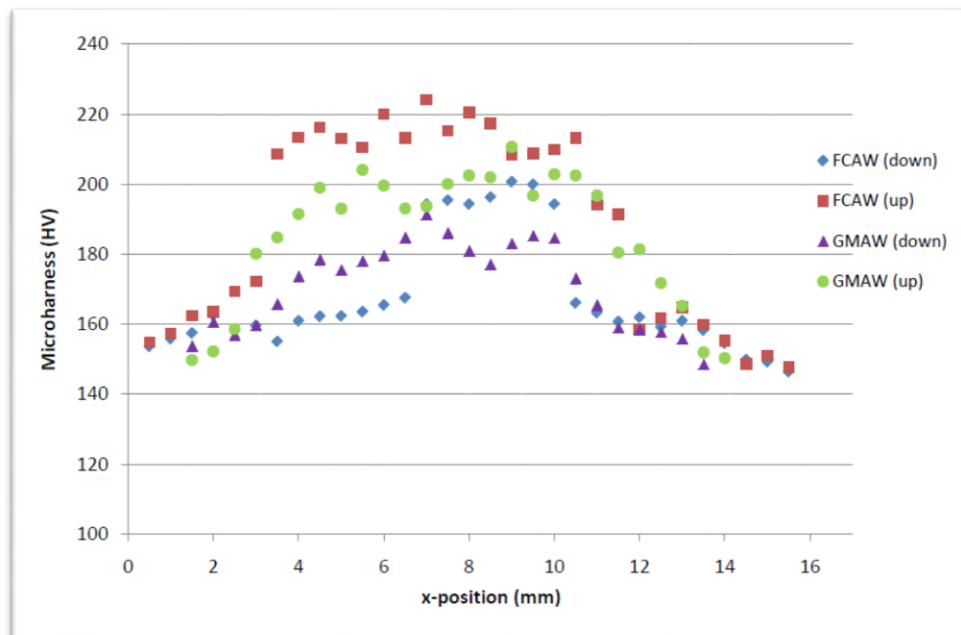
Διάγραμμα 2 : Σκληρότητα Μετάλλου Συγκόλλησης κατά μήκος του άξονα συμμετρίας της συγκόλλησης



Διάγραμμα 3 : Σκληρότητα συγκολλήσεων FCAW στη διεύθυνση κάθετα στη ραφή των συγκολλήσεων



Διάγραμμα 4 : Σκληρότητα συγκολλήσεων GMAW στη διεύθυνση κάθετα στη ραφή των συγκολλήσεων

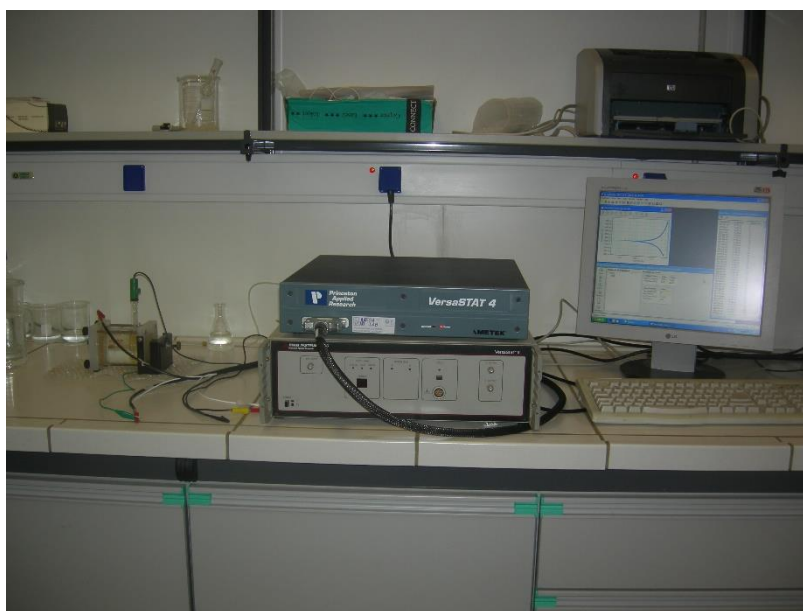


Διάγραμμα 5 : Σκληρότητα συγκολλήσεων FCAW & GMAW στη διεύθυνση κάθετα στη ραφή των συγκολλήσεων

Γενικά, παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές στην περίπτωση των συγκολλήσεων FCAW σε σχέση με αυτές των συγκολλήσεων GMAW. Επίσης, η κάτω στρώση (πρώτο πάσο) παρουσιάζει μικρότερη σκληρότητα σε σχέση με την πάνω στρώση (δεύτερο πάσο). Η τελευταία παρατήρηση μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η κάτω στρώση, αφού πραγματοποιήθηκε πρώτη χρονικά, αναθερμάνθηκε κατά την πραγματοποίηση της δεύτερης στρώσης, οπότε αποψύχθηκε με πιο αργό ρυθμό.

7. Μελέτη διάβρωσης [13]

Για τη μελέτη διάβρωσης των συγκολλήσεων χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 23) και που περιλάμβανε: ηλεκτροχημικό κελί τύπου Flat Cell τριών ηλεκτροδίων, ποτενσιοστάτη, Η/Υ και κατάλληλο λογισμικό για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Τα δοκίμια αφού προσαρμόστηκαν στο κελί εκτέθηκαν σε διάλυμα NaCl 3.5% w/v. Με τη βοήθεια του ποτενσιοστάτη και του λογισμικού που τον συνοδεύει προέκυψαν οι καμπύλες Ανοδικής Πόλωσης (Tafel) και Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) που παρουσιάζονται παρακάτω, στο Κεφάλαιο 9 των αποτελεσμάτων.

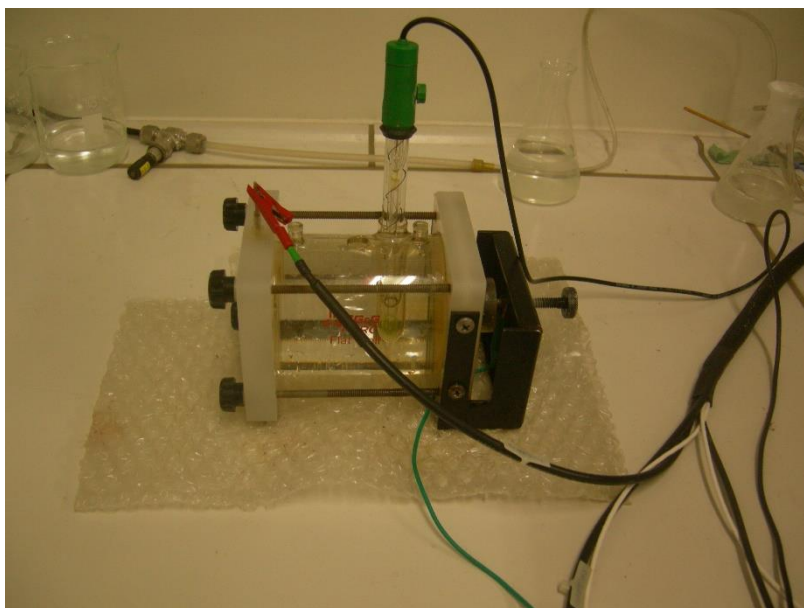


Εικόνα 23: Η πειραματική διάταξη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Τα πειράματα διενεργήθηκαν στη σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π..

7.1. Ηλεκτροχημικό κελί

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν σε κελί EG&G Parc Flat Cell με διάταξη τριών ηλεκτροδίων: του ηλεκτροδίου εργασίας, του βοηθητικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Το κύριο σώμα του EG&G Parc Flat Cell είναι, όπως φαίνεται και στην παρακάτω φωτογραφία (Εικόνα 24), ένας γυάλινος Pyrex™ κύλινδρος, του οποίου τα άκρα καλύπτονται από πώματα πολυπροπυλενίου, ενώ οι δακτύλιοι στεγανοποίησης μεταξύ κυλίνδρου και πωμάτων είναι από Viton®. Το κελί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο σε διάβρωση επίπεδων δοκιμών πάχους μέχρι 9.5 mm.



Εικόνα 24: Το ηλεκτροχημικό κελί EG&G Parc Flat Cell

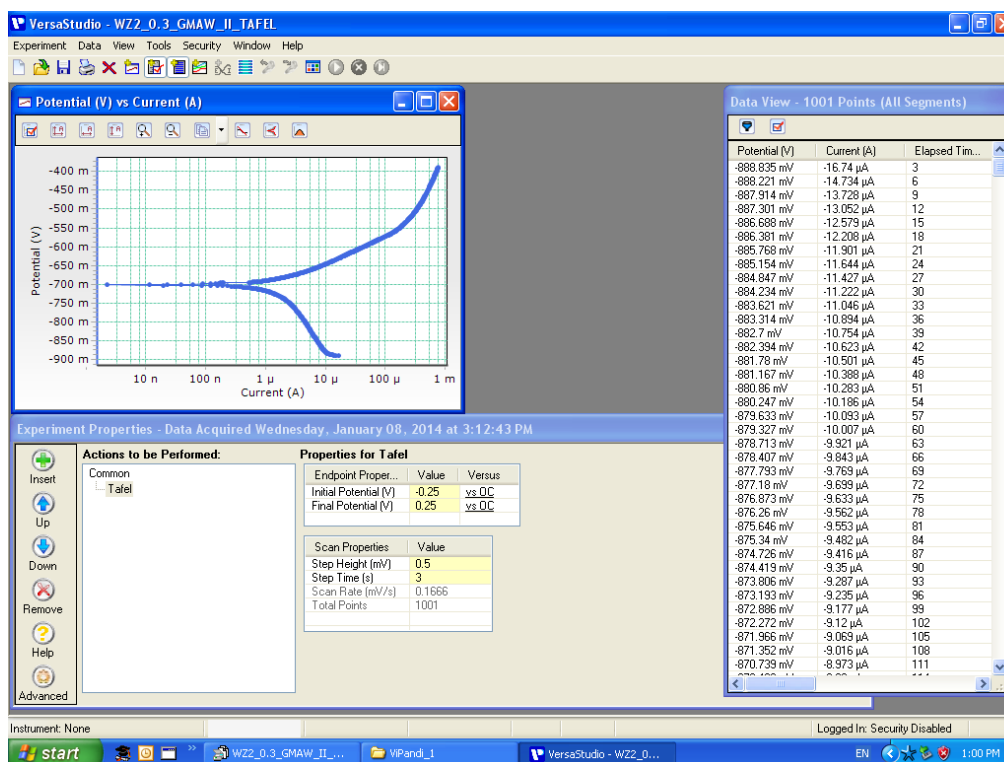
Ηλεκτρόδιο εργασίας (Work Electrode) αποτέλεσαν τα εξεταζόμενα δοκίμια. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode) χρησιμοποιήθηκε πλέγμα λευκόχρυσου. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode).

Καλομέλας είναι η κοινή ονομασία του Hg_2Cl_2 . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου κορεσμένου καλομέλανος ως προς H_2 είναι $E = +0.242\text{V}$. Για το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου λαμβάνεται κατά συνθήκη $E_0 = 0.00\text{V}$ σε κάθε θερμοκρασία. Επομένως αν μετρηθεί το δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανος, για να υπολογιστεί η τιμή που αντιστοιχεί στο πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου, προστίθεται η τιμή E του ηλεκτροδίου του κορεσμένου καλομέλανος στη μετρηθείσα τιμή δυναμικού.

Για να αποφευχθεί το φαινόμενο της πώσης τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του δοκιμίου (IR drop) το κελί διαθέτει ένα τριχοειδές σωληνάκι (luggin capillary).

7.2. Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο VersaSTAT 4 METEK ο οποίος συνοδεύεται από το λογισμικό VersaStudio (Princeton Applied Research) (Εικόνα 25). Με τη βοήθεια του ποτενσιοστάτη το εξεταζόμενο δοκίμιο, το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας, πολώνεται για ένα εύρος τάσεων, ενώ καταγράφεται η ένταση του ρεύματος που προκύπτει. Η διαφορά δυναμικού μετράται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα - SCE).



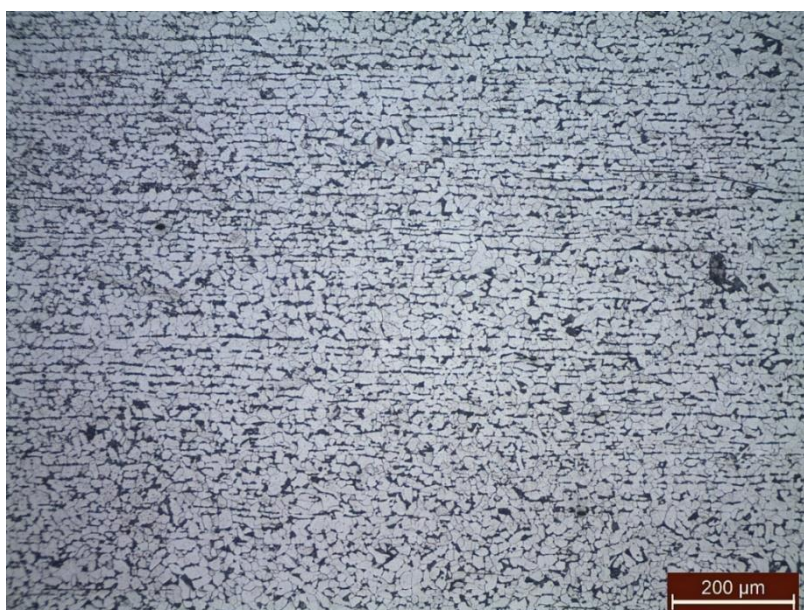
Εικόνα 25: Η διεπιφάνεια του λογισμικού VersaStudio

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

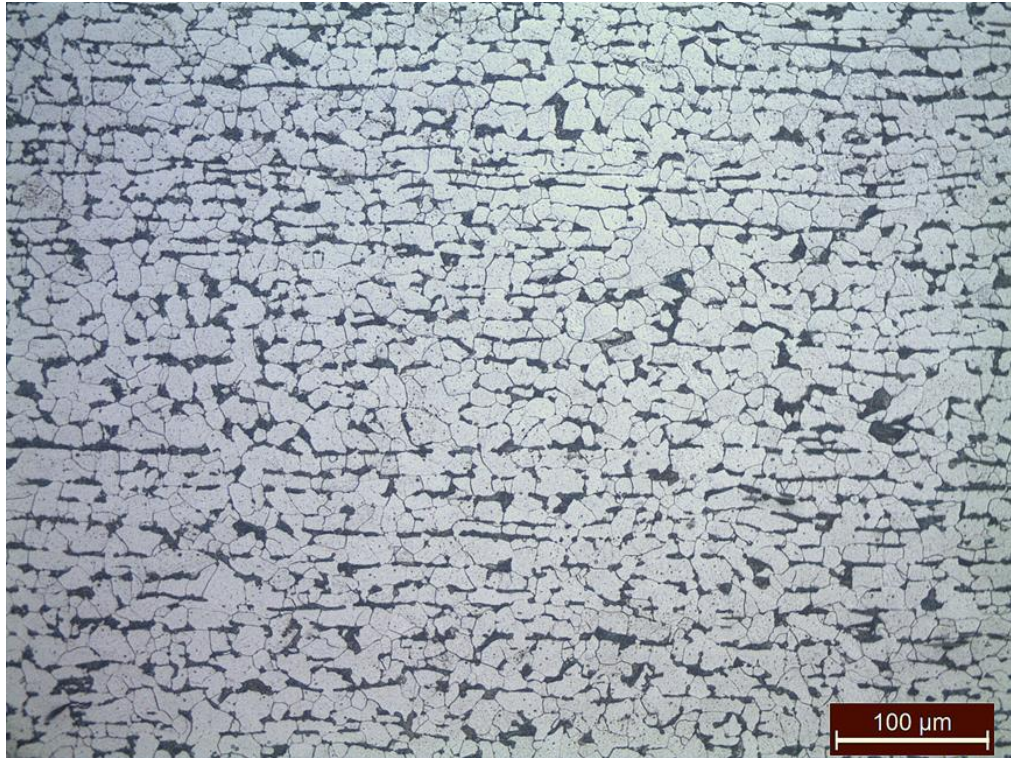
8. Οπτικό Μικροσκόπιο [11] [8] [14]

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται φωτογραφίες που λήφθηκαν με το οπτικό μικροσκόπιο και δείχνουν τις φάσεις και τη μικροδομή των δοκιμίων στις περιοχές του μετάλλου βάσης, της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, και της ζώνης τήξης καθώς και στις ζώνες μετάβασης μεταξύ αυτών των περιοχών.

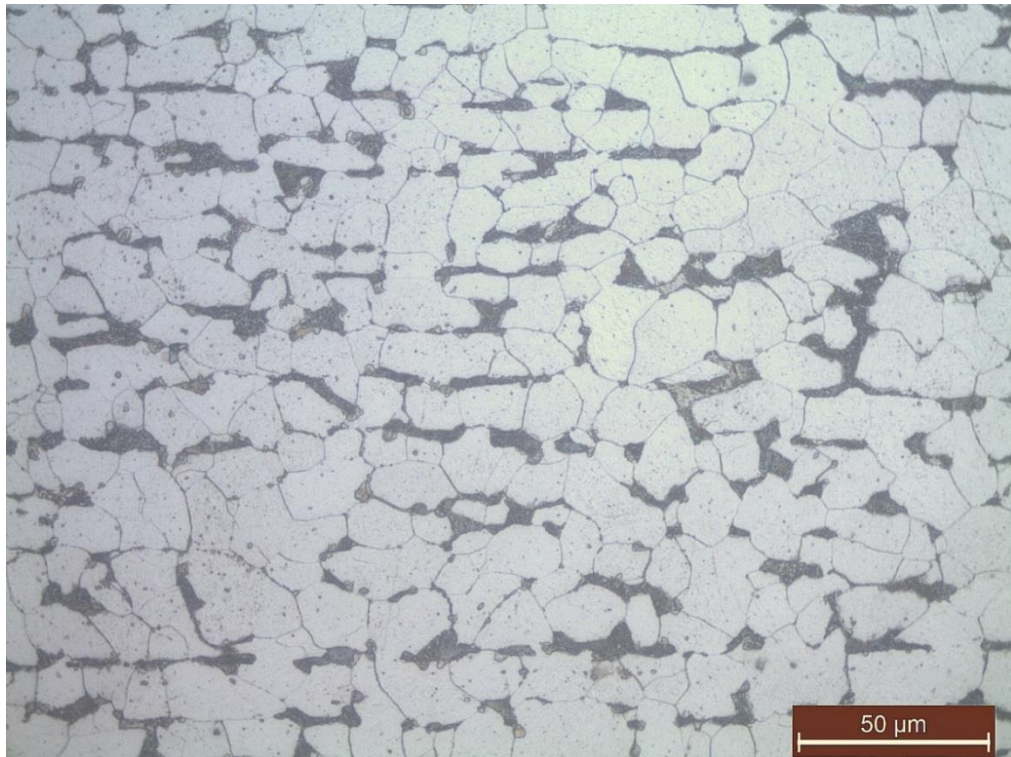
Στις εικόνες που ακολουθούν (Εικόνα 26, Εικόνα 27, Εικόνα 28) απεικονίζεται η δομή του μετάλλου βάσης (MB). Πρόκειται για φερριτοπερλιτική δομή. Με το ανοικτό γκρι χρώμα απεικονίζεται ο φερρίτης και με το σκούρο έως μαύρο χρώμα ο περλίτης. Η φερριτική δομή έχει μεγαλύτερη έκταση, όπως αναμένεται για τη χημική σύσταση του χάλυβα (0,18% C). Ο περλίτης δεν αποτελεί φάση, αλλά μίγμα φάσεων φερρίτη (α-φάση του Fe) και σεμεντίτη (καρβίδιο του σιδήρου - Fe_3C) και παρατηρείται στα περατωτικά άκρα του φερρίτη. Ο περλίτης, που αποτελείται από μία ομοιόμορφη εναλλαγή πλακιδίων φερρίτη και σεμεντίτη, πυρηνοποιείται στα όρια των κόκκων της γ-φάσης (ωστενίτης). Στο MB διακρίνονται ακόμη, ευθείες γραμμές, οι οποίες σχηματίζονται από την παράλληλη διάταξη των κόκκων, που οφείλεται στη διαδικασία της έλασης κατά την παραγωγή του χάλυβα.



Εικόνα 26: Μεταλλογραφία MB (ανοιχτόχρωμες περιοχές – φερρίτης, σκουρόχρωμες περιοχές – περλίτης)



Εικόνα 27: Μεταλλογραφία MB (ανοιχτόχρωμες περιοχές – φερρίτης, σκουρόχρωμες περιοχές – περλίτης)



Εικόνα 28: Μεταλλογραφία MB (ανοιχτόχρωμες περιοχές – φερρίτης, σκουρόχρωμες περιοχές – περλίτης)

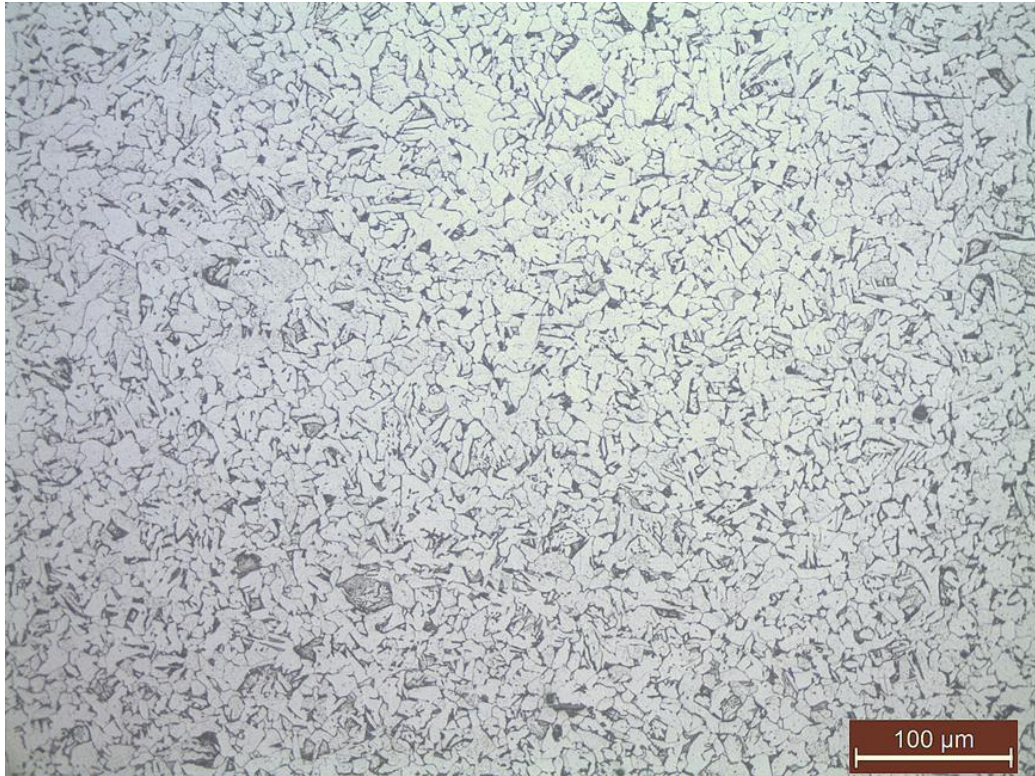
Στην Εικόνα 29 γίνεται εμφανής η αλλαγή της μικροδομής κατά τη μετάβαση από το MB στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ). Η ΘΕΖ αποτελεί τη μεταβατική περιοχή από την ομοιόμορφη λόγω της έλασης κατανομή των κόκκων του MB στην τυχαία κατανομή που εμφανίζει το Μέταλλο Συγκόλλησης. Κατά τη μετάβαση αυτή χάνονται οι παράλληλες γραμμές που παρατηρούνται στο MB εξαιτίας της έλασης. Επίσης παρατηρείται αλλαγή στο μέγεθος των κόκκων που οφείλεται στην επίδραση των θερμικών φαινομένων της συγκόλλησης.



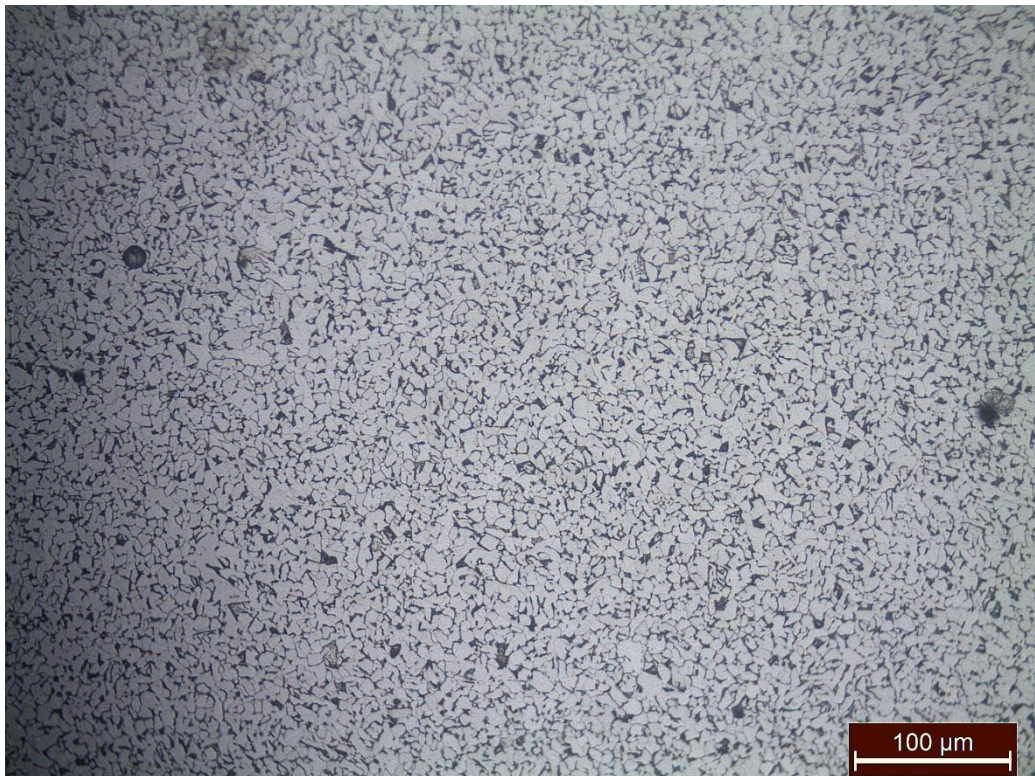
Εικόνα 29: Μεταλλογραφία στο όριο MB - ΘΕΖ στη συγκόλληση FCAW

Στη ΘΕΖ αναπτύσσονται θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε προκαλούνται αλλαγές μικροδομής στερεάς κατάστασης, αλλά όχι αρκετά υψηλές ώστε να προκληθεί τήξη. Επειδή κάθε σημείο της ΘΕΖ βιώνει διαφορετικά το θερμικό κύκλο, ο οποίος χαρακτηρίζεται από τη μέγιστη θερμοκρασία και το ρυθμό απόψυξης, σε κάθε σημείο της εμφανίζονται διαφορετικά χαρακτηριστικά μικροδομής και άλλη επιδεκτικότητα στη διάβρωση (Εικόνα 30, Εικόνα 31, Εικόνα 32, Εικόνα 33).

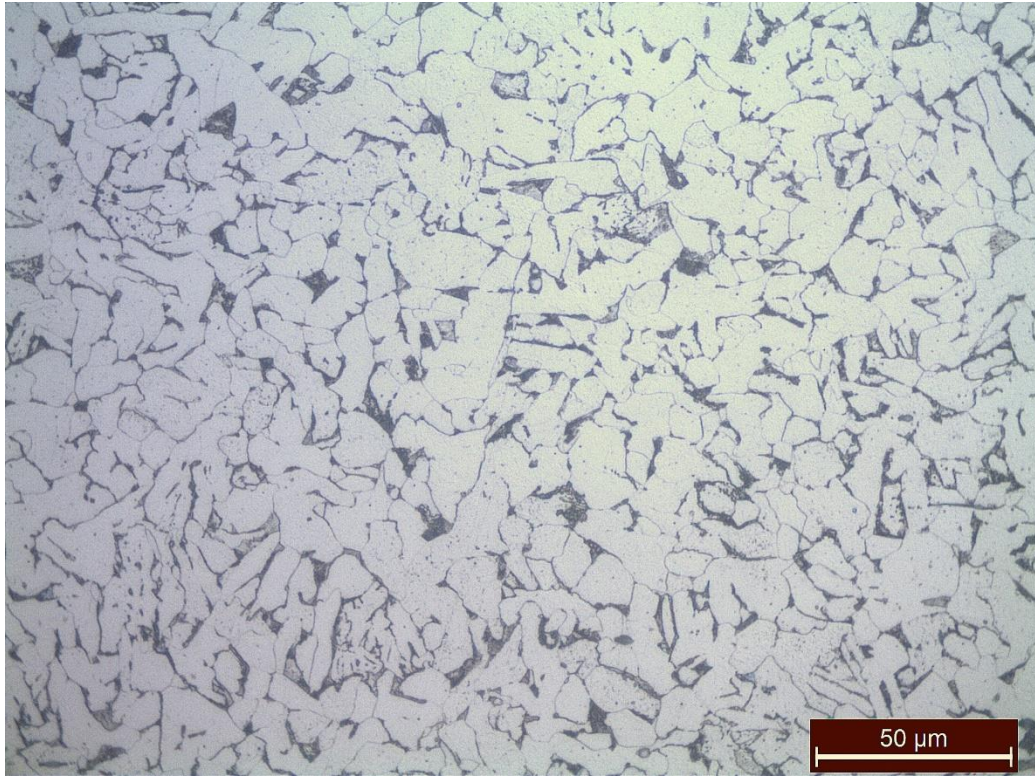
Συγκρίνοντας τη μικροδομή των δυο συγκολλήσεων FCAW και GMAW, είναι φανερό ότι οι κόκκοι στη ΘΕΖ της GMAW εμφανίζουν μεγαλύτερο μέγεθος σε σύγκριση με τη FCAW. Συνεπώς, με βάση την παρατηρούμενη μικροδομή αναμένεται η μικροσκληρότητα στην FCAW να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη GMAW, όπως και έδειξαν οι μετρήσεις σκληρότητας.



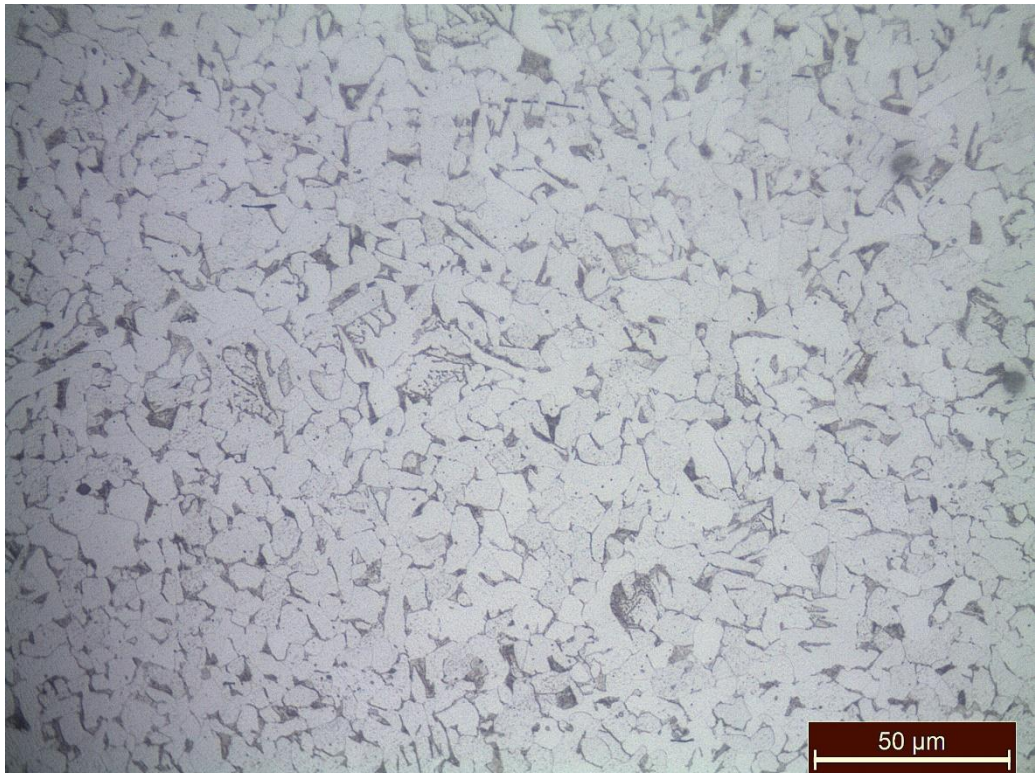
Εικόνα 30: Μεταλλογραφία ΘΕΖ στη συγκόλληση GMAW



Εικόνα 31: Μεταλλογραφία ΘΕΖ στη συγκόλληση FCAW

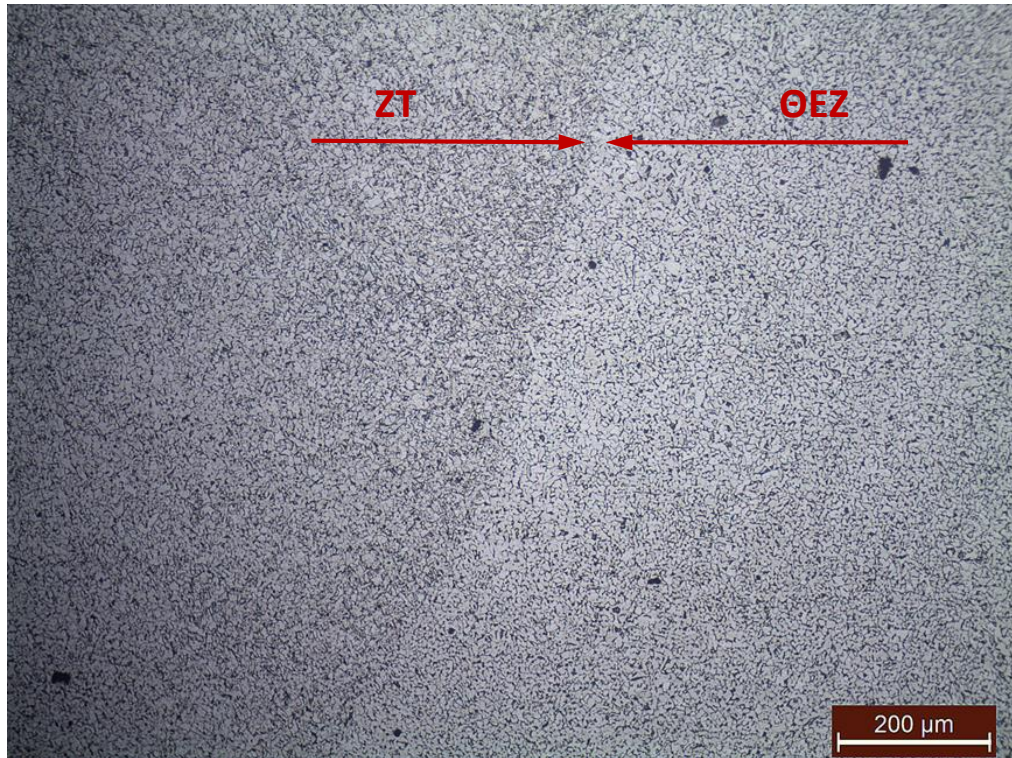


Εικόνα 32: Μεταλλογραφία ΘΕΖ στη συγκόλληση GMAW

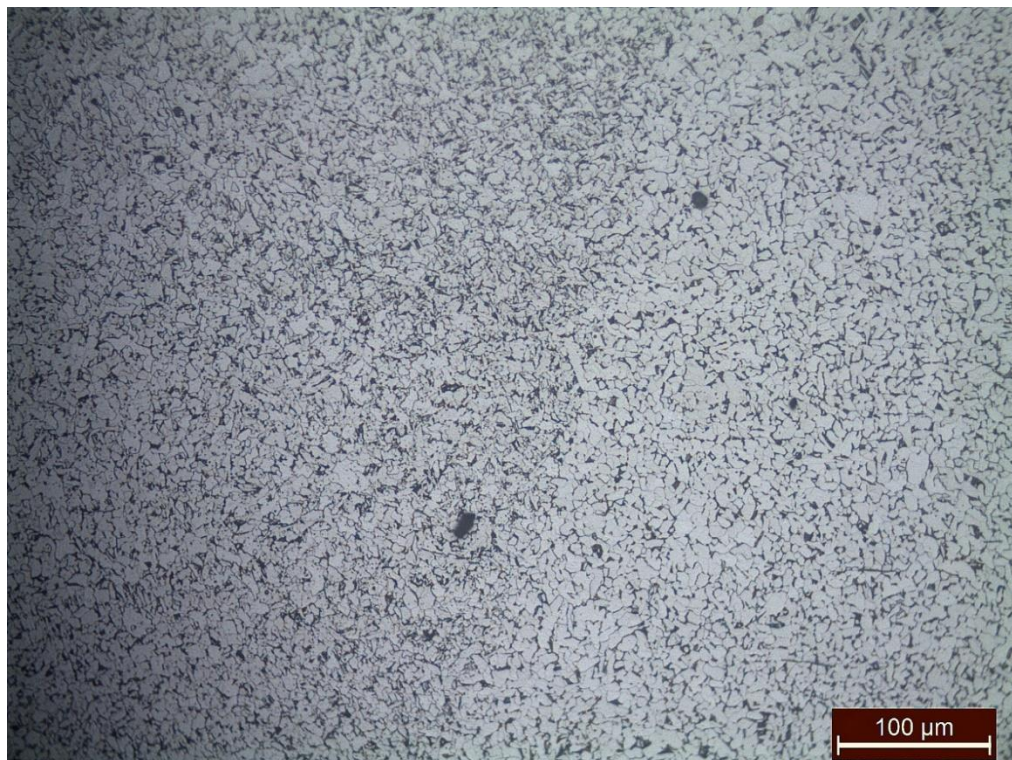


Εικόνα 33: Μεταλλογραφία ΘΕΖ στη συγκόλληση FCAW

Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 34, Εικόνα 35) διακρίνεται το όριο μεταξύ της ΘΕΖ και της ΖΤ όπου και πάλι παρατηρείται μεταβολή της μικροδομής.

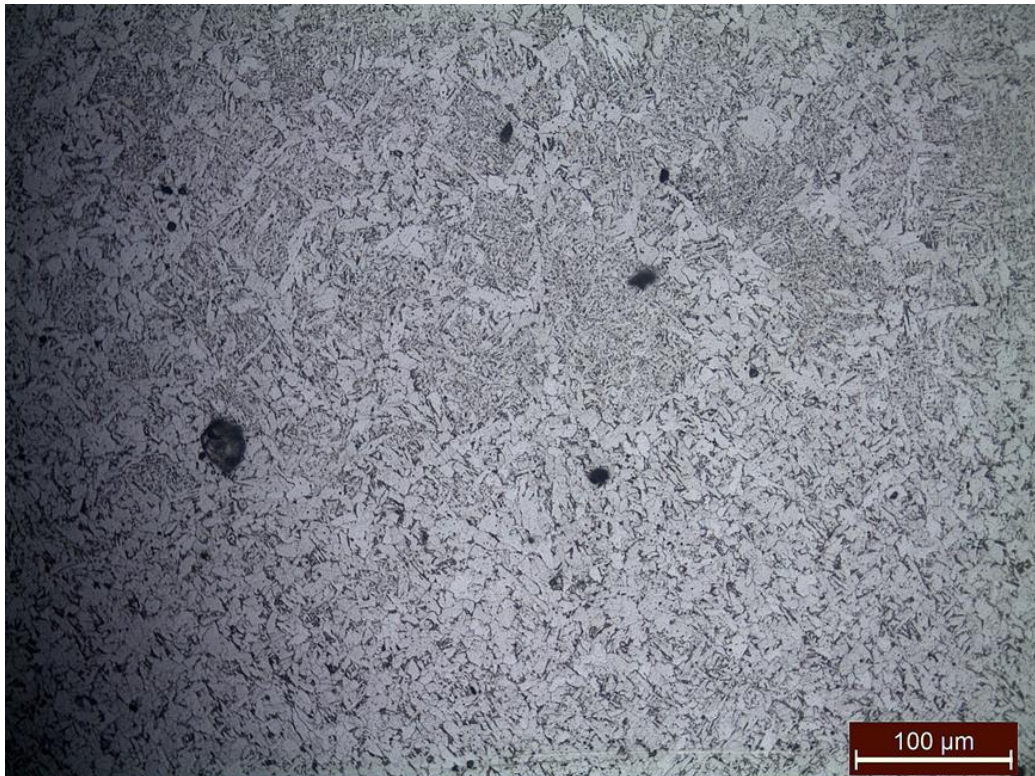


Εικόνα 34: Μεταλλογραφία στο όριο ΘΕΖ – ΖΤ στη συγκόλληση FCAW

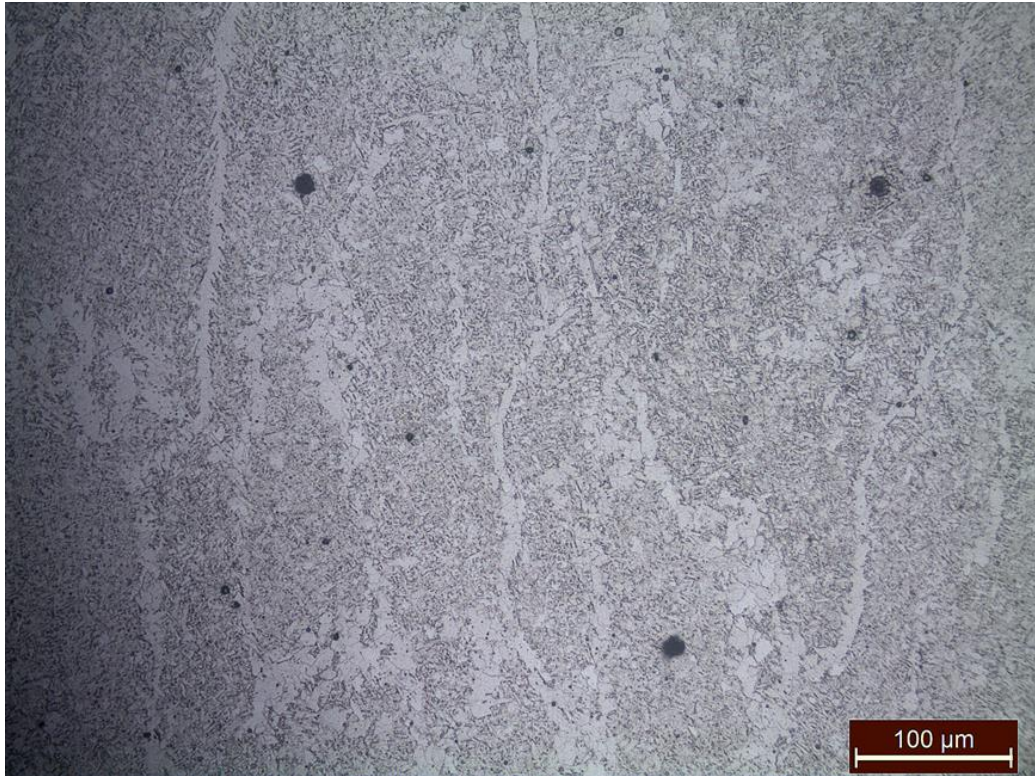


Εικόνα 35: Μεταλλογραφία στο όριο ΘΕΖ – ΖΤ στη συγκόλληση FCAW

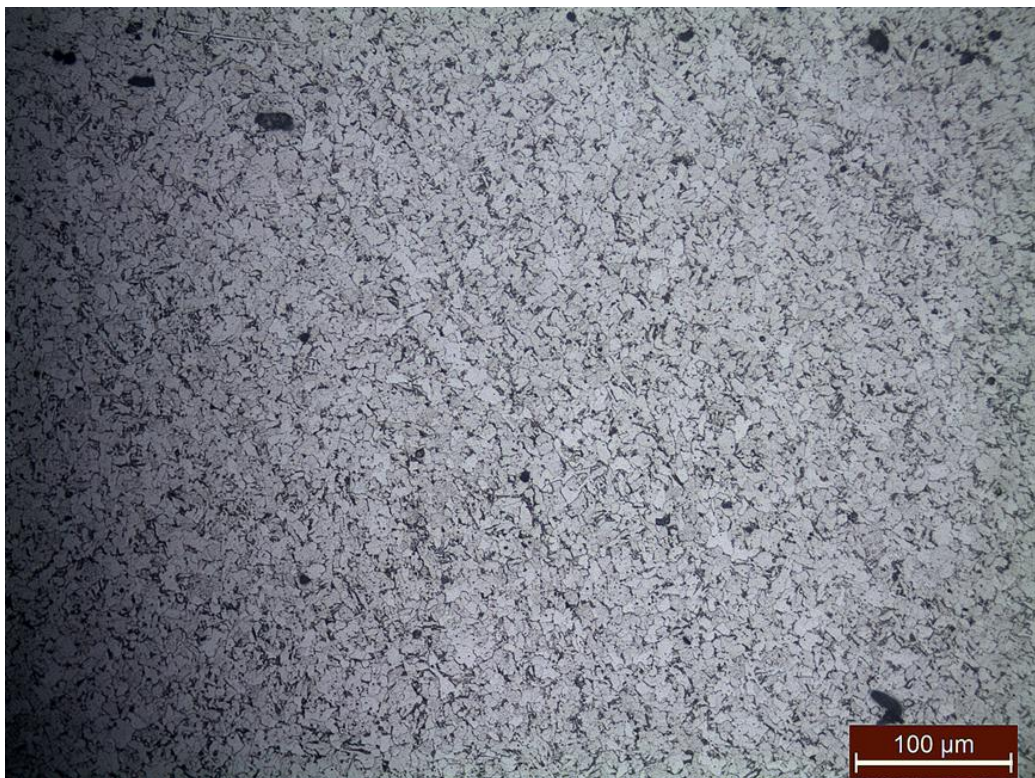
Σε κάποια σημεία της ΘΕΖ, αλλά κυρίως στη ΖΤ (Εικόνα 36, Εικόνα 39) και ιδιαίτερα στη συγκόλληση GMAW (Εικόνα 40), διακρίνεται η παρουσία βελονοειδούς φερρίτη (Widmanstätten), ο οποίος σχηματίζεται όταν η ταχύτητα απόψυξης είναι σχετικά γρήγορη και ο οποίος ευνοείται από την παρουσία καρβιδιογόνων στοιχείων όπως το Mn. Πρόκειται για μια δομή η οποία χαρακτηρίζεται από ένα γεωμετρικό μοτίβο που προκύπτει από τον σχηματισμό μιας νέας φάσης κατά μήκος ορισμένων κρυσταλλογραφικών επιπέδων του μητρικού στερεού διαλύματος. Ο προσανατολισμός του πλέγματος στη νέα φάση σχετίζεται κρυσταλλογραφικά με τον προσανατολισμό του πλέγματος στη μητρική φάση. Η ανάπτυξη βελονοειδούς φερρίτη μειώνει τη δυσθραυστότητα του χάλυβα. Όταν η ταχύτητα απόψυξης είναι σχετικά αργή, ο προετηκτοειδής φερρίτης εμφανίζεται σε κυτταροειδή μορφή.



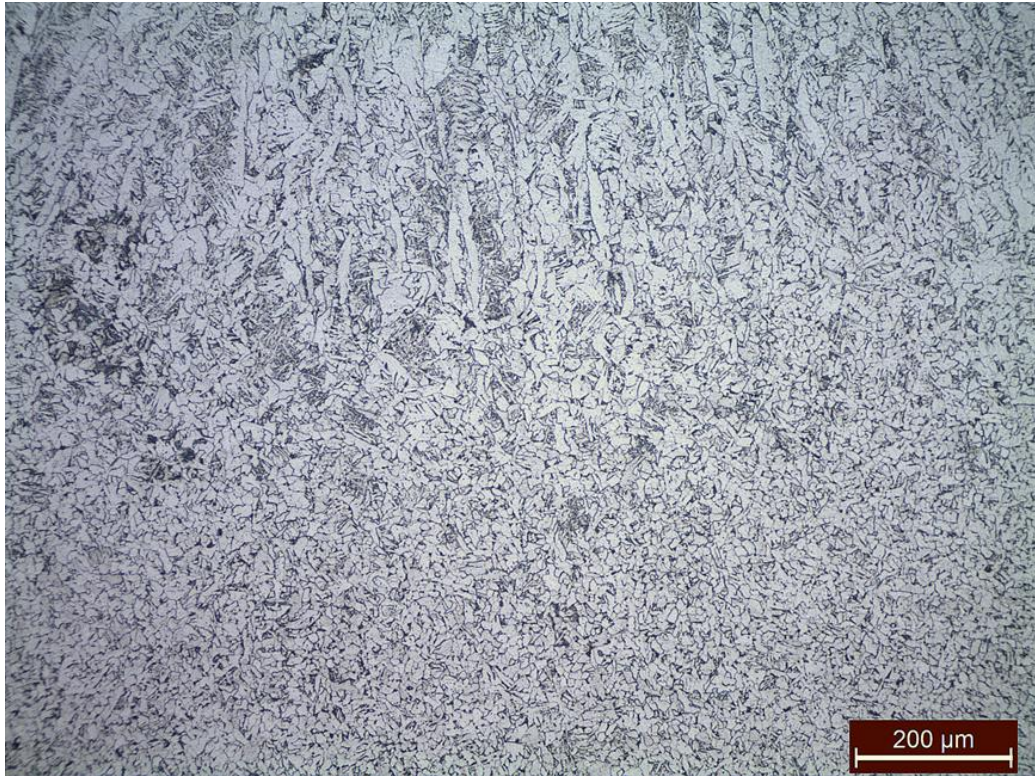
Εικόνα 36: Μεταλλογραφία στο όριο μεταξύ των δυο στρωμάτων της ΖΤ της συγκόλλησης FCAW



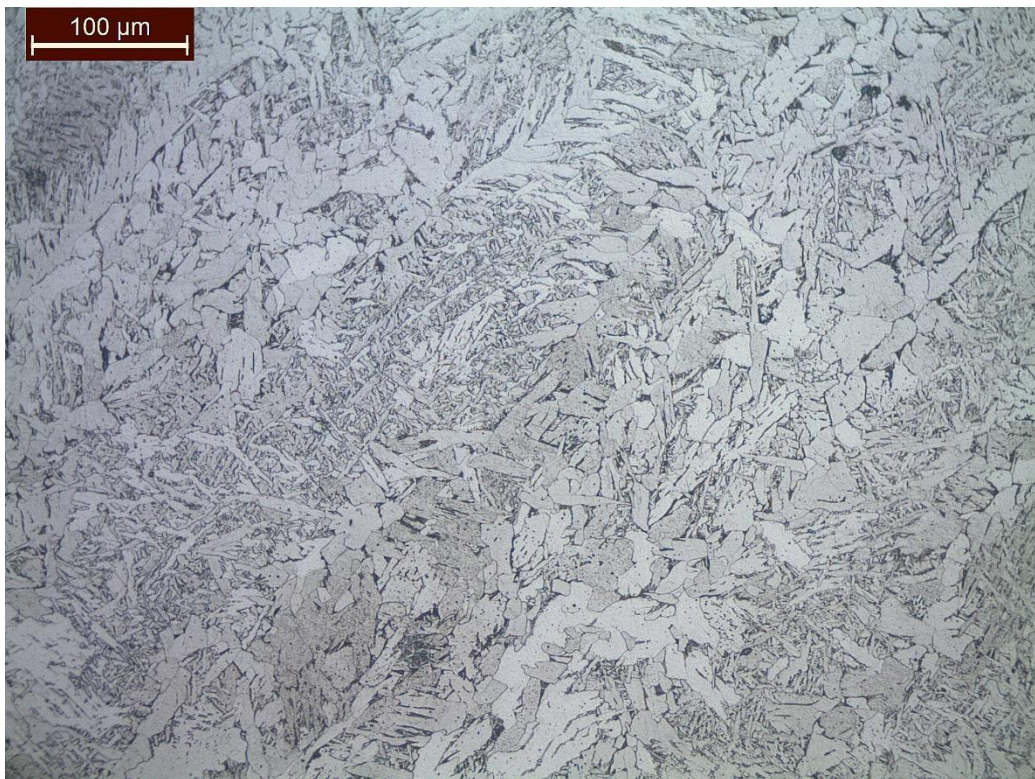
Εικόνα 37: Μεταλλογραφία του δεύτερου στρώματος της ΖΤ στη συγκόλληση FCAW (Σχηματισμός κόκκων δενδριτικής μορφής)



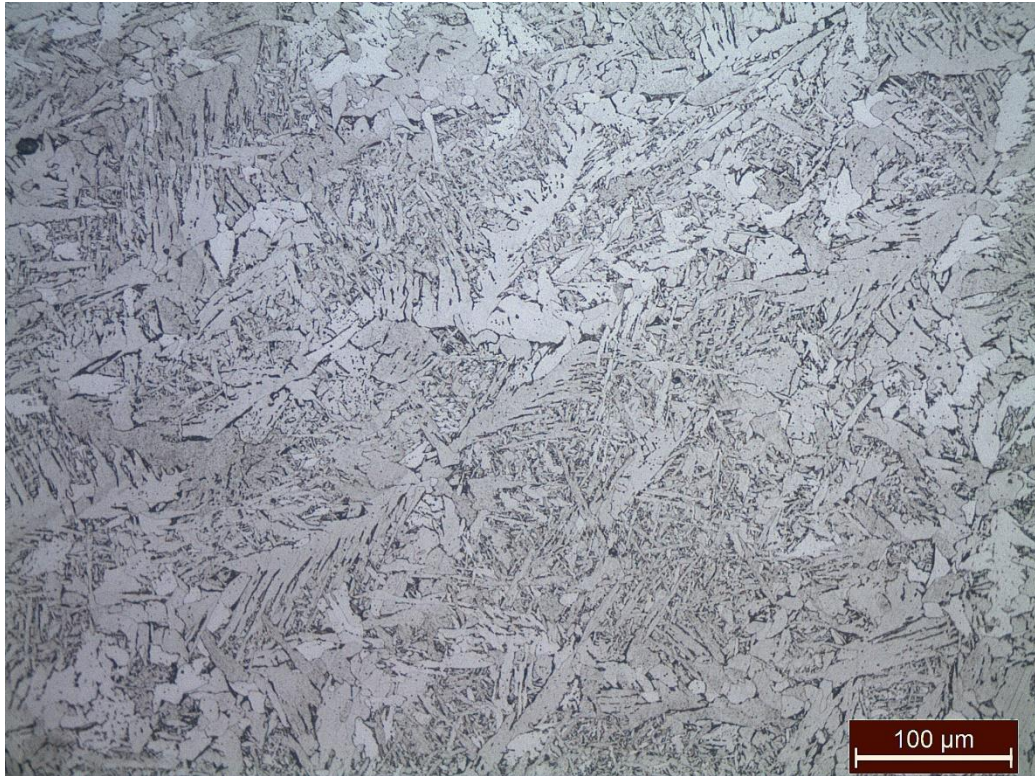
Εικόνα 38: Μεταλλογραφία του πρώτου στρώματος της ΖΤ της συγκόλλησης FCAW



Εικόνα 39: Μεταλλογραφία στο όριο ανάμεσα στα δυο στρώματα στη ΖΤ της συγκόλλησης GMAW



Εικόνα 40: Μεταλλογραφία του δεύτερου στρώματος της ΖΤ της συγκόλλησης GMAW (Σχηματισμός φερρίτη Widmanstätten)



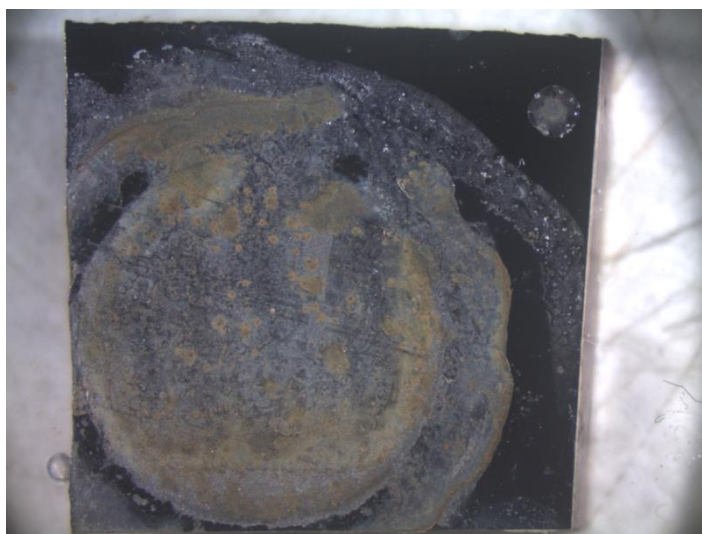
Εικόνα 41 : Μεταλλογραφία του πρώτου στρώματος της ΖΤ της συγκόλλησης GMAW

Τέλος λόγω της ταχείας στερεοποίησης από την υγρή φάση στη ΖΤ των συγκολλήσεων (Εικόνα 36, Εικόνα 39) και ιδιαίτερα στη δεύτερη στρώση τους, έχουν σχηματιστεί κόκκοι υπό τη μορφή δενδριτών (Εικόνα 37, Εικόνα 40). Ο προσανατολισμός των δενδριτών ακολουθεί τη διεύθυνση των ισόθερμων καμπυλών, με φορά αντίθετη προς τη ροή της θερμότητας. Οι δενδρίτες είναι τόσο λεπτότεροι, όσο η ταχύτητα απόψυξης είναι μεγαλύτερη.

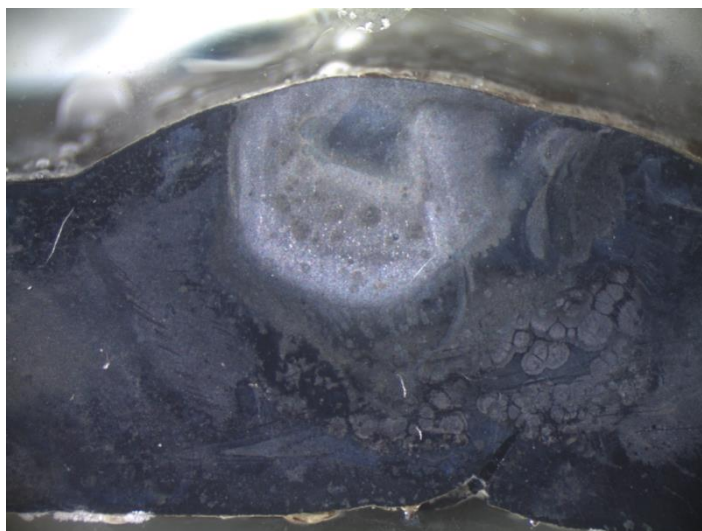
9. Διάβρωση [13]

Η μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων σε διάβρωση, πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρθηκε με εφαρμογή ηλεκτροχημικών μεθόδων. Με τη χρήση ηλεκτροχημικού κελιού, επιβάλλοντας διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου και μετρώντας την ένταση του ρεύματος που παράγεται, προκύπτουν οι καμπύλες πόλωσης. Δηλαδή, οι καμπύλες πόλωσης αποτελούν διαγράμματα που απεικονίζουν το επιβαλλόμενο δυναμικό σε συνάρτηση με το παραγόμενο ρεύμα. Με τις καμπύλες LPR λαμβάνονται 401 ζεύγη τιμών, δηλαδή 401 σημεία στα διαγράμματα τάσης – έντασης, ενώ στις καμπύλες Tafel λαμβάνονται 1001 σημεία.

Για τη μέθοδο της γραμμικής αντίστασης πόλωσης, το εύρος του επιβαλλόμενου δυναμικού είναι από -20 mV έως $+20$ mV. Αρχικά το ηλεκτρόδιο πολώνεται καθοδικά και στη συνέχεια ανοδικά. Αφού με τη μέθοδο της γραμμικής αντίστασης δεν εφαρμόζεται μεγάλο εύρος πόλωσης, η επιφάνεια του εξεταζόμενου δοκιμίου δεν αλλοιώνεται, οπότε το δοκίμιο μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις. Στην περίπτωση της τεχνικής Tafel, το εύρος εφαρμοζόμενης τάσης κυμαίνεται από -250 mV έως 250 mV, με αποτέλεσμα οι αλλοιώσεις στην προσβαλλόμενη επιφάνεια του εξεταζόμενου δοκιμίου να είναι εκτεταμένες όπως φαίνεται και στις εικόνες που ακολουθούν (Εικόνα 42, Εικόνα 43). Στην περίπτωση αυτή, προκειμένου το δοκίμιο να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις, πρέπει να περάσει εκ νέου από τη διαδικασία της λείανσης και της στίλβωσης.



Εικόνα 42: Το δοκίμιο MB μετά την Tafel ($E = 1 \text{ cm}^2$)



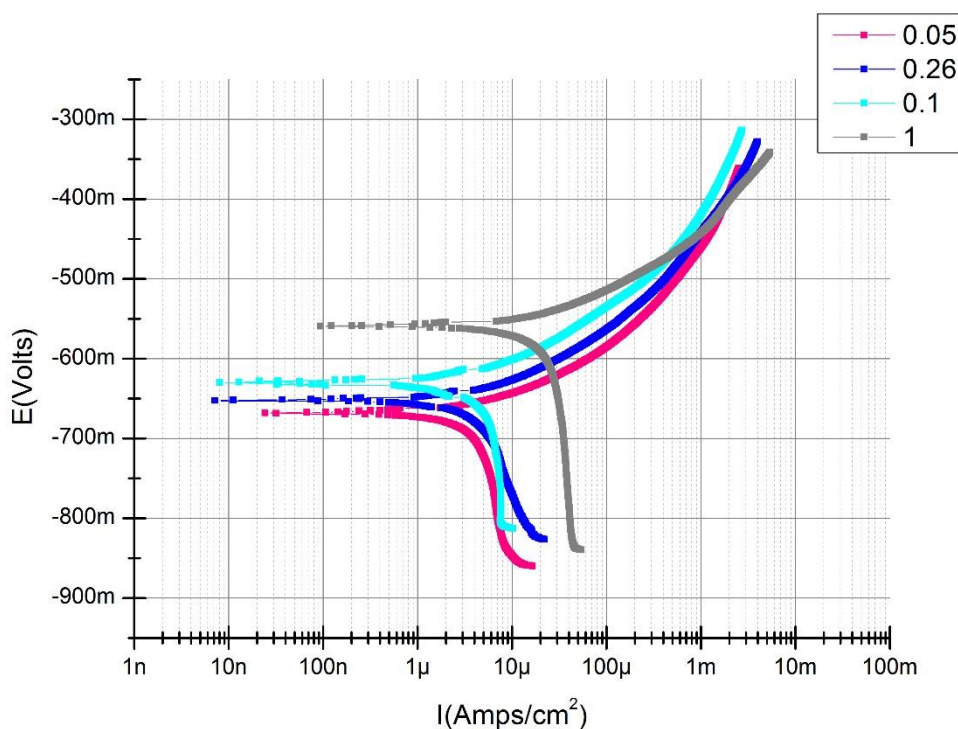
Εικόνα 43: Το δοκίμιο FCAW μετά την Tafel ($E = 0.05 \text{ cm}^2$)

Στη συνέχεια παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων με τη μέθοδο της ανοδικής πόλωσης (Tafel). Οι μετρήσεις πάρθηκαν για διαφορετικές τιμές εμβαδού της προσβαλλόμενης επιφάνειας, ώστε να απομονώνονται οι διαφορετικές περιοχές που εξετάζονται. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά ανά περιοχή (Μέταλλο Βάσης, Θερμικά Επηρασαμένη Ζώνη, 1^η και 2^η στρώση της Ζώνης Τήξης) και ανά διατομή της προσβαλλόμενης επιφάνειας ($E = 1, 0.26, 0.1, \text{ και } 0.05 \text{ cm}^2$), και για τις δύο μεθόδους συγκόλλησης GMAW και FCAW. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS).

9.1. Αποτελέσματα ανά περιοχή

9.1.1. Μέταλλο Βάσης

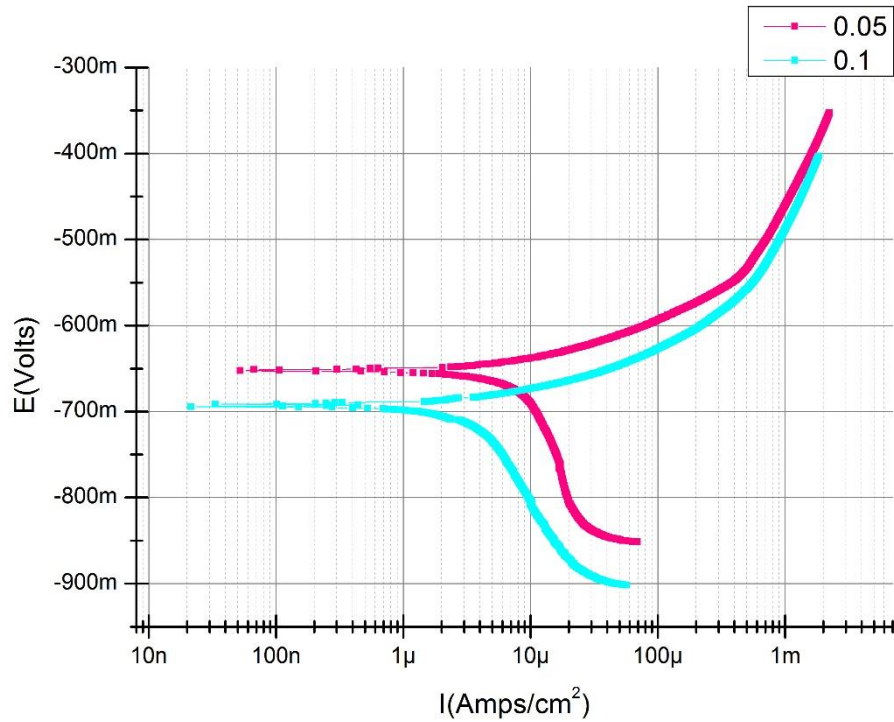
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για το Μέταλλο Βάσης, όταν το δοκίμιο εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη με διαφορετικές επιφάνειες, δηλαδή 0.05 , 0.1 , 0.26 , 1 cm^2 . Από τη μελέτη των καμπυλών προκύπτει ότι για διατομές 0.05 , 0.1 , 0.26 cm^2 , οι καμπύλες υποδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά, με δυναμικό διάβρωσης E_{corr} περίπου -650 mV , χαρακτηριστική τιμή για φερριτοπερλιτικούς χάλυβες. Οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης είναι περίπου 1 έως $2 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Η καμπύλη που αφορά στην επιφάνεια 1 cm^2 , εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερες τιμές δυναμικού, δηλαδή μικρότερη τάση για διάβρωση, αλλά η τιμή του ρεύματος εμφανίζεται ελαφρώς υψηλότερη, περίπου 8 έως $9 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$, υποδεικνύοντας μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης.



Διάγραμμα 6 : Καμπύλη ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης για διαφορετικές διατομές

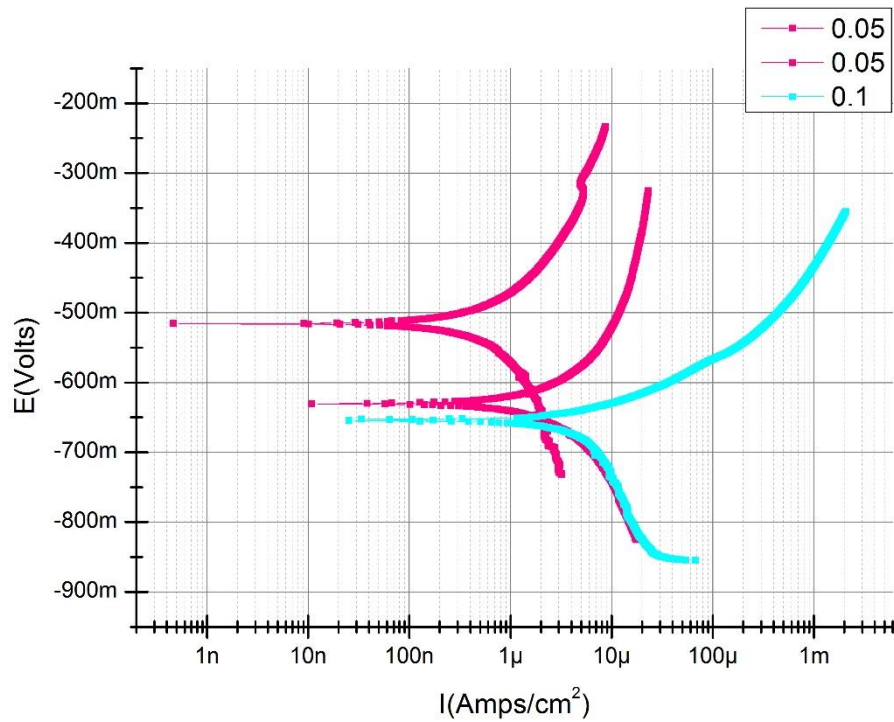
9.1.2. Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (Συγκολλήσεις FCAW – GMAW)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι Καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τη ΘΕΖ της συγκόλλησης FCAW και για εμβαδά προσβαλλόμενων επιφανειών 0.05 και 0.1 cm^2 . Στις περιπτώσεις αυτές το δυναμικό διάβρωσης κυμαίνεται από -650 έως -700 mV , και το ρεύμα διάβρωσης είναι περίπου 2 με $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Παρατηρείται ότι οι διαφορετικές διατομές δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές ως προς τα μεγέθη της διάβρωσης.



Διάγραμμα 7 : Καμπύλη ανοδικής πόλωσης της ΘΕΖ της συγκόλλησης FCAW

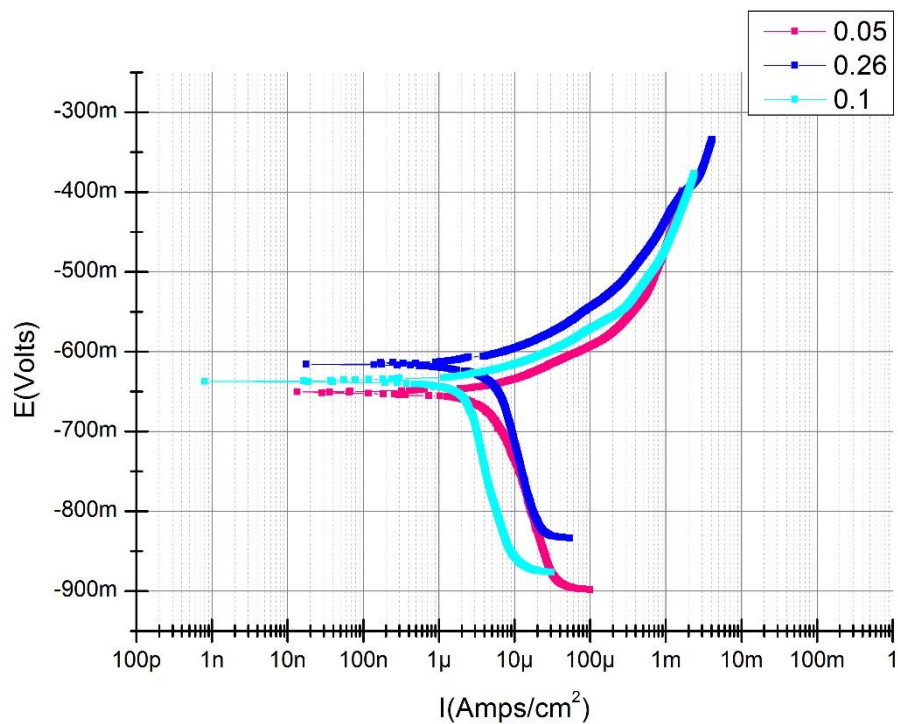
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τη ΘΕΖ της συγκόλλησης GMAW. Μεταξύ των καμπυλών, ακόμη και για την ίδια διατομή 0.05 cm^2 , εμφανίζεται απόκλιση η οποία μπορεί να αποδοθεί στο μικρό εύρος της ΘΕΖ, καθώς και στη διαφοροποιημένη μικροδομή της. Δηλαδή, ακόμη και όταν η διατομή που εκτίθεται στο διάλυμα NaCl είναι 0.05 cm^2 , μπορεί να περιλαμβάνει και γειτονικές περιοχές π.χ. Μέταλλο Βάσης ή και Ζώνη Τήξης.



Διάγραμμα 8 : Καμπύλη ανοδικής πόλωσης της ΘΕΖ της συγκόλλησης GMAW

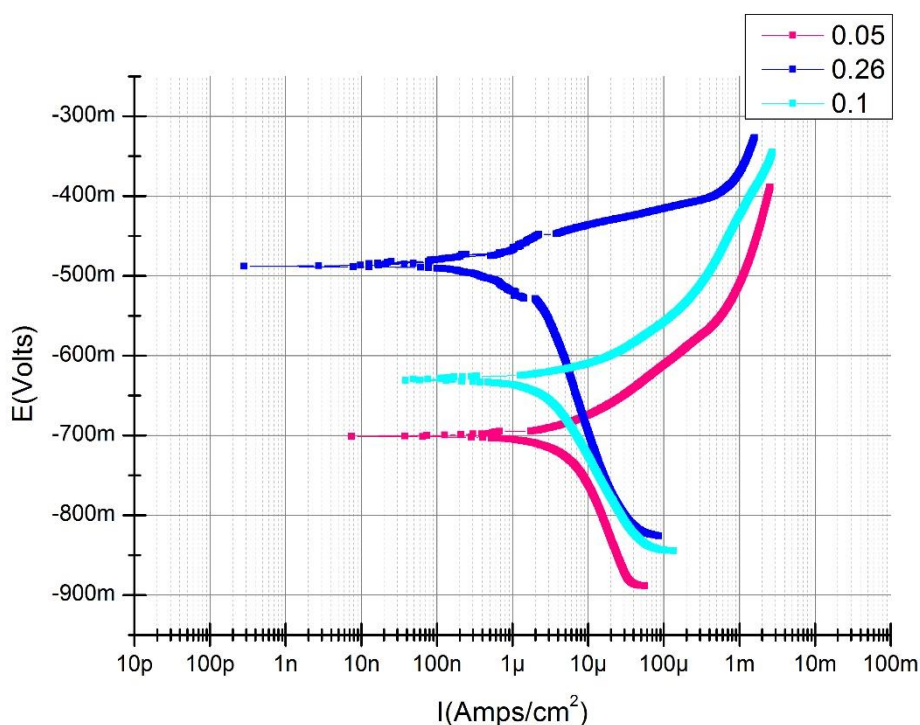
9.1.3. 1η Στρώση Ζώνη Τήξης (Συγκολλήσεις FCAW – GMAW)

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για την 1η Στρώση στη Ζώνη Τήξης της συγκόλλησης FCAW, όταν το δοκίμιο εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη με διαφορετικές επιφάνειες, δηλαδή 0.05 , 0.1 , 0.26 cm^2 . Από τη μελέτη των καμπυλών προκύπτει ότι για διατομές 0.05 , 0.1 , 0.26 cm^2 , οι καμπύλες υποδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά, με δυναμικό διάβρωσης E_{corr} περίπου -650 mV . Οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης είναι περίπου 4 έως $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



Διάγραμμα 9 : Καμπύλη ανοδικής πόλωσης της 1^{ης} στρώσης της συγκόλλησης FCAW

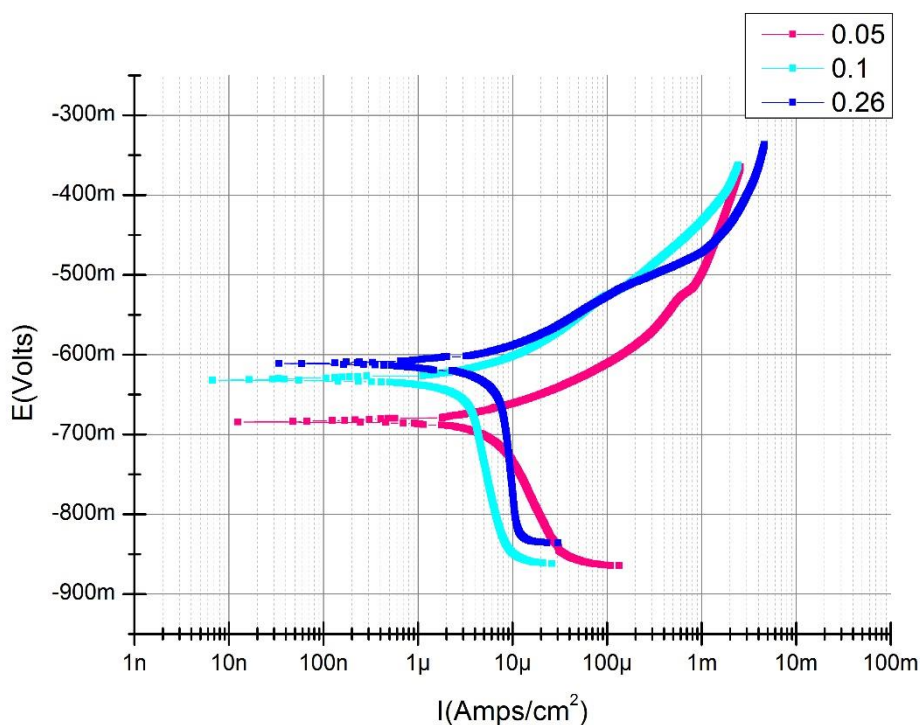
Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τη 1η Στρώση στη Ζώνη Τήξης της συγκόλλησης GMAW, όταν το δοκίμιο εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη με διαφορετικές επιφάνειες, δηλαδή 0.05 , 0.1 , 0.26 cm^2 . Από τη μελέτη των καμπυλών πόλωσης προκύπτει η διαφοροποίησή τους για τις διαφορετικές διατομές, τόσο ως προς το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} , όσο και ως προς το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} . Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η διατομή το δυναμικό διάβρωσης αυξάνεται, ενώ το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} μειώνεται. Για τη διατομή 0.26 cm^2 , το ρεύμα διάβρωσης είναι μικρότερο περίπου κατά μία τάξη μεγέθους. Δηλαδή, ενώ για τις άλλες δύο διατομές το ρεύμα είναι περίπου 1 έως $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, για τη διατομή 0.26 cm^2 , είναι περίπου $200 \text{ nA}/\text{cm}^2$.



Διάγραμμα 10 : Καμπύλη ανοδικής πόλωσης της 1^{ης} στρώσης της ΖΤ της συγκόλλησης GMAW

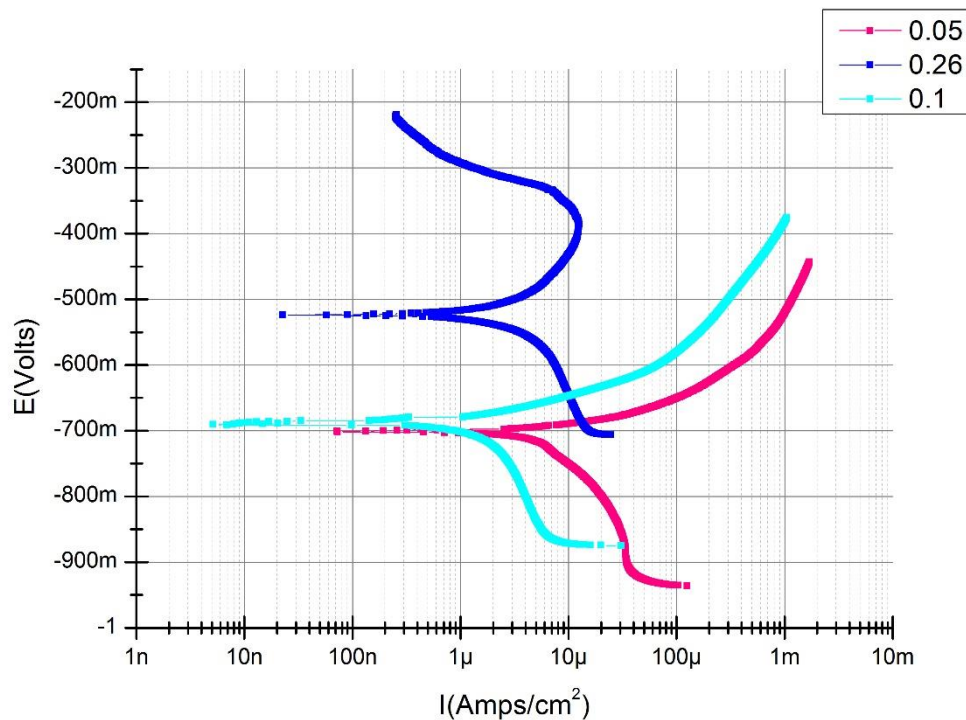
9.1.4. 2^η Στρώση Ζώνη Τήξης (Συγκολλήσεις FCAW – GMAW)

Στο παρακάτω διάγραμμα, εμφανίζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για το δεύτερο πάσο της συγκόλλησης FCAW και για τις τρεις διαφορετικές διατομές 0.05 , 0.1 , 0.26 cm^2 . Όπως διαπιστώνεται, στις καμπύλες αυτές δεν εμφανίζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις. Μεγαλώνοντας τη διατομή, αυξάνεται ελαφρά και το δυναμικό διάβρωσης από τα -690 mV που αντιστοιχούν στη διατομή 0.05 cm^2 , στα -610 mV που αντιστοιχούν στη διατομή 0.26 cm^2 , ενώ το ρεύμα διάβρωσης εμφανίζει παρόμοιες τιμές 1 με 2 mA και για τις τρεις διατομές.



Διάγραμμα 11 : Καμπύλη ανοδικής πόλωσης της 2^{ης} στρώσης της ΖΤ της συγκόλλησης FCAW

Στην περίπτωση του δεύτερου πάσου της Ζώνης Τήξης της συγκόλλησης GMAW, όπως και στο πρώτο πάσο της GMAW, παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις για τα διαφορετικά εμβαδά που εκτίθενται στον ηλεκτρολύτη. Ιδιαίτερα στην περίπτωση της διατομής 0.26 cm^2 , η καμπύλη πόλωσης που προέκυψε αφενός έχει μεγαλύτερη τιμή E_{corr} , δηλαδή μικρότερη τάση για διάβρωση σε σχέση με τις διατομές 0.05 και 0.1 cm^2 , αφετέρου έχει διαφορετική μορφή το ανοδικό τμήμα της καμπύλης, με τις τιμές της έντασης του ρεύματος στο τμήμα αυτό αρχικά να αυξάνονται και στη συνέχεια να μειώνονται. Οι έντονες διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στη Ζώνη Τήξης της συγκόλλησης GMAW, σε σχέση με τη Ζώνη Τήξης της FCAW, συνάδουν με τις εικόνες που λάβαμε στο Οπτικό Μικροσκόπιο, καθώς η Ζώνη Τήξης της GMAW παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη μεταλλουργική ανομοιομορφία (διαφοροποιημένο μέγεθος κόκκων, σχηματισμός φερρίτη Widmanstätten).

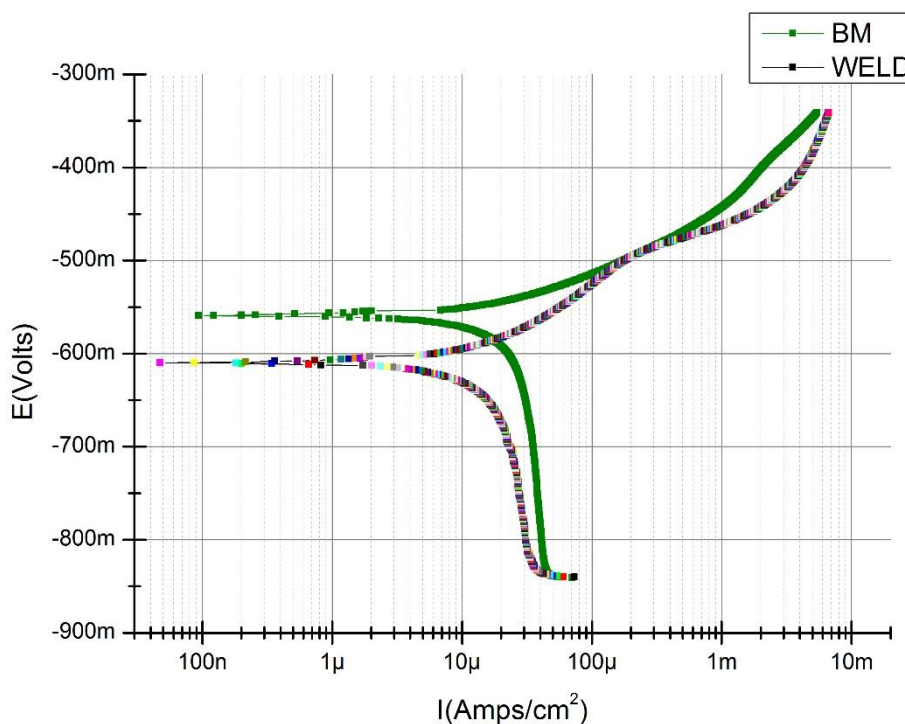


Διάγραμμα 12 : Καμπύλη ανοδικής πόλωσης της 2^{ης} στρώσης της ΖΤ της συγκόλλησης GMAW

9.2. Αποτελέσματα ανά διατομή

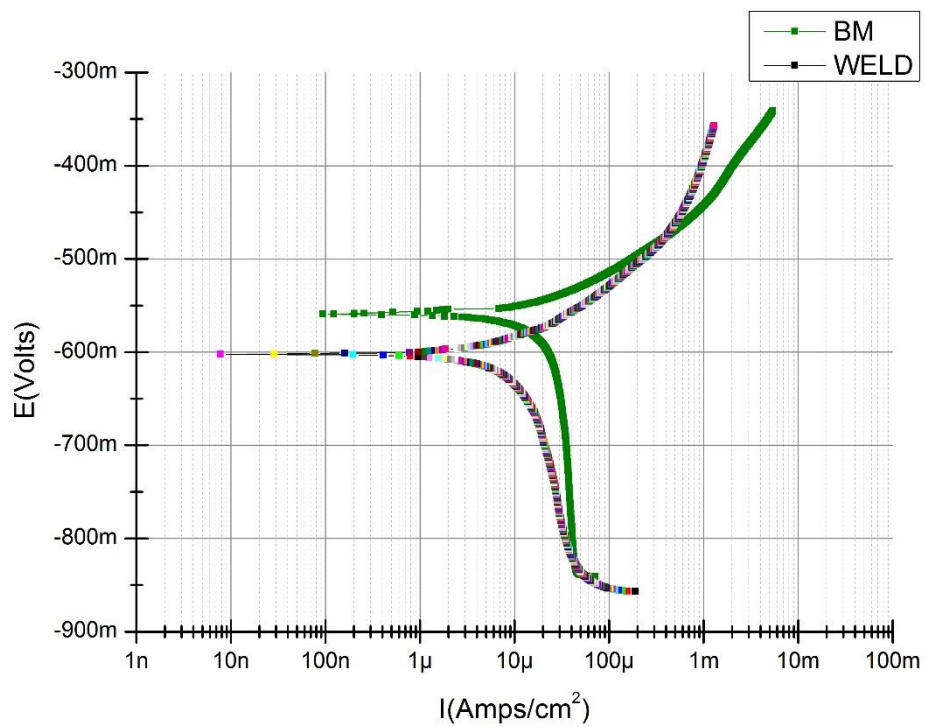
9.2.1. $E = 1 \text{ cm}^2$

Στο επόμενο διάγραμμα παρατίθενται συγκριτικά οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για το Μέταλλο Βάσης και για τη συγκόλληση FCAW, όταν το εμβαδό της περιοχής που εκτίθεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι 1 cm^2 . Αυτό το εμβαδό διατομής περιλαμβάνει όλες τις περιοχές του δοκιμίου της συγκόλλησης (Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη, Ζώνη Τήξης) αλλά και Μέταλλο Βάσης. Συνολικά λοιπόν η συγκόλληση παρουσιάζει ελαφρά χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} (περίπου -610mV έναντι -560mV του MB), δηλαδή από θερμοδυναμική σκοπιά παρουσιάζει ελαφρά μεγαλύτερη τάση για διάβρωση αλλά από τη σκοπιά της κινητικής των αντιδράσεων παρουσιάζει ελαφρά μικρότερο ρυθμό διάβρωσης (παρουσιάζει ρεύμα διάβρωσης 3 με $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ενώ το Μέταλλο Βάσης 4 με $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).



Διάγραμμα 13 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης FCAW για εμβαδό έκθεσης 1 cm^2

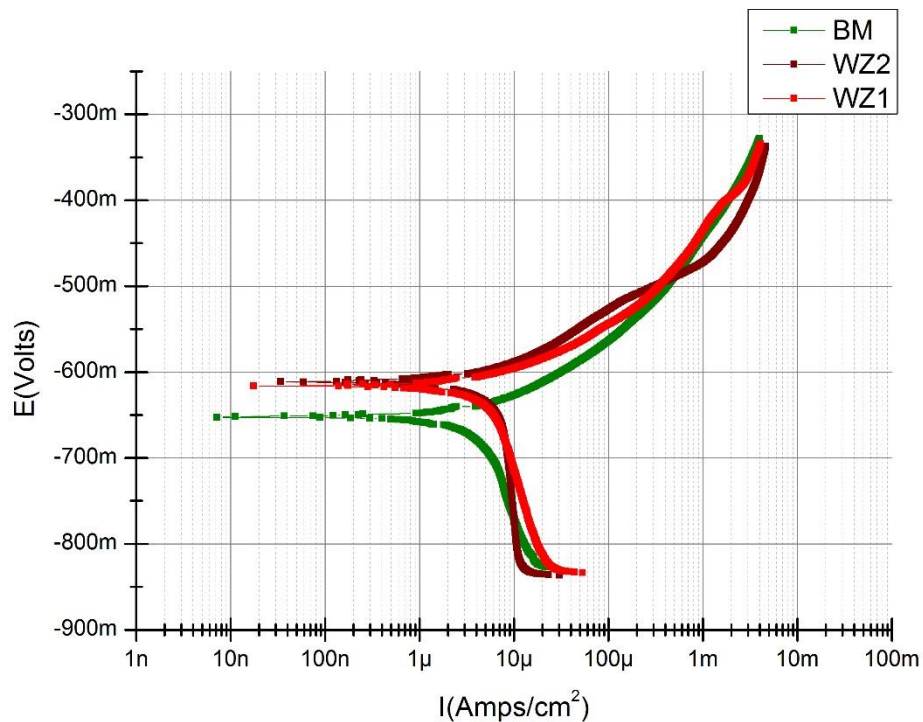
Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και στην περίπτωση των παρακάτω διαγραμμάτων, για διατομή 1 cm^2 του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης GMAW. Και πάλι η τάση για διάβρωση της συγκόλλησης είναι ελαφρά μικρότερη (E_{corr} περίπου -600 mV για τη συγκόλληση GMAW έναντι -560 mV για το Μέταλλο Βάσης). Το ρεύμα διάβρωσης της συγκόλλησης είναι περίπου 2 με $3\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ενώ το ρεύμα διάβρωσης του Μετάλλου Βάσης είναι περίπου 4 με $5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, άρα και πάλι το MB εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης.



Διάγραμμα 14 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης GMAW για εμβαδό έκθεσης 1 cm^2

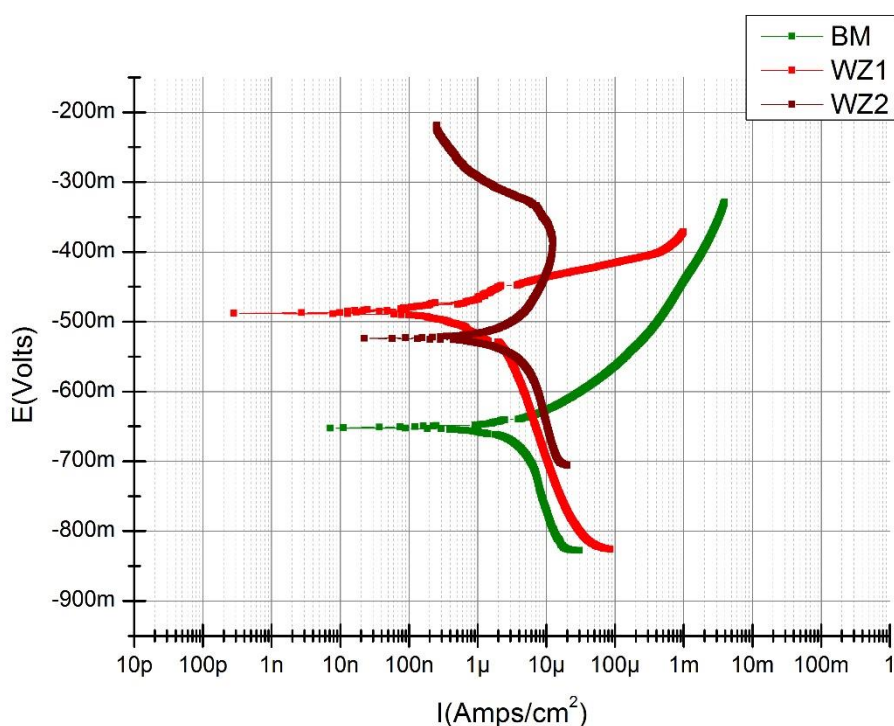
9.2.2. $E = 0,26 \text{ cm}^2$

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει τις καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τα δυο περάσματα του Μετάλλου Συγκόλλησης της FCAW και για το Μέταλλο Βάσης, όταν η επιφάνεια που εκτίθεται είναι 0.26 cm^2 . Οι καμπύλες πόλωσης για τις δύο στρώσεις του Μετάλλου Συγκόλλησης σχεδόν ταυτίζονται και είναι πολύ κοντά στις τιμές που προέκυψαν για το Μέταλλο Βάσης. Όλες οι καμπύλες εμφανίζουν ρεύμα διάβρωσης I_{corr} 1 με $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ενώ η Ζώνη Τήξης εμφανίζει ελαφρά μικρότερη αντοχή στη διάβρωση (περίπου 40 mV πάνω από τα -650 mV του Μετάλλου Βάσης). Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της διατομής των 0.26 cm^2 , οι μετρήσεις που λήφθηκαν δεν περιορίζονταν στα όρια των μετρούμενων περιοχών, αλλά επηρεάζονταν από τις διπλανές περιοχές.



Διάγραμμα 15 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης FCAW για εμβαδό έκθεσης 0.26 cm^2

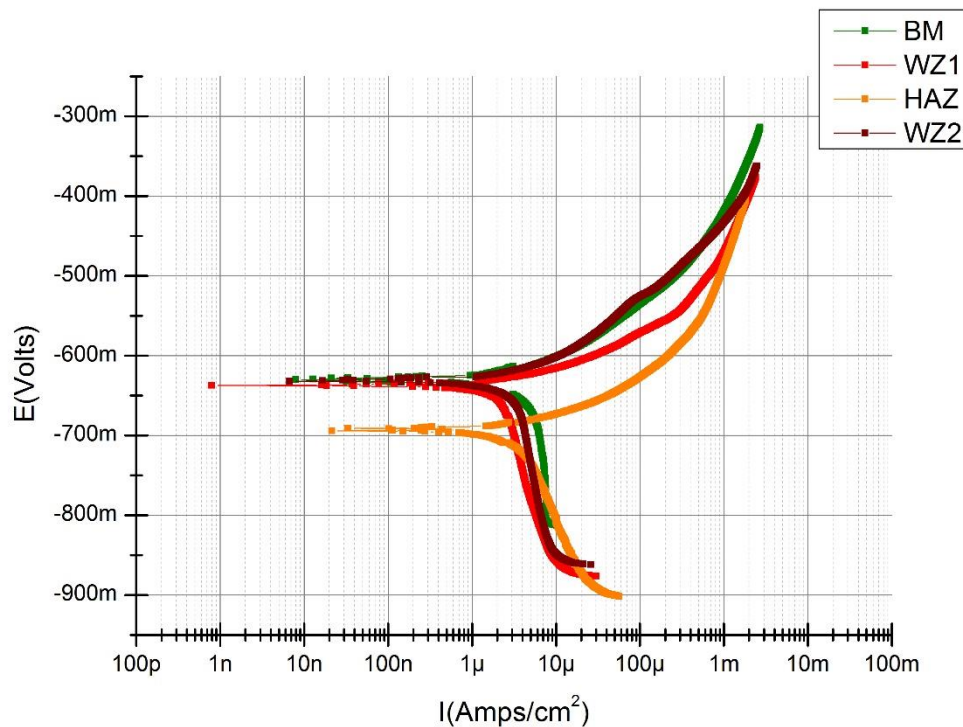
Σε αντίθεση με τα παραπάνω, οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τα δυο περάσματα του Μετάλλου Συγκόλλησης της GMAW και για το Μέταλλο Βάσης όταν η επιφάνεια που εκτίθεται είναι 0.26 cm^2 , παρουσιάζουν έντονη ανομοιογένεια, εξαιτίας της μεταλλουργικής διαφοροποίησης των περιοχών των συγκολλήσεων GMAW. Η τάση για διάβρωση είναι μειωμένη στη Ζώνη Τήξης σε σχέση με το Μέταλλο Βάσης, και συγκεκριμένα η πρώτη στρώση παρουσιάζει μικρότερη τάση για διάβρωση σε σχέση με τη δεύτερη στρώση. Παράλληλα παρατηρείται μείωση του ρυθμού διάβρωσης από το Μέταλλο Βάσης στη δεύτερη και στη συνέχεια στην πρώτη στρώση της συγκόλλησης. Συνολικά δηλαδή η Ζώνη Τήξης της GMAW παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με το Μέταλλο Βάσης, αλλά και σε σχέση με τη Ζώνη Τήξης της FCAW που είδαμε στο προηγούμενο διάγραμμα (Διάγραμμα 15). Το αποτέλεσμα αυτό συμπίπτει και με τις μετρήσεις μικροσκληρότητας που έδειξαν μεγαλύτερη σκληρότητα και στα δύο στρώματα της Ζώνης Τήξης της FCAW σε σχέση με τη Ζώνη Τήξης της GMAW (Διάγραμμα 5).



Διάγραμμα 16 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης GMAW για εμβαδό έκθεσης 0.26 cm^2

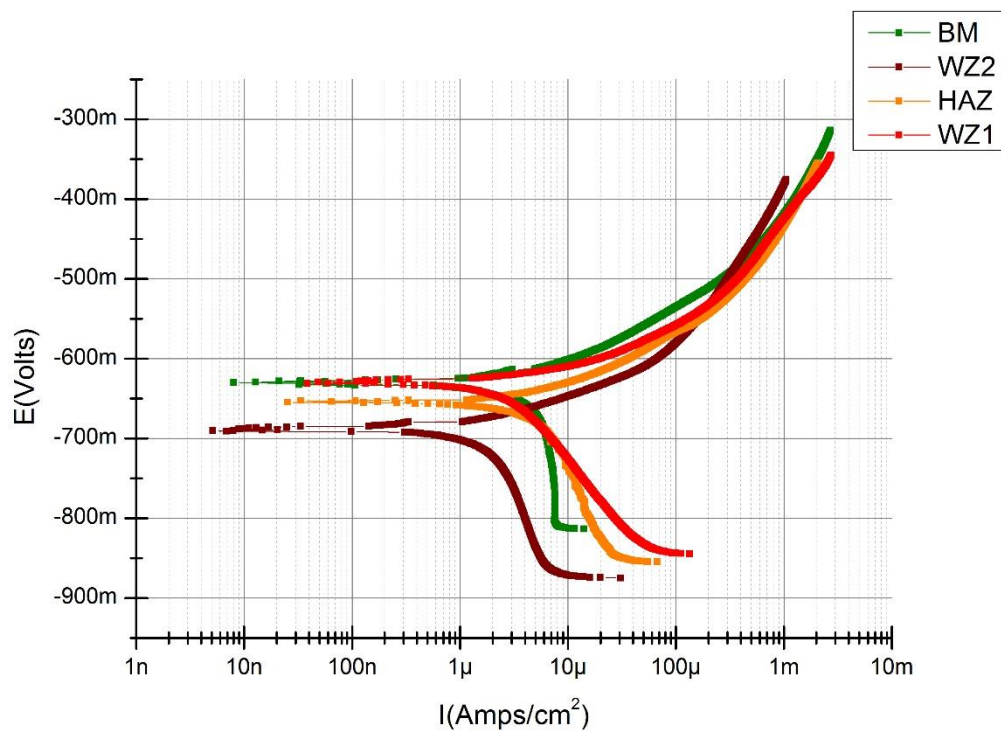
9.2.3. $E = 0,1 \text{ cm}^2$

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τη μικρότερη διατομή των 0.1 cm^2 , για όλες τις περιοχές της συγκόλλησης FCAW και για το Μέταλλο Βάσης. Στην περίπτωση της διατομής αυτής συμπεριλαμβάνεται μέτρηση και για τη Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη. Οι καμπύλες στις υπόλοιπες περιοχές ταυτίζονται, ενώ η ΘΕΖ εμφανίζει μεγαλύτερη τάση για διάβρωση και μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης. Όπως προαναφέρθηκε η ΘΕΖ λόγω περιορισμένου εύρους είναι δύσκολο να απομονωθεί, επομένως η μέτρηση με αυτή τη διατομή περιλαμβάνει και γειτονικές περιοχές. Συγκρίνοντας τις καμπύλες αυτές με τις καμπύλες των προηγούμενων διαγραμμάτων, παρατηρείται ότι όσο μειώνεται η διατομή τα μετρούμενα δυναμικά διάβρωσης E_{corr} των συγκολλήσεων FCAW μετατοπίζονται προς χαμηλότερες τιμές.



Διάγραμμα 17 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης FCAW για εμβαδό έκθεσης 0.1 cm^2

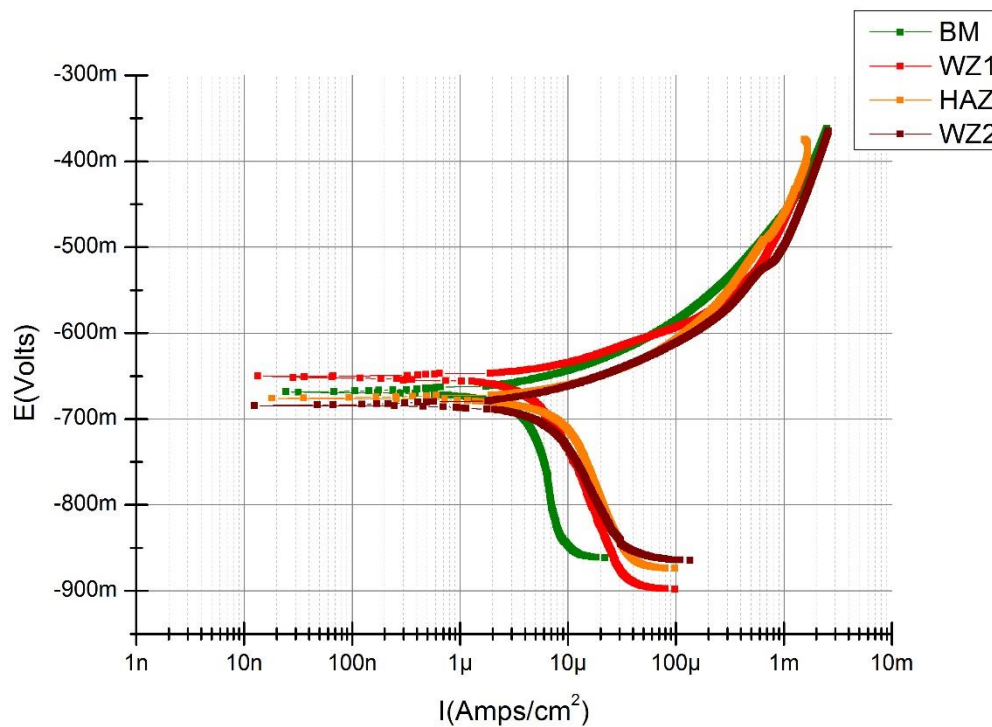
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τη μικρότερη διατομή των 0.1 cm^2 , για όλες τις περιοχές της συγκόλλησης GMAW και για το Μέταλλο Βάσης. Για τη διατομή αυτή η καμπύλη που ξεχωρίζει είναι αυτή της δεύτερης στρώσης της Ζώνης Τήξης, η οποία όπως παρατηρήθηκε στο Οπτικό Μικροσκόπιο παρουσίασε την εντονότερη μεταλλουργική διαφοροποίηση. Η δεύτερη στρώση της Ζώνης Τήξης παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση για διάβρωση αλλά το ρεύμα διάβρωσης δεν διαφοροποιείται σημαντικά.



Διάγραμμα 18 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης GMAW για εμβαδό έκθεσης 0.1 cm^2

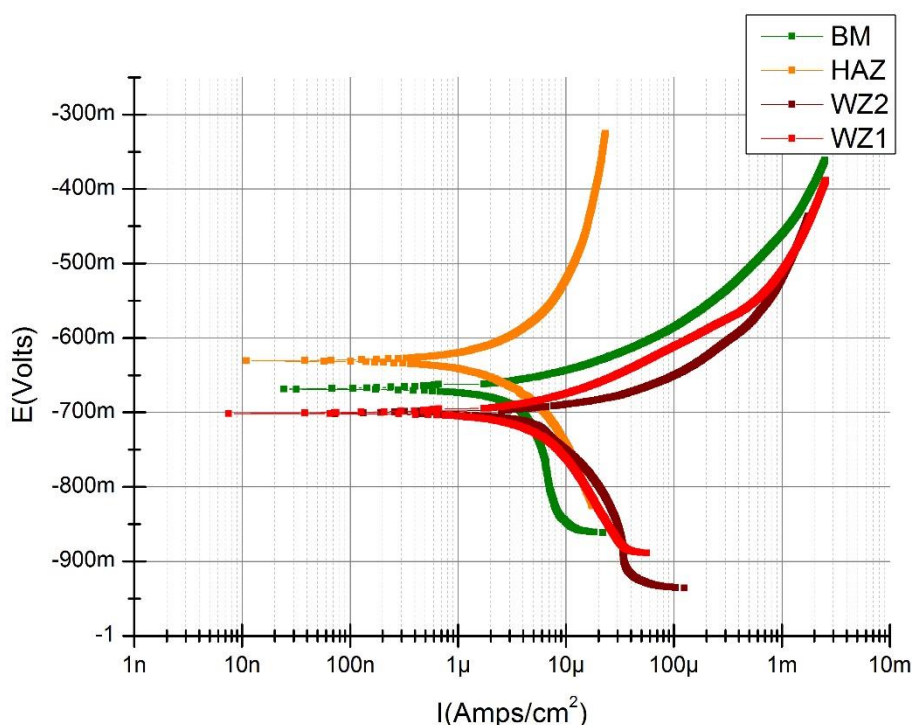
9.2.4. $E = 0,05 \text{ cm}^2$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης FCAW για εμβαδό έκθεσης $0,05 \text{ cm}^2$. Οι καμπύλες που λήφθηκαν εμφανίζουν μεγάλη ομοιογένεια τόσο ως προς τη μορφή, όσο και προς τις μετρούμενες τιμές, σε συμφωνία με την ομοιογένεια που παρατηρήθηκε στη μικροδομή των περιοχών των συγκολλήσεων FCAW. Οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης κυμαίνονται από -650 έως -690 mV ενώ οι τιμές των ρευμάτων διάβρωσης είναι περίπου 2 με 3 A/cm^2 .



Διάγραμμα 19 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης FCAW για εμβαδό έκθεσης $0,05 \text{ cm}^2$

Τέλος παρουσιάζονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης GMAW για εμβαδό έκθεσης 0.05 cm^2 . Στην περίπτωση αυτή, μικρότερη τάση για διάβρωση και μικρότερο ρυθμό διάβρωσης, εμφανίζει η Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη, ακολουθεί το Μέταλλο Βάσης και τέλος οι δύο στρώσεις της Ζώνης Τήξης. Λαμβάνοντας υπόψη και τις καμπύλες που προέκυψαν για τις συγκολλήσεις GMAW, για τις διαφορετικές διατομές, προκύπτει το συμπέρασμα πως δεν παρατηρείται σταθερότητα της συμπεριφοράς των διαφορετικών ζωνών της συγκόλλησης ως προς τη διάβρωση.



Διάγραμμα 20 : Καμπύλες ανοδικής πόλωσης του Μετάλλου Βάσης και της συγκόλλησης GMAW για εμβαδό έκθεσης 0.05 cm^2

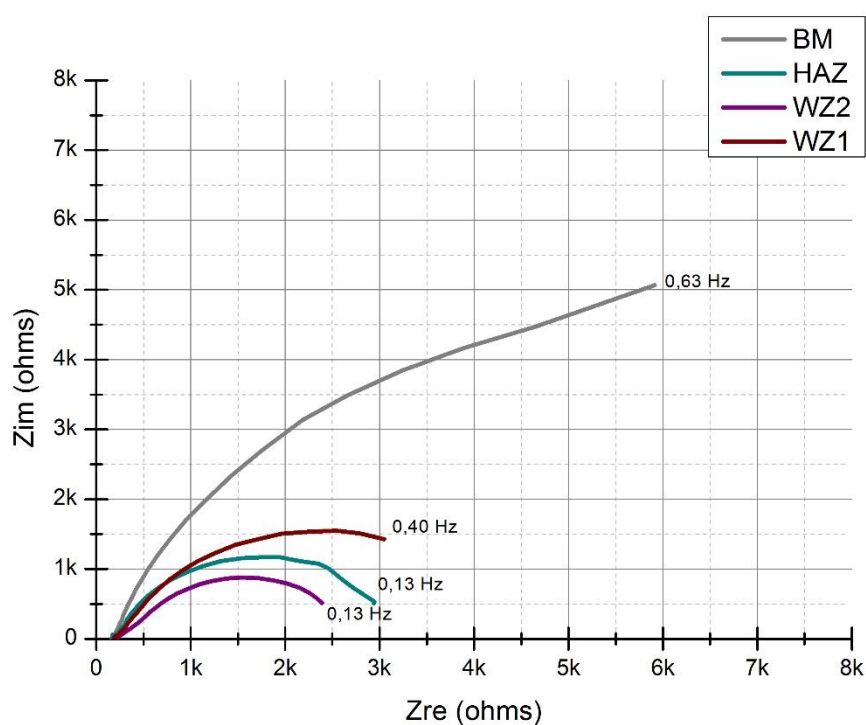
9.3. Αποτελέσματα EIS

Όλες οι μετρήσεις εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν σε συχνότητες από 10^5 Hz έως και κάτω από 1 Hz , ανάλογα με την απόκριση του εκάστοτε συστήματος, δηλαδή ανάλογα με την εφαρμοζόμενη μέθοδο συγκόλλησης. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος FCAW επέτρεψε την πραγματοποίηση μετρήσεων σε συχνότητες μέχρι την τιμή 0.12 Hz (για τη ΘΕΖ και τη ΖΤ), ενώ για τη μέθοδο GMAW, το εύρος συχνοτήτων που σαρώθηκαν κυμάνθηκε από 10^5 μέχρι $3,17 \text{ Hz}$ για όλες τις περιοχές που μελετήθηκαν (ΜΒ, ΖΤ, ΘΕΖ).

9.3.1. Συγκολλήσεις FCAW

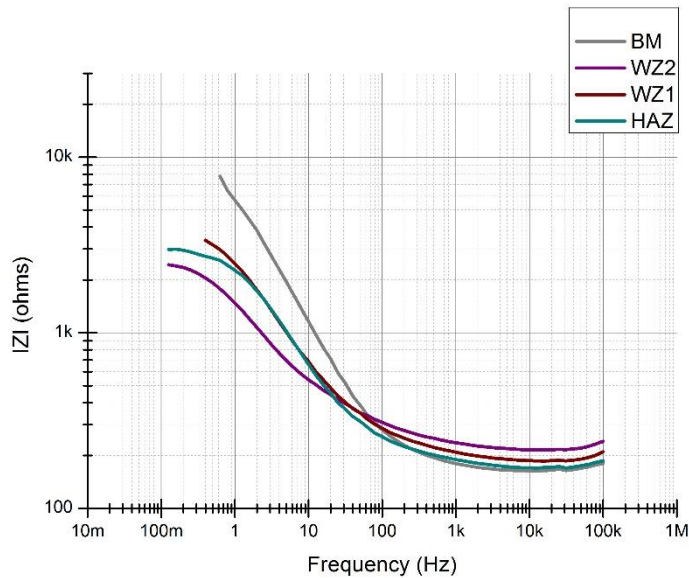
Από το διάγραμμα Nyquist προκύπτει ότι το MB παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η μορφή της καμπύλης του MB, αφενός μεν βρίσκεται πολύ ψηλότερα από τις αντίστοιχες καμπύλες των άλλων περιοχών και αφετέρου το ημικύκλιο που τείνει να σχηματιστεί, τέμνει τον άξονα των πραγματικών αριθμών γύρω στα 7000Ω , θεωρώντας μια νοητή προέκτασή του.

Αναφορικά με τις άλλες περιοχές, η αντίσταση σε διάβρωση της ΘΕΖ εκτιμάται περίπου στα 3200Ω , γεγονός που την κατατάσσει ανάμεσα στις αποκρίσεις των δύο περασμάτων της συγκόλλησης. Μάλιστα, από τα δύο πάσα της συγκόλλησης το τελευταίο είναι και αυτό που εμφανίζεται πιο επιδεκτικό σε διάβρωση, αφού παρουσιάζει τη μικρότερη αντίσταση πόλωσης (περίπου 2500Ω). Δηλαδή, συνολικά από το διάγραμμα προκύπτει ότι η συγκόλληση FCAW επέδρασε αρνητικά στην αντίσταση σε διάβρωση σε αντίθεση με το MB που διαθέτει την ικανοποιητικότερη συμπεριφορά.

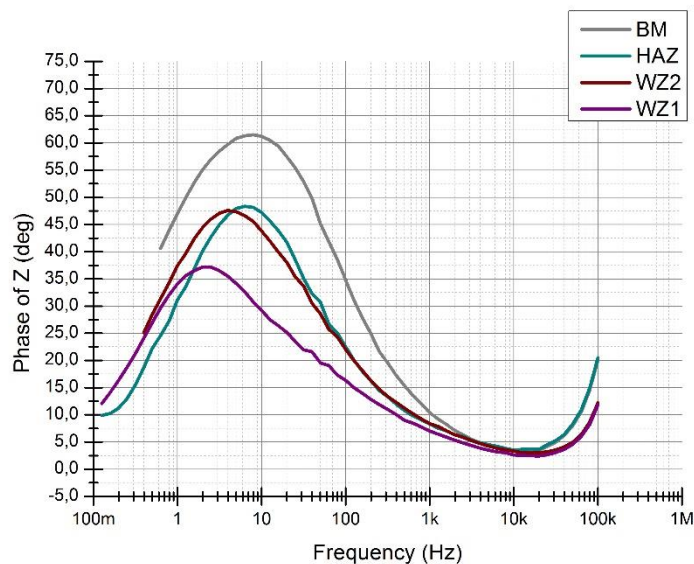


Διάγραμμα 21 : Διάγραμμα Nyquist για όλες τις περιοχές της συγκόλλησης FCAW (MB, ΖΤ, ΘΕΖ)

Από το διάγραμμα Bode του μέτρου της εμπέδησης και για συχνότητες μεταξύ 10^5 και 100 Hz , παρατηρείται ότι υπάρχει ένα πλατό το οποίο πιθανότατα αντιστοιχεί στην αντίσταση πόρων του μετάλλου. Για συχνότητες μικρότερες των 100 Hz , παρατηρείται μια χωρητική συμπεριφορά η οποία αντιστοιχεί στη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας. Η απόκριση αυτή του συστήματος επιβεβαιώνεται και από το Bode της φάσης το οποίο παρουσιάζει μια χρονική σταθερά.



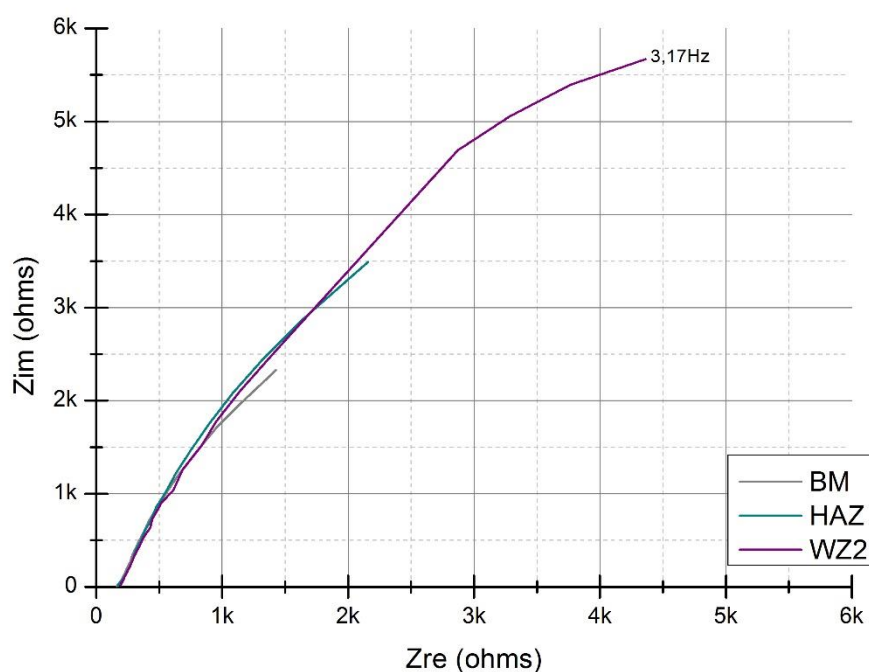
Διάγραμμα 22 : Διάγραμμα Bode του μέτρου της εμπέδησης για όλες τις περιοχές της συγκόλλησης FCAW (MB, ZT, ΘΕΖ)



Διάγραμμα 23 : Διάγραμμα Bode της φάσης της εμπέδησης για όλες τις περιοχές της συγκόλλησης FCAW (MB, ZT, ΘΕΖ)

9.3.2. Συγκολλήσεις GMAW

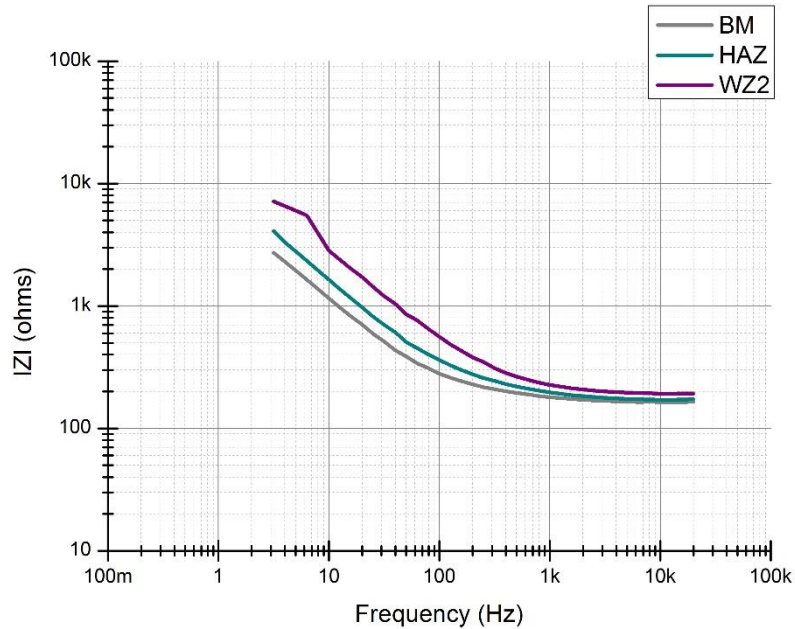
Στα δοκίμια τα οποία είχαν συγκολληθεί με τη μέθοδο GMAW, οι μετρήσεις της εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν σε μικρότερο εύρος συχνοτήτων και συγκεκριμένα από 10^5 Hz μέχρι 3,17 Hz. Το μικρότερο εύρος που σαρώθηκε στην περίπτωση αυτή οφείλεται στο ότι το σύστημα δεν ήταν τόσο ευπαθές σε διάβρωση όσο το σύστημα της μεθόδου FCAW, ώστε να επιτρέπει σάρωση σε μικρότερες συχνότητες. Αυτό προκύπτει και από το διάγραμμα Nyquist παρακάτω όπου παρατηρείται μόλις η αρχή ημικυκλίου και για τις τρεις περιοχές που εξετάστηκαν (MB, ZT, ΘΕΖ). Δηλαδή, ενώ στην περίπτωση της μεθόδου FCAW οι καμπύλες της εμπέδησης παρουσίαζαν καθαρή μορφή ημικυκλίου – υποδηλώνοντας μειωμένη αντίσταση σε διάβρωση, εδώ το σύστημα δείχνει ότι είναι ακόμη σε πρώιμο στάδιο.



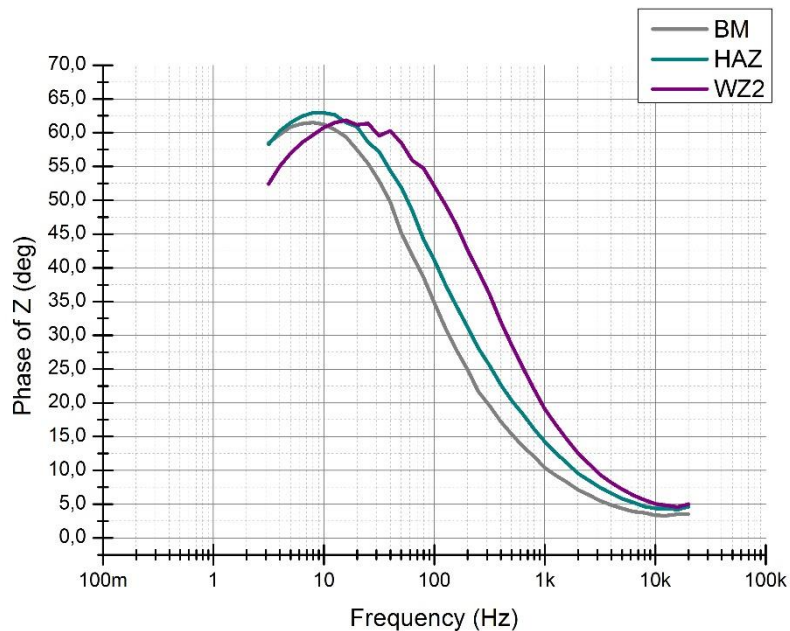
Διάγραμμα 24 : Διάγραμμα Nyquist για όλες τις περιοχές της συγκόλλησης GMAW (MB, ZT, ΘΕΖ)

Στο διάγραμμα Bode του μέτρου της εμπέδησης, παρατηρείται και πάλι πλατό από την τιμή των 2×10^4 Hz μέχρι και περίπου τα 400 Hz ενώ στη συνέχεια ακολουθεί η χωρητική συμπεριφορά του πυκνωτή της διπλοστοιβάδας. Αυτή η συμπεριφορά, όπως και προηγουμένως έτσι και εδώ, επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα Bode της φάσης όπου παρατηρείται μια κορυφή, δηλαδή μια χρονική σταθερά.

Από τα διαγράμματα Bode και Nyquist προκύπτει ότι το MB παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με τη ΖΤ (δεύτερο πάσο) και τη ΘΕΖ, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μεθόδου FCAW.



Διάγραμμα 25 : Διάγραμμα Bode του μέτρου της εμπέδησης για τις διάφορες περιοχές της συγκόλλησης GMAW (MB, ΖΤ, ΘΕΖ)



Διάγραμμα 26 : Διάγραμμα Bode της φάσης της εμπέδησης για τις διάφορες περιοχές της συγκόλλησης GMAW (MB, ΖΤ, ΘΕΖ)

9.4. Συμπεράσματα

Κατά το μεταλλογραφικό έλεγχο που διενεργήθηκε στα δοκίμια των συγκολλήσεων προέκυψε ότι:

- Πρόκειται για φερριτοπερλιτική δομή, με τη φερριτική δομή να καταλαμβάνει τη μεγαλύτερη έκταση.
- Στο Μέταλλο Βάσης διακρίνονται ευθείες γραμμές, οι οποίες σχηματίζονται από την παράλληλη διάταξη των κόκκων, που οφείλεται στη διαδικασία της έλασης κατά την παραγωγή του χάλυβα.
- Στη ΘΕΖ παρατηρείται αλλαγή στο μέγεθος των κόκκων εξαιτίας των θερμικών φαινομένων της συγκόλλησης. Η ΘΕΖ της GMAW εμφανίζει μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων σε σύγκριση με τη ΘΕΖ της FCAW και όπως αναμένεται οι μετρήσεις δείχνουν στη GMAW μικρότερη μικροσκληρότητα σε σχέση με τη FCAW.
- Στο Μέταλλο Συγκόλλησης και των δύο συγκολλήσεων έχουν σχηματιστεί κόκκοι υπό τη μορφή δενδριτών, ενώ διακρίνεται και η παρουσία βελονοειδούς φερρίτη (Widmanstätten), ιδιαίτερα στη συγκόλληση GMAW.

Τα αποτελέσματα πειραμάτων ανοδικής πόλωσης έδειξαν ότι:

- Το Μέταλλο Βάσης παρουσιάζει την χαρακτηριστική τιμή για φερριτοπερλιτικούς χάλυβες τιμή δυναμικού διάβρωσης E_{corr} περίπου -650mV , ενώ οι μετρηθείσες τιμές ρευμάτων διάβρωσης κυμαίνονται από περίπου 1 έως 9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- Η ΘΕΖ παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση για διάβρωση σε σχέση με το MB στη συγκόλληση FCAW ενώ στη GMAW οι μετρήσεις δεν εμφανίζουν επαναληψιμότητα. Οι διακυμάνσεις στα αποτελέσματα οφείλονται τόσο στο μικρό εύρος της περιοχής που καθιστά δύσκολη την απομόνωσή της όσο και στα ανομοιόμορφα χαρακτηριστικά μικροδομής που οδηγούν σε διαφοροποιημένη τοπικά επιδεκτικότητα στη διάβρωση.
- Η ΖΤ (και οι δύο στρώσεις) για τη συγκόλληση FCAW παρουσιάζει ελαφρά μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης, ενώ από τις μετρήσεις δεν προέκυψαν σταθερά αποτελέσματα σε σχέση με την τάση της περιοχής για διάβρωση. Για τη συγκόλληση GMAW η ΖΤ (και οι δύο στρώσεις) δεν δίνει σταθερά αποτελέσματα ούτε ως προς την τάση ούτε ως προς το ρυθμό διάβρωσης και επιπλέον τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται για διαφορετική επιφάνεια έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη μεταλλουργική ανομοιομορφία της περιοχής (διαφοροποιημένο μέγεθος κόκκων, σχηματισμός φερρίτη Widmanstätten).

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της εμπέδησης προέκυψε ότι:

- Στις συγκολλήσεις FCAW το MB παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση. Από όλες τις περιοχές των συγκολλήσεων FCAW πιο επιδεκτικό σε διάβρωση εμφανίζεται το δεύτερο πάσο, ακολουθεί η ΘΕΖ και τελευταίο σε επιδεκτικότητα κατατάσσεται το πρώτο πάσο της συγκόλλησης. Συνολικά η συγκόλληση FCAW επέδρασε αρνητικά στην αντίσταση σε διάβρωση.
- Στα δοκίμια τα οποία είχαν συγκολληθεί με τη μέθοδο GMAW, οι μετρήσεις της εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν σε μικρότερο εύρος συχνοτήτων σε σχέση με τη FCAW, εξαιτίας του γεγονότος ότι το σύστημα δεν ήταν τόσο ευπαθές σε διάβρωση ώστε να επιτρέπει σάρωση σε μικρότερες συχνότητες.
- Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της μεθόδου FCAW, το MB παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με τη ΖΤ (δεύτερο πάσο) και τη ΘΕΖ.

Βιβλιογραφία – Ηλεκτρονικές Πηγές

- [1] American Society for Testing and Material, A 131/A 131M – Standard Specification for Structural Steel for Ships, ASTM, 2004.
- [2] Παπάζογλου Βασ. Ι., Παπαδημητρίου Γ., Επιστήμη και Τεχνική των Συγκολλήσεων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1994.
- [3] Χαϊδεμενόπουλος Γρηγόρης Ν., Εισαγωγή στις Συγκολλήσεις, Εκδόσεις Τζιόλα, 2010.
- [4] J. Norberto Pires, Altino Loureiro and Gunnar Bölmsjo, Welding Robots Technology System Issues and Applications, Springer, 2006.
- [5] Sindo Kou, Welding Metallurgy, Wiley-Interscience, 2003.
- [6] Διαμαντούδης Θ.Α., Συγκολλήσεις Μετάλλων, Θεσσαλονίκη: Θ.Α. Διαμαντούδης, 2000.
- [7] «metrohm,» 2014.
- [8] Φωτόπουλος Νικόλαος, Μελέτη μετωπικών συγκολλήσεων ναυπηγικού χάλυβα DH36 με τις μεθόδους GMAW και FCAW, Διπλωματική Εργασία, 2010.
- [9] «BÖHLER EMK 6D,» 2014.
- [10] «FLUXOFIL 14HD OERLIKON,» 2014.
- [11] Bruce L. Bramfitt, Arlan O. Benschoter, Metallographer’s Guide, Practices and Procedures for Irons and Steels, ASM International®, 2002.
- [12] Ασημίνα Ντεμάγκου, Μελέτη της τάσης για διάβρωση συγκολλήσεων χάλυβα υψηλής αντοχής AH36 με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων, Διπλωματική Εργασία, 2010.
- [13] «Princeton Applied Research,» 2014.

- [14] Παντελής Δημήτρης Ι., Επιστήμη και τεχνική των συγκολλήσεων: Ειδικά κεφάλαια, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, 2012.