



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη συμπεριφοράς σε διάβρωση ανοξειδωτού
χάλυβα τύπου 15-5 PH**

Γιατζίδη Αικατερίνη

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

Κόλλια Κων/να

Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2017

Στη μνήμη του πατέρα μου

Με την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την επιβλέπουσα Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Κόλλια Κων/να, για την αδιάκοπη συμπαράσταση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της παρούσας εργασίας, τις συμβουλές της, τις επιστημονικές της επισημάνσεις, την καθοδήγησή της για την εκτέλεση των πειραμάτων, την προθυμία της για έγκυρη και έγκαιρη εξυπηρέτηση, τις συμβουλές της κατά τη συγγραφή της εργασίας και την ενθάρρυνση.

Τον Δρ. Μηχανικό Μεταλλείων-Μεταλλουργό κ. Στεργίου Βασίλειο, για την εύρεση, ανάθεση και εμπιστοσύνη της παρούσας εργασίας, την επιστημονική υποστήριξη, την πρόσβαση στους χώρους της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Ε.Α.Β. τον εφοδιασμό πληροφοριών και γνώσεων, την άφογη συνεργασία κατά τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης στην Ε.Α.Β. αλλά και μετέπειτα και την ηθική ενθάρρυνση.

Τον Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ κ. Καραντώνη Αντώνη για την προθυμία του να μας διαθέσει το εργαστήριό του για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων διάβρωσης και για τις επιστημονικές του συμβουλές καθόλη την πορεία της μελέτης.

Την Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Βασιλείου Παναγιώτα για την άμεση ανταπόκρισή της και προθυμία να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις διάβρωσης με έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης του εργαστηρίου της.

Τους υποψήφιους Διδάκτορες Αντωνόπουλο Γιάννη και Γιαννόπουλο Φαίδωνα για την ενεργή συμβολή τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων διάβρωσης και την άμεση επίλυση οποιουδήποτε τεχνικού προβλήματος. Την υποψήφια Διδάκτορα Μυλωνάκου-Κουφουδάκη Κάρμεν, για την πολύτιμη βοήθειά της στη διεξαγωγή της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων-Χ και για την εκμάθηση του σχετικού προγράμματος για την αποτίμηση των αποτελεσμάτων. Τον Δρ. Σχοινά Πέτρο για την πολύτιμη συμβολή του στη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμίων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και ανάλυσης EDS. Την κ. Καλύβα Μαρία και την υποψήφια Διδάκτορα κ.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Δαρδαβίλα Μυρτώ για τη δική τους συμβολή και για την άψογη συνεργασία μας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για τη στήριξή τους και την ενθάρρυνσή τους, που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας και κυρίως τον αδελφό μου, Γιώργο, για τη βοήθειά του στη μορφοποίηση του κειμένου.

Μείζον θέμα της εποχής μας, το οποίο έχει προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, είναι η αντικατάσταση υλικών που περιέχουν κάδμιο και χρώμιο από τις βιομηχανίες. Ο λόγος αυτής της επιτακτικής ανάγκης είναι οι σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον, εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς τους. Οι αεροναυπηγικές εταιρείες ορμώμενες από αυτές τις συνέπειες, θέσπισαν ένα πρόγραμμα αντικατάστασης των διεργασιών που περιλαμβάνουν τέτοια υλικά, με στόχο αυτά να καταργηθούν μέχρι το 2017.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη αντικατάστασης του επικαδμιωμένου χάλυβα, με τύπο AISI 4130, από ανοξειδωτο χάλυβα σκληρυνόμενο με κατακρήμνιση τύπου 15-5PH (μαρτενσιτικός). Η έρευνα απαίτησε τη μελέτη της αντιδιαβρωτικής ικανότητας, συγκολλημένων και μη δοκιμίων, του προαναφερθέντος χάλυβα 15-5PH, έχοντας τραχιά και λεία επιφάνεια, αντίστοιχα.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσδιορισμού συμπεριφοράς των δοκιμίων σε διάβρωση, με τις τεχνικές φασματοσκοπίας εμπέδησης, γραμμικής και κυκλικής βολτομετρίας, καθώς και έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης, εμβαπτίζοντας τα δείγματα (συγκολλημένα και μη) σε θαλασσινό περιβάλλον 3.5% w/v NaCl, σε θερμοκρασία δωματίου και σε 5% w/v NaCl, αντίστοιχα. Οι ημικυκλικές καμπύλες εμπέδησης, οι γραμμικές και κυκλικές καμπύλες πόλωσης αποκάλυψαν την αντιδιαβρωτική δυνατότητα που έχει ο ανοξειδωτος χάλυβας. Μετά το πέρας των πειραμάτων, προσδιορίστηκε η δομή των δειγμάτων 15-5PH με ακτινοκρυσταλλική ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και μελετήθηκε η μορφολογία της επιφανείας τους με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Τέλος, η σύσταση της επιφανείας των δοκιμίων εκτιμήθηκε μέσω της τεχνικής SEM-EDS.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, υπήρξε συνεργασία με την Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε., όπου έλαβαν χώρα οι συγκολλήσεις του ανοξειδωτου χάλυβα με τη μέθοδο συγκόλλησης (EBW), κατά την οποία δέσμη ηλεκτρονίων προσέκρουσε στην επιφάνεια του μετάλλου προς συγκόλληση. Επιπροσθέτως, οι δοκιμές διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και ο προσδιορισμός, χαρακτηρισμός των υλικών και οι αναλύσεις των αποτελεσμάτων έλαβαν χώρα στις διατάξεις του Κέντρου Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής (Οριζόντιο Εργαστήριο) της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

**Study of corrosion behavior
of stainless steel 15-5PH**

Aikaterini Giatzidi

Master thesis

Inter-Faculty Postgraduate Program “Science and Technology of Materials”,
National Technical University of Athens, Greece

One of the most essential themes of today’s world, that has attracted huge scientific interest, is the banning of materials used by industry that contain cadmium and chromium. This has become an issue of major concern due to the possible adverse effects in human health and the environment, stemming from the toxicity of these two chemical elements. As a result, the aerospace industries have put forth a project for the replacement of such elements, aiming to prohibit them by 2017.

The purpose of this project is the study of the replacement of cadmium plated steel type AISI 4130 with stainless steel of precipitation hardened 15-5PH (martensite). This research required the study of ability of corrosion resistance, welded or not, of 15-5PH, having rough and smooth surface, respectively.

First and foremost, the microstructure of base metals was studied, welded zones and heat affective zones of steel and stainless steel, respectively. Thereafter, the corrosion experiments were conducted, quenching the samples (welded or not) in 3.5% w/v NaCl solution at room temperature and 5% w/v NaCl solution, respectively. Semicircular curves of impedance, linear and cyclic curves of polarization revealed the possibility of corrosion resistance of 15-5PH steel. At the end of experimental process, the structure determination of materials was studied by XRD and the surface morphology by scanning electron microscopy. Finally, the surface composition of testing alloys was estimated by SEM-EDS.

ABSTRACT

For the realization of the experiments, there was collaboration with the Hellenic Aerospace Industry (HAI), where the soldings of the stainless steel were performed using the method of EBW, that the beam of electrons bumped the alloy's surface. The corrosion tests were realized at the Department of Materials Science and Engineering, while the structure and surface morphology determination of metallographic character of the materials where conducted in the Laboratory of "Environment and Quality of Life" of the School of Chemical Engineering of the National Technical University of Athens.

	σελ.
Ευχαριστίες	
Περίληψη	5
Abstract	6
Κεφάλαιο 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	10
1.1 Επικαδμιωμένος χάλυβας υψηλής αντοχής 4130	10
1.1.1 Βασικά χαρακτηριστικά επικαδμιωμένου χάλυβα 4130	10
1.1.2 Επικαδμίωση χαλύβων υψηλής αντοχής	11
1.1.3 Το κάδμιο ως μέταλλο επικάλυψης	12
1.1.4 Μέθοδοι αντικατάστασης καδμίου	13
1.2 Ανοξειδωτοι χάλυβες σκληρυνόμενοι με κατακρήμνιση	15
1.3 Συγκολλήσεις	19
1.3.1 Οι βασικές μέθοδοι συγκόλλησης	19
1.3.2 Συγκόλληση με τη μέθοδο EBW	22
1.3.3 Συγκόλληση ανοξειδωτων χαλύβων με τη μέθοδο EBW	24
1.4 Διάβρωση	28
1.4.1 Μορφές διάβρωσης σε ανοξειδωτους χάλυβες	28
1.5 Εύρεση εναλλακτού υλικού για επικαδμιωμένο χάλυβα	30
1.6 Ανασκόπηση βιβλιογραφίας στους ανοξειδωτους χάλυβες σκληρυνόμενους με κατακρήμνιση	30
1.7 Βιβλιογραφία	33
Κεφάλαιο 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
2.1 Διεργασίες του ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH	38
2.1.1 Διαδικασία συγκόλλησης	38
2.2 Δοκιμές ηλεκτροχημικής διάβρωσης για ανοξειδωτους χάλυβες	40
2.2.1 Συσκευές	40
2.2.2 Ηλεκτρόδια	40
2.2.3 Παρασκευή δοκιμίων	41
2.2.4 Φασματοσκοπία εμπέδησης-Γραμμική πόλωση- Κυκλική πόλωση	41
2.2.5 Δοκιμή σε θάλαμο αλατονέφωσης	43
2.3 Ορισμοί	45
2.3.1 Μέθοδος της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης	45

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

2.3.2	Κυκλική βολτομετρία	48
2.3.3	Δοκιμή σε θάλαμο αλατονέφωσης	50
2.4	Προσδιορισμός δομή και μορφολογίας επιφάνειας δοκιμίων	51
2.4.1	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	51
2.4.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	52
2.5	Βιβλιογραφία	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		57
3.1	Ηλεκτροχημικές διαβρώσεις μη συγκολλημένων δοκιμίων 15-5PH	57
3.1.1	Φασματοσκοπία εμπέδησης	57
3.1.2	Γραμμική πόλωση	61
3.1.3	Κυκλική πόλωση	63
3.1.4	Δοκιμή με έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης (ASTM B117)	67
3.2	Ηλεκτροχημικές διαβρώσεις μη συγκολλημένων δοκιμίων 15-5PH	68
3.2.1	Δοκιμή έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης (ASTM B117)	68
3.2.2	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	70
3.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	74
3.3.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μη διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH	74
3.3.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH	77
3.3.2.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH	77
3.3.2.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH με έκθεση σε αλατονέφωση	80
3.3.2.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου, συγκολλημένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΜΕΛΕΤΗ		92
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**1.1 Επικαθμιωμένος χάλυβας υψηλής αντοχής 4130****1.1.1 Βασικά χαρακτηριστικά επικαθμιωμένου χάλυβα 4130 [1]**

Ο χάλυβας AISI 4130 (προδιαγραφής MIL-S-18729 ή αεροναυπηγικής προδιαγραφής AMS 6345 και AMS 6350), κατατάσσεται στην κατηγορία των υποευτηκτοιδών χαλύβων, λόγω της χαμηλής του περιεκτικότητας σε άνθρακα. Κατά τη θερμική κατεργασία του προηγείται η ωστενιτοποίηση και η μικροδομή του αποτελείται από κόκκους ωστενίτη γ . Η αργή πτώση της θερμοκρασίας εμφανίζει το φερρίτη α , ο οποίος συνυπάρχει με τον ωστενίτη γ . Πλησιάζοντας προς στην ευτηκτοιδή θερμοκρασία σχηματίζονται μεγάλοι κρυσταλλίτες α στα όρια των κόκκων του γ , λαμβάνοντας τη μικροδομή του προευτηκτοιδούς φερρίτη (προ- α) και του ωστενίτη (γ). Κάτω από την ευτηκτοιδή θερμοκρασία ο προ- α παραμένει ως έχει και ο γ μετατρέπεται σε περλίτη, που αποτελείται από ($\pi \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$), εξαιτίας της διάχυσης του άνθρακα. Όταν πρόκειται για σκλήρυνση του χάλυβα, μετά την ωστενιτοποίηση ακολουθεί η βαφή και η μετατροπή του ωστενίτη σε μαρτενσίτη λόγω απότομης ψύξης. Την βαφή ακολουθεί έπειτα η επαναφορά του μαρτενσίτη με σκοπό την διαχείριση των μηχανικών ιδιοτήτων σε επιθυμητά επίπεδα ανάλογα με την εφαρμογή.

Η προσθήκη κραματικών στοιχείων στους χάλυβες επιδρά στη μικροδομή τους, στις ιδιότητές τους και στη δυνατότητα κατεργασίας τους, αλλάζοντας τις ιδιότητές τους, με απώτερο σκοπό την αύξηση της αντοχής τους ή την αύξηση της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας [2]. Στην προκειμένη περίπτωση το εξεταζόμενο υλικό αποτελεί ένα κράμα χάλυβα χαμηλής κραμάτωσης, εξαιτίας των χαμηλών περιεκτικότητων κραματικών στοιχείων (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1–Σύσταση AISI 4130 [3]

Element	min	max
Carbon	0.28	0.33
Manganese	0.40	0.60
Silicon	0.15	0.35
Phosphorus	--	0.025
Sulfur	--	0.025
Chromium	0.80	1.10
Molybdenum	0.15	0.25
Nickel	--	0.25
Copper	--	0.35

Ο συγκεκριμένος τύπος χάλυβα έχει αρκετά θετικά χαρακτηριστικά, όπως μηχανουργική κατεργασιμότητα, καλή συγκολλησιμότητα, σκληρότητα, πολυμορφία (σχηματισμός σε ράβδο, σωλήνα, έλασμα, πλάκα) [4].

Οι χάλυβες υψηλής αντοχής, όπως οι τύποι AISI 4130, 4340 κ.ά. χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροναυπηγική, την αυτοκινητοβιομηχανία και την ναυπηγική για την κατασκευή κρίσιμων εξαρτημάτων τα οποία υποβάλλονται σε σημαντικές φορτίσεις.

1.1.2 Επικαδμίωση χαλύβων υψηλής αντοχής

Ένα από τα υλικά υπό κατάργηση είναι και το κάδμιο το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως ως αντιδιαβρωτική προστασία των χαλύβων.

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, τα θετικά χαρακτηριστικά του συστήματος χάλυβας-κάδμιο πληρούσαν τις προϋποθέσεις για την εφαρμογή του στην αεροναυπηγική, εξαιτίας του σχηματισμού οξειδίου του καδμίου (CdO) μετά την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, το οποίο αναβαθμίζει και βελτιστοποιεί την αισθητική όψη και αποτρέπει τη διάβρωση.

Η δράση της επικαδμίωσης (cadmium plating) έγκειται στο σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος από κάδμιο, στην εξωτερική στοιβάδα του βασικού μετάλλου, το οποίο και προστατεύει κατά την έκθεσή του σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, όπως του θαλασσινού νερού. Μετά την επικαδμίωση ακολουθεί το στάδιο της χρωμάτωσης (chromating process) και το οξειδίου του χρωμίου που σχηματίζεται παρέχει περαιτέρω προστασία [1]. Η

επικαδμίωση έχει βρει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών στο χώρο της βιομηχανίας, διότι προσφέρει πολλές ενδιαφέρουσες και σε πολλές περιπτώσεις υπερέχουσες, ιδιότητες αντιδιαβρωτικής προστασίας του μεταλλικού υλικού. Ο σκοπός της αντιδιαβρωτικής ικανότητας επιτυγχάνεται με τη μείωση του συνολικού δυναμικού διάβρωσης και τη δημιουργία ενός προστατευτικού επιστρώματος, ώστε να μην εκτίθεται το υπόστρωμα στο οξειδωτικό περιβάλλον [1].

Η εφαρμογή της επικαδμίωσης είναι γνωστή στην πυρηνική τεχνολογία, την αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική και τη ναυπηγική βιομηχανία. Σε καθημερινές εφαρμογές χρησιμοποιείται σε επιφάνειες μικρών χαλύβδινων εξαρτημάτων, βιδών και στον σπλισμό σκυροδέματος [5].

1.1.3 Το κάδμιο ως μέταλλο επικάλυψης

Το κάδμιο (cadmium) είναι ένα σπάνιο στοιχείο, που χρησιμοποιείται ευρέως σε μυριάδες, καθημερινής χρήσης, προϊόντα και σε βιομηχανικές διαδικασίες. Το ευρύ φάσμα της χρήσης του αφορά τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου-καδμίου, το γαλβανισμό μεταλλικών εξαρτημάτων, τη χρωστική ουσία των χρωμάτων και των πλαστικών υλικών. Άλλες εφαρμογές μεταξύ των ανωτέρω είναι πως το κάδμιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης και συντηρητικό στη βιομηχανία πλαστικών και συμβάλλει στο σχηματισμό κραμάτων ειδικής χρήσης και υλικών συγκόλλησης [6].

Το κάδμιο χρησιμοποιείται ως επίστρωμα για δεκαετίες και είναι ιδιαίτερα χρήσιμο λόγω του συνδυασμού της αντοχής στη διάβρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, χαρακτηριστικών διάβρωσης διμεταλλικών υλικών, λιπαντικών ιδιοτήτων (anti-galling) και καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Οι πολυπληθείς χρήσεις του καδμίου και τα οφέλη για τη βιομηχανία δε μας επιτρέπουν να αγνοήσουμε τις επιπτώσεις του. Η χρήση του όλο και περισσότερο περιορίζεται, σε μεγάλο βαθμό, υπό την επίδραση της διεθνούς και εθνικής νομοθεσίας, με κύριο άξονα τον ευρωπαϊκό κανονισμό REACH (Regulation for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) [7]. Το κάδμιο προσβάλλει σημαντικά τον άνθρωπο και το

περιβάλλον και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα ζωής. Αυτό συμβαίνει διότι το κάδμιο και οι χημικές του ενώσεις, όπως CdWO_4 , CdCl_2 , CdO , είναι άκρως καρκινογόνες και τοξικές. Η απορρόφηση της τοξικότητάς τους από ένα ζωντανό οργανισμό, γίνεται μέσω της κατάποσης και της εισπνοής τους υπό τη μορφή σκόνης και αερίου, αντίστοιχα. Η πρώτη ενέργεια του οργανισμού μας είναι να αποβάλλει τις ποσότητες του καδμίου μέσω των ούρων και των περιττωμάτων. Σε αντίθετη περίπτωση τα συμπτώματα που παρουσιάζονται είναι κεφαλαλγίες, πόνοι στους μύες, έντονος βήχας, ερεθισμός της στοματικής κοιλότητας και του λαιμού, ναυτίες και εντερικές διαταραχές [5]. Επιπρόσθετα, άλλη σημαντική επίπτωση είναι η εναπόθεση ουρικού οξέος και αλάτων δημιουργώντας την ουρική αρθρίτιδα η οποία φράζει τα νεφρικά σωληνάκια και προκαλεί δυσλειτουργία της νεφρικής λειτουργίας, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη κάθαρση των στοιχείων του αίματος [8]. Η ανίχνευση της ποσότητας καδμίου στο αίμα, μέσω αιματολογικών αναλύσεων είναι πλέον επιβεβλημένη στους εργαζόμενους στην βιομηχανία.

Στο πλαίσιο της αντικατάστασης των επικίνδυνων και τοξικών υλικών, όπως το εξασθενές χρώμιο και το κάδμιο, οι αεροναυπηγικές εταιρείες αλλά και οι εταιρείες κατασκευής αεροναυπηγικού εξοπλισμού έχουν θεσπίσει ένα πρόγραμμα αντικατάστασης των διεργασιών που περιλαμβάνουν τέτοια υλικά, με απώτερο στόχο αυτά να καταργηθούν μέχρι το 2017, όπως έχει τεθεί από τη διεθνή και εθνική νομοθεσία, μέσω του κανονισμού REACH.

1.1.4 Μέθοδοι αντικατάστασης καδμίου [1]

Το κάδμιο αποτίθεται με την μορφή ηλεκτρολυτικού επιστρώματος σε χάλυβες (εξαρτήματα δυναμικής φόρτισης και σύνδεσμοι) με σκοπό την προστασία από διάβρωση. Η επικαδμίωση περιλαμβάνει και τη χρήση εξασθενούς χρωμίου στο τελικό στάδιο (chromate conversion).

Οι κύριες διεργασίες οι οποίες μελετώνται για την αντικατάσταση της επικαδμίωσης περιλαμβάνουν:

- ηλεκτρολυτικά επιστρώματα ψευδαργύρου-νικελίου (zinc-nickel) με παθητικοποίηση τρισθενούς χρωμίου, στην Ευρώπη (Eurocopter, Airbus)
- ηλεκτρολυτικά επιστρώματα ψευδαργύρου-κοβαλτίου (zinc-cobalt)
- επιστρώματα αλουμινίου με την μέθοδο IVD (Ion Vapor Deposition), στις Η.Π.Α., όπου είναι πιστοποιημένα για αεροναυπηγικές εφαρμογές
- ηλεκτρολυτικά επιστρώματα αλουμινίου, επίσης στις ΗΠΑ, για μερικές αεροναυπηγικές εφαρμογές

Τα παραπάνω επιστρώματα είναι παρόμοια με την επικαδμίωση, όσον αφορά την αντοχή σε διάβρωση, το πάχος, την τοπική επιδιόρθωση κ.ά.

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται συνοπτικά προτεινόμενα επιστρώματα αντικατάστασης της επικαδμίωσης.

Παράλληλα, στα πλαίσια αντικατάστασης της επικαδμίωσης, έχει προταθεί η χρήση αντιδιαβρωτικών κραμάτων (ανοξειδωτοι χάλυβες κ.ά.) ως υλικό βάσης, αντικαθιστώντας τους απλούς χάλυβες.

Στην περίπτωση αυτή είναι διαθέσιμη μεγάλη ποικιλία υλικών, ενώ το κόστος είναι μεν υψηλότερο, αλλά με δυναμική για μικρότερο συνολικό κόστος σε βάθος χρόνου (κόστος “κύκλου ζωής”). Η χρήση τέτοιων υλικών εξαλείφει οποιοδήποτε επίστρωμα προστασίας εκτός από την περίπτωση όπου υπάρχει επαφή με γαλβανικά ασύμβατο υλικό.

Πίνακας 1.2 - Εναλλακτικές προτάσεις στην αντικατάσταση του καδμίου [9]

Cadmium Alternatives^a
Al + conversion coatings
Al-Mg
Electroless Ni (with P,B,W)
Ni
Ni-Co + PTFE composites
Ni-Ti
Nonmetallic (with Al,Zn)
Silicates
Siloxanes
Sn
Sn-Co alloys
Sn-In alloys
Sn-Ni alloys
Sn-Pb alloys
Sn-Zn alloys
Sn + Zn mixtures
Ti/Al multilayers
TiN
Zn + conversion coatings
Zn-Al alloys
Zn + Al mixtures
Zn-Co alloys
Zn-Fe alloys
Zn-Mn alloys
Zn-Ni alloys
Zn-Ni-P alloys

Ένας ανοξείδωτος χάλυβας υψηλής αντοχής για την κατασκευή συστημάτων προσγείωσης αεροσκαφών (landing gear) είναι αυτή τη στιγμή υπό αποτίμηση στις ΗΠΑ, ενώ κάποιοι άλλοι τύποι ανοξείδωτων χαλύβων και κραμάτων νικελίου έχουν μπει σε χρήση σε απαιτητικά περιβάλλοντα (αεροναυπηγικές εφαρμογές, ναυτιλία).

Ορισμένες αεροναυπηγικές εταιρείες προέβησαν ήδη σε αντικατάσταση επικαθμιωμένων εξαρτημάτων χάλυβα μεσαίας έως υψηλής αντοχής με άλλα, κατασκευασμένα από ανοξείδωτους χάλυβες αντίστοιχης αντοχής, όπως είναι οι χάλυβες σκληρυνόμενοι με κατακρήμνιση (precipitation hardenable stainless steels) μαρτενσιτικού τύπου 17-4PH και 15-5PH.

Οι χάλυβες αυτοί παρέχουν μοναδικούς συνδυασμούς ιδιοτήτων, οι οποίοι δεν είναι διαθέσιμοι σε άλλους τύπους ανοξείδωτων χαλύβων ή άλλα κράματα ανάλογου κόστους. Σχετικά υψηλά ποσοστά χρωμίου και νικελίου προσδίδουν εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση στις περισσότερες εφαρμογές και περιβάλλοντα, συγκρίσιμη με αυτήν των τύπων 302 και 304. Επίσης, ο ακριβής έλεγχος της σύστασης και η προσθήκη χαλκού επιτρέπουν τη σκλήρυνση σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Συνοπτικά, οι σκληρυνόμενοι χάλυβες με κατακρήμνιση συνδυάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή σε διάβρωση.

1.2 Ανοξείδωτοι χάλυβες σκληρυνόμενοι με κατακρήμνιση

Η προτεινόμενη και εξεταζόμενη αντικατάσταση του χάλυβα AISI 4130 αφορά στον ανοξείδωτο χάλυβα 15-5PH, ο οποίος έχει υποστεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση και ανήκει στην υποκατηγορία των μαρτενσιτικών χαλύβων.

Η σύσταση του ανοξείδωτου χάλυβα 15-5PH απεικονίζεται στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.3 - Σύσταση ανοξειδωτου χάλυβα 15-5 PH [10]

Element	%
Carbon	0.07 max
Manganese	1.00 max
Phosphorus	0.040 max
Sulfur	0.030 max
Silicon	1.00 max
Chromium	14.00 - 15.50
Nickel	3.50 - 5.50
Copper	2.50 - 4.50
Niobium plus Tantalum	0.15 - 0.45

Ωφέλιμη κρίνεται η αναφορά των κραματικών στοιχείων του ανοξειδωτου χάλυβα, διότι μας δίνουν πολλές πληροφορίες για τις μηχανικές τους ιδιότητες, την μηχανουργική τους κατεργασιμότητα, το βαθμό της αντίστασής τους στη διάβρωση και τη συγκολλησιμότητά τους. Συνεπώς, όπως διακρίνεται τα κυριότερο κραματικό στοιχείο είναι το χρώμιο, δευτερευόντως το νικέλιο και ο χαλκός.

Χρώμιο (Cr): το κραματικό στοιχείο με το μεγαλύτερο ποσοστό στον 15-5PH είναι το χρώμιο, που προσφέρει:

- α) αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση, λόγω της προστασίας που παρέχει το παθητικό επίστρωμα, οξειδίο του χρωμίου (CrO_3),
- β) σταθεροποίηση του φερρίτη και σχηματισμό καρβιδίων χρωμίου (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6),
- γ) αύξηση της σκληρότητας του χάλυβα, καθώς δημιουργούνται πολύ σκληρά καρβίδια (σκληύρυνση με κατακρήμνιση),
- δ) σταθεροποίηση του φερρίτη και σχηματισμό καρβιδίων (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6),
- ε) αντίσταση σε τριβή και φθορά, εξαιτίας των καρβιδίων του χρωμίου και

στ) μηχανική αντοχή και αντοχή σε διάβρωση στις υψηλές θερμοκρασίες, καθώς διατηρείται το παθητικό φιλμ οξειδίου [3].

Νικέλιο (Ni): το κραματικό στοιχείο που σταθεροποιεί τον ωστενίτη, σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 20 °C, χωρίς να σχηματίζει καρβίδια. Στον 15-5PH συμβάλλει στα ακόλουθα:

α) αντίσταση στη διάβρωση και

β) αύξηση της δυνατότητας θερμικής κατεργασίας του [3].

Ο 15-5PH ανήκει στην κατηγορία των σκληρυνόμενων με κατακρήμνιση χαλύβων, όπου στην ανοπτημένη του κατάσταση έχει κυρίως μαρτενσιτική δομή, υπερκορεσμένη στα κραματικά στοιχεία του χαλκού και του νιοβίου (Cu, Nb). Στην πορεία, αποψύχεται στον αέρα και ακολουθεί η γήρανση του μαρτενσίτη εντός του θερμοκρασιακού εύρους 480-620 °C. Σε αυτό το στάδιο κατακρημνίζονται πολλές υπομικροσκοπικές ενδομεταλλικές ενώσεις του χαλκού και του νιοβίου, οι οποίες ενισχύουν το μαρτενσίτη. Απώτερος σκοπός είναι η αύξηση της σκληρότητάς τους και η ανάκτηση των αρχικών τους ιδιοτήτων οι οποίες χάθηκαν μετά τις διεργασίες παραγωγής [3].

Η διαδικασία της γήρανσης των ανοξειδωτων χαλύβων 15-5PH και 17-4PH προσφέρει ένα πλήθος επιθυμητών χαρακτηριστικών, όπως η καλή αντοχή στον ερπυσμό, η εφαρμογή σε υψηλές θερμοκρασίες, η αύξηση της ολκιμότητας, της αντοχής και της αντίστασης στην έκθεσή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και η αντίσταση στην εργοδιάβρωση, όταν η θερμική κατεργασία γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή της γήρανσης (1150 °C) [11]. Από την άλλη, η παρουσία της μαρτενσιτικής μικροδομής και των κατακρημνισμάτων μειώνει την ικανότητα της μηχανουργικής κατεργασιμότητας. Η κατεργασία της συγκόλλησης δυσχεραίνεται, μόνο εάν τα κράματα συγκολληθούν μετά τη θερμική κατεργασία, καθώς σε αυτή την περίπτωση υπάρχει κίνδυνος της υπεργήρανσης.

Επιπλέον, οι χάλυβες αυτοί είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς στη διάβρωση οπών (pitting), χαραγών (crevice) και στην ευαισθητοποίηση, ενώ παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη σπηλαιώδη οξείδωση. Αυτό συμβαίνει, διότι το

προστατευτικό οξείδιο που οφείλεται στην ύπαρξη του χρωμίου, καταρρέει από το χλώριο του θαλασσινού νερού και η φτωχή περιεκτικότητα του μολυβδαινίου (μόλις που πλησιάζει το 0.5%) αδυνατεί να τους προστατεύσει.

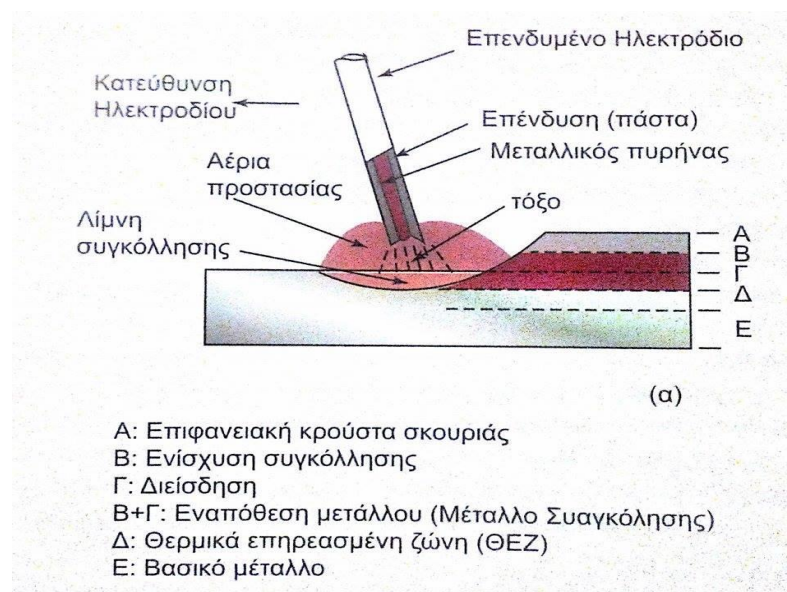
Οι ανοξείδωτοι χάλυβες σκληρυνόμενοι με κατακρήμνιση απαντώνται σε ένα ευρύ φάσμα εμπορικών και βιομηχανικών εφαρμογών, λόγω των ανταγωνιστικών τους ιδιοτήτων. Οι τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται είναι στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην παραγωγή ενέργειας, στην ναυπηγική, στην αεροδιαστημική, στις βιομηχανίες οπλισμού άμυνας, καθώς απαιτούνται κράματα υψηλής αντοχής με κατάλληλη αναλογία βάρους, σε εφαρμογές υψηλής αντοχής (ελατήρια), στον οικιακό εξοπλισμό (μαγειρικά και διακοσμητικά σκεύη), στην κατασκευή βιομηχανικού εξοπλισμού, καθώς και σε αεροναυπηγικές εφαρμογές με κυρίαρχο τον 15-5PH και τον 17-4PH [1], [12].

1.3 Συγκολλήσεις

1.3.1 Οι βασικές μέθοδοι συγκόλλησης

Οι βασικές κατηγορίες συγκολλήσεων είναι οι κάτωθι [13], [14]:

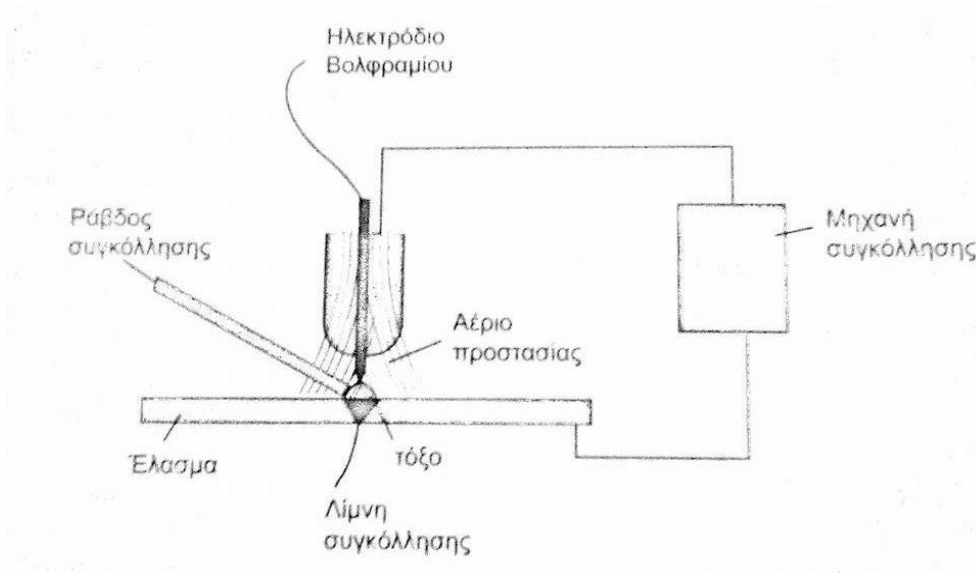
α) Συγκόλληση με επενδυμένα ηλεκτρόδια (Shielded Metal-Arc Welding-SMAW), αποτελεί την πιο σύνηθη μέθοδο. Κατά τη διαδικασία της συγκόλλησης δημιουργείται ένα ηλεκτρικό τόξο μεταξύ του ηλεκτροδίου και του μετάλλου προς συγκόλληση. Το ηλεκτρόδιο είναι αναλισκόμενο και καλυμμένο με μία επένδυση (πάστα), η οποία κατά τη διεργασία αποσυντίθεται και παράγει αέρια, που προστατεύουν το ηλεκτρικό τόξο και τη λίμνη συγκόλλησης.



Σχήμα 1.1 – Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου SMAW [13]

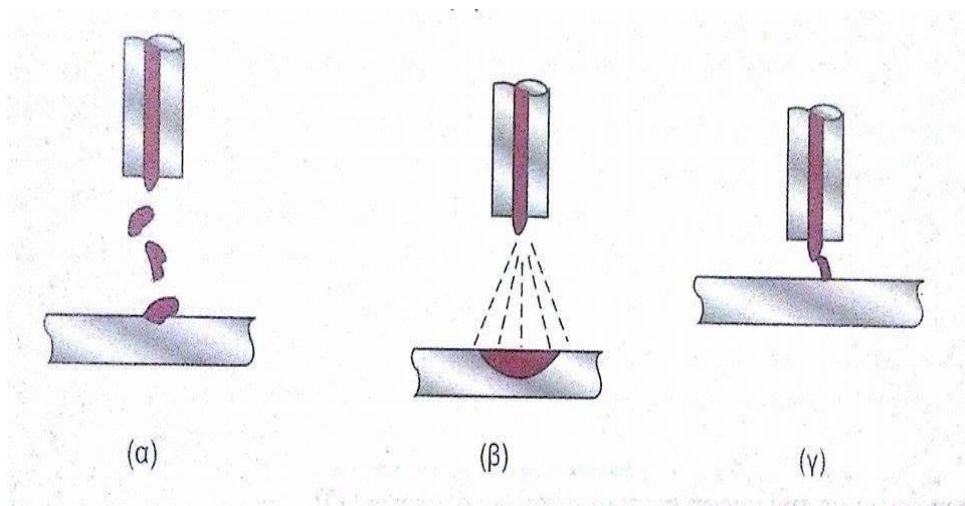
β) Συγκόλληση τόξου με μη αναλώσιμο ηλεκτρόδιο (Tungsten Inert Gas-TIG) ή (Gas Tungsten Arc Welding-GTAW), όπου δημιουργείται ένα ηλεκτρικό τόξο, μεταξύ του μη-αναλισκόμενου ηλεκτροδίου από βολφράμιο

(W) και του προς συγκόλληση μέταλλου. Η όλη διαδικασία προστατεύεται από τη συνεχή ροή ενός αδρανούς αερίου, το οποίο συνήθως είναι το αργό (Ar), καθώς δρα ως καθαριστικό οξειδίων.



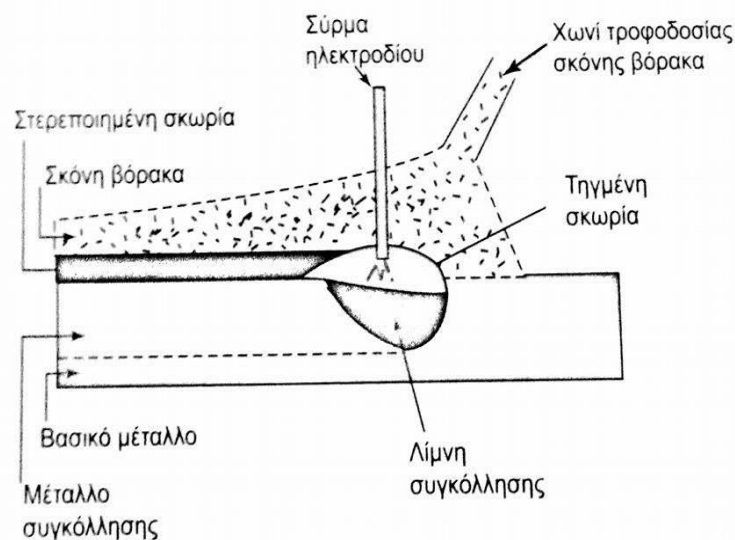
Σχήμα 1.2 – Σχηματική απεικόνιση τεχνικής TIG-GTAW [13]

γ) Συγκόλληση (Metal Inert Gas-MIG) ή (Gas Metal Arc Welding-GMAW), παρουσιάζει ομοιότητες με την TIG, έχοντας ως ειδοποιό διαφορά ότι το ηλεκτρόδιο είναι αναλίσκόμενο και παρέχει το απαραίτητο συμπληρωματικό υλικό συγκόλλησης



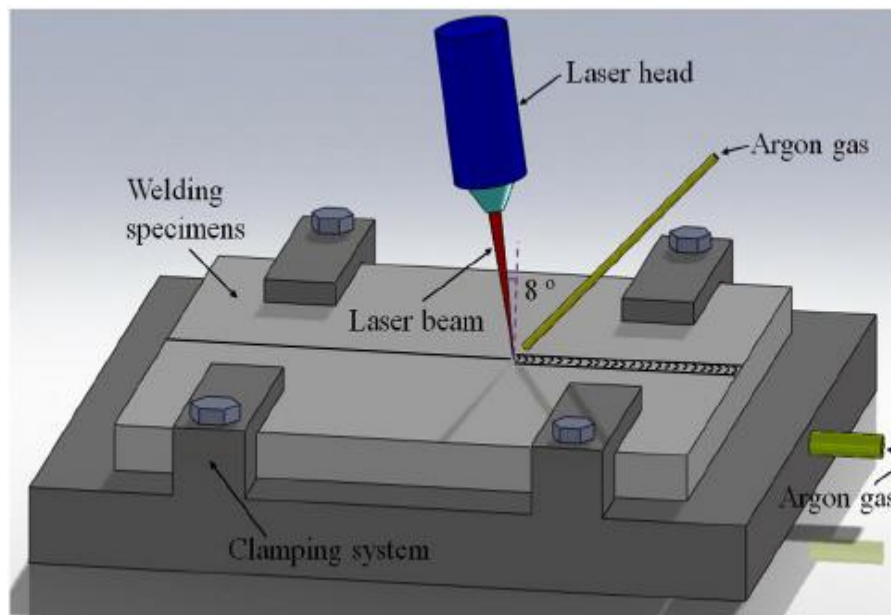
Σχήμα 1.3 – Μεταφορά μετάλλου κατά τη συγκόλληση MIG-GMAW: α) με σταγόνες, β) με σπρέι, γ) με βραχυκύκλωμα [13]

δ) **Συγκόλληση με βυθισμένο τόξο (Submerged Arc Welding-SAW)**, όπου το ηλεκτρικό τόξο, που σχηματίζεται μεταξύ ενός αναλισκόμενου ηλεκτροδίου και του προς συγκόλληση μετάλλου και η λίμνη συγκόλλησης προστατεύονται από ένα στρώμα τηγμένης σκωρίας κι από ένα στρώμα άηκτου κοκκώδους συλλιπάσματος (σκόνη βόρακα-flux). Ο τρόπος εναπόθεσης της σκόνης βόρακα γίνεται με τη βοήθεια ενός χωνιού τροφοδοσίας, όπως απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα, σε ταυτόχρονη κίνηση με το ηλεκτρικό τόξο.



Σχήμα 1.4 – Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου SAW [13]

ε) **Συγκόλληση με δέσμη Laser (Laser Beam Welding-LBW)**, κατά την οποία μια συγκεντρωμένη συνεχής δέσμη φωτονίων μέσω διέγερσης ηλεκτρονίων ή μορίων προσβάλλει την επιθυμητή περιοχή συγκόλλησης, προστατεύοντάς την (ή όχι) αδρανές αέριο. Αυτή η μέθοδος είναι ευρέως γνωστή για την κοπή μετάλλων και τον καθαρισμό επιφάνειας μετάλλων.

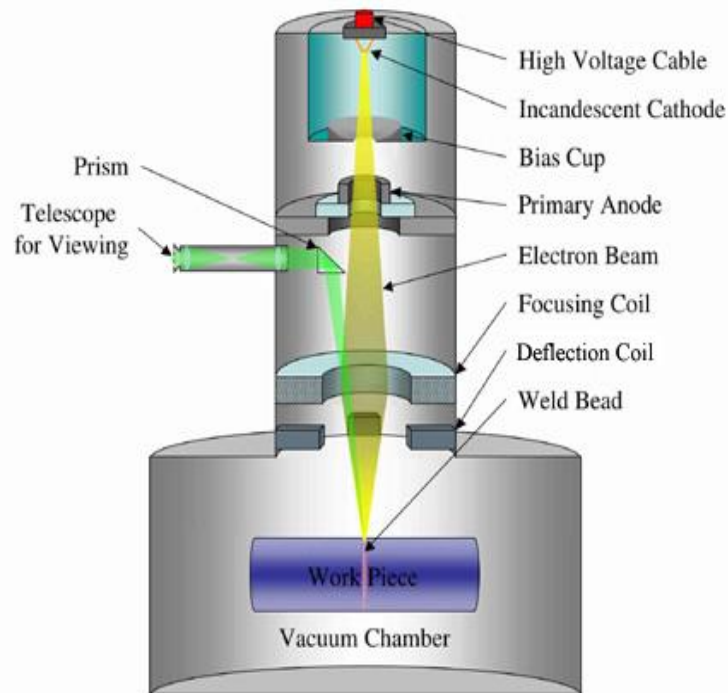


Σχήμα 1.5 – Σχηματική απεικόνιση τεχνικής laser [14]

στ) Συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron Beam Welding-EBW), περιγράφεται λεπτομερώς στην υποπαράγραφο 1.3.2 που ακολουθεί.

1.3.2 Συγκόλληση με τη μέθοδο EBW

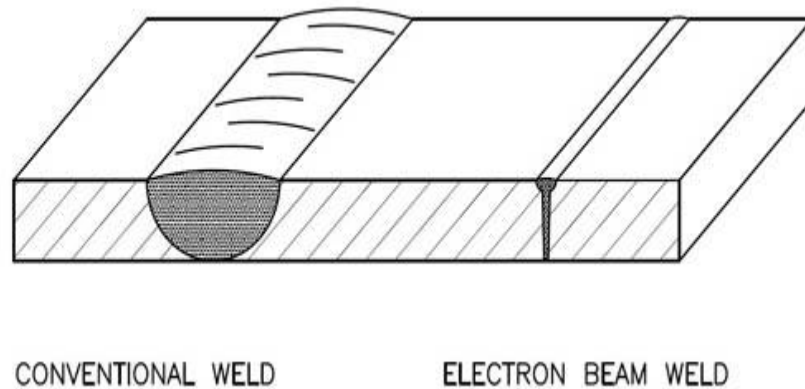
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μία από τις μεθόδους συγκολλήσεων, η οποία είναι γνωστή με την ονομασία EBW (Electron Beam Welding) και χρησιμοποιείται ευρέως στην αεροναυπηγική βιομηχανία. Κατά τη διεργασία αυτής της μεθόδου, δημιουργείται μια δέσμη ηλεκτρονίων τα οποία προσκρούουν στην επιφάνεια του μετάλλου προς συγκόλληση. Τα ηλεκτρόνια μετατρέπουν την κινητική τους ενέργεια σε θερμική ενέργεια τη στιγμή της κρούσης και τήκουν τα μέταλλα προκαλώντας συγκόλληση [15].



Σχήμα 1.6 – Η διάταξη της μεθόδου συγκόλλησης EBW [16]

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής παράχθηκαν συγκολλήσεις ανοξείδωτου χάλυβα 15-5PH. Η μέθοδος EBW δεν αποτέλεσε μία τυχαία επιλογή, καθώς χρησιμοποιείται ευρέως στην αεροναυπηγική βιομηχανία. Η τεχνική αυτή θεωρείται η βέλτιστη των υπολοίπων τεχνικών συγκόλλησης, εξαιτίας των ακόλουθων πλεονεκτημάτων της:

- α) η ύπαρξη κενού εξασφαλίζει την αποφυγή μόλυνσεως στο σημείο της ραφής
- β) επιτυγχάνεται βαθύτερη διείσδυση στο δείγμα και
- γ) προκύπτει στενότερη ζώνη συγκόλλησης.



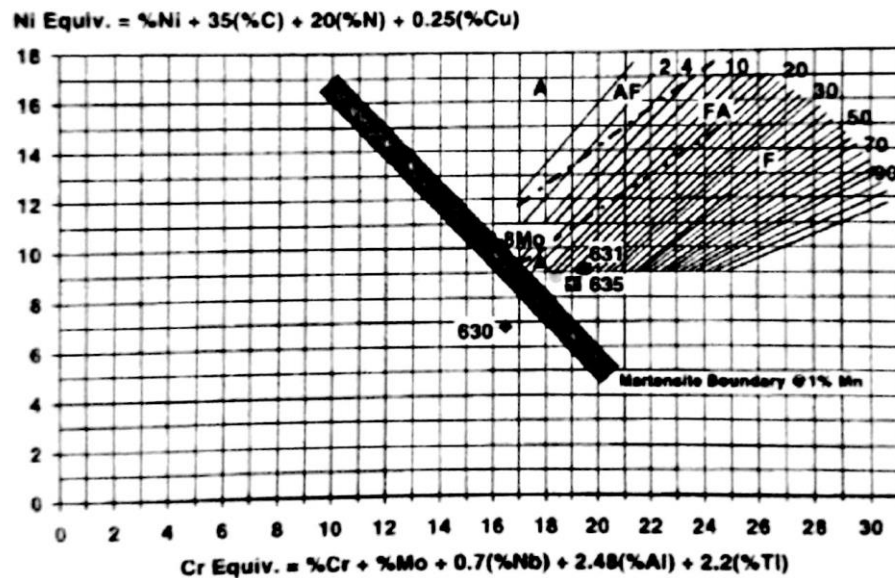
Σχήμα 1.7 – Σύγκριση ζώνης συγκόλλησης, μεταξύ της συνήθους συγκόλλησης με της δέσμης ηλεκτρονίων [16]

1.3.3 Συγκόλληση ανοξειδωτων χαλύβων με τη μέθοδο EBW

Στο Σχήμα 1.8 που ακολουθεί απεικονίζεται το διάγραμμα WRC-1992 με τους συντελεστές των μεταλλικών στοιχείων του αλουμινίου και του τιτανίου, καθώς και τα κράματα 630, 631 (17-7PH), 635 και PH13-8Mo [17].

Λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα του ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH και υπολογίζοντας το ποσοστό του χρωμίου (Cr_{eq}) και του νικελίου (Ni_{eq}), το υπό εξέταση κράμα με την αναθέρμανση μετασχηματίζεται σε πλήρη ωστενίτη. Κατά τη διαδικασία της ψύξης, ο σχηματισμένος ωστενίτης αλλάζει δομή και σχηματίζεται ο πλήρης μαρτενσίτης, έχοντας ως κύρια χαρακτηριστικά την ψαθυρότητα, τη σκληρότητα και τη μειωμένη ολκιμότητα.

Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος που οφείλονται στη συγκόλληση, παρατηρεί κανείς πως αυτές είναι πολυάριθμες. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο χάλυβας 15-5PH έχει τη δυνατότητα να πλησιάσει την υψηλή αντοχή των δομικών χαλύβων, χωρίς να μειωθεί η καλή αντίστασή του στα οξειδωτικά περιβάλλοντα.



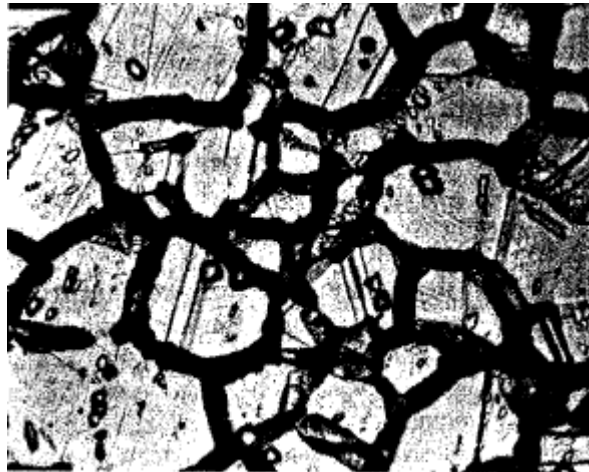
Σχήμα 1.8 – Τροποποιημένο διάγραμμα WRC-1992 σύμφωνα με τον Hull [18]

Επιπροσθέτως, η επίτευξη της ύψιστης αντοχής προϋποθέτει τη μετασυγκολλητική θερμική κατεργασία, μεταξύ των 450-550 °C. Τέλος, για το συνδυασμό της καλής αντοχής και της δυσθραυστότητας θεωρείται απαραίτητη η θερμική κατεργασία εντός του θερμοκρασιακού εύρους 550-600 °C.

Πέραν των θετικών μηχανικών ιδιοτήτων που προσδίδουν οι συγκολλήσεις στους ανοξειδωτους χάλυβες, οφείλονται και για ορισμένα προβλήματα βαρύνουσας σημασίας, όπως η ευαισθητοποίηση, η διάβρωση με βελονισμούς και η παρουσία χαραγών.

Η ευαισθητοποίηση αποτελεί την πιο διαδεδομένη και επικίνδυνη περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης (intergranular corrosion) και είναι εμφανής κυρίως στη θερμοεπηρεαζόμενη ζώνη (ΘΕΖ). Συναντάται κυρίως τους ωστενιτικούς και φερριτικούς ανοξειδωτους χάλυβες και γενικά όσοι έχουν περιεκτικότητά σε άνθρακα μεγαλύτερη του ποσοστού 0.03% και χρώμιο σε υψηλά επίπεδα, όπως ο 15-5PH. Το χρώμιο διαχέεται από το εσωτερικό του κόκκου με κατεύθυνση τα όριά του κι ενώνεται με τον άνθρακα, σχηματίζοντας και κατακρημνίζοντας καρβίδια του χρωμίου ($Cr_{23}C_6$). Τα όρια

αποκτούν ένα διαφορετικό δυναμικό ηλεκτροδίου από το κέντρο του κόκκου, λόγω της αλλαγής της σύστασής του. Συνεπώς, τα όρια διαβρώνονται, αποτελώντας την άνοδο και το εσωτερικό του κόκκου την κάθοδο, εξαιτίας της απογύμνωσής του από το χρώμιο. Η κατάληξη όλης αυτής της πορείας είναι η κατάρρευση του κόκκου, λόγω της δημιουργίας γαλβανικού κελιού [19].



Σχήμα 1.9 – Προσβεβλημένα όρια των κόκκων στην ΘΕΖ ενός ανοξειδωτού χάλυβα τύπου 304 (περικρυσταλλική διάβρωση) [20]

Η διάβρωση με βελονισμό και η διάβρωση χαραγών ανήκουν στην κατηγορία της τοπικής διάβρωσης και λαμβάνει χώρα σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα, που περιέχουν χλωριόντα ή ιόντα άλλων αλογόνων [19]. Η διάβρωση με βελονισμό εμφανίζεται υπό τη μορφή οπών διαφορετικού βάθους στην εξώτερη στοιβάδα του εκτεθειμένου μετάλλου/κράματος, καταστρέφοντας τοπικά την επίστρωση της παθητικής επιφάνειας του οξειδίου του χρωμίου. Οι οπές βρίσκουν ως σημείο έναρξης τις ήδη υπάρχουσες ατέλειες (μικροχαραγές, τα κατάλοιπα σκουριάς ή από την παρουσία ξένων μεταλλικών στοιχείων) στην επιφάνεια του μετάλλου. Χαρακτηρίζονται άκρως επικίνδυνες, διότι σηματοδοτούν την έναρξη της διάδοσης των ρωγμών καταλήγοντας σε αστοχία.

Αξίζει να σημειωθεί πως το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες: το μέγεθος του κόκκου, την κατανομή των εγκλεισμάτων και την πιθανή κατακρήμνιση μεσομεταλλικών φάσεων [21].

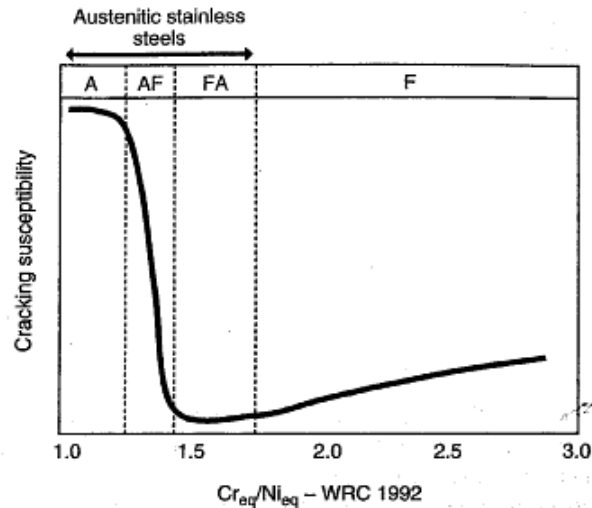
Συγκρίνοντας τις προαναφερθείσες περιπτώσεις της τοπικής διάβρωσης, προκύπτει ότι η διάβρωση χαραγών είναι πιο επικίνδυνη, διότι προκαλείται σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες [19].

Η διεργασία της συγκόλλησης δημιουργεί μικροδομές που επιταχύνουν την εμφάνιση της τοπικής διάβρωσης. Η αποτροπή της μείωσης της αντίστασης των μετάλλων/κραμάτων στη διάβρωση προϋποθέτει την απομάκρυνση των δημιουργηθέντων οξειδίων, που δημιουργούνται κατά την εκτέλεση της συγκόλλησης. Η απομάκρυνσή τους επιτυγχάνεται με το βούρτσισμα και τον χημικό καθαρισμό, αν και θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς οι μηχανικές βούρτσες ενδέχεται να οδηγήσουν στο σχηματισμό μικροσπηλαιώσεων στη ρίζα της συγκόλλησης, με απώτερη συνέπεια την ακανόνιστη συμπεριφορά στη διάβρωση [21]. Επιπλέον, η οξείδωση της συγκόλλησης καθορίζεται και από την περιεκτικότητα του αερίου σε οξυγόνο. Η παρουσία μόνο 25 ppm O₂ στο προστατευτικό αέριο είναι αρκετή για να προκαλέσει σημαντική μείωση στην αντοχή σε διάβρωση με βελονισμό [21].

Ο κίνδυνος της θερμής ρηγμάτωσης (weld solidification cracking) είναι επίσης αισθητός στα τελευταία στάδια της στερεοποίησης. Όσον αφορά σ' αυτό το φαινόμενο σχηματίζονται ρωγμές, λόγω των ασκούμενων εφελκυστικών τάσεων μεταξύ του μετάλλου συγκόλλησης και του βασικού.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες που είναι περισσότερο ευπαθείς στη θερμή ρηγμάτωση είναι κυρίως όσοι στερεοποιούνται πλήρως ωστενιτικά (τύπος A) και πλήρως φερριτικά (τύπος F). Σε αυτές τις κατηγορίες η διέλευση των ρωγμών είναι αρκετά εύκολη, διότι τα όρια των κόκκων είναι πολύ ομαλά. Σε αντίθεση με τους ανοξειδωτους χάλυβες που έχουν στερεοποιηθεί με φερριτική μικροδομή, έχουν μια μικρή ποσότητα ωστενίτη στα άκρα της (τύπος FA) ή ωστενιτική μικροδομή. Έχοντας στα άκρα τους φερριτική (τύπος AF) δε θεωρούνται ευάλωτοι στις ρωγμές, καθώς ο φερρίτης ενεργεί ως τροχοπέδη διάδοσης ρωγμών. Η συνύπαρξη του φερρίτη με τον ωστενίτη

δημιουργεί μία πολυεπίπεδη διεπιφάνεια μεταξύ των ορίων των κόκκων, αποτρέποντας τη διάδοση των ρωγμών.



Σχήμα 1.10 – Ευαισθησία σε θερμή ρωγμάτωση σε σχέση με τη δομή στερεοποίησης [20]

1.4 Διάβρωση

1.4.1 Μορφές διάβρωσης σε ανοξείδωτους χάλυβες [12]

Οι συνηθέστερες μορφές διάβρωσης που εκδηλώνονται στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι οι ακόλουθες:

α) Γενική διάβρωση, κατά την οποία όλη η επιφάνεια του κράματος εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη. Το αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι η κατάρρευση των αρχικών ιδιοτήτων και η ελάττωση του πάχους σε όλη τη μεταλλική επιφάνεια του δοκιμίου. Η αποτροπή αυτού του φαινομένου μπορεί να επιτευχθεί, ως ένα βαθμό, με την αύξηση των κραματικών στοιχείων στο κράμα, και ειδικότερα, του χρωμίου και του μολυβδαινίου. Συνήθως, η γενική διάβρωση είναι εντονότερη κυρίως τους χάλυβες, ενώ το ίδιο συμβαίνει και στους ανοξείδωτους χάλυβες, όταν εκτεθούν σε πολύ ισχυρούς ηλεκτρολύτες, όπως οξέα και αλκάλια, καθώς καταστρέφουν το παθητικό τους επίστρωμα.

β) Οξειδωση, σύμφωνα με την οποία σχηματίζονται οξειδία λόγω της αντίδρασης της επιφάνειας του μετάλλου με κάποιο αέριο, σε περιβάλλον οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα, ατμού, αέρα, ακόμα και σε βιομηχανική ατμόσφαιρα.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση στην οξειδωση, εξαιτίας του σχηματισθέντος οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), όπου στους περισσότερους ανοξειδωτους χάλυβες δημιουργείται κάτω από ήπιες συνθήκες οξειδωσης, ενώ σε εκείνους που έχουν υψηλότερα ποσοστά χρωμίου σχηματίζεται σε πιο διαβρωτικές συνθήκες.

γ) Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση, δημιουργείται με την ανάπτυξη ρωγμών ενός μεταλλικού δοκιμίου, που είναι εκτεθειμένο σε διαβρωτικές συνθήκες, ύστερα από καταπόνηση. Οι σχηματιζόμενες ρωγμές αναπτύσσονται ραγδαία σε γωνίες κάθετες με τη διεύθυνση των τάσεων και κατηγοριοποιούνται σε περικρυσταλλικές, όσες τρέχουν στα όρια των κόκκων, και ενδοκρυσταλλικές, όσες διασχίζουν το εσωτερικό των κόκκων.

δ) Περικρυσταλλική διάβρωση, αποτελεί μία από τις πιο επικίνδυνες μορφές διάβρωσης, όπου κατά τη θέρμανση του ανοξειδωτου χάλυβα στο θερμοκρασιακό εύρος των 500-850 °C είτε κατά την ομαλή ψύξη του στην ίδια θερμοκρασία, ο άνθρακας που βρίσκεται στα όρια των κόκκων, διαχέεται και ενώνεται με το χρώμιο, δημιουργώντας καρβίδια χρωμίου. Το διαφορετικό δυναμικό ηλεκτροδίου των ορίων από το κέντρο του κόκκου, δημιουργεί γαλβανικό κελί και προκαλείται διάβρωση και κατάρρευση του κόκκου.

ε) Διάβρωση με βελονισμούς και χαραγές, αφορούν στην τοπική διάβρωση, που εμφανίζεται με μορφή εσοχών και κρατήρων στο υλικό. Θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνη, λόγω της ραγδαίας εξέλιξής της, συγκριτικά με τη γενική διάβρωση. Οι βελονισμοί και οι σχισμές έχουν την τάση να αυξάνονται σε κατακόρυφη διεύθυνση υπό την επίδραση της βαρύτητας και οι νεοσύστατες οπές να εγκλωβίζουν το διαβρωτικό διάλυμα στο εσωτερικό τους, δημιουργώντας γαλβανικό κελί και κατ' επέκταση διάβρωση.

1.5 Εύρεση εναλλακτού υλικού για επικαθμιωμένο χάλυβα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή έρευνα, η βιβλιογραφική έρευνα μας παρέπεμψε να στοχεύσουμε και να μελετήσουμε πειραματικά τον ανοξειδωτο χάλυβα 15-5 PH ως εναλλακτικό υλικό αντικατάστασης του συστήματος 4130-Cd σε αεροναυπηγικές εφαρμογές και ειδικότερα να προσδιορίσουμε τη συμπεριφορά του σε διαβρωτικές συνθήκες.

1.6 Ανασκόπηση βιβλιογραφίας στους ανοξειδωτους χάλυβες σκληρυνόμενους με κατακρήμνιση

Ο Qiang Guo Jianhua Liu Mei Yu Songmei Li [22] μελέτησε τη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες του ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH, έπειτα από την εμβάπυνσή του σε 3.5% w/v NaCl. Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, με ρυθμό διάβρωσης 0.5 mV/s και δυναμικό από -250 έως 400 mV, διαπιστώθηκε, ότι το σχηματιζόμενο παθητικό επίστρωμα αποτελείται από οξείδια του σιδήρου (FeO, Fe₂O₃) και του χρωμίου (Cr₂O₃, Cr(OH)₃). Ενώ, κατά τη διάβρωση με δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) παρατηρήθηκε ο σχηματισμός Cr₂O₃, Cr(OH)₃ και Fe. Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος, παρατηρήθηκε ότι το παθητικό υμένιο μείωσε την τάση δημιουργίας μικρορωγμών και βελτίωσε σημαντικά την ολκιμότητά του.

Οι A. Abad, M. Hahn, O.S. Es-Said [23] μελέτησαν και συνέκριναν την αντιδιαβρωτική ικανότητα του ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH, τύπου H1025, σε τρία διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η έκθεση του χάλυβα σε νερό βρύσης, θερμοκρασίας 71 °C για 72 h, όπου δεν παρατηρήθηκε διάβρωση με βελονισμούς και χαραγές. Αντίθετα, με την εμβάπυνση του κράματος σε διάλυμα νερού βρύσης, θερμοκρασίας 71 °C για 16h με ηλεκτρικό ρεύμα 28.5mA, σχηματίστηκε πληθώρα οπών. Η αντίδραση των χλωριόντων του νερού με το χρώμιο του παθητικού στρώματος (Cr₂O₃) του χάλυβα, προκάλεσε το σχηματισμό του ευδιάλυτου χλωριούχου χρωμίου (CrCl₃), εκθέτοντας, κατά αυτόν τον τρόπο, το σίδηρο

(Fe). Ο σχηματισμός χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) αποτέλεσε την κύρια αιτία διάβρωσης του μετάλλου. Το τρίτο προς μελέτη διάλυμα, ήταν το απιονισμένο νερό με θερμοκρασία $71\text{ }^\circ\text{C}$ και παραμονή του 15-5PH σε αυτό για 16h, έχοντας παροχή ρεύματος 28.5 mA. Σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρήθηκαν οπές, εξαιτίας της απουσίας χλωριόντων, που υπάρχουν στο νερό βρύσης.

Ο Bajguirani Habibi H. R. [24] εξέτασε τις μηχανικές ιδιότητες και τη μικροδομή του 15-5PH, πραγματοποιώντας θερμικές κατεργασίες σε πληθώρα θερμοκρασιών. Εξετάζοντας τη μικροδομή του ανοξειδωτου χάλυβα με τις τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, π.χ. TEM, προέκυψε ότι δημιουργούνται λεπτόκοκκα κατακρημνίσματα χαλκού, προς ενίσχυση της σκληρότητάς του και δύο είδη καρβιδίων, NbC και M_7C_3 . Σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή των $500\text{ }^\circ\text{C}$, διαπίστωσε ότι εμφανίστηκε και η φάση του ωστενίτη, ενώ κατά την παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 128h σχηματίστηκαν τα M_{23}C_6 καρβίδια. Επιπλέον, η θερμική κατεργασία στους $650\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ δημιούργησε κατακρημνίσματα χαλκού, τα οποία διαφέρουν συγκριτικά με τα προηγούμενα, καθώς το σχήμα τους είναι σφαιρικό. Όσον αφορά στον εφελκυσμό, διαπιστώθηκε πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ο 15-5PH παρουσιάζει ψαθυρή θραύση.

Οι Abdelshehid M., Mahmodieh K., Mori K. *et al* [25] κατασκεύασαν δείγματα 15-5PH μέσω της διαδικασίας vacuum-arc-melting και πραγματοποίησαν θερμικές κατεργασίες σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Μετά το πέρας των προαναφερθέντων, μέτρησαν και συνέκριναν τις τιμές του ορίου διαρροής και της δυσθραυστότητας, μέσω της διαδικασίας του εφελκυσμού. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την έρευνα είναι ότι όσο περισσότερη είναι η παραμονή του κράματος στο διάλυμα ομογενοποίησης, τόσο παρατηρείται μείωση της δυσθραυστότητας (K_q), διατηρώντας σταθερό το όριο διαρροής (σ_y).

Οι Viswanathan U. K., Banerjee S., Krishnan R. [26] μελέτησαν τη συμπεριφορά του εμπορικού κράματος 17-4PH σε διαφορετικές θερμικές κατεργασίες. Υποστήριξαν ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ των $480\text{ }^\circ\text{C}$ και $550\text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται μία νέα φάση, πλούσια σε κατακρημνίσματα χαλκού (f.c.c) κι ότι

η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στο σχηματισμό ασταθούς ωστενίτη, κοντά στα όρια του μαρτενσίτη με επιμήκεις κρυστάλλους, με αποτέλεσμα τη μείωση της σκληρότητας του κράματος. Επιπλέον, με τη χρήση της τεχνικής TEM παρατήρησαν ότι ο δ-φερρίτης παραμένει αμετάβλητος στη μικροδομή, όταν η γήρανση πραγματοποιείται στους 510 °C για περισσότερο από 8h, ενώ εξαφανίζεται στους 600 °C για 2h.

Οι Hsiao C. N., Chiu C. S., Yang J. R. [27], με δεδομένο ότι ο ανοξείδωτος χάλυβας 17-4PH έχει υψηλή σκληρότητα και ομοιόμορφη μήτρα, η οποία αποτελείται από επιμήκεις κρυστάλλους μαρτενσίτη και μικροδιδυμίες, μελέτησαν τη μικροδομή του σε διαφορετικές θερμικές κατεργασίες. Η μελέτη της μικροδομής αυτού του κράματος με την τεχνική TEM, έχοντας υποστεί θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία 480 °C για 1 h, έδειξε ότι στη μικροδομή του υπάρχουν και κατακρημνίσματα χαλκού. Ενώ, όταν υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία για 4 h στους 620 °C, αποδείχθηκε ότι η μικροδομή του ήταν πλούσια από επαναφερμένο ωστενίτη, ο οποίος οφείλεται στα προϋπάρχοντα σωματίδια χαλκού.

Οι Tavares S. S. M., Silva F. J. *et al* [28] μελέτησαν την επιδεκτικότητα του ανοξείδωτου χάλυβα 17-4PH σε περικρυσταλλική διάβρωση, μέσω της ηλεκτροχημικής μεθόδου DL-EPR (double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test) και της μεταλλογραφικής εξέτασης σε οπτικό μικροσκόπιο και SEM. Αυτό που προέκυψε από την έρευνα, είναι πως το κράμα γίνεται περισσότερο επιδεκτικό σε περικρυσταλλική διάβρωση, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία γήρανσης (δηλ. από τους 495 °C και άνω). Αντίθετα, όταν το ίδιο υλικό θερμαίνεται στους 460 °C για 2 h ή στους 480 °C για 4h, έχει χαμηλό βαθμό ευαισθητοποίησης. Τέλος, η ανάλυση της μικροδομής του έκανε φανερή την ύπαρξη λεπτόκκων, σφαιρικών καρβιδίων του νιοβίου (NbC), στην περίπτωση που το κράμα περιέχει 0.28 wt% σε νιόβιο, τονίζοντας ότι ο σχηματισμός αυτών των καρβιδίων δεν αποτρέπει την περικρυσταλλική διάβρωση, εάν το κράμα υποστεί γήρανση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

1.7 Βιβλιογραφία

- [1] Γιατζίδη Αικ. (2015), *Μελέτη αντικατάστασης επικαδμιωμένων χαλύβων υψηλής αντοχής από ανοξείδωτους χάλυβες σκληρυνόμενους με κατακρήμνιση-Σύγκριση αντιδιαβρωτικής προστασίας σε συνδυασμό με τις μηχανικές ιδιότητες*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- [2] Λεκάτου Α. (2005), *Βιομηχανικά Κράματα*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα
- [3] SAE Aerospace-Aerospace Material Specification AMS6350 (2011), Steel Sheet, Strip, and Plate
- [4] A.E.D. MOTORSPORT PRODUCTS, 4130 CHROME MOLY SHEET& PLATE
- [5] Krebs R. E. (2006), *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements A Reference Guide. 2nd Edition*, Greenwood Press, London
- [6] J. Harte, C. Holdren, R. Schneider and C. Shirley, (2006), *Τοξικά: Από το Α μέχρι το Ω (Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά)*, Έκδοση ΕΜΠ σελ. 560. Πρωτότυπη έκδοση (1991), *Toxics from A to Z: A guide to everyday pollution hazards*, University of California Press, USA
- [7] <https://osha.europa.eu/el/themes/dangerous-substances/reach>
- [8] Γιατζίδης Α. (1985), *Το ολικό ελεύθερο και δεσμευμένο ουρικό οξύ του ορού στην φυσιολογική κύηση*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο

[9] Brooman E. W. (2000), Metal Finishing, *Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings: Cadmium, Part 1*, pg: 42-50

[10]http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/precipitation/15-5_ph_data_sheet.pdf

[11] Precipitation Hardenable Stainless Steels, Republic steel, Commercial Brochure (Precipitation Hardenable Stainless Steels, Republic Steel Commercial Brochure)

[12] Μπόνιος Α. (2009), *Μελέτη διάβρωσης ανοξείδωτου χάλυβα*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

[13] Χαϊδεμενόπουλος Γ. (2010), *Εισαγωγή στις Συγκολλήσεις*, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα

[14]https://www.google.gr/search?q=laser+welding&rlz=1C1CHFX_enGR631GR631&espv=2&biw=1366&bih=589&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwiKhfGI3P7RAhXCFsAKHW_KA18QsAQINg&dpr=1

[15] Διαμαντόπουλος Π. (2010), *Σύνθεση και μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων προηγμένων υλικών: υλικά διαβαθμισμένης δομής και συγκολλημένα κράματα με την τεχνική συγκόλλησης δια της τριβής μέσω ανάδευσης*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

[16] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6786>

[17] Κεσκεσιάδης Δ. (2011), *Μελέτη συγκολλήσεων ανοξείδωτων ωστενιτικών και σκληρυνόμενων με κατακρήμνιση χαλύβων με τις τεχνικές GTAW & EBW-συμπεριφορά σε περικρυσταλλική διάβρωση*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

- [18] Hull F. C. (1973), *Delta ferrite and martensite formation in stainless steels*, Welding Journal, vol.52, no. 5, p.g: 193-203
- [19] Λεκάτου Α. (2013), *Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια*, Εκδόσεις Νημερτής, Κρήτη
- [20] Κούρκουλος Μ. (2011), *Μελέτη μετωπικών συγκολλήσεων με τη μέθοδο FCAW, ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L με χρήση αυτοματοποιημένης συγκολλητικής διάταξης*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [21] Στεργίου Β. (2012), *Συγκόλληση και επιφανειακή κατεργασία διπλοφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 με δέσμη ηλεκτρονίων*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [22] Qiang Guo Jianhua Liu Mei Yu Songmei Li (2015), *Effect of passive film on mechanical properties of martensitic stainless steel 15-5PH in a neutral NaCl solution*, Applied Surface Science, vol. 327, p.g.313-320
- [23] A. Abad, M. Hahn, O.S. Es-Said (2010), *Corrosion of 15-5PH H1025 stainless steel due to environmental conditions*, Engineering Failure Analysis vol.17, pg: 208–212
- [24] Bajguirani Habibi H. R. (2002), *The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5PH stainless steel*, Materials Science and Engineering, vol. A338, pg: 142-159
- [25] Οι Abdelshehid M., Mahmodieh K., Mori K., Chen L., Stoyanov P., Davlantes D., Foyos J., J. Ogren , Clark R. Jr., Es-Said O.S. (2007), *On the correlation between fracture toughness and precipitation hardening heat treatments in 15-5PH Stainless Steel*, Engineering Failure Analysis, vol.14, pg: 626-631

[26] Viswanathan U. K., Banerjee S., *Krishnan R.* (1988), *Effects of Aging on the Microstructure of 17-4PH Stainless Steel*, *Materials Science and Engineering*, vol. A104, pg: 181-189

[27] Hsiao C. N., Chiou C. S., Yang J. R. (2002), *Aging reactions in a 17-4PH stainless steel*, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 74, pg: 134-142

[28] Oi Tavares S. S. M., Silva F. J., Scandian C., Silva G. F., Abreu H. F. G. (2010), *Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17-4PH) stainless steel*, *Corrosion Science*, vol. 52, pg: 3835–3839.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάσθηκε ο ανοξειδωτος χάλυβας τύπου 15-5PH, στη βάση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων, με τις τεχνικές της εμπέδησης, της κυκλικής βολτομετρίας και της αλατονέφωσης, για χρήση στην αεροπορική βιομηχανία.

Η εργασία περιελάμβανε και συγκόλληση όμοιων δοκιμίων του ανωτέρου τύπου κράματος με τη μέθοδο της EBW και στην αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Η αναμενόμενη αλλαγή των μικροδομών επέβαλε τη χρήση της ποιοτικής ανάλυσης φάσεων, της οπτικής μικροσκοπίας και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των δοκιμίων, οι οποίες μας παρείχαν τη δυνατότητα να εμβαθύνουμε στη μελέτη τους.

Οι πειραματικές διαδικασίες και η ανάλυση των αποτελεσμάτων έλαβαν μέρος στα Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών και στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου καθώς και στις εγκαταστάσεις της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας Α.Ε, η οποία παρείχε όλα τα υλικά.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται λεπτομερώς η προετοιμασία των υλικών, η διεξαγωγή όλων των πειραμάτων και οι μέθοδοι μεταλλογραφικού ελέγχου.

2.1 Διεργασίες του ανοξείδωτου χάλυβα 15-5PH

2.1.1 Διαδικασία συγκόλλησης

Ο χάλυβας 15-5PH είναι αεροπορικού τύπου προδιαγραφής AMS 5659. Η χημική σύστασή του δίνεται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1- Χημική σύσταση του ανοξείδωτου χάλυβα 15-5PH % κ.β. [29]

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb+Ta	Fe
≤0.07	≤1.0	≤1.0	≤0.03	≤0.015	14.00- 15.50	3.5- 5.5	2.5- 4.5	5xC- 0.45	Bal.



Σχήμα 2.1– Απεικόνιση ανοξείδωτου χάλυβα 15-5PH, κάτοψη

Οι αρχικές διαστάσεις των κυλινδρικών δοκιμίων πριν τη συγκόλληση ήταν 10 × 19 mm (ύψος, διάμετρος).

Η συγκόλληση των τεμαχίων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική συγκόλλησης EBW. Οι παράμετροι, για την επιτυχή συγκόλληση των εικονιζόμενων δοκιμίων (Σχήμα – 2.2) δίνονται στον Πίνακα 2.2

Πίνακας 2.2- Παράμετροι συγκόλλησης χάλυβα 15-5PH

Τάση (kV)	Ένταση δέσμης (mA)	Ρεύμα πηνίου εστίασης (A)	Ταχύτητα περιστροφής (rpm)
40	30	7.30	



Σχήμα 2.2 – Περιφερειακή συγκόλληση όμοιων κυλινδρικών δοκιμίων χάλυβα 15-5PH, πλάγια όψη

2.2 Δοκιμές ηλεκτροχημικής διάβρωσης για ανοξείδωτους χάλυβες

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία της φασματοσκοπίας εμπέδησης, της γραμμικής και κυκλικής πόλωσης και της αλατονέφωσης προσομοιάζοντας το θαλασσινό περιβάλλον στο χώρο του εργαστηρίου. Οι ανωτέρω μέθοδοι, μέσω των αποτελεσμάτων, μας παρέχουν πληροφορίες για το ρυθμό διάβρωσης της λείας και της τραχιάς επιφάνειας των συγκολλημένων και μη κραμάτων, το δυναμικό ισορροπίας τους και το βαθμό της επιδεκτικότητάς τους σε τοπικές διαβρώσεις.

2.2.1 Συσσκευές

Οι συσκευές, που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία όλων των δοκιμών προς ηλεκτροχημικές μετρήσεις και για την πραγματοποίηση αυτών, παρουσιάζονται παρακάτω:

- Τόρνος, της εταιρείας VERNIER ELMEC 190
- Κοπτικό μηχάνημα, της εταιρείας Struers Discotom-2
- Χειρωνακτική λείανση-στίλβωση
- Γαλβανοστάτης-Ποτενσιοστάτης, EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH Potentiostat/Galvanostat Model 263A, καθώς και το ανάλογο συνοδευτικό λογισμικό για την λήψη και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.
- Θάλαμος αλατονέφωσης της εταιρείας ERICHSEN

2.2.2 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις ανήκουν στην εταιρεία Schoot. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) αποτελείται από σύρμα αργύρου επικαλυμμένο με χλωριούχο άργυρο, βυθισμένο σε κορεσμένο διάλυμα KCl. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary ή counter electrode) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας το οποίο είναι και ο συνήθης τύπος που χρησιμοποιείται στις πιο πολλές των μετρήσεων σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM G1, G5 και G61 [21].

Τα ηλεκτρόδια αποθηκεύονται σε ένα δοχείο, όπου στο εσωτερικό του περιέχεται διάλυμα KCl 3.0 M. Η παραμονή τους σε αυτό το χώρο οφείλεται

στην αποτροπή διαχύσεως του KCl από το εσωτερικό του ηλεκτροδίου αναφοράς στο διάλυμα.

Για τη μελέτη διάβρωσης των δοκιμίων που είχαν υποστεί συγκόλληση, δε χρησιμοποιήθηκαν τα προαναφερθέντα ηλεκτρόδια, διότι σε αυτά πραγματοποιήθηκε δοκιμή μόνον σε θάλαμο αλατονέφωσης. Ο λόγος ήταν οι δυσχερείς συνθήκες που παρουσιάστηκαν κατά την τοποθέτηση των δοκιμίων στο κελί διάβρωσης, εξαιτίας της γεωμετρίας τους.

2.2.3 Παρασκευή δοκιμίων

Η σειρά των διαδικασιών που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή δοκιμίων (συγκολλημένων και μη) κατάλληλων προς ηλεκτροχημικές μετρήσεις, είναι η ακόλουθη:

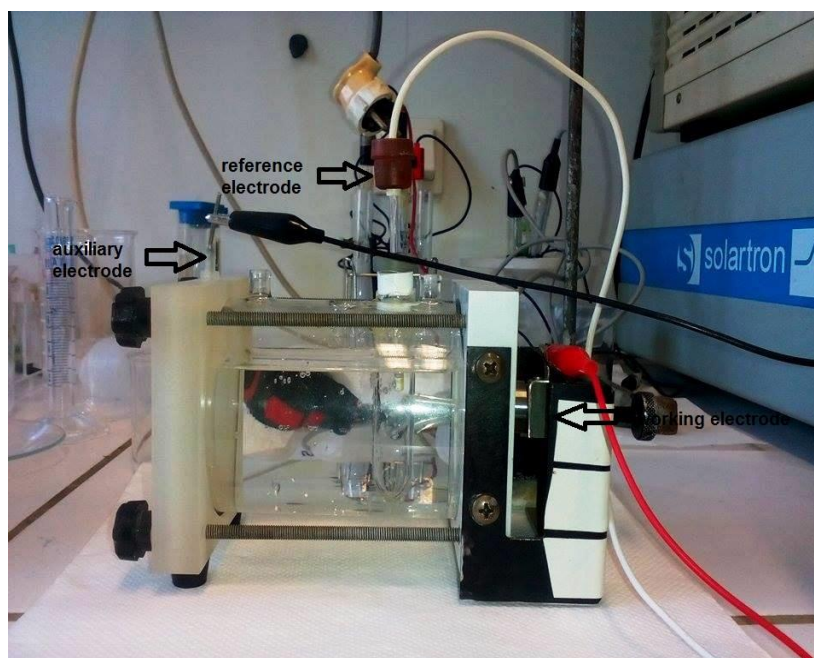
- Υγρή κοπή αρχικών δοκιμίων με διαστάσεις 1.0×1.9 cm, (ύψος, διάμετρος), θέτοντας ο χειριστής του τόρνου την ταχύτητα κοπής.
- Χειρωνακτική επιφανειακή λείανση (grinding) της επιφάνειας του δοκιμίου ώστε να απομακρυνθούν πιθανές ατέλειες, χρησιμοποιώντας λειαντικά χαρτιά: Νο 80-2400.
- Χειρωνακτική επιφανειακή στίλβωση (polishing) της επιφάνειας του δοκιμίου, κάνοντας χρήση του στιλβωτικού δίσκου 1μ.
- Στέγνωμα των υγρών επιφανειών.
- Καθαρισμός της εκτιθέμενης επιφάνειας προς διάβρωση με ακετόνη, για να απομακρυνθούν πιθανές, παραμένουσες ακαθαρσίες.
- Τοποθέτηση των μη συγκολλημένων δοκιμίων στο κελί διάβρωσης αφήνοντας ακάλυπτη, λεία και τραχιά, επιφάνεια περίπου 1 cm^2 .
- Τοποθέτηση των συγκολλημένων και μη δοκιμίων στο θάλαμο αλατονέφωσης, αφήνοντας εκτεθειμένη όλη την επιφάνειά τους, λεία και τραχιά, αντιστοίχως.

2.2.4 Φασματοσκοπία εμπέδησης- Γραμμική πόλωση- Κυκλική πόλωση

Τα δοκίμια που εξετάσθηκαν ήταν τα μη συγκολλημένα, τα οποία υποβλήθηκαν στη διαδικασία της φασματοσκοπίας εμπέδησης, της γραμμικής και της κυκλικής πόλωσης στους $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε

αεριζόμενο διάλυμα 3.5% w/v NaCl, προσομοιάζοντας το θαλασσινό περιβάλλον. Οι παράμετροι ήταν κοινές και οι εξής, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος:

- Αρχικό δυναμικό πόλωσης γραμμικής: $E_{rest} -20$ mV
- Τελικό δυναμικό πόλωσης γραμμικής: $E_{rest} +20$ mV
- Αρχικό δυναμικό πόλωσης κυκλικής: $E_{rest} -250$ mV
- Τελικό δυναμικό πόλωσης κυκλικής: $E_{rest} +250$ mV
- Ρυθμός σάρωσης: 10 mV/min



Σχήμα 2.3 - Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης: εμπέδησης, γραμμικής και κυκλικής βολτομετρίας

2.2.5 Δοκιμή έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης

Τα εξεταζόμενα δοκίμια, συγκολλημένα και μη, τοποθετήθηκαν στο θάλαμο πειραμάτων της αλατονέφωσης σε θερμοκρασία 30 °C, για 18 μέρες, μελετώντας την αντίστασή τους στη διάβρωση έχοντας εκτεθειμένη όλη την επιφάνειά τους. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε 5%w/v NaCl υπό αέρια μορφή. Η πειραματική διαδικασία ακολούθησε ως πρότυπες συνθήκες το ASTM B117.



Σχήμα 2.4 – Απεικόνιση θαλάμου αλατονέφωσης

Πίνακας 2.3 - Κυριότερα πρότυπα για τη λειτουργία του θαλάμου αλατονέφωσης [30]

Κωδικός προτύπου	Πεδίο εφαρμογής	Διαβρωτικό μέσο	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία θαλάμου (°C)
ASTM B117	Έλεγχος οργ. και ανόργ. επιστρώσεων σε μεταλλικά υποστρώματα	5% NaCl pH=6.5-7.2	8-3000	35+1.1/-1.7
ASTM G85	Όπως πριν, αλλά και για διακοσμητικές επικαλύψεις Ni-Cr ή Cu-Ni-Cr και επικαλύψεις Cd	5% NaCl pH=3.1-3.3 με προσθήκη CH ₃ COOH	16-240	35+1.1/-1.7
ASTM B368	Για διακοσμητικές επικαλύψεις Cu-Ni-Cr ή Ni-Cr και ανοδιωμένο ή φασματωμένο Al	5% NaCl, 1g CuCl ₂ .2H ₂ O ανά 3.8 L, διαλύματος, pH=3.1-3.3 με προσθήκη CH ₃ COOH	6-720	49+1.1/-1.7

2.3 Ορισμοί

2.3.1 Μέθοδος της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη ηλεκτροχημική τεχνική, που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της διαβρωτικής συμπεριφοράς των εξεταζόμενων δοκιμίων σε υδατικό περιβάλλον. Η εμπέδηση χαρακτηρίζεται ως μη καταστρεπτική μέθοδος διάβρωσης, καθώς ενδείκνυται για πολλαπλές μετρήσεις και πειραματικές διαδικασίες. [31], [32]

Η παρούσα τεχνική παρέχει τις ακόλουθες πληροφορίες: [33]

- Τις παραμέτρους διάβρωσης σε υδατικό περιβάλλον
- Τις αλλαγές των διεπιφανειακών ιδιοτήτων
- Τη μεταλλουργική ανάλυση

Η EIS αποτελεί την αντίσταση ενός κυκλώματος, το οποίο διαρρέει ένα εναλλασσόμενο ρεύμα και δύναται να εκφραστεί ως μιγαδικός αριθμός:

$$Z = Z' + Z'' * i \quad (1)$$

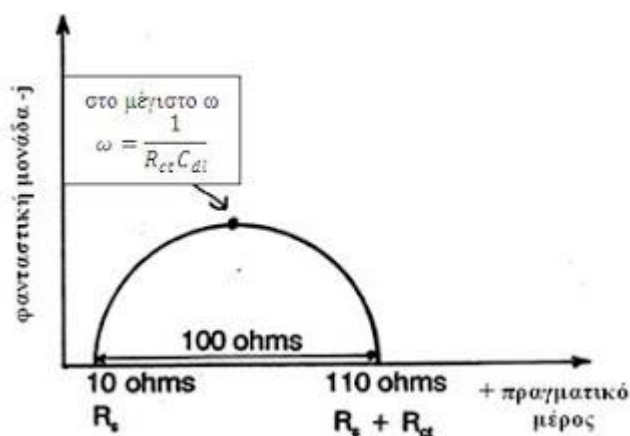
όπου Z' πραγματικό μέρος, η αντίσταση του κυκλώματος κατά τη διέλευση του ρεύματος και

Z'' φανταστικό μέρος, η αντίσταση του κυκλώματος στην εναλλαγή του ρεύματος, λόγω των δημιουργηθέντων ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων

Τα διαγράμματα που απορρέουν από την εμπέδηση είναι τα παρακάτω:

- Nyquist

Στο Σχήμα 2.5 αναπαριστάται η γραφική παράσταση Nyquist του φανταστικού μέρους σε συνάρτηση με το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z για διάφορες τιμές ω .



Σχήμα 2.5 - Διάγραμμα Nyquist

Η μέγιστη κυκλική συχνότητα (ω_{max}) του κάθε ημικυκλίου εκφράζεται με τις ακόλουθες εξισώσεις:

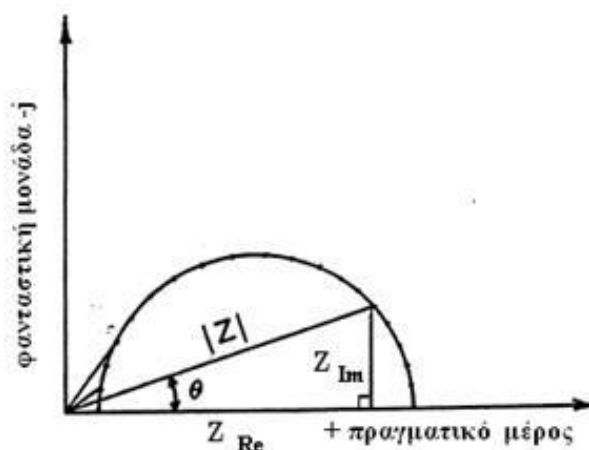
$$\omega_{max}RC = \omega_{max}\tau = 1 \Rightarrow \omega_{max} = 1/\tau = 1/(RC) \Rightarrow f_{max} = 1/(2\pi \tau) = 1/(2\pi RC) \quad (2)$$

όπου R είναι η αντίσταση, C η χωρητικότητα του κυκλώματος, f η μέγιστη συχνότητα (που προέρχεται από την κυκλική μέσω του τύπου) και τ ο χρόνος χαλάρωσης. Η κυκλική συχνότητα και ο χρόνος χαλάρωσης είναι παράμετροι, που έχουν εξάρτηση μόνο από τις ενδογενείς ιδιότητες του υλικού και όχι από γεωμετρικούς παράγοντες. Ενδογενείς ιδιότητες χαρακτηρίζονται εκείνες, που σχετίζονται με τη μικροδομή (εσωτερικό των κόκκων, όρια των κόκκων). Οι προαναφερθείσες ιδιότητες ελέγχουν την κατανομή των ωμικών και χωρητικών στοιχείων του προς εξέταση υλικού, από τα οποία εξαρτάται ο χρόνος χαλάρωσης (τ). Συνεπώς, τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρέχουν την πραγματική εικόνα για την ηλεκτρική συμπεριφορά του δείγματος. [35]

Παρόλα αυτά όμως υπάρχουν και μειονεκτήματα τα οποία είναι η δύσκολη καταγραφή όλων των τιμών ω και το γεγονός πως όλες οι γραφικές παραστάσεις έχουν την ίδια μορφή ακόμα και για διαφορετικές τιμές χωρητικότητας C .

- **Bode**

Στο διάγραμμα Nyquist φέρνουμε ευθεία από την αρχή των αξόνων, μέχρις ότου να τέμνει το ημικύκλιο σε δύο σημεία. Από το δεύτερο σημείο τομής φέρνουμε την κάθετο στον άξονα των πραγματικών. Έτσι σχηματίζεται ένα ορθογώνιο τρίγωνο (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6 - Κατασκευή ορθογώνιου τριγώνου

Εφαρμογή πυθαγόρειου θεωρήματος:

$$Z^2 = Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2 \Rightarrow |Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (7)$$

Για τη γωνία θ που σχηματίζουν ο άξονας των πραγματικών αριθμών με την ευθεία έχουμε:

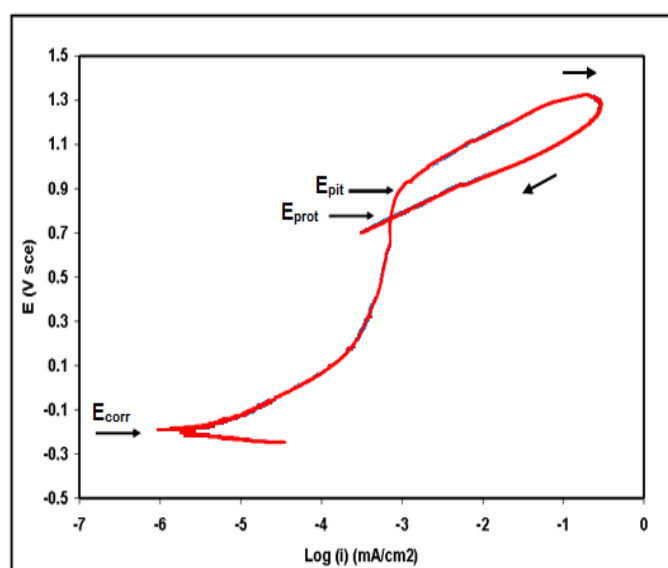
$$\tan \theta = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (8)$$

$$\theta = \arctan \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (9)$$

Τα διαγράμματα που αντιστοιχούν στις εξισώσεις $\log Z$ (8) και θ (9) ονομάζονται Bode, τα οποία παρέχουν πληροφορίες για τη συχνότητα, εν αντιθέσει με εκείνα των Nyquist.

2.3.2 Κυκλική βολτομετρία [1]

Η ανάλυση των παρακάτω εννοιών [19, 21], για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής διάβρωσης, βασίζεται στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7 - Καμπύλη κυκλικής πόλωσης με βρόγχο “αρνητικής” υστέρησης ως ένδειξη τοπικής διάβρωσης [21]

- Το δυναμικό διάβρωσης (ή δυναμικό ισορροπίας ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος): E_{cor} / E_o . Το ρεύμα που ρέει στο κύκλωμα τείνει στην τιμή του μηδενός, καθώς ο ρυθμός διάβρωσης είναι ακριβώς ο ίδιος με το ρυθμό αναγωγής.

- Το κρίσιμο δυναμικό παθητικοποίησης (critical passivation potential): E_{cp} , το οποίο αποτελεί την ένδειξη της έναρξης της παθητικοποίησης. Η εμφάνιση του E_{cp} στην καμπύλη οφείλεται στη μείωση του ρυθμού της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος, εξαιτίας του σχηματισμού ενός παθητικού επιστρώματος χαμηλής αγωγιμότητας.
- Το δυναμικό κατάρρευσης (breakdown potential) ή αποκοπής (breakaway potential): E_b , ορίζεται ως το δυναμικό, όπου στην ορθή καμπύλη (forward) παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση του ρεύματος, σηματοδοτώντας τη φυσική κατάρρευση του δημιουργηθέντος προστατευτικού στρώματος ή την αποκόλλησή του. Συνεπώς, ανώτερα δυναμικά του E_b , ευθύνονται για την εμφάνιση οπών και χαραγών.
- Το δυναμικό διάβρωσης οπών (pitting potential): E_{pit} εμφανίζεται στην περίπτωση που θα υπάρξει απότομη αύξηση του ρεύματος, χαμηλότερα από το E_b , καταρρέοντας το παθητικό επίστρωμα, εξαιτίας της διείσδυσης επιθετικών και ευκίνητων ανιόντων Cl^- .
- Το δυναμικό παθητικοποίησης (repassivation potential): E_p ή προστασίας (protection potential): E_{prot} , παρατηρείται στην ανάστροφη καμπύλη (reverse) καθώς μειώνεται το ρεύμα. Παρομοιάζεται ως η ασπίδα του κράματος, διότι κάτω από αυτό δεν μπορεί να εμφανιστεί η επιθετική διάβρωση των οπών και των χαραγών.

Λεπτομερέστερα, όταν το ρεύμα τείνει να είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο στην ανάστροφη καμπύλη (reverse) απ' ότι στην ορθή (forward) για το ίδιο δυναμικό, δημιουργείται ο λεγόμενος βρόγχος υστέρησης (hysteresis). Ο βρόγχος υστέρησης αποτελεί ένδειξη εντοπισμένης διάβρωσης, η οποία ξεκίνησε στο σημείο E_b (ή στο E_{pit}) και συνεχίζει να αναπτύσσεται μέχρι το σημείο E_{prot} της ανάστροφης καμπύλης. Το φαινόμενο αυτό είναι απόρροια της διακοπής της σταθερής δομής της επιφάνειας του μετάλλου από την αύξηση του δυναμικού.

Οι βρόγχοι υστέρησης ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, οι οποίες αναλύονται παρακάτω:

- Η "θετική" υστέρηση, όπου παρατηρείται μείωση του ρεύματος, κατά την επιστροφή, κάνοντας την επιφάνεια περισσότερο παθητική. Ο

σηματισμός του θετικού βρόγχου μας πληροφορεί, πως το κράμα δεν είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση.

- Η “αρνητική” υστέρηση, όπου η αύξηση του ρεύματος είναι εμφανής κατά την επιστροφή, δημιουργεί ακριβώς το αντίθετο αποτέλεσμα.

Από πλευράς σύγκρισης, όσο μεγαλύτερο είναι το εμδαδόν του αρνητικού βρόγχου, τόσο εντονότερη είναι η διακοπή της παθητικής συμπεριφοράς της επιφάνειας, μεγαλύτερη η δυσχέρεια αποκατάστασης της παθητικότητας, και συνήθως, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα τοπικής διάβρωσης.

2.3.3 Δοκιμή έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης [30]

Η δοκιμή έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης αποτελεί μια μέθοδο εργαστηριακής διάβρωσης, που προσφέρει έγκυρα και έγκαιρα αποτελέσματα στο ερευνητικό κοινό, καθώς τα δοκίμια εκτίθενται σε εντονότερους ρυθμούς διάβρωσης σε σχέση με εκείνους του περιβάλλοντος. Η προαναφερθείσα μέθοδος θεωρείται η καταλληλότερη για την επισήμανση παρτίδων πολύ χαμηλής ποιότητας σε σχέση με την υπόλοιπη παραγωγή, οπότε ο ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ ταχύτερος και οι οπτικές διαφορές πολύ εντονότερες [35].

Η ατμοσφαιρική διάβρωση επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων. Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά της είναι πως επιταχύνεται έντονα από τη διάλυση διαφόρων ιόντων στην υγρασία που συμπυκνώνεται. Μεταξύ αυτών των ιόντων, τα ιόντα του χλωρίου (Cl^-) που εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στις παραθαλάσσιες περιοχές κατατάσσονται στην ταξινόμηση των πιο επιθετικών [36], όπως και διάφοροι άλλοι αέριοι ρύποι, όπως το SO_2 και τα NO_x [37] που όταν διαλύονται στην ατμοσφαιρική υγρασία προκαλούν μείωση του pH.

Η τεχνική της αλατονέφωση πραγματοποιείται εντός κλειστού θαλάμου που αποσκοπεί στην επιτάχυνση της διάβρωσης του προς εξέταση δοκιμίου συγκριτικά με τις πραγματικές συνθήκες, στις οποίες θα διαβρωνόταν. Η συσκευή αλατονέφωσης αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα:

- α) το θάλαμο, στον οποίο τοποθετούνται τα προς εξέταση υλικά (θάλαμος πειραμάτων) και

β) τα συστήματα υποστήριξης του θαλάμου πειραμάτων:

β.1) το σύστημα αποθήκευσης, τροφοδοσίας και εκνέφωσης του διαβρωτικού μέσου και

β.2) το σύστημα ελέγχου και καταγραφής των συνθηκών που υπάρχουν μέσα στο θάλαμο πειραμάτων.

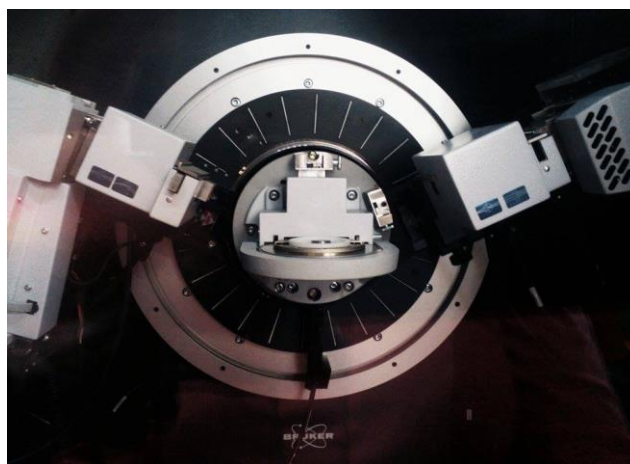
2.4 Προσδιορισμός δομή και επιφάνειας δοκιμίων

Ο προσδιορισμός της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας όλων των δοκιμίων προαπαιτεί την ανάλογη προετοιμασία τους. Όμως, σύμφωνα με τις υπάρχουσες συνθήκες δεν κρίθηκε απαραίτητη η διαδικασία του εγκιβωτισμού για τη μεταλλογραφική μελέτη των δοκιμίων, εξαιτίας της ιδανικής γεωμετρίας τους.

2.4.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Το όργανο περίθλασης ακτίνων Χ, που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της εργασίας, ήταν της εταιρείας BRUKER με τύπο D8 ADVANCE, με τις εξής παραμέτρους:

- Scanning rate: 0.1 °/sec
- Tube: Cu tube with 1,5418 [Å]



Σχήμα 2.8 – Σχηματική απεικόνιση του οργάνου XRD

Η περίθλαση ακτίνων Χ αποτελεί μια τεχνική χαρακτηρισμού, μέσω της οποίας προσδιορίζονται οι κρυσταλλικές φάσεις του εξεταζόμενου δείγματος.

Η ποιοτική ανάλυση, που παρέχει η μέθοδος XRD, ταυτοποιεί και συγκρίνει τις κρυσταλλικές φάσεις και τις εντάσεις των κορυφών του δείγματος με εκείνες των πρότυπων διαγραμμάτων. Ενώ, η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων περίθλασης προσδιορίζει την ακριβή κρυσταλλική δομή, το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων. [38], [39]

Ο τρόπος αξιολόγησης των κορυφών και ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυστάλλων που έχει το υπό εξέταση δείγμα, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των ανοιγμένων εντάσεων. Ο λόγος των ανοιγμένων εντάσεων είναι ο παρακάτω:

$$R_{hkl} = I_{hkl} / I_{hkl}^0 \quad (3)$$

Όπου το I_{hkl} είναι οι προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων προς εξέταση δειγμάτων και το I_{hkl}^0 οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης τυχαία προσανατολισμένο. Η ανώτερη εξίσωση επιτρέπει τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυστάλλων του υλικού.

2.4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης [1], [30], [40], [41]

Το SEM (scanning electron microscope) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι του τύπου QUANTA 200, της εταιρείας FEI με ημιπροσοτική ανάλυση EDAX.

Αποτελεί μία σύγχρονη μέθοδο ανάλυσης της μικροδομής υλικών, παρέχοντας αποτελέσματα υψηλής ακρίβειας. Ο στόχος της χρήσης του είναι η εκτέλεση στοιχειακών χημικών αναλύσεων σε δοκίμια με επεξεργασμένες επιφάνειες, καθώς και η απεικόνιση της γεωμετρίας της επιφάνειας των δοκιμίων που αστόχησαν με θραύση.

Η λειτουργία του βασίζεται στη δημιουργηθείσα δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διέρχεται από μία σειρά μαγνητικών φακών, επιταχύνει, εστιάζει, διεισδύει και σαρώνει την εξεταζόμενη επιφάνεια του δείγματός μας. Στη συνέχεια, εκπέμπονται ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δοκιμίου και δημιουργούν ένα οπτικό σήμα, το οποίο μας δίνει τις

πληροφορίες. Σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο που αναλύει, έχοντας μια δέσμη φωτός και απλούς φακούς για την εστίασή της. Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιάσουν, όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκους).

Η χρήση του SEM είναι αναγκαία για μεγάλη ποικιλία υλικών, εξαιτίας των θετικών χαρακτηριστικών που προσφέρει στην έρευνα. Τα δείγματα προς εξέταση είναι υλικά όπως: φιλμ, ρητίνες, ίνες βιολογικά υλικά, τσιμέντο, χώμα, μεταλλικές επιφάνειες, μεμβράνες κτλ, δοκίμια που έχουν επικαλυφθεί με προστατευτικά στρώματα και αντικείμενα που έχουν εκτεθεί σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. [42]

2.5 Βιβλιογραφία

[1] Γιατζίδη Αικ. (2015), *Μελέτη αντικατάστασης επικαθμιωμένων χαλύβων υψηλής αντοχής από ανοξείδωτους χάλυβες σκληρυνόμενους με κατακρήμνιση-Σύγκριση αντιδιαβρωτικής προστασίας σε συνδυασμό με τις μηχανικές ιδιότητες*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

[19] Λεκάτου Α. (2013), *Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια*, Εκδόσεις Νημερτής, Κρήτη

[21] Στεργίου Β. (2012), *Συγκόλληση και επιφανειακή κατεργασία διπλοφασικού ανοξείδωτου χάλυβα 2205 με δέσμη ηλεκτρονίων*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

[29] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8199>

[30] Πιστοφίδης Ν., Βούρλιας Γ., Στεργιούδης Γ., Τσίπας Δ., (2006), *Η χρήση του θαλάμου αλατονέφωσης ως μεθόδου μελέτης της διάβρωσης των μετάλλων*, Τεχνικά Χρονικά

[31] Giatzidi Ai., (2015), *The anodization and EC-characterization of the anodic oxide layer on a commercial Aluminum alloy Al6063 and its comparison with the industry produced films*, Technical Report, KTH, Sweden

[32] Zhang Fan, 2013, *The Mussel Adhesive Protein – A GREEN Corrosion Inhibitor*, Doctoral Thesis, KTH, Sweden

[33] Kondo M., Suzuki N., Nakajima Y., Tanaka T., Muroga T., 2014, *Electrochemical impedance spectroscopy on in-situ analysis of oxide layer formation in liquid metal*, Fusion Engineering and Design, vol. 89, pg: 1201-1208

[34] Γιαννακουδάκης Π., *Φασματοσκοπία εμπέδησης*, Φυσική Χημεία Υλικών και Ηλεκτροχημεία, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών <https://www.google.gr/webhp?sourceid=chrome-instant&rlz=1C1CHF>

[35] Tipton B. N., 2000, *Salt Spray Testing*, ASM, Vol. 13-Corrosion, pg: 224-22634

[36] Rodriguez J. S., Hernandez F. J. S., Gonzalez J. E. G., (2003), *The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment*, Corrosion Science, 45, pg: 799-815

[37] Oesch, S., Faller, M., (1997), Environmental effects on materials: *The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures*, Corrosion Science, 39, pg: 1505-1529

[38] Κιούπης Δ., (2013), *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες υποκατεστημένων ενώσεων πυριτικού λανθανίου με δομή απατίτη*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

[39] General Chemistry, D.D. Ebbing & S.D. Gammon 6th edition, 1999, Houghton Mifflin Company Απόδοση στα ελληνικά : Ν.Δ. Κλούρας Εκδοτικός οίκος Τραυλός, 2002

[40] Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, (2007), *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα

[41] Γ.Κ. Τριανταφυλλίδης, (2012), *Μεταλλογνωσία*, Εκδόσεις Τζιόλα

[42] Μ. Κουή, Θ.Λυμπερόπουλος, *Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ.*

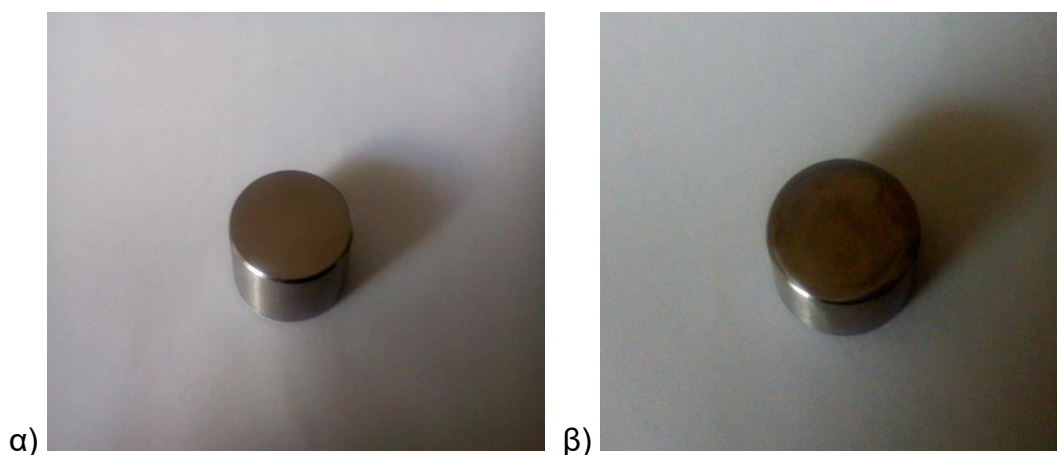
<https://www.google.gr/webhp?sourceid=chrome-instant&rlz=1C1CHFX>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

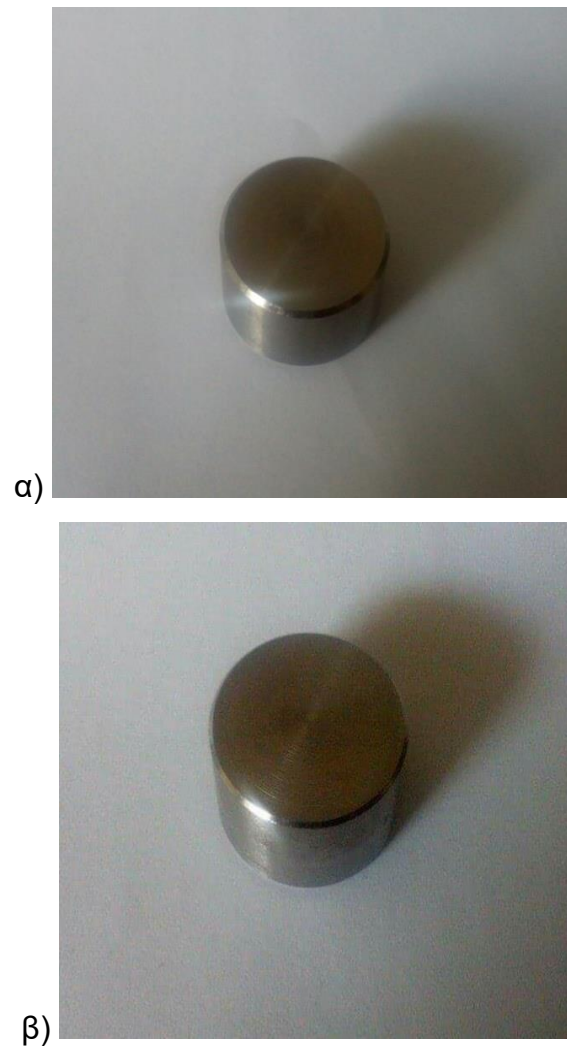
3.1 Ηλεκτροχημικές διαβρώσεις μη συγκολλημένων δοκιμίων 15-5PH

3.1.1 Φασματοσκοπία εμπέδησης

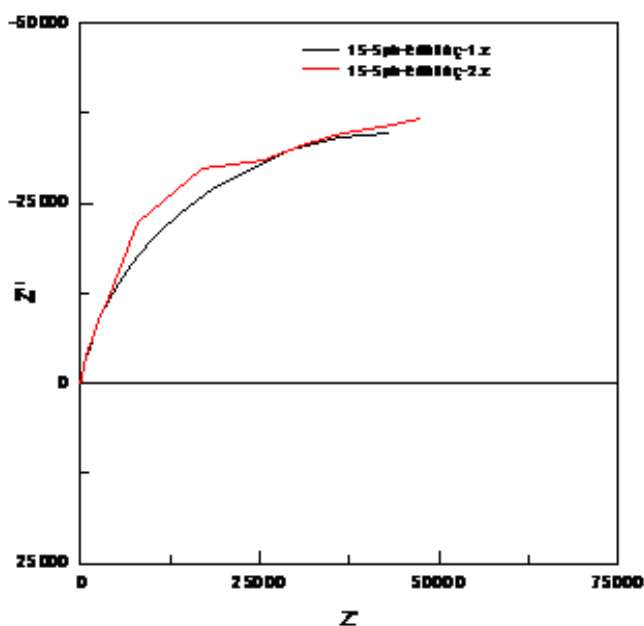
Μετά το πέρας των πειραματικών διεργασιών της φασματοσκοπίας εμπέδησης, γραμμικής και κυκλικής πόλωσης του ανοξείδωτου χάλυβα 15-5PH προέκυψαν τα εικονιζόμενα δείγματα των Σχημάτων 3.1, 3.2 και τις εκάστοτε γραφικές παραστάσεις των Διαγραμμάτων 3.1 και 3.2.



Σχήμα 3.1 – Απεικόνιση λείας επιφάνειας του μετάλλου 15-5PH α) μη διαβρωμένη πλευρά δείγματος, κάτοψη β) διαβρωμένη πλευρά σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C, κάτοψη

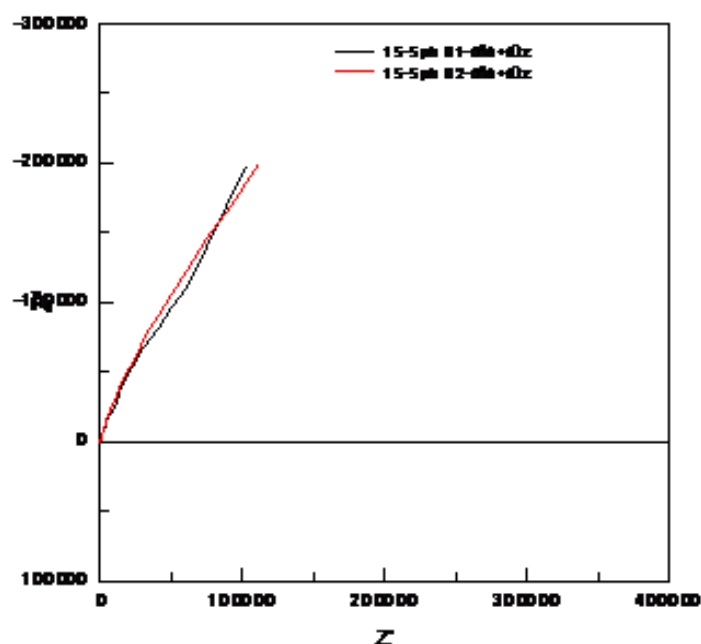


Σχήμα 3.2 – Απεικόνιση τραχιάς επιφάνειας του κράματος 15-5PH α) μη διαβρωμένη πλευρά δείγματος, κάτοψη β) διαβρωμένη πλευρά σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C, κάτοψη



Διάγραμμα 3.1 – Γραφική παράσταση διάβρωσης, με φασματοσκοπία εμπέδησης, δύο δοκιμίων κράματος 15-5PH με λεία επιφάνεια, σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C.

Στο Διάγραμμα 3.1 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της εμπέδησης, για τα δοκίμια με λεία επιφάνεια, που διαβρώθηκαν σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι τα δοκίμια παρουσίασαν επαναληψιμότητα, έχοντας $Z_{im} = -40.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στο φανταστικό του μέρος (imaginary part) και $Z_{re} = 50.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στο πραγματικό μέρος (real part), γεγονός που μας επέτρεψε τον σχολιασμό: πως το κράμα με λεία επιφάνεια έχει καλή αντίσταση σε διάβρωση, δηλαδή παρουσιάζει βραδεία κινητική διάβρωσης, αφήνοντας σχεδόν ανέπαφη, την επιφάνειά του, από οξειδωση.



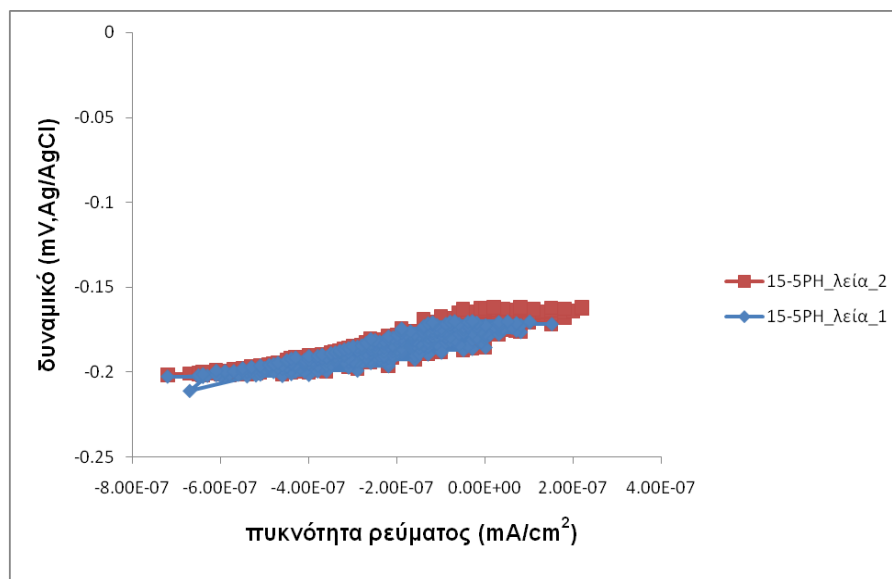
Διάγραμμα 3.2 – Γραφική παράσταση διάβρωσης, με φασματοσκοπία εμπέδησης, δύο δοκιμίων κράματος 15-5PH με τραχιά επιφάνεια, σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C

Από το Διάγραμμα 3.2 προκύπτει ότι η αντίσταση των κραμάτων 15-5PH με τραχιά επιφάνεια στο διαβρωτικό περιβάλλον είναι καλή, γεγονός που αποδεικνύεται από τις τιμές των $Z_{im} = -200.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (imaginary part) και $Z_{re} = 110.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (real part).

Συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 3.1 και 3.2 διαπιστώνεται ότι ο λείος ανοξείδωτος χάλυβας παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική ικανότητα απ' ότι ο τραχύς. Αυτό οφείλεται στις αρνητικότερες τιμές, κατά 5 τάξεις, που έχουν οι καμπύλες του τραχέος δοκιμίου, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης στα σημεία του, με διαφορετική γεωμετρία.

3.1.2 Γραμμική πόλωση

Παρακάτω συνοψίζονται τα αποτελέσματα της γραμμικής πόλωσης των δειγμάτων, με λεία και τραχιά επιφάνεια, του χάλυβα 15-5PH, στα Διαγράμματα 3.3 και 3.4 καθώς και τους Πίνακες 3.1 και 3.2.

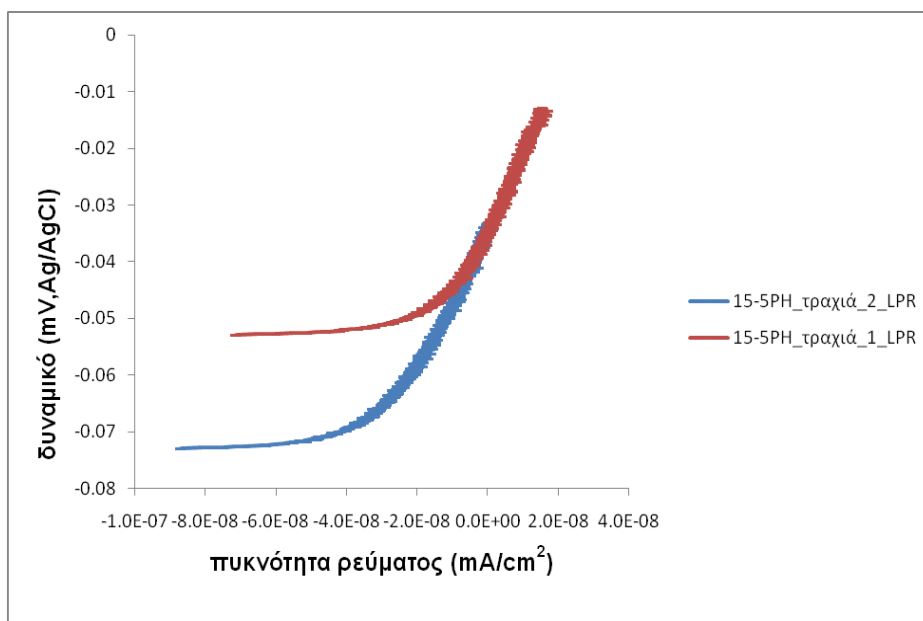


Διάγραμμα 3.3 – Γραφική παράσταση διάβρωσης, με γραμμική πόλωση, δύο δοκιμίων κράματος 15-5PH με λεία επιφάνεια, σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 – Αποτελέσματα διάβρωσης λείου χάλυβα 15-5PH με γραμμική πόλωση

Curve	E_{01} (mV)	E_1 (mV)	E_{02} (mV)	E_2 (mV)
15-5PH (λείο)	-0,202	-0,171	-0,201	-0,162



Διάγραμμα 3.4 – Γραφική παράσταση διάβρωσης, με γραμμική πόλωση, δύο δοκιμίων κράματος 15-5PH με τραχιά επιφάνεια, σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25° C

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 – Αποτελέσματα διάβρωσης τραχέος χάλυβα 15-5PH με γραμμική πόλωση

Curve	E_{01} (mV)	E_1 (mV)	E_{02} (mV)	E_2 (mV)
15-5PH (τραχύ)	-0,053	-0,013	-0,073	-0,033

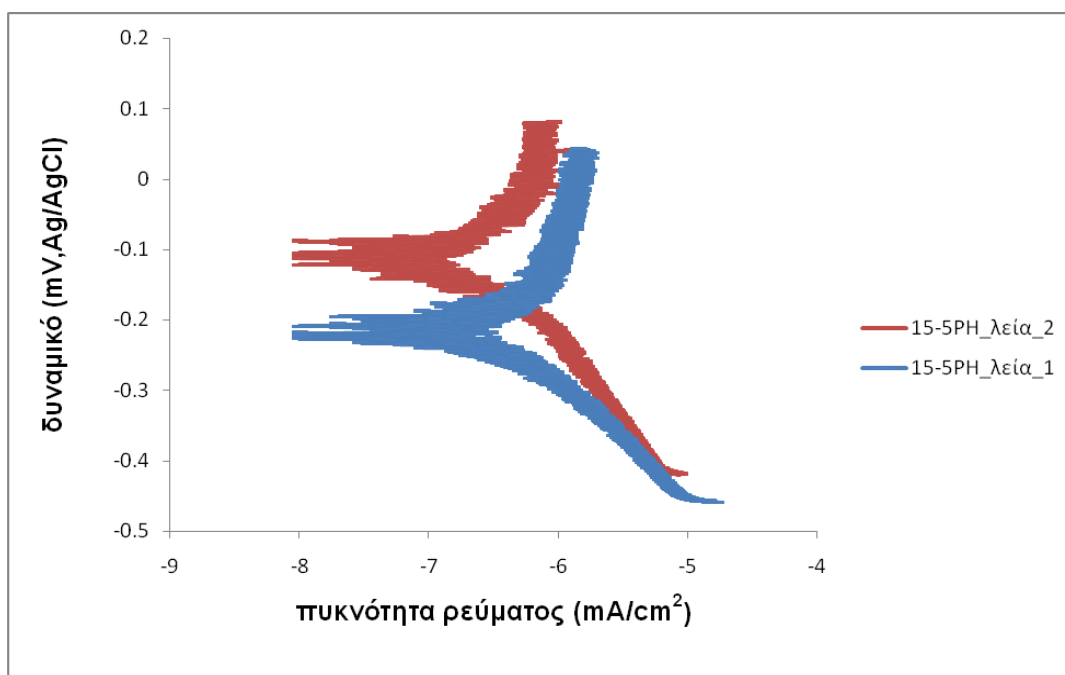
Πίνακας 3.3 – Σύγκριση αποτελεσμάτων διάβρωσης με γραμμική πόλωση

Curve	E_{01} (mV)	E_1 (mV)	E_{02} (mV)	E_2 (mV)
15-5PH (λείο)	-0,202	-0,171	-0,201	-0,162
15-5PH (τραχύ)	-0,053	-0,013	-0,073	-0,033

Από τα Διαγράμματα 3.3 και 3.4 προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο ανοξειδωτος χάλυβας με τραχιά επιφάνεια παρουσιάζει καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση, εξαιτίας του υψηλότερου δυναμικού και της μικρότερης τιμής πυκνότητας ρεύματος που έχει, συγκριτικά με αυτό της λείας.

3.1.3. Κυκλική πόλωση

Τα Διαγράμματα 3.5 και 3.6 καθώς και οι αντίστοιχοι Πίνακες 3.6 και 3.7 μας πληροφορούν για τις αντιδιαβρωτικές δυνατότητες του χάλυβα με λεία και τραχιά επιφάνεια.



Διάγραμμα 3.5 – Γραφική παράσταση διάβρωσης, με κυκλική πόλωση, δύο δοκιμίων κράματος 15-5PH με λεία επιφάνεια, σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C

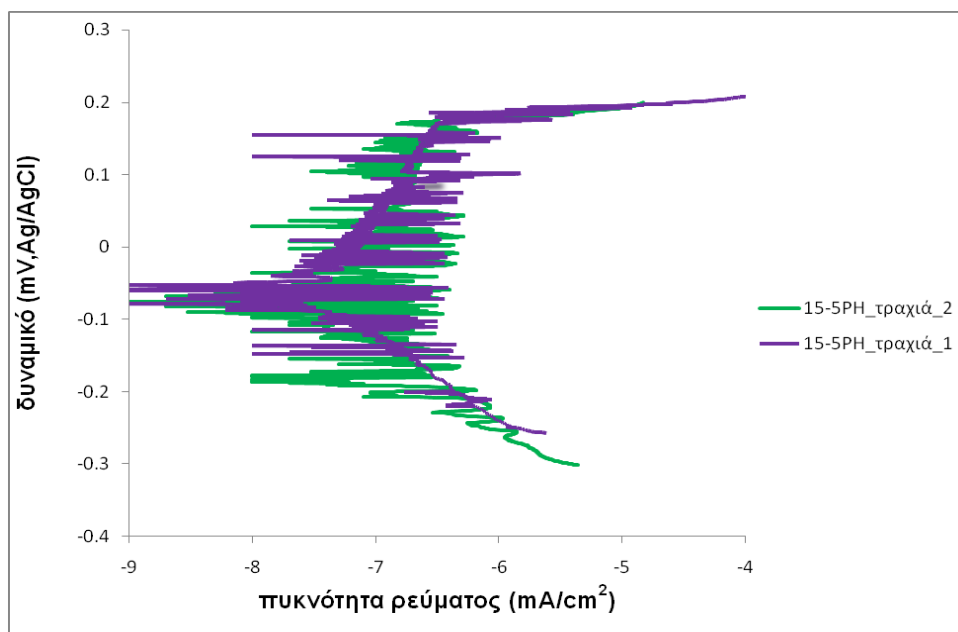
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4 και ερμηνεύονται παρακάτω.

Πίνακας 3.4 – Αποτελέσματα διάβρωσης λείου χάλυβα 15-5PH
με κυκλική πόλωση

Curve	E_{cor1} (mV)	E_{cp1} (mV)	E_{b1} (mV)	E_{cor2} (mV)	E_{cp2} (mV)	E_{b2} (mV)
15-5PH (λείο)	- 0,195	-0,195	-0,180	- 0,105	-0,049	-0,024

Το Διάγραμμα 3.5 του χάλυβα 15-5PH μας δίνει πληροφορίες για την πορεία του δυναμικού πόλωσης σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος στο γαλβανικό κελί WE (Working Electrode) – RE (Reference Electrode).

Αρχικά, εστιάζοντας στο ανοδικό τμήμα της ορθής καμπύλης παρατηρούμε μια μικρή περιοχή ενεργούς διάβρωσης, έχοντας δυναμικό διάβρωσης ($E_{cor1} = - 0,195$ mV και $E_{cor2} = - 0,105$ mV, αντίστοιχα). Στη συνέχεια ακολουθεί η παθητικοποίηση της επιφάνειας του ανοξειδωτού χάλυβα με δυναμικό E_{cp} , όπου οι πολύ μικρές τιμές του παθητικού ρεύματος (<0,1 mA/cm²) και το εύρος παθητικών δυναμικών υποδεικνύουν την ύπαρξη πραγματικής παθητικοποίησης. Η πορεία της παθητικοποίησης λαμβάνει τέλος με το δυναμικό αποκοπής ($E_{b1} = - 0,180$ mV και $E_{b2} = - 0,024$ mV, αντίστοιχα), που σηματοδοτεί την κατάρρευση του παθητικού επιστρώματος. Στο πέρας των καμπυλών παρατηρείται μείωση και τάση σταθεροποίησης του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας ρεύματος.



Διάγραμμα 3.6 – Γραφική παράσταση διάβρωσης, με κυκλική πόλωση, δύο δοκιμίων κράματος 15-5PH με τραχιά επιφάνεια σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5 και επεξηγούνται παρακάτω.

Πίνακας 3.5 – Αποτελέσματα διάβρωσης τραχέος χάλυβα 15-5PH με κυκλική πόλωση

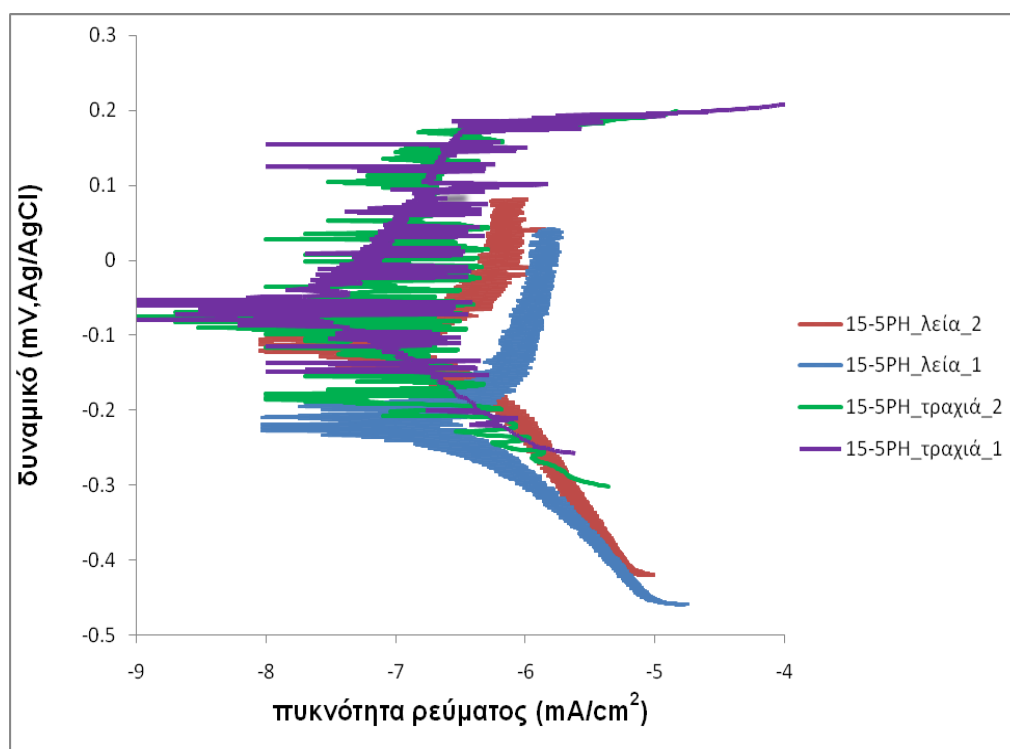
Curve	E_{cor1} (mV)	E_{cp1} (mV)	E_{b1} (mV)	E_{cor2} (mV)	E_{cp2} (mV)	E_{b2} (mV)
15-5PH (τραχύ)	- 0,068	-0,012	0,011	- 0,067	-0,032	-0,017

Το Διάγραμμα 3.6 του χάλυβα 15-5PH δίνει πληροφορίες για το δυναμικό πόλωσης και για την πορεία της κυκλικής πόλωσης.

Όσον αφορά στο ανοδικό τμήμα της ορθής καμπύλης παρατηρείται ότι το δυναμικό διάβρωσης ανέρχεται στην τιμή $E_{cor1} = - 0,068$ mV και $E_{cor2} = - 0,067$ mV, αντίστοιχα, και ακολουθώντας την πορεία των καμπυλών φαίνεται και η

πραγματική παθητικοποίηση. Το παθητικό στρώμα, οξειδίων του σιδήρου και του χρωμίου, για το πρώτο δοκίμιο, δημιουργείται όταν έχει δυναμικό παθητικοποίησης $E_{cp1} = -0,012\text{mV}$ και για το δεύτερο $E_{cp2} = -0,032\text{mV}$ και καταστρέφεται όταν το δυναμικό μειωθεί στις τιμές $E_{b1} = 0,011\text{mV}$ και $E_{b2} = -0,017\text{mV}$, αντίστοιχα. Στη συνέχεια της πορείας των καμπυλών πόλωσης σημειώνεται σταθεροποίηση του δυναμικού και τάση αύξησης της πυκνότητας ρεύματος.

Συγκεντρώνοντας στο Διάγραμμα 3.7 τις κυκλικές πολώσεις και των δύο διαφορετικών επιφανειών και στον Πίνακα 3.6 τις τιμές των δυναμικών τους, έχουμε τη δυνατότητα να τα συγκρίνουμε.



Διάγραμμα 3.7 – Καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης όλων των δειγμάτων ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH σε διάλυμα 3.5% w/v NaCl στους 25 °C

Πίνακας 3.6 – Σύγκριση αποτελεσμάτων διάβρωσης
με κυκλική πόλωση

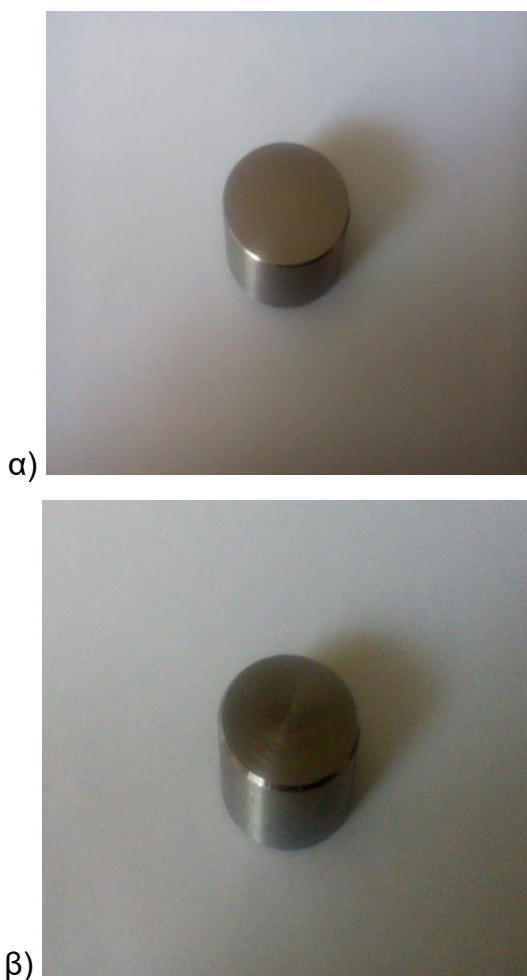
Curve	E_{cor1} (mV)	E_{cp1} (mV)	E_{b1} (mV)	E_{cor2} (mV)	E_{cp2} (mV)	E_{b2} (mV)
15-5PH (λείο)	- 0,195	-0,195	-0,180	- 0,105	-0,049	-0,024
15-5PH (τραχύ)	- 0,068	-0,012	0,011	- 0,067	-0,032	-0,017

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το Διάγραμμα 3.7 και τον Πίνακα 3.6 είναι τα ακόλουθα:

- Ο χάλυβας με την τραχιά επιφάνεια έχει υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης από εκείνο με τη λεία κατά περίπου 0,130 mV, συνεπώς παρουσιάζει χαμηλότερη θερμοδυναμική διάβρωση. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι E_{cp} του τραχέος δοκιμίου είναι ευγενέστερο από ότι του λειασμένου, γεγονός που αποδίδεται στο ότι η επιφάνειά του είναι καλυμμένη με μη αγωγίμα οξειδία χρωμίου, τα οποία σταθεροποιούνται ακόμη περισσότερο παρουσία νικελίου.
- Η αντιστοίχιση του κράματος με την τραχιά επιφάνεια, σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος για τα ίδια δυναμικά, με το κράμα με λεία επιφάνεια, δηλώνει ότι έχει βραδύτερη κινητική διάβρωσης.

3.1.4 Δοκιμή με έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης (ASTM B117)

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η απεικόνιση του ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH, η οποία ελήφθη μετά το πέρας της μέτρησης/αξιολόγησης της διαβρωτικής του συμπεριφοράς, κατά την έκθεσή του σε θάλαμο αλατονέφωσης. Το αποτέλεσμα που προέκυψε είναι ότι η λεία πλευρά του κράματος παρουσίασε καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά από την τραχιά, διότι ενδέχεται να εγκλωβίστηκαν οξειδία στις ανώμαλες πτυχές της.



Σχήμα 3.3 – Απεικόνιση του κράματος 15-5PH μετά τη διαδικασία έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης α) λεία, διαβρωμένη πλευρά δείγματος, κάτοψη β) τραχιά, διαβρωμένη πλευρά, κάτοψη

3.2 Ηλεκτροχημικές διαβρώσεις μη συγκολλημένων δοκιμίων 15-5PH

3.2.1 Δοκιμή με έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης (ASTM B117)

Στο Σχήμα 3.4 που ακολουθεί απεικονίζεται μέρος του συγκολλημένου δοκιμίου το οποίο υπέστη διάβρωση μέσω της έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωση.



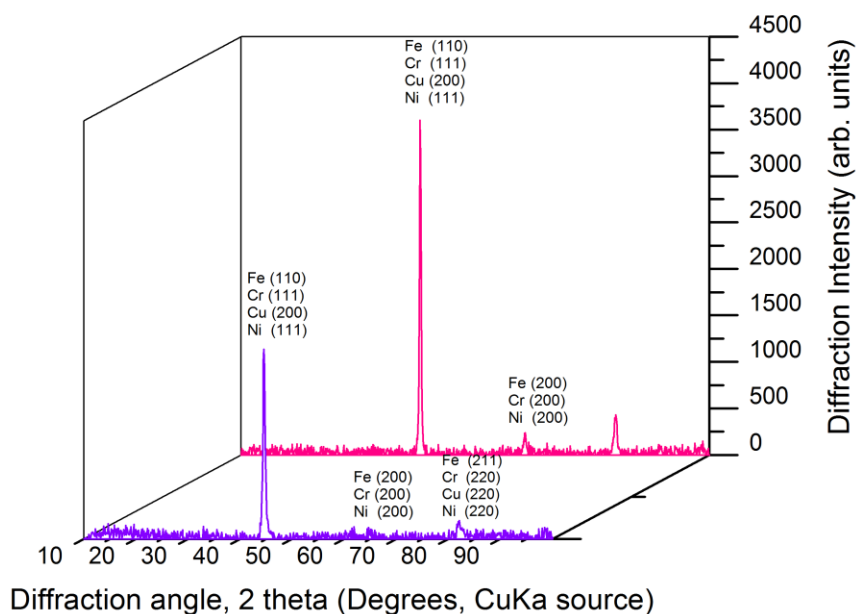
Διάγραμμα 3.4 – Απεικόνιση επιμέρους τεμαχίων του συγκολλημένου δοκιμίου, εκ των οποίων το αριστερό δοκίμιο υπέστη διάβρωση με έκθεση σε αλατονέφωση, κάθετη τομή

Στην παρούσα εικόνα είναι ευδιάκριτη η διαφορά μεταξύ του αριστερού δοκιμίου, που εκτέθηκε σε θάλαμο της αλατονέφωσης, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα τεμάχια από το αρχικό μη διαβρωμένο δοκίμιο. Στο κεντρικό τμήμα του συμπαγούς κυλίνδρου που διαβρώθηκε, παρατηρήθηκαν προϊόντα διάβρωσης, οξειδία σιδήρου και χρωμίου ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3) στην επιφάνειά του, τα οποία ενίσχυσαν την προστασία του υποστρώματος, καθώς ενήργησαν ως παθητικό υμένιο.

3.2.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

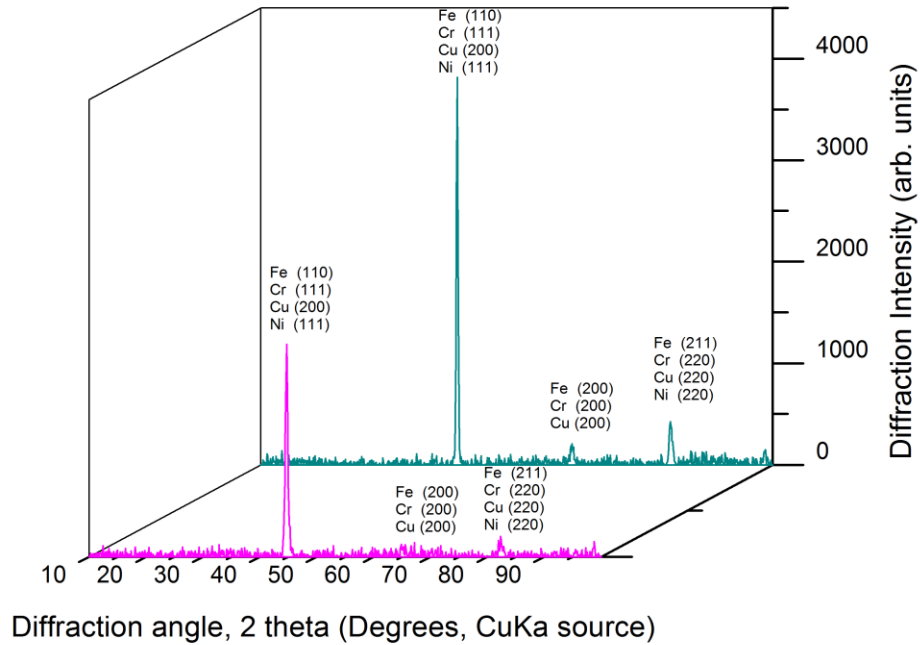
Από τα δεδομένα της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης, με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των δοκιμίων του ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH προέκυψαν τα Διαγράμματα 3.8, 3.9, 3.10 και 3.11 με τις κορυφές τους και τις αντίστοιχες πληροφορίες που παρέχει το καθένα.

15-5PH μη διαβρωμένο_λείο
15-5PH μη διαβρωμένο_τραχύ



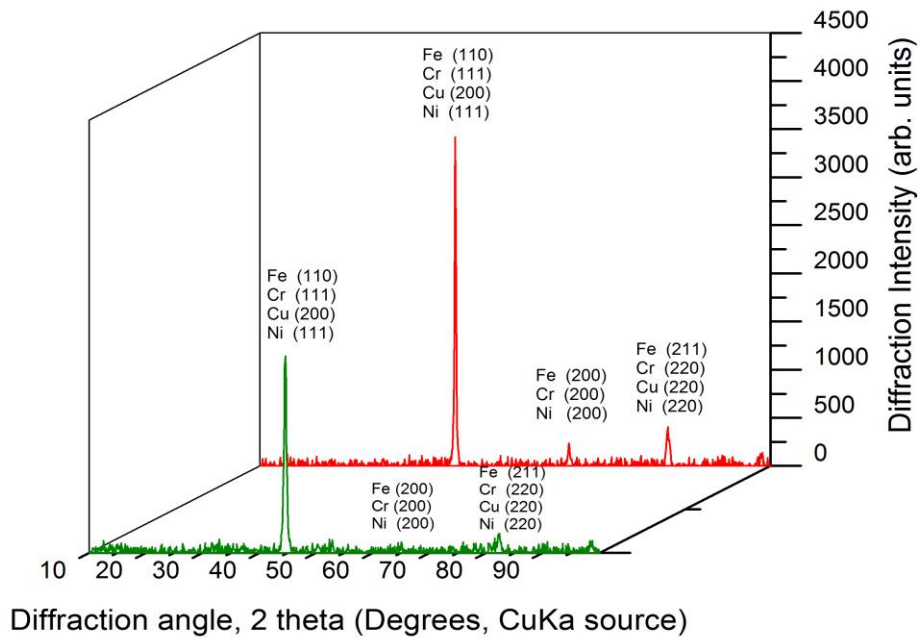
Διάγραμμα 3.8 – Απεικόνιση κορυφών XRD μη συγκολλημένων δοκιμίων, χωρίς να έχουν υποστεί διάβρωση

15-5PH λείο_ διαβρωμένο
 15-5PH τραχύ_ διαβρωμένο



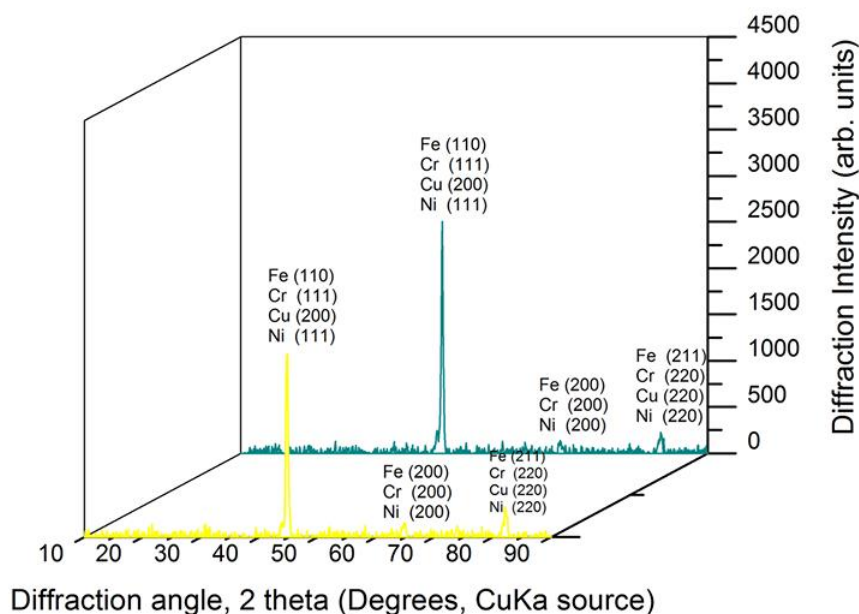
Διάγραμμα 3.9 – Απεικόνιση κορυφών XRD μη συγκολλημένων δοκιμίων, που υπέστησαν διάβρωση με εμπέδιση και γραμμική και κυκλική πόλωση

15-5PH_salt fog_λείο
15-5PH_salt fog_τραχύ



Διάγραμμα 3.10 – Απεικόνιση κορυφών περίθλασης ακτίνων Χ μη συγκολλημένων δοκιμίων, που υπέστησαν διάβρωση από έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης

15-5PH_συγκολλημένο_μη διαβρωμένο
15-5PH_συγκολλημένο_διαβρωμένο (salt fog)



Διάγραμμα 3.11 – Απεικόνιση κορυφών περίθλασης ακτίνων Χ συγκολλημένων δοκιμίων, το ένα εκ των οποίων υπέστη διάβρωση από έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης

Στα Διαγράμματα 3.8, 3.9, 3.10 και 3.11 εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές, που αντιστοιχούν στις κορυφές του κράματος 15-5PH, το οποίο έχει ως βασικά συστατικά το σίδηρο (Fe), το χρώμιο (Cr), το χαλκό (Cu) και το νικέλιο (Ni). Όλες οι κορυφές των δειγμάτων, που απεικονίζονται, παρουσίασαν ταύτιση μεταξύ τους, γεγονός που μας οδήγησαν στις ακόλουθες διαπιστώσεις:

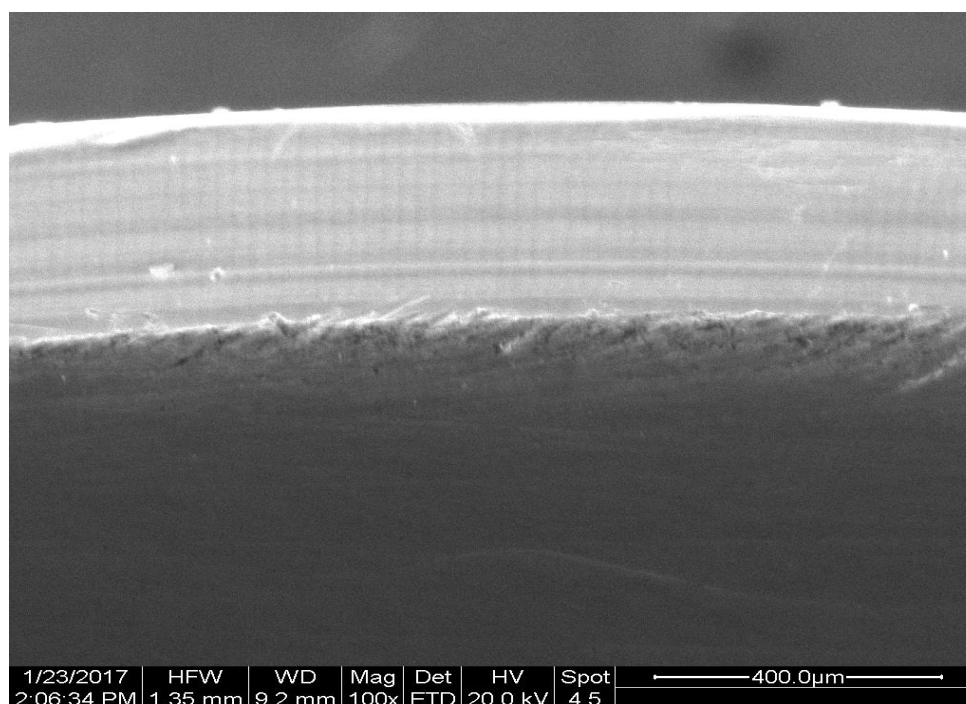
- Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλες αντιστοιχίες, όσον αφορά στα διαγράμματά τους περίθλασης ακτίνων Χ με τα δείγματα αναφοράς.
- Όλα τα δοκίμια προς εξέταση ακολουθούν κατά προτίμηση τους (110), (111), (200), (211) και (220) κρυσταλλογραφικούς άξονες.
- Συγκρίνοντας τα δείγματα που έχουν υποστεί διάβρωση με εκείνα που είναι αναλλοίωτα, διαπιστώθηκε ότι πέρα από κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις στις εντάσεις κορυφών, δεν παρατηρήθηκε καμία άλλη

διαφοροποίηση. Οι ομοιότητες στις κορυφές των δειγμάτων επιβεβαιώνουν την ένδειξη καλής αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του (συγκολλημένου και μη) ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH στην εμπέδηση, στην γραμμική και κυκλική βολτομετρία και στην έκθεση σε αλατονέφωση.

3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

3.3.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μη διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH

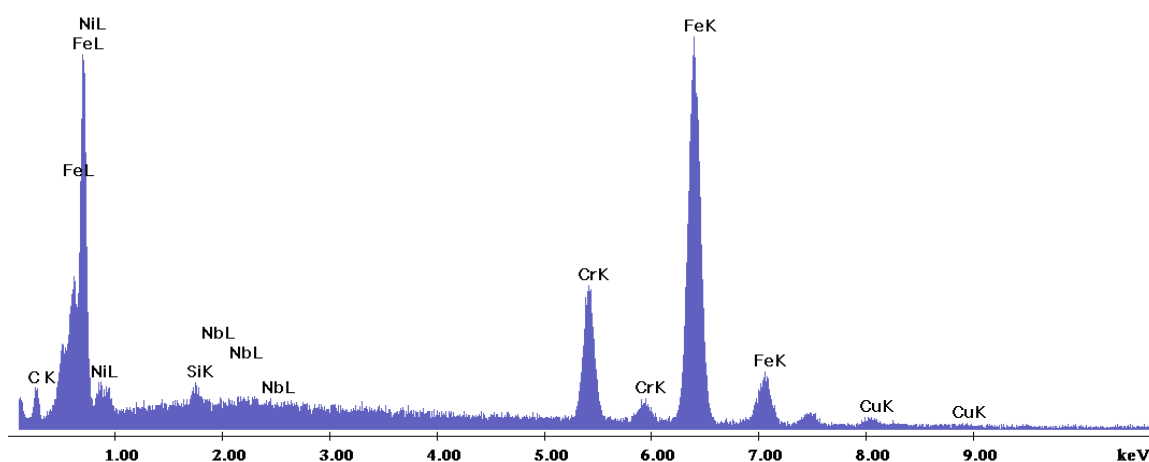
Στο Σχήμα 3.12 απεικονίζεται μέρος της κάτοψης του ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH με λεία επιφάνεια. Σύμφωνα με αυτή την εικόνα, υπάρχει ένα στεφάνι πάχους 200 μ m περιφερειακά του δοκιμίου. Το στεφάνι παρουσιάζει διαφορετική γεωμετρία από την υπόλοιπη επιφάνεια του δοκιμίου, αλλά ίδια σύσταση. Εμφανή είναι και μικρά διάσπαρτα σημάδια που οφείλονται στις κατεργασίες του κράματος.



Σχήμα 3.12 – Μικρογραφία SEM της λείας επιφάνειας του μη διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH, κάτοψη της περιμέτρου

C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edaxss_155_ph_original_base_spo

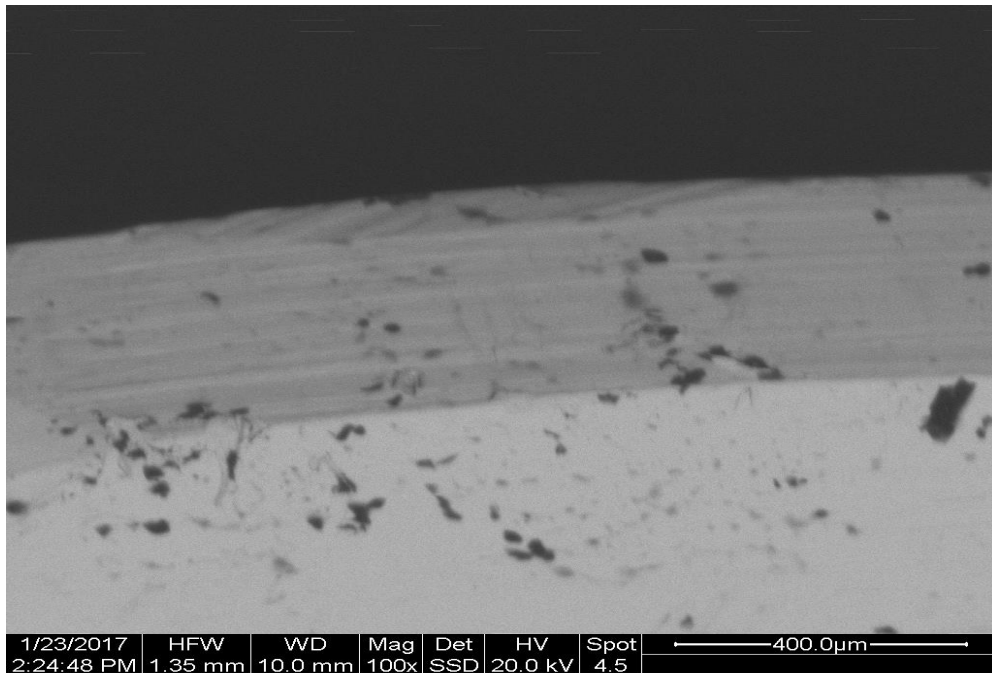
Label A:



Σχήμα 3.13 – Αποτελέσματα σημειακής ανάλυσης EDS στο βασικό μέταλλο του κράματος 15-5PH με λεία επιφάνεια

Στο Σχήμα 3.13 δίνονται τα αποτελέσματα τη σημειακής ανάλυσης EDS που έγινε στην λεία επιφάνεια του βασικού κράματος 15-5PH, επαληθεύοντας ότι η χημική σύσταση του εξεταζόμενου δοκιμίου είναι όμοια με τη σύσταση του 15-5PH, όπως αυτή δίνεται στη βιβλιογραφία [10].

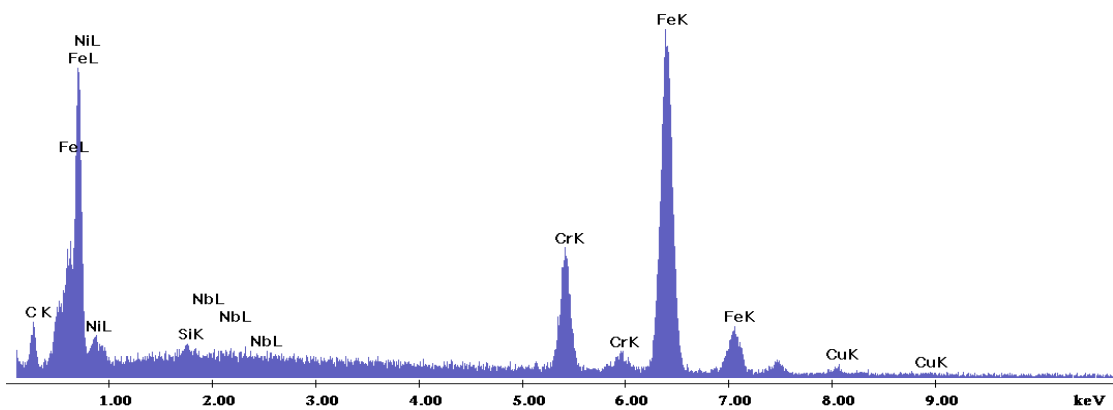
Στο Σχήμα 3.14 φαίνεται το ίδιο τμήμα με εκείνο του Σχήματος 3.12. Το υπάρχον στεφάνι προέκυψε από μηχανική κατεργασία, το οποίο έχει πάχος 200μm περιμετρικά του δοκιμίου. Η διαφορά των δύο σχημάτων έγκειται στο γεγονός ότι η επιφάνεια εδώ είναι τραχιά και ότι παρατηρήθηκαν μαύρα στίγματα. Από σημειακή ανάλυση EDS (Σχήμα 3.15) αποδείχτηκε ότι τα μαύρα αυτά στίγματα είναι άνθρακας.



Σχήμα 3.14 - Μικρογραφία SEM της τραχιάς επιφάνειας του μη διαβρωμένου ανοξείδωτου χάλυβα 15-5PH, κάτοψη της περιμέτρου

C:\EDS\USRI\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_original_base_out

Label A:



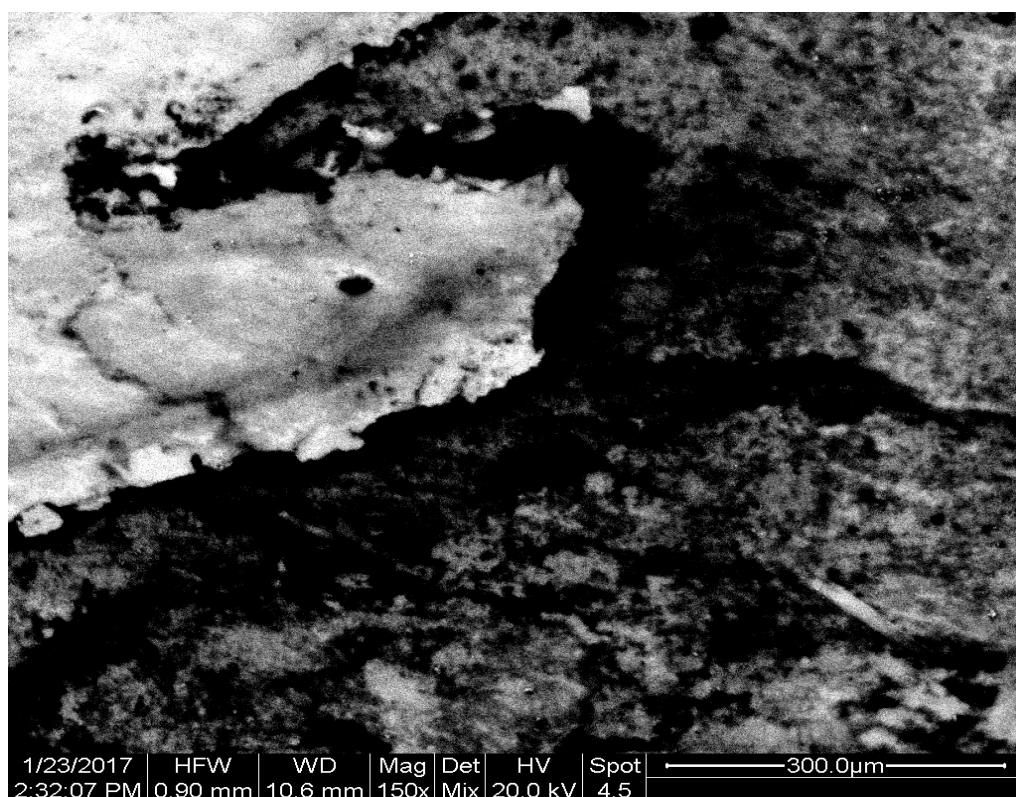
Σχήμα 3.15 – Σημειακή ανάλυση EDS σε μαύρο στίγμα του βασικού μετάλλου του κράματος 15-5PH με τραχιά επιφάνεια

3.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH

3.3.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH

Στο Σχήμα 3.16 γίνονται αντιληπτά τα όρια της λείας διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος από τη μη διαβρωμένη. Η λευκή περιοχή αφορά στο υλικό που είναι ανεπηρέαστο από τη διάβρωση, ενώ η σκουρόχρωμη αποδίδεται στην ύπαρξη μιας εξωτερικής επίστρωσης από προϊόντα οξείδωσης, πάνω στην επιφάνεια του καθαρού κράματος.

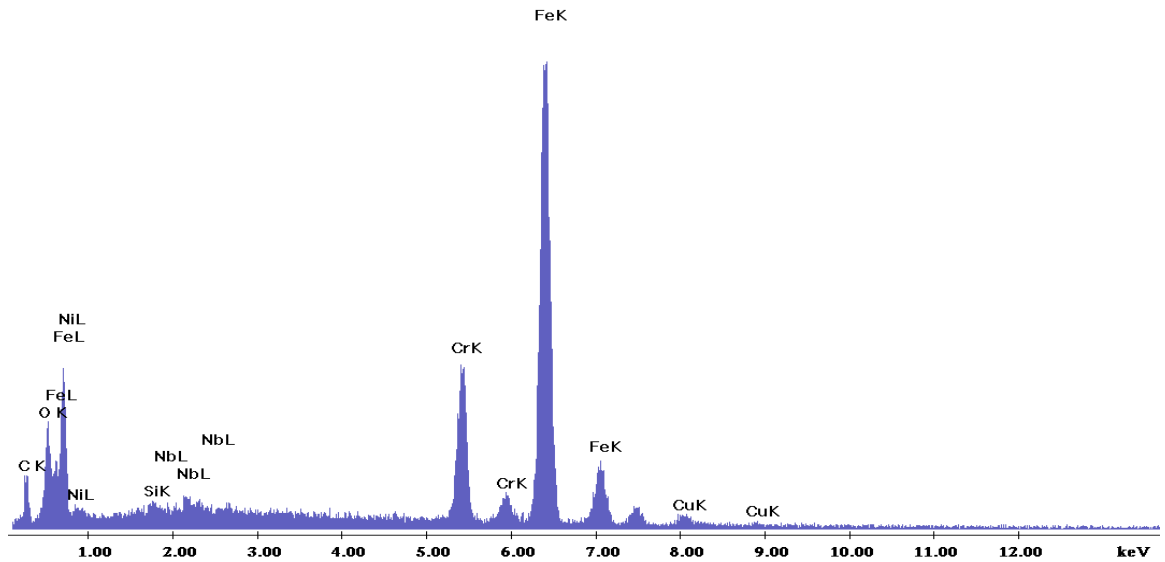
Στη σημειακή ανάλυση EDS (Σχήματα 3.17 και 3.18) παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού του οξυγόνου στη διαβρωμένη ζώνη συγκριτικά με τη μη διαβρωμένη, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο ανοξειδωτός χάλυβας δεν είναι επιδεκτικός στη διάβρωση με εμπέδιση, γραμμική και κυκλική πόλωση.



Σχήμα 3.16 - Μικρογραφία SEM της λείας επιφάνειας του διαβρωμένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH, κάτοψη

C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_corr_leio_blascksp

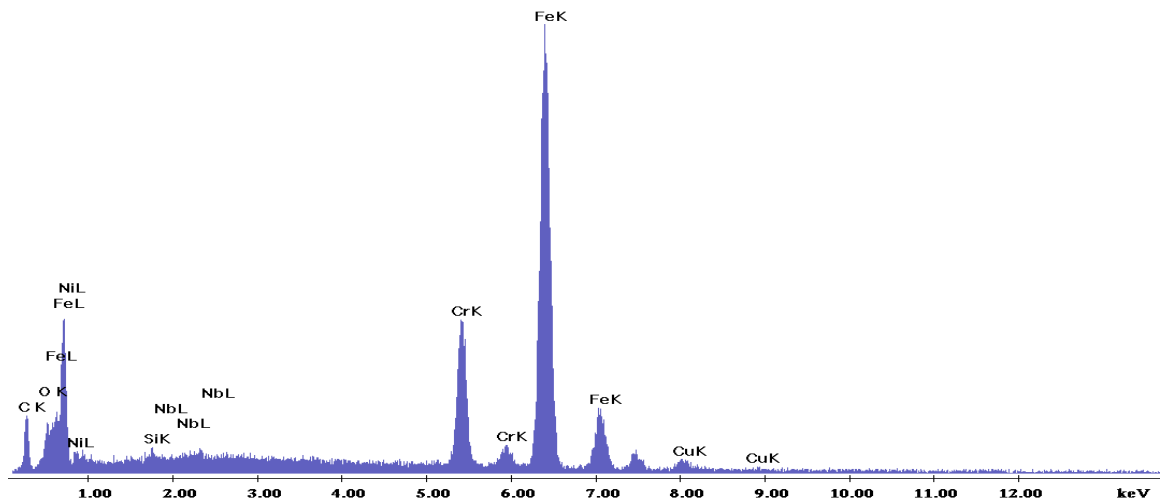
Label A:



Σχήμα 3.17 – Σημειακή ανάλυση EDS της διαβρωμένης περιοχής του κράματος 15-5PH με λεία επιφάνεια

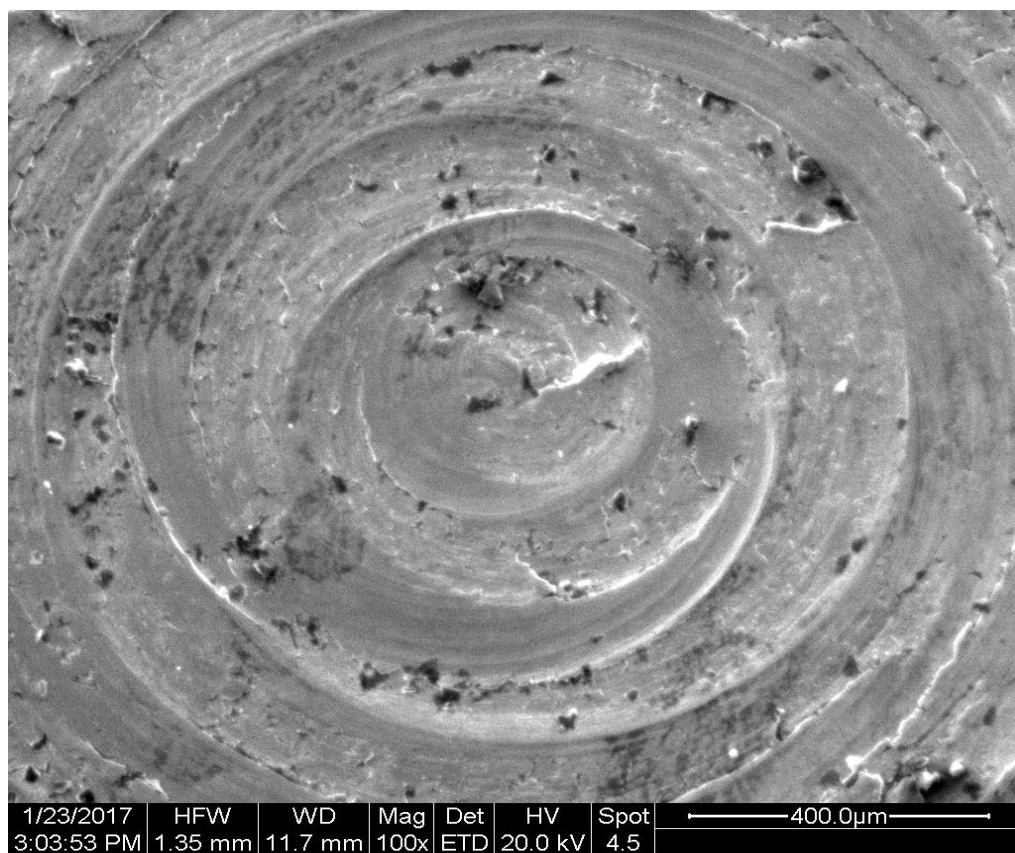
C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_corr_leio_whitesp

Label A:



Σχήμα 3.18 – Σημειακή ανάλυση EDS της μη διαβρωμένης περιοχής του κράματος 15-5PH με λεία επιφάνεια

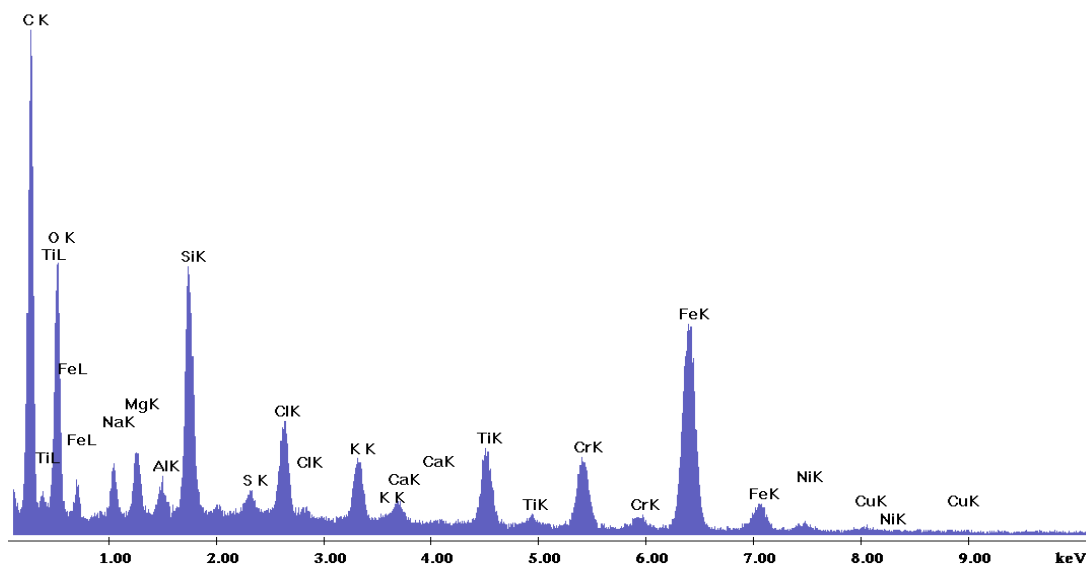
Όσον αφορά στη διαβρωμένη τραχιά επιφάνεια του ανοξειδωτου χάλυβα παρατηρήθηκαν λευκά διάσπαρτα σημεία που προδίδουν την ύπαρξη προϊόντων διάβρωσης. Αντίθετα, τα μαύρα στίγματα αντιστοιχούν σε ενώσεις άνθρακα και ενδέχεται να έχουν σχηματιστεί καρβίδια. Σύμφωνα με τη σημειακή ανάλυση EDS που ακολουθεί, πέραν των αναμενόμενων στοιχείων που υπάρχουν, βρέθηκαν τιτάνιο και πυρίτιο, που πιθανότατα μεταφέρθηκαν μέσω της κατεργασίας κοπής.



Σχήμα 3.19 - Μικρογραφία SEM της τραχιάς επιφάνειας του διαβρωμένου ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH, κάτοψη

C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_corr_r_center_bla

Label A:



Σχήμα 3.20 – Σημειακή ανάλυση EDS σε μαύρο στίγμα στη διαβρωμένη περιοχή του κράματος 15-5PH με τραχιά επιφάνεια

3.3.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου ανοξειδωτου χάλυβα 15-5PH με έκθεση σε αλατονέφωση

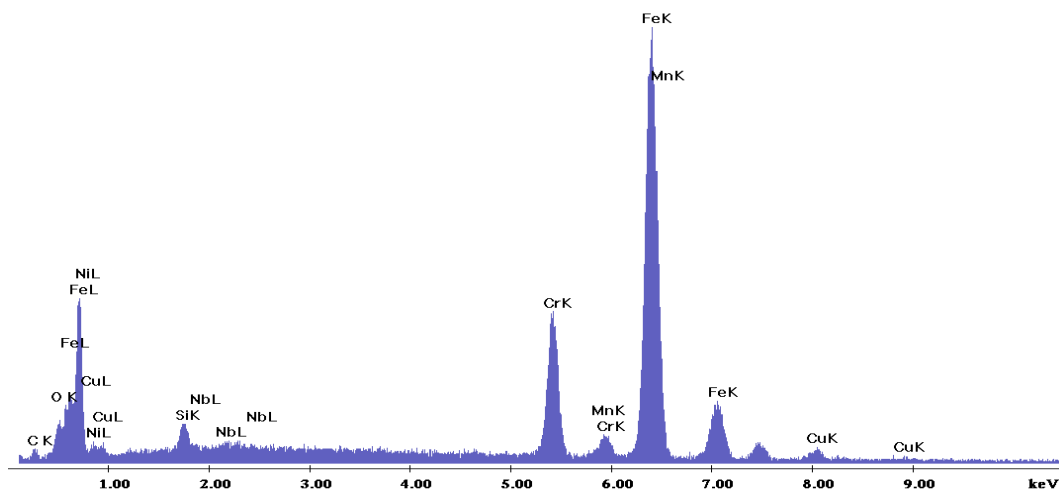
Τα ακόλουθα Σχήματα αφορούν στα δοκίμια του 15-5PH, με λειασμένη και τραχιά επιφάνεια αντίστοιχα, μετά το πέρας της διάβρωσής τους από έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ότι οι μέθοδοι της διάβρωσης: εμπέδιση, γραμμική και κυκλική πόλωση είναι πιο επιθετικές από την αλατονέφωση, καθώς τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως ανέπταφα κατά την έκθεσή τους σε αυτό το διαβρωτικό περιβάλλον.



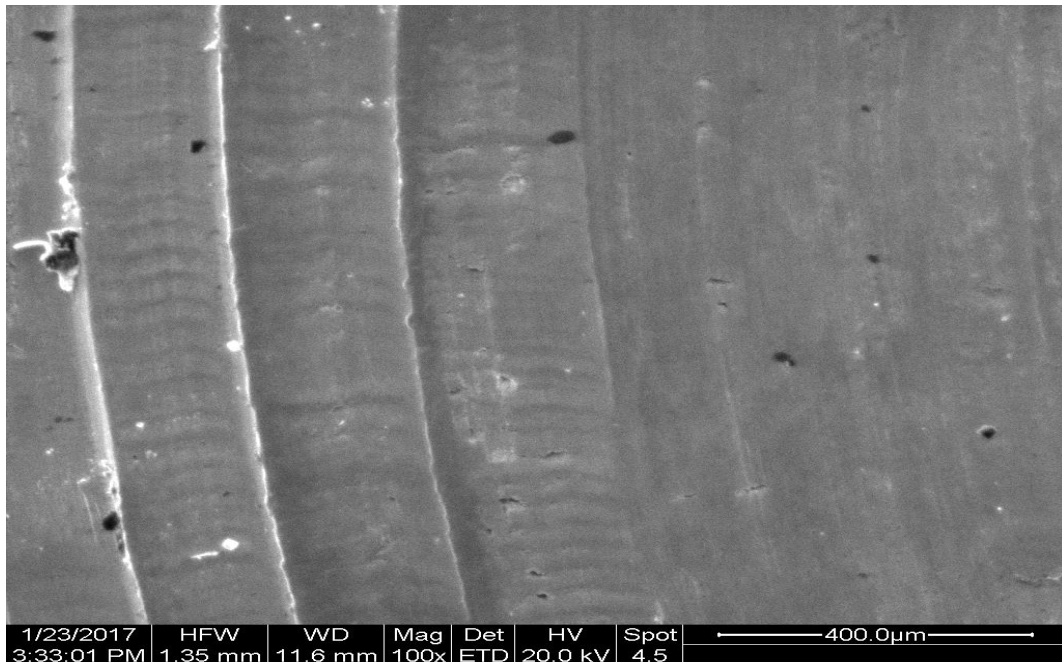
Σχήμα 3.21 – Μικρογραφία SEM της λείας επιφάνειας του χάλυβα 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση, κάτοψη

C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_leio_ss_x100_spot

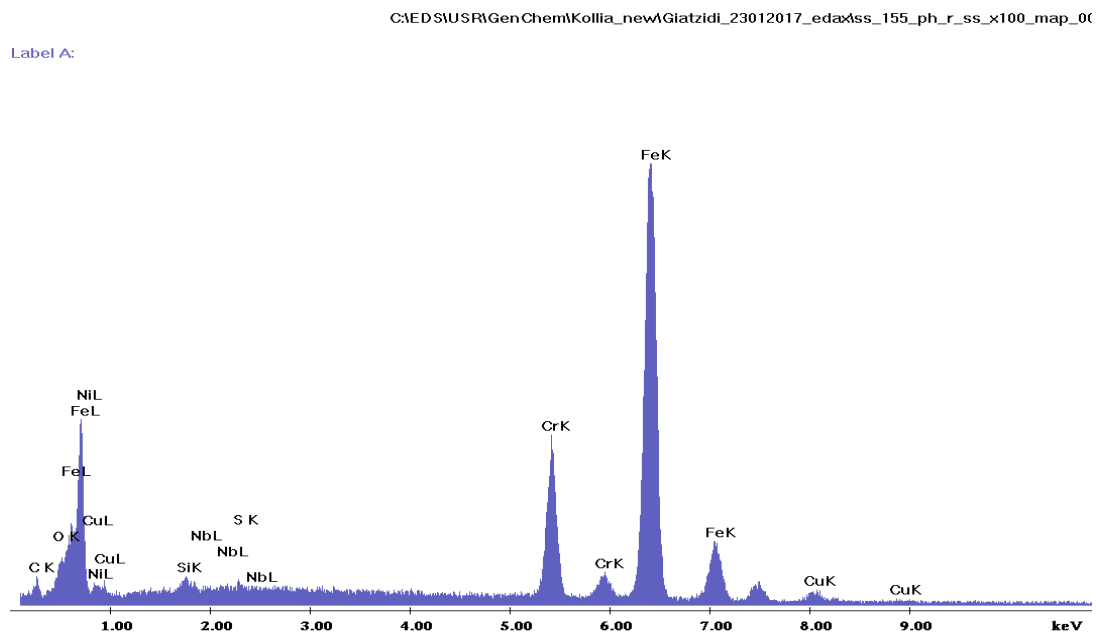
Label A:



Σχήμα 3.22 – Σημειακή ανάλυση EDS στη διαβρωμένη περιοχή του κράματος 15-5PH με λεία επιφάνεια



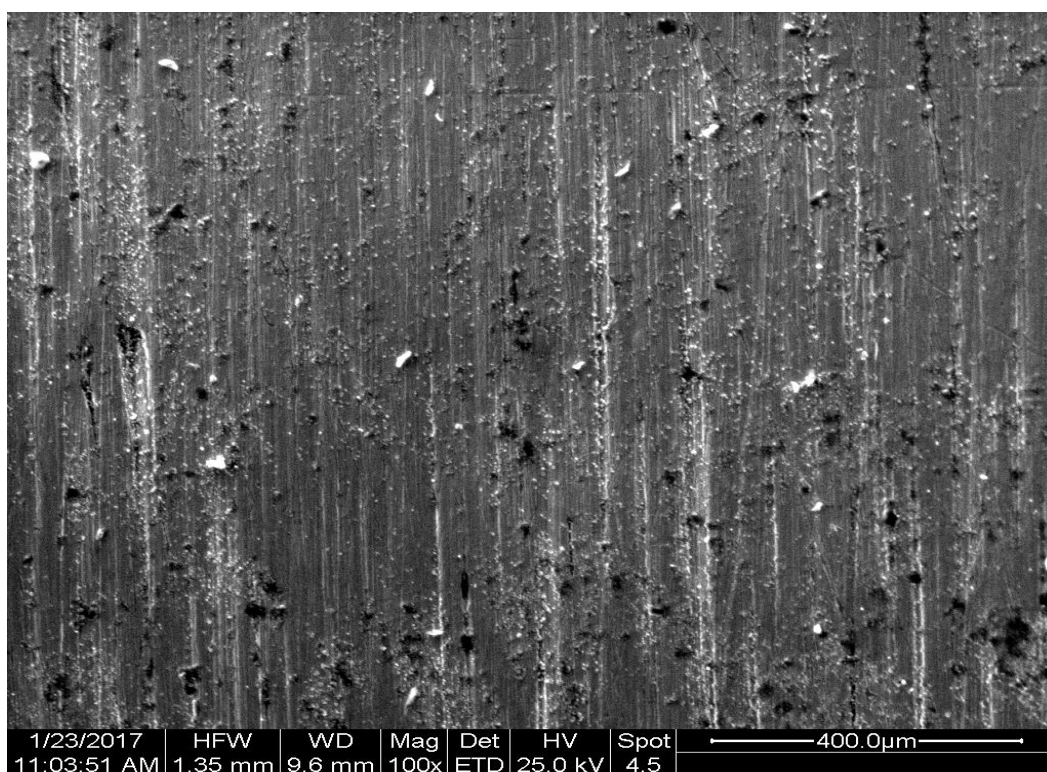
Σχήμα 3.23 – Μικρογραφία SEM της τραχιάς επιφάνειας του χάλυβα 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση, κάτοψη



Σχήμα 3.24 – Σημειακή ανάλυση EDS της διαβρωμένης περιοχής του κράματος 15-5PH με τραχιά επιφάνεια

3.3.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διαβρωμένου, συγκολλημένου ανοξειδωτού χάλυβα 15-5PH

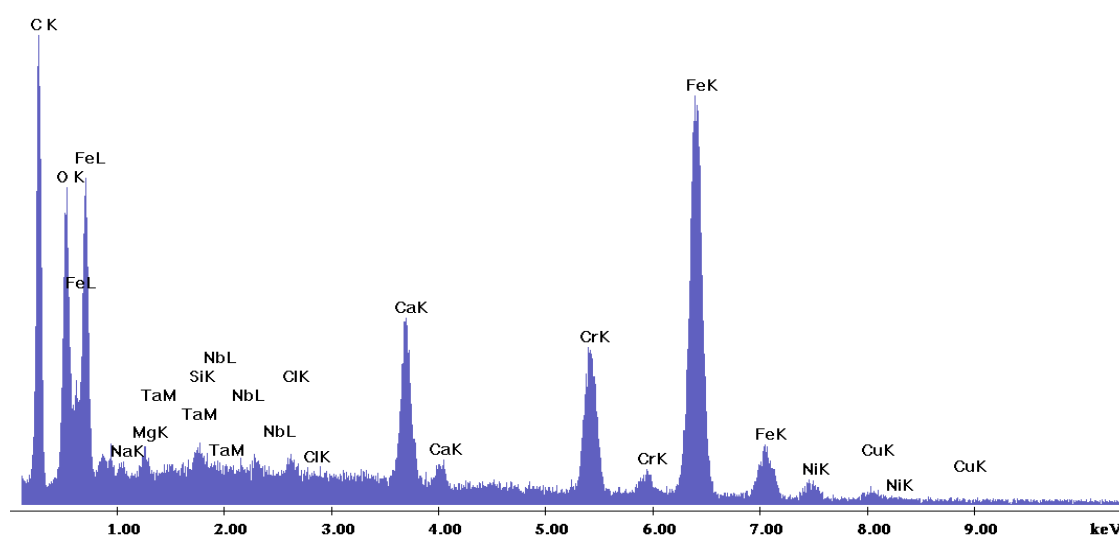
Το Σχήμα 3.25 απεικονίζει το βασικό μέταλλο του συγκολλημένου κράματος 15-5PH, όπου παρατηρούνται λευκά και μαύρα διάσπαρτα στίγματα, ενώ το Σχήμα 3.26 συνοψίζει τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης EDS. Τα σκουρόχρωμα σημεία φαίνεται να αντιστοιχούν σε άλατα από τη διαδικασία έκθεσης στο θάλαμο αλατονέφωσης, σε οξειδία του σιδήρου (Fe_2O_3) και του χρωμίου (Cr_2O_3) και σε ενώσεις του άνθρακα, με τη μορφή καρβιδίων του νιοβίου (NbC). Τα λευκά σωματίδια αποδίδονται σε σκόνη και οι κάθετες γραμμές, μικρού βάθους, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως ρωγμές, οφείλονται στην κατεργασία στην κοπή.



Σχήμα 3.25 – Μικρογραφία SEM του βασικού μετάλλου του συγκολλημένου χάλυβα 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση

C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_wc_base_blacksp

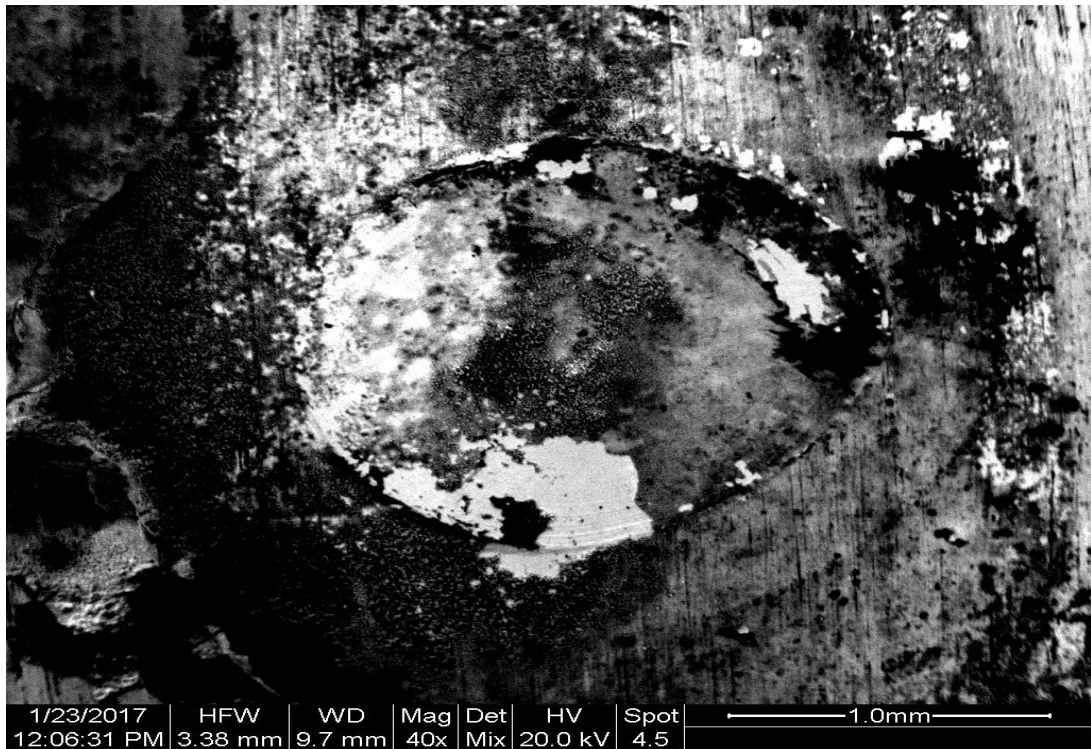
Label A:



Σχήμα 3.26 – Σημειακή ανάλυση EDS του συγκολλημένου 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση

Στο βασικό μέταλλο παρατηρήθηκε επίσης ένας αβαθής κρατήρας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.27. Κατά τη διαδικασία έκθεσης σε αλατονέφωση θεωρείται ότι πραγματοποιήθηκε τμηματική αποφλοιώση, υπό μορφή κρατήρα, στο βασικό μέταλλο, με έντονα στοιχεία διάβρωσης στα τοιχώματά του, όπως αποκαλύπτει και η αυξημένη ποσότητα οξυγόνου στην περιοχή αυτή. Στην προκειμένη περίπτωση, το οξυγόνο ενώνεται με το σίδηρο και το χρώμιο προς σχηματισμό οξειδίων, όπως αποδεικνύεται από τη σημειακή ανάλυση EDS (Σχήμα 3.28).

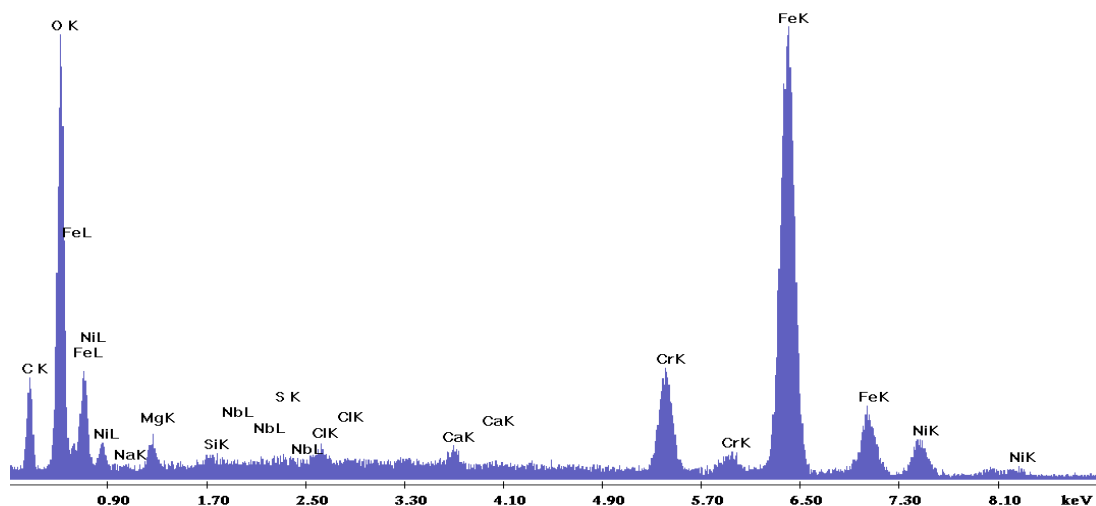
Σε άλλη περιοχή της επιφάνειας του βασικού μετάλλου εμφανίστηκαν περιοχές με έντονη διάβρωση, οι οποίες γινόταν αντιληπτές και με γυμνό μάτι (μακροσκοπικά), εξαιτίας του χαρακτηριστικού χρώματος της σκουριάς (Fe_2O_3). Όπως περιγράφεται στο ακόλουθο Σχήμα είναι εμφανής η διάβρωση και η απογύμνωση του υλικού.



Σχήμα 3.27 – Μικρογραφία SEM του κρατήρα στο βασικό μέταλλο του συγκολλημένου χάλυβα 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση

C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edaxss_155_ph_wc_kratiras_map_

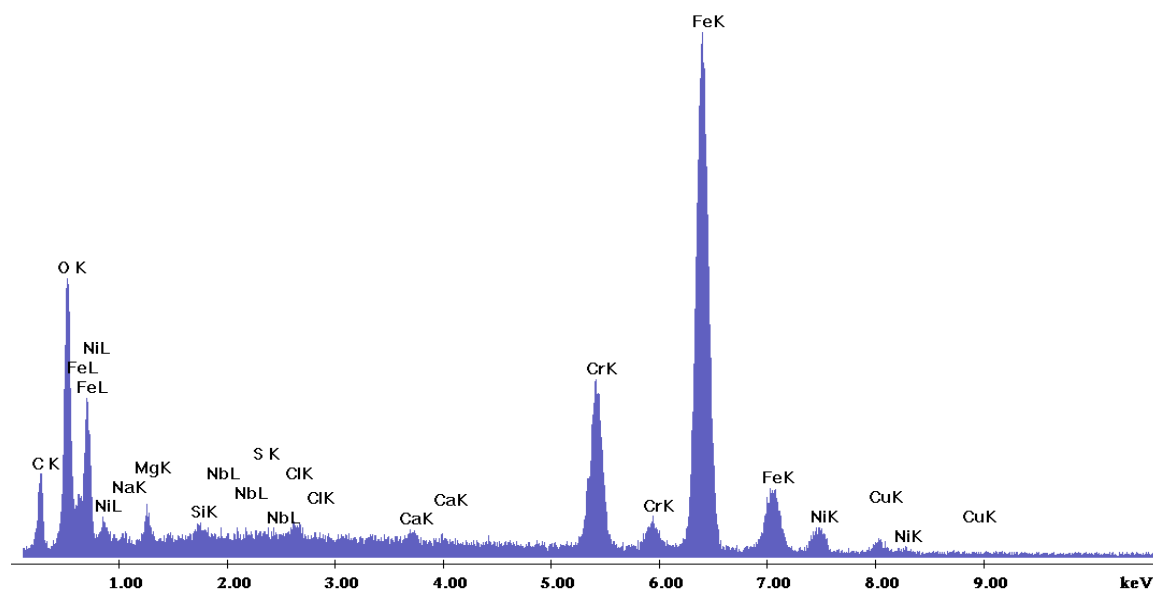
Label A:



Σχήμα 3.28 – Σημειακή ανάλυση EDS στον κρατήρα στο βασικό μέταλλο του συγκολλημένου 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση

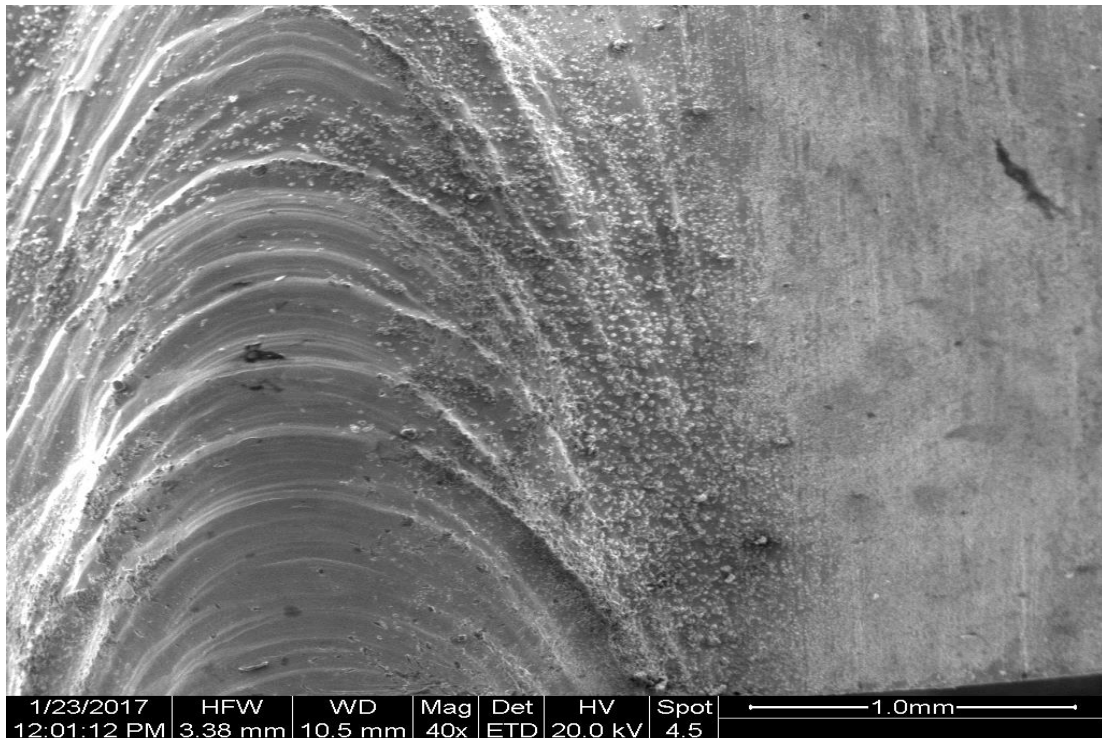
C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_wc_gold_map_001

Label A:



Σχήμα 3.29 – Σημειακή ανάλυση EDS στο βασικό μέταλλο του συγκολλημένου 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση

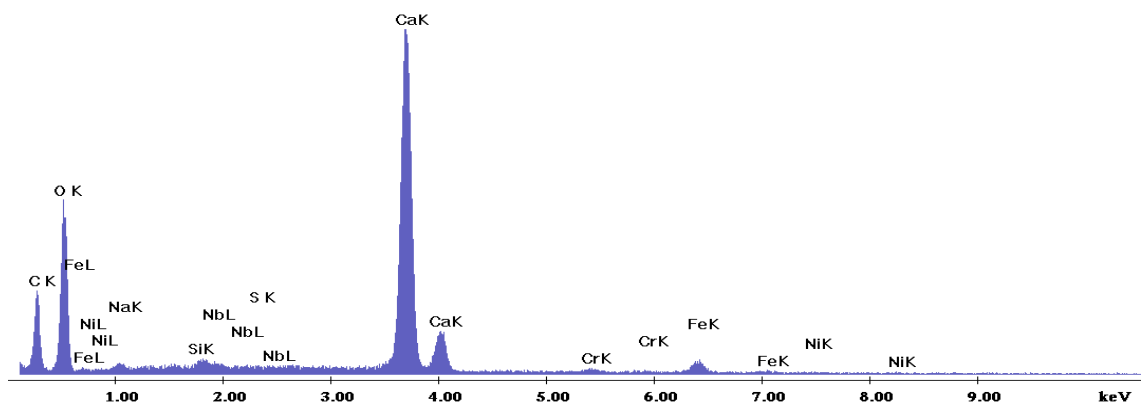
Στο Σχήμα 3.30 φαίνεται το κορδόνι της συγκόλλησης, πάχους 550 μm , του διαβρωμένου κράματος κατά την έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης, η οποία είναι πολυστρωματική και θεωρείται άρτια, λόγω των ελάχιστων σφαλμάτων. Πάνω στο κορδόνι το ποσοστό του άνθρακα είναι ελάχιστο, συγκριτικά με τη ζώνη τήξης (ZT) και τη θερμοεπηρεαζόμενη περιοχή (ΘΕΖ). Μελετώντας το Σχήμα 3.31, παρατηρείται πως το μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα είναι συγκεντρωμένο στη (ZT), με πιθανή αιτιολογία την ύπαρξη καρβοξυλίων, λόγω της εφαρμογής υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία της συγκόλλησης. Το στρώμα του άνθρακα και του ασβεστίου στη (ZT) είναι μεγάλου πάχους, εξαιτίας της δυσκολίας να ανιχνευθεί το υπόστρωμα του κράματος.



Σχήμα 3.30 – Μικρογραφία SEM της συγκόλλησης της TZ και της ΘΕΖ του διαβρωμένου χάλυβα 15-5PH με έκθεση σε αλατονέφωση

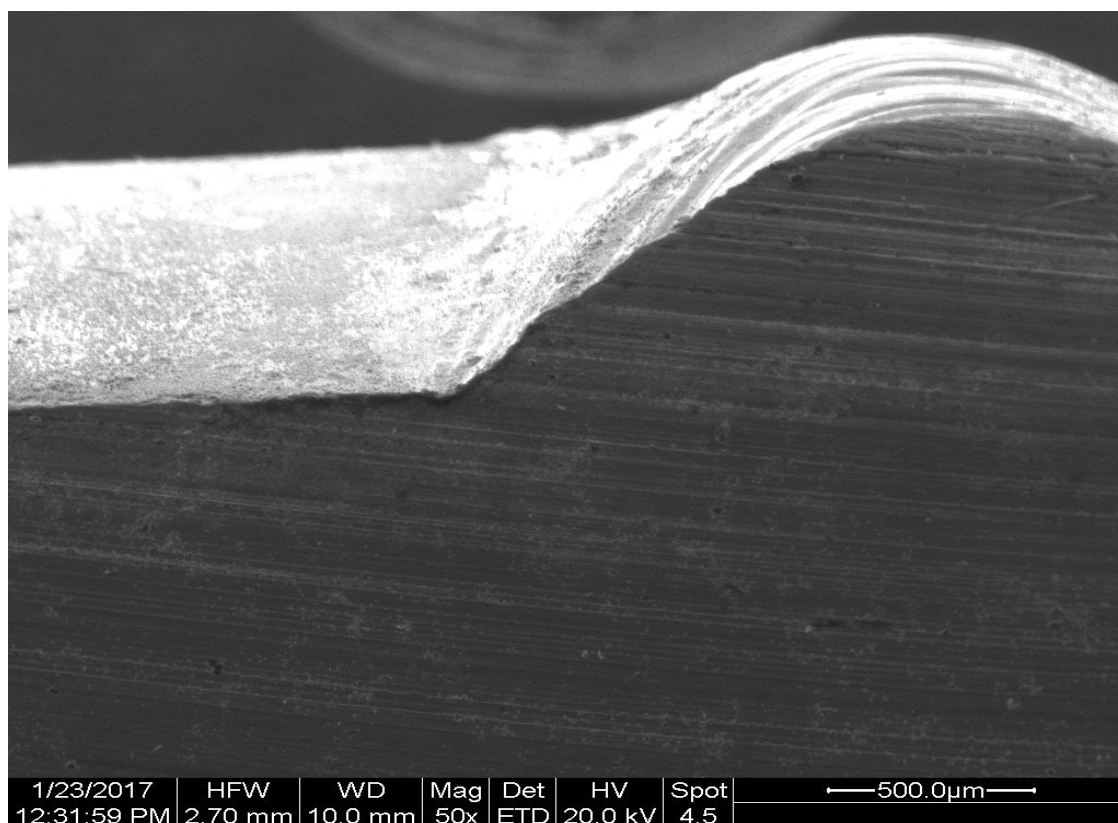
C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edax\ss_155_ph_wc_tzone_blacksp

Label A:



Σχήμα 3.31 – Σημειακή ανάλυση EDS στη ZT του συγκολλημένου 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση

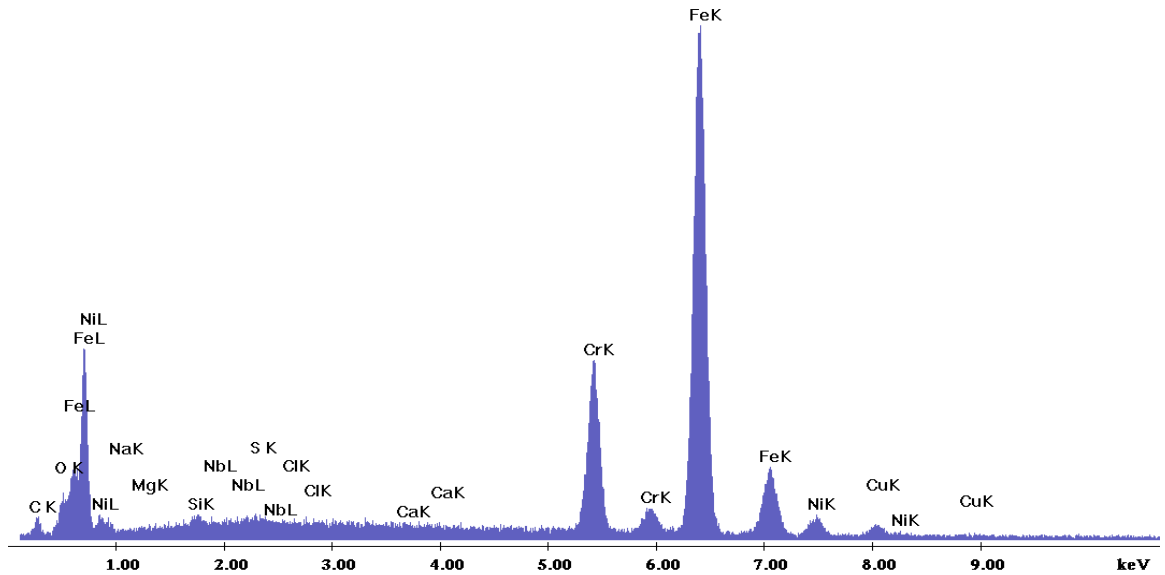
Στο Σχήμα 3.32 απεικονίζεται η τομή του συγκολλημένου κράματος 15-5PH, το οποίο διαβρώθηκε από την έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης και παρατηρήθηκε διαστρωματική διάβρωση, καθώς σχηματίστηκε ένας μανδύας από προϊόντα οξειδωσης. Το επίστρωμα αυτό είναι ισοπαχές, ομοιόμορφο και σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 3.33, αποτελείται από οξείδια του ασβεστίου (Ca(OH)_2) και καρβίδια του ασβεστίου (CaC_2) της τάξης των $10\mu\text{m}$.



Σχήμα 3.32 – Μικρογραφία SEM της συγκόλλησης του χάλυβα 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση, κάθετη τομή

C:\EDS\USR\GenChem\Kollia_new\Giatzidi_23012017_edaxss_155_ph_wc_tomi_base.sp

Label A:



Σχήμα 3.33 – Σημειακή ανάλυση EDS στη ζώνη συγκόλλησης του 15-5PH, διαβρωμένου με έκθεση σε αλατονέφωση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η πρόταση αντικατάστασης του επικαθμιωμένου χάλυβα τύπου AISI 4130 από τον ανοξείδωτο χάλυβα 15-5PH για κατασκευές αεροπορικών εξαρτημάτων. Η μελέτη στηρίχτηκε στη σύγκριση των προαναφερθέντων κραμάτων, έχοντας τη μορφή συγκολλημένων και μη κυλίνδρων, διεξάγοντας πειράματα εμπέδησης, γραμμικής και κυκλικής πόλωσης σε 3.5% w/v NaCl καθώς και δοκιμή έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης σε 5% w/v NaCl. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός τόσο της δομής όσο και της μορφολογίας και σύστασης της επιφάνειας των δοκιμίων, συγκολλημένων και μη, με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με την τεχνική φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS), αντίστοιχα. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Ο ανοξείδωτος χάλυβας με τη λεία επιφάνεια κατά τη διάβρωσή του μέσω εμπέδησης είχε καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά συγκριτικά με την τραχιά επιφάνεια. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη συσσώρευση προϊόντων οξειδωσης στις ελικοειδείς εγχοπές στην τραχιά όψη του 15-5PH.
- Κατά τη γραμμική πόλωση το τραχύ δοκίμιο έχει καλύτερη συμπεριφορά από το λείο, λόγω του υψηλότερου δυναμικού και της μικρότερης πυκνότητας ρεύματος.
- Στην κυκλική πόλωση ο χάλυβας με την τραχιά επιφάνεια παρουσιάζει χαμηλότερη θερμοδυναμική διάβρωση και το κρίσιμο δυναμικό παθητικοποίησής του (E_{cp}) είναι ευγενέστερο από ότι του λειασμένου, γεγονός που αποδίδεται στο ότι η επιφάνειά του είναι καλυμμένη με μη αγωγίμα οξείδια χρωμίου, που σταθεροποιούνται ακόμη περισσότερο παρουσία νικελίου.

- Η αντιστοίχιση του κράματος με την τραχιά επιφάνεια σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος για τα ίδια δυναμικά με το κράμα με λεία επιφάνεια δηλώνει ότι έχει βραδύτερη κινητική διάβρωσης.
- Από τη δοκιμή έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης προέκυψε το συμπέρασμα ότι η λεία όψη του κράματος έχει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά από την τραχιά, καθώς παρατηρήθηκε η ύπαρξη εγκλωβισμένων οξειδίων σε αυτή.
- Επιπροσθέτως, το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι παρά τις διαβρωτικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν, το κράμα 15-5PH διαβρώθηκε ανεπαίσθητα, σχηματίζοντας ένα παθητικό υμένιο, το οποίο παρείχε προστασία στην επιφάνειά του, όπως αποδεικνύεται από την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ καθώς και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.
- Συγκρίνοντας τις διαβρωτικές μεθόδους αποδείχθηκε ότι το κράμα παρουσίασε καλύτερη αντιδιαβρωτική ικανότητα στην αλατονέφωση σε σχέση με την εμπέδηση, τη γραμμική και την κυκλική πόλωση.

Ως τελικό συμπέρασμα μπορεί να διατυπωθεί ότι, ο επικαθμιωμένος χάλυβας 4130 δύναται να αντικατασταθεί με τον ανοξειδωτο χάλυβα 15-5PH, σκληρυνόμενο με κατακρήμνιση, για μη κρίσιμες αεροναυπηγικές εφαρμογές, λόγω καλής αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς σε περιβάλλον διάβρωσης, όπως είναι το θαλάσσιο.

Για την περαιτέρω μελέτη προτείνονται:

- Διεξαγωγή πειραμάτων σε μηχανικές ιδιότητες, όπως αντοχή σε εφελκυσμό, τριβή και μικροσκληρομετρήσεις ώστε να υπάρξει αξιόπιστη εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς του 15-5PH.
- Διεξαγωγή νέου κύκλου πειραμάτων διάβρωσης για το κράμα 13-8Mo (το οποίο επίσης έχει προταθεί ως αντικαταστάτης του επικαδμιωμένου χάλυβα).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γιατζίδη Αικ. (2015), *Μελέτη αντικατάστασης επικαθμιωμένων χαλύβων υψηλής αντοχής από ανοξείδωτους χάλυβες σκληρυνόμενους με κατακρήμνιση-Σύγκριση αντιδιαβρωτικής προστασίας σε συνδυασμό με τις μηχανικές ιδιότητες*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- [2] Λεκάτου Α. (2005), *Βιομηχανικά Κράματα*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα
- [3] SAE Aerospace-Aerospace Material Specification AMS6350 (2011), Steel Sheet, Strip, and Plate
- [4] A.E.D. MOTORSPORT PRODUCTS, 4130 CHROME MOLY SHEET& PLATE
- [5] Krebs R. E. (2006), *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements A Reference Guide. 2nd Edition*, Greenwood Press, London
- [6] J. Harte, C. Holdren, R. Schneider and C. Shirley, (2006), *Τοξικά: Από το Α μέχρι το Ω (Οδηγός για τα συνηθέστερα συναντούμενα τοξικά)*, Έκδοση ΕΜΠ σελ. 560. Πρωτότυπη έκδοση (1991), *Toxics from A to Z: A guide to everyday pollution hazards*, University of California Press, USA
- [7] <https://osha.europa.eu/el/themes/dangerous-substances/reach>
- [8] Γιατζίδης Α. (1985), *Το ολικό ελεύθερο και δεσμευμένο ουρικό οξύ του ορού στην φυσιολογική κύηση*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο

[9] Brooman E. W. (2000), Metal Finishing, *Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings: Cadmium, Part 1*, pg: 42-50

[10] http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/precipitation/15-5_ph_data_sheet.pdf

[11] Precipitation Hardenable Stainless Steels, Republic steel, Commercial Brochure (Precipitation Hardenable Stainless Steels, Republic Steel Commercial Brochure)

[12] Μπόνιος Α. (2009), *Μελέτη διάβρωσης ανοξείδωτου χάλυβα*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

[13] Χαϊδεμενόπουλος Γ. (2010), *Εισαγωγή στις Συγκολλήσεις*, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα

[14] https://www.google.gr/search?q=laser+welding&rlz=1C1CHFX_enGR631GR631&espv=2&biw=1366&bih=589&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwiKhfGI3P7RAhXCFsAKHW_KA18QsAQINg&dpr=1

[15] Διαμαντόπουλος Π. (2010), *Σύνθεση και μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων προηγμένων υλικών: υλικά διαβαθμισμένης δομής και συγκολλημένα κράματα με την τεχνική συγκόλλησης δια της τριβής μέσω ανάδευσης*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

[16] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6786>

[17] Κεσκεσιάδης Δ. (2011), *Μελέτη συγκολλήσεων ανοξείδωτων ωστενιτικών και σκληρυνόμενων με κατακρήμνιση χαλύβων με τις τεχνικές GTAW & EBW-συμπεριφορά σε περικρυσταλλική διάβρωση*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

- [18] Hull F. C. (1973), *Delta ferrite and martensite formation in stainless steels*, Welding Journal, vol. 52, no.5, pg: 193-203
- [19] Λεκάτου Α. (2013), *Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια*, Εκδόσεις Νημερτής, Κρήτη
- [20] Κούρκουλος Μ. (2011), *Μελέτη μετωπικών συγκολλήσεων με τη μέθοδο FCAW, ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L με χρήση αυτοματοποιημένης συγκολλητικής διάταξης*, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [21] Στεργίου Β. (2012), *Συγκόλληση και επιφανειακή κατεργασία διπλοφασικού ανοξειδωτού χάλυβα 2205 με δέσμη ηλεκτρονίων*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [22] Qiang Guo Jianhua Liu Mei Yu Songmei Li (2015), *Effect of passive film on mechanical properties of martensitic stainless steel 15-5PH in a neutral NaCl solution*, Applied Surface Science, vol. 327, pg: 313-320
- [23] A. Abad, M. Hahn, O.S. Es-Said (2010), *Corrosion of 15-5PH H1025 stainless steel due to environmental conditions*, Engineering Failure Analysis vol.17, pg: 208–212
- [24] Bajguirani Habibi H. R. (2002), *The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5PH stainless steel*, Materials Science and Engineering, vol. A338, pg: 142-159
- [25] Οι Abdelshehid M., Mahmodieh K., Mori K., Chen L., Stoyanov P., Davlantes D., Foyos J., J. Ogren, Clark R. Jr., Es-Said O.S. (2007), *On the correlation between fracture toughness and precipitation hardening heat treatments in 15-5PH Stainless Steel*, Engineering Failure Analysis, vol. 14, pg: 626-631

- [26] Viswanathan U. K., Banerjee S., Krishnan R. (1988), *Effects of Aging on the Microstructure of 17-4PH Stainless Steel*, Materials Science and Engineering, vol. A104, pg: 181-189
- [27] Hsiao C. N., Chiou C. S., Yang J. R. (2002), *Aging reactions in a 17-4PH stainless steel*, Materials Chemistry and Physics, vol. 74, pg: 134-142
- [28] Οι Tavares S. S. M., Silva F. J., Scandian C., Silva G. F., Abreu H. F. G. (2010), *Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17-4PH) stainless steel*, Corrosion Science, vol. 52, pg: 3835–3839
- [29] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8199>
- [30] Πιστοφίδης Ν., Βούρλιας Γ., Στεργιούδης Γ., Τσίπας Δ., (2006), *Η χρήση του θαλάμου αλατονέφωσης ως μεθόδου μελέτης της διάβρωσης των μετάλλων*, Τεχνικά Χρονικά
- [31] Giatzidi Ai., (2015), *The anodization and EC-characterization of the anodic oxide layer on a commercial Aluminum alloy Al6063 and its comparison with the industry produced films*, Technical Report, KTH, Sweden
- [32] Zhang Fan, 2013, *The Mussel Adhesive Protein – A GREEN Corrosion Inhibitor*, Doctoral Thesis, KTH, Sweden
- [33] Kondo M., Suzuki N., Nakajima Y., Tanaka T., Muroga T., 2014, *Electrochemical impedance spectroscopy on in-situ analysis of oxide layer formation in liquid metal*, Fusion Engineering and Design, vol. 89, pg: 1201-1208
- [34] Γιαννακουδάκης Π., *Φασματοσκοπία εμπέδησης*, Φυσική Χημεία Υλικών και Ηλεκτροχημεία, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών <https://www.google.gr/webhp?sourceid=chrome-instant&rlz=1C1CHFX>

- [35] Tipton B. N., 2000, *Salt Spray Testing*, ASM, Vol. 13-Corrosion, pg: 224-22634
- [36] Rodriguez J. S., Hernandez F. J. S., Gonzalez J. E. G., (2003), *The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment*, Corrosion Science, 45, pg: 799-815
- [37] Oesch, S., Faller, M., (1997), Environmental effects on materials: *The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures*, Corrosion Science, 39, pg: 1505-1529
- [38] Κιούπης Δ., (2013), *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες υποκατεστημένων ενώσεων πυριτικού λανθανίου με δομή απατίτη*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [39] General Chemistry, D.D. Ebbing & S.D. Gammon 6th edition, 1999, Houghton Mifflin Company Απόδοση στα ελληνικά : Ν.Δ. Κλούρας Εκδοτικός οίκος Τραυλός, 2002
- [40] Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, (2007), *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα
- [41] Γ.Κ. Τριανταφυλλίδης, (2012), *Μεταλλογνωσία*, Εκδόσεις Τζιόλα
- [42] Μ. Κουή, Θ.Λυμπερόπουλος, *Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ.*
<https://www.google.gr/webhp?sourceid=chrome-instant&rlz=1C1CHFX>