



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

**Μελέτη μικρογραφικών χαρακτηριστικών και μηχανικών ιδιοτήτων  
συγκόλλησης ελάσματος ανοξείδωτου χάλυβα SS304  
μετά από έκθεση του σε κρυογενική θερμοκρασία**

Διπλωματική Εργασία

**Μυρτώ Κ. Γαλώνη**

**Επιβλέπων Καθηγητής: Dr. – Ing. Παπαευθυμίου Σπ.**

Αθήνα, Ιούλιος 2017





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

**Μελέτη μικρογραφικών χαρακτηριστικών και μηχανικών ιδιοτήτων  
συγκόλλησης ελάσματος ανοξείδωτου χάλυβα SS304  
μετά από έκθεση του σε κρυογενική θερμοκρασία**

Διπλωματική Εργασία

**Μυρτώ Κ. Γαλώνη**

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την \_\_\_\_ Ιουλίου 2017

**Επιβλέπων Καθηγητής: Dr. – Ing. Παπαευθυμίου Σπ., Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.**  
**Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**  
**Α. Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

Αθήνα, Ιούλιος 2017





## ΠΕΡΙΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	<b>8</b>
<b>Σκοπός της εργασίας</b> .....	<b>9</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>13</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1 Εισαγωγή</b> .....	<b>15</b>
<b>1.2 Υγροποιημένο φυσικό αέριο – LNG</b> .....	<b>17</b>
1.2.2 Συμπεριφορά LNG εντός δεξαμενής φορτίου .....	21
<b>1.3 Δομικά υλικά δεξαμενών φορτίου</b> .....	<b>22</b>
<b>1.4.1 Ανοξείδωτοι χάλυβες</b> .....	<b>23</b>
1.4.2 Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες .....	25
1.4.3 Επίδραση κραματικών στοιχείων .....	27
<b>1.4.4 Καρβίδιο Cr σε ωστενιτικούς χάλυβες Cr – Ni</b> .....	<b>30</b>
<b>1.4.5 Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός</b> .....	<b>32</b>
<b>1.4.6 Μετασχηματισμός μετασταθούς ωστενίτη</b> .....	<b>34</b>
<b>1.5.1 Συγκολλήσεις σε δεξαμενές φορτίου</b> .....	<b>36</b>
1.5.2 Συγκόλληση TIG .....	37
1.5.2.2 Πολικότητα ρεύματος συγκόλλησης.....	39
1.5.2.3 Ηλεκτρόδια.....	40
1.5.2.4 Προστατευτικά αέρια .....	40
<b>1.6 Συγκολλήσεις ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων</b> .....	<b>41</b>
1.6.2 Διάγραμμα Schaeffler .....	42
1.6.3 Μετασχηματισμοί φάσεων σε συγκολλήσεις ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.....	43
1.6.4 Μηχανισμοί σχηματισμού φερρίτη .....	46
<b>2.1 Διάταξη δεξαμενών φορτίου</b> .....	<b>47</b>

<b>2.2</b>	<b>Επικίνδυνες περιοχές αερίου</b>	<b>49</b>
<b>2.3</b>	<b>Κατηγοριοποίηση δεξαμενών φορτίου</b>	<b>52</b>
2.3.2	Ανεξάρτητες δεξαμενές – Independent tanks	52
2.3.3	Μεμβρανοειδείς δεξαμενές –Membrane Tanks	56
2.3.3.2	MARK III SYTEM	57
2.3.3.3	GTT No. 96 SYSTEM	61
2.3.3.4	CS1 SYSTEM	61
<b>3.1</b>	<b>Κύκλοι λειτουργίας δεξαμενών φορτίου</b>	<b>62</b>
<b>4.1</b>	<b>Σκληρότητα των μετάλλων</b>	<b>64</b>
4.1.2	Δοκιμή μικροσκληρομέτρησης	65
4.1.3	Μικροσκληρομέτρηση Vickers	65
4.1.4	Μικροσκληρομέτρηση Koop	66
	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>68</b>
<b>5.1</b>	<b>Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας</b>	<b>69</b>
5.2	Χαρακτηριστικά δοκιμών	70
5.3	Χαρακτηριστικά συγκόλλησης	71
5.4	Πειραματική διαδικασία	71
5.4.2	Έκθεση σε κρυογενική θερμοκρασία	72
5.5	Μεταλλογραφική προετοιμασία δοκιμών	73
<b>6.1.1</b>	<b>Εξέταση μικροδομής</b>	<b>74</b>
6.1.2	Παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	74
6.1.3	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	75
6.2.1	Παρατήρηση δοκιμίου S1W	77
6.2.2	Παρατήρηση δοκιμίου S6W	85
6.3	Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ	93
6.3.2	Περίθλαση – Νόμος Bragg	93
6.3.3	Αποτελέσματα ανάλυσης XRD	96
6.4	Δοκιμή μικροσκληρομέτρησης με την μέθοδο Vickers	97
<b>7.1</b>	<b>Συζήτηση για τα αποτελέσματα</b>	<b>99</b>
	<b>BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>104</b>



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους καθηγητές μου κ. Παπαευθυμίου Σπ. και κ. Φούρλαρη Γ. για όσα με δίδαξαν κατά την διάρκεια της φοίτησης μου και για την υποστήριξη τους κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ξενίδη Α. για την αξιολόγηση της εργασίας μου. Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον κ. Μαργαρίτη Ν. για την παραχώρηση των δειγμάτων.

Η εκπόνηση της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την αμέριστη βοήθεια του Υ.Δ. Δεληγιάννη Στ., τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Τσακιρίδη Π., τον Χαραλαμπίτα Ι. και την υποψήφια διδάκτορ Αλεξανδράτου Α. για όλη την συνδρομή τους κατά την διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων της εργασίας.

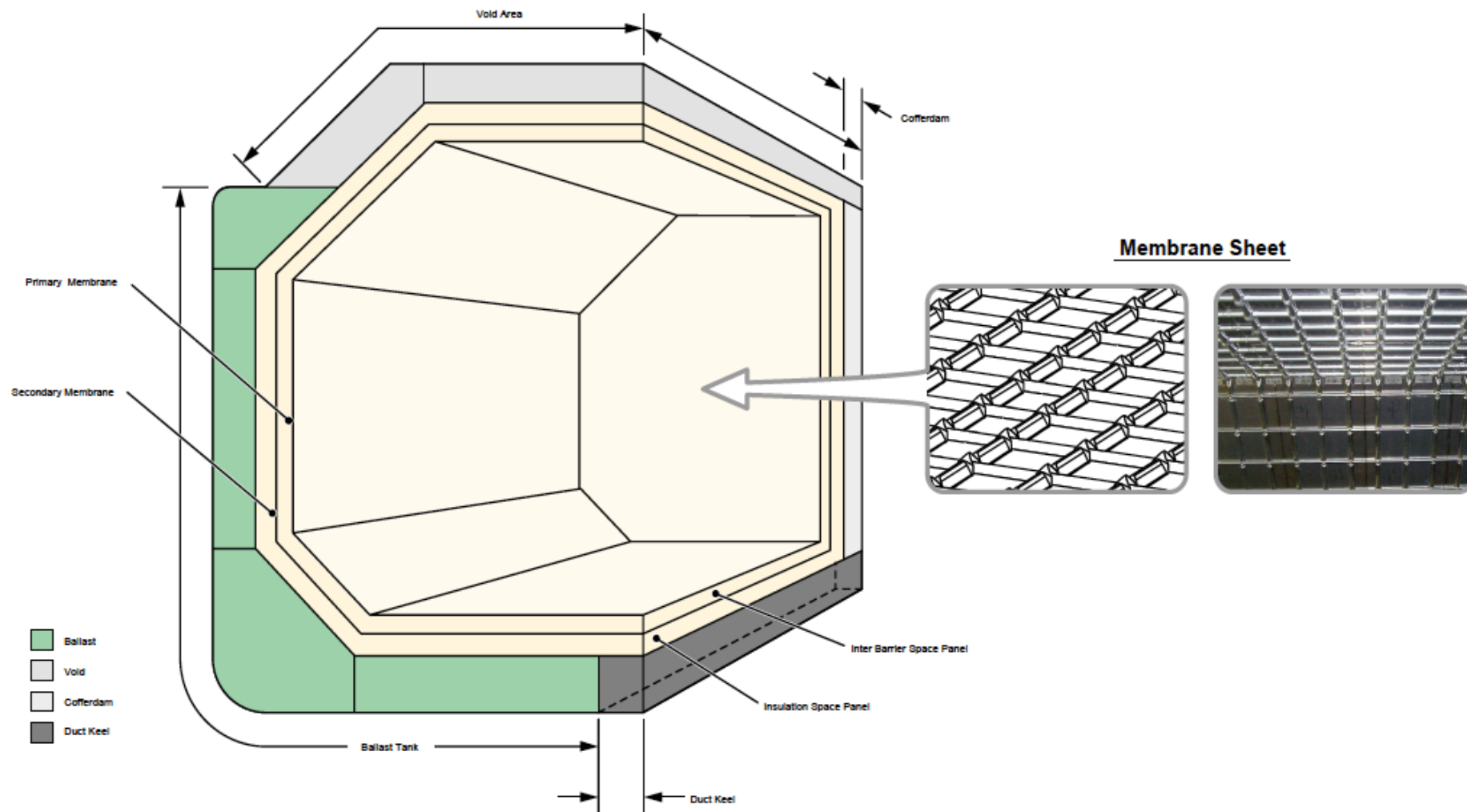
## Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η προσομοίωση συνθηκών θερμοκρασίας, που επικρατούν κατά τον κύκλο φόρτωσης και εκφόρτωσης δεξαμενής φορτίου τύπου MARK III σε πλοίο μεταφοράς LNG, ώστε να μελετηθούν πιθανές μεταβολές στην μικροδομή συγκολλημένων ελασμάτων ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα, που αποτελούν το πρωτεύον τοίχωμα (“primary membrane”) της δεξαμενής. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1 τα επιμέρους ελάσματα του πρωτεύοντος τοιχώματος συνδέονται μεταξύ τους με συγκόλληση συμβολής πλήρους διείδυσης.

Για τους σκοπούς της εργασίας συγκολλήθηκαν ελάσματα ανοξείδωτου χάλυβα SS304 όμοια με αυτά, που χρησιμοποιούνται στην πραγματικότητα αλλά ελαφρώς μεγαλύτερου πάχους, ώστε να είναι ευκολότερη η παρατήρησή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Από την παρατήρηση της μικροδομής μπορούν να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες, που αφορούν στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και στην συμπεριφορά του υπό δεδομένες συνθήκες. Δεδομένης της σημασίας της εφαρμογής και της επικινδυνότητάς της θεωρείται σκόπιμη η μικρογραφική μελέτη των ελασμάτων.





**Σχήμα 1:** Τεχνικό σχέδιο τοιχώματος δεξαμενής MARK III, διακρίνεται η πρωτεύουσα μεμβράνη. (♥ HYUNDAI Heavy Industries)





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της μικροδομής συγκόλλησης TIG ελάσματος ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα S304 μετά από έκθεση του σε κρυογενική θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της μικροδομής δοκιμίου που εκτέθηκε σε υγρό άζωτο με θερμοκρασία  $-196^{\circ}\text{C}$  για 72 ώρες και της μικροδομής δοκιμίου που δεν είχε υποστεί καμία κατεργασία.

Τα δοκίμια παρατηρήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και έγινε προσπάθεια προσδιορισμού των διαφορών στη μικροδομή τους. Οι συνθήκες του πειράματος σχεδιάστηκαν ώστε να προσομοιάζουν τις συνθήκες θερμοκρασίας που επικρατούν εντός δεξαμενής φορτίου πλοίου μεταφοράς υγροποιημένου φυσικού αερίου ώστε να μελετηθεί η επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην μικροδομή του υλικού. Έγινε προσπάθεια συσχετισμού της μικροδομής με μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Η επιλογή του υλικού και της μεθόδου συγκόλλησης έγινε με βάση τους κανονισμούς του Διεθνούς Οργανισμού Ναυτιλίας – IMO και ο χρόνος παραμονής εντός του υγρού αζώτου αντιστοιχεί σε συνθήκες πραγματικού πλου.

Από την παρατήρηση της μικροδομής σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων X και των μικροσκοπιομετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα για τις ιδιότητες και την συμπεριφορά του υλικού.

Αρχικά, παρουσιάζονται ορισμένα στοιχεία για το υγροποιημένο φυσικό αέριο και την κατάσταση του κατά την μεταφορά με πλοία. Στην συνέχεια, αναφέρονται τα επιτρεπόμενα από τον IMO δομικά υλικά για την κατασκευή δεξαμενών φορτίου LNG και αναλύονται οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες. Ακόμη, παρουσιάζεται η μέθοδος συγκόλλησης TIG που χρησιμοποιήθηκε. Επιπροσθέτως, περιγράφονται οι τύποι δεξαμενών φορτίου που κατασκευάζονται. Τέλος, παρατίθεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που εκπονήθηκε και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Η εκπόνηση όλων των πειραμάτων έγινε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## ABSTRACT

The main purpose of the current thesis is to investigate the microstructure of the weldings of the austenitic stainless steel sheets used for the construction of the primary membrane of type MARK III cargo tanks in LNG carrier vessels, after exposing them to conditions simulating the temperature conditions within a cargo tank during a loading – voyage – unloading cycle.

Particularly, the microstructure of S304 stainless steel TIG welded sheet after its exposure at cryogenic temperature was examined and it was compared to the microstructure of a specimen that was left unaffected. The simulation was implemented using liquid nitrogen ( temperature  $-196^{\circ}\text{C}$  ) and impregnating the specimen for a period of 72 hours and then letting it warm up progressively for 24 hours.

The selection of the specimen material and of the welding method was done in compliance with IMO regulations as stated in IGC.

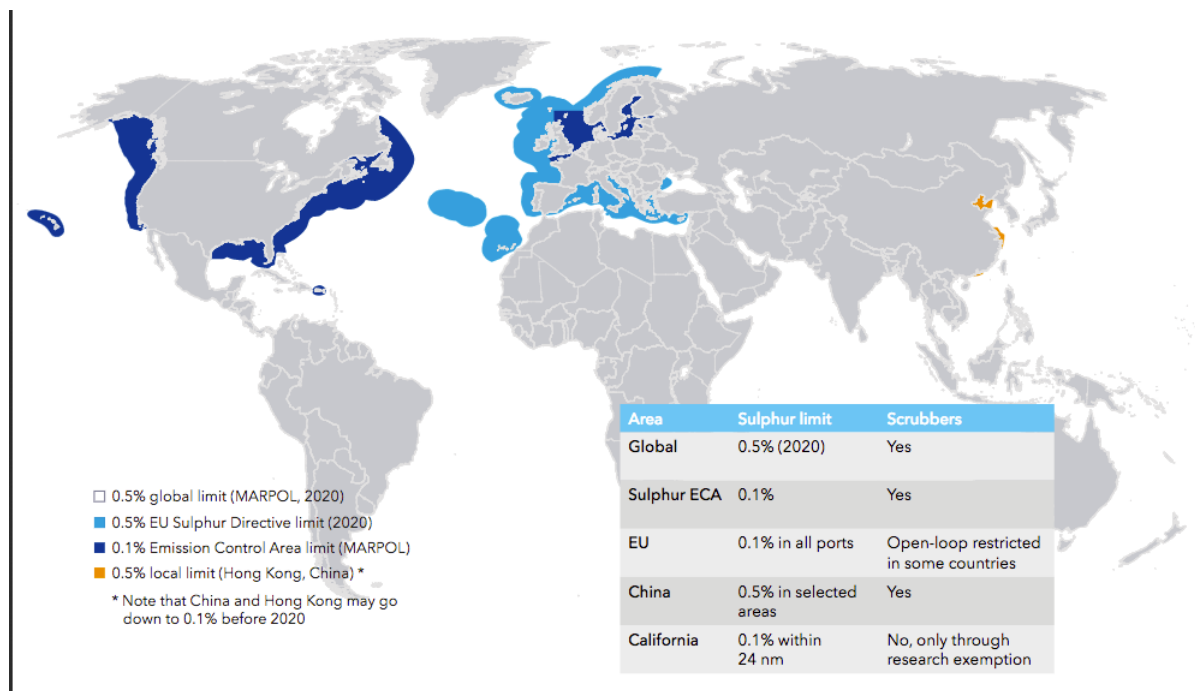
The examination of the microstructure, combined with the results derived from X-ray diffraction analysis and the microhardness tests, extracts several conclusions regarding the properties and the behavior of the material under the particular circumstances.

The implementation of all the experiments was carried out at the Laboratory of Materials Science of the School of Mining and Metallurgical Engineering of National Technical University of Athens.

## 1.1 Εισαγωγή

Το παράρτημα VI ( Prevention of Air Pollution from Ships ) της συνθήκης MARPOL ( Marine Pollution – International Convention for the Prevention of Pollution from Ships ) καθορίζει τα επιτρεπόμενα όρια των εκπεμπόμενων ρύπων, που περιέχονται στα καυσαέρια των πλοίων, δηλαδή των οξειδίων του θείου –  $SO_x$ , των οξειδίων του αζώτου –  $NO_x$  και απαγορεύει την εσκεμμένη εκπομπή ουσιών που καταστρέφουν το όζον – ODS ( Ozone Depleting Substances ). Μετά από αναθεώρηση της συνθήκης προβλέπεται η σταδιακή μείωση των εκπομπών  $SO_x$ ,  $NO_x$  και σωματιδίων PM καθώς και η σύσταση περιοχών ελεγχόμενης εκπομπής – ECAs ( Emission Control Areas ) ώστε να μειωθεί η εκπομπή αερίων ρύπων σε παράκτιες περιοχές και κοντά σε λιμάνια. Πιο συγκεκριμένα, ο IMO ( International Maritime Organization) αποφάσισε την μείωση του ορίου της περιεκτικότητας των καυσίμων σε  $SO_x$  από το 3.50% m/m σε 0.50% m/m από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2020 επιπλέον, εφαρμόζεται σταδιακή μείωση των εκπομπών  $NO_x$  και το όριο των εκπεμπόμενων PM και του  $SO_x$  εντός των ECAs μειώθηκε σε 0.10% m/m από το 2015. Για την συμμόρφωση με τα νέα όρια που τίθενται ένας τρόπος μείωσης των εκπεμπόμενων ρύπων από τα πλοία είναι η χρήση καυσίμων με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο.

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο – LNG θεωρείται η βέλτιστη εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων ( heavy fuel oil, marine gas, distillate fuels ), ώστε να επιτευχθεί συμμόρφωση με τα νέα όρια του IMO, λόγω της μειωμένης εκπομπής  $SO_x$ ,  $NO_x$ ,  $CO_2$ , PM και εκπομπών GHG ( Greenhouse Gas). Πιο συγκεκριμένα δεν εκπέμπονται  $SO_x$ , καθώς το LNG δεν περιέχει θείο, και PM ενώ η εκπομπή  $NO_x$  μειώνεται κατά 80-85% και του  $CO_2$  κατά 20-30% με την χρήση LNG ως καυσίμου έναντι των συμβατικών καυσίμων. Το LNG αποτελεί αποδεδειγμένη εναλλακτική λύση καθώς έχουν σχεδιασθεί επιτυχώς μηχανές ποικίλης ισχύος, gas-only, dual-fuel δύο ή τεσσάρων χρόνων. Ένω το φαινόμενο τη διαφυγής μεθανίου κατά την λειτουργία, λόγω ατελούς καύσης, ( Methane slip, το οποίο επιδρά αρνητικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ) έχει περιορισθεί σημαντικά.



**Εικόνα 1.1:** Περιοχές ελεγχόμενης εκπομπής αερίων ρύπων – ECAs σύμφωνα με τον IMO. (© DNV GL)

Τα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη της χρήσης του LNG ως καυσίμου έχουν ως αποτέλεσμα την τάση για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη της τεχνολογίας των συστημάτων μεταφοράς, καύσης και αποθήκευσης LNG στην ναυτιλία. Σε αυτή την κατεύθυνση η μεταλλουργική μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των δεξαμενών φορτίου σε πλοία μεταφοράς LNG μπορεί να εξάγει σημαντικά συμπεράσματα που να συμβάλλουν στην βελτίωση της ποιότητας, στην αύξηση του επιπέδου ασφαλείας και στην επέκταση του χρόνου ζωής των κατασκευών.

Η μεταφορά LNG με πλοία γίνεται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία  $T[-163,-165]^{\circ}\text{C}$  μέσα σε ειδικά κατασκευασμένες δεξαμενές από δομικά υλικά που προβλέπονται από τον κώδικα IGC (International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk). Μια από τις επιτρεπόμενες κατηγορίες υλικών είναι ορισμένοι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες (SS 304, 304L, 316, 316L, 321, 347) καθώς εξαιτίας της Εδροκεντρωμένης κυβικής δομής – FCC δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο μετάβασης από την όγκιμη στην ψαθυρή συμπεριφορά και διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των δεξαμενών φορτίου. [8, 13]



Εικόνα 1.2: Πλοίο μεταφοράς LNG με μεμβρανοειδείς δεξαμενές. (© Japan Marine United Corporation)

## 1.2 Υγροποιημένο φυσικό αέριο – LNG

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο, LNG – Liquefied Natural Gas, είναι μίγμα υδρογονοανθράκων με κύριο συστατικό του το μεθάνιο –  $\text{CH}_4$ . Το LNG είναι άχρωμο και άοσμο ενώ σε υγρή μορφή καταλαμβάνει 600-620 φορές λιγότερο όγκο από ότι στην αέρια φάση του, συνήθως αποθηκεύεται και μεταφέρεται περίπου στο σημείο βρασμού του μεθανίου, δηλαδή  $-160^\circ\text{C}$  για πίεση  $P = 1\text{atm}$ . Η σύσταση του LNG διαφοροποιείται αναλόγως με την περιοχή εξόρυξης του και την διεργασία υγροποίησης του, αλλά πάντα το συστατικό με το μεγαλύτερο ποσοστό είναι το  $\text{CH}_4$ , άλλα συστατικά του είναι το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο, το πεντάνιο και πιθανόν ένα μικρό ποσοστό αζώτου, μια τυπική σύσταση LNG από διαφορετικές περιοχές εξόρυξης παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1.

Κατά την διάρκεια ενός πλου η θερμότητα που μεταφέρεται δια της μόνωσης προκαλεί ατμοποίηση μερικής ποσότητας του φορτίου – boil-off. Το boil-off έχει ως συνέπεια την μεταβολή της σύστασης του φορτίου, καθώς τα ελαφρύτερα συστατικά, τα οποία έχουν χαμηλότερο σημείο βρασμού σε  $P =$



1atm, εξαερώνονται πρώτα. Συνεπώς, το παραμένον φορτίο έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε N<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> σε σχέση με αυτό που φορτώθηκε, και ελαφρώς υψηλότερη περιεκτικότητα σε αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο, καθώς το CH<sub>4</sub> και το N<sub>2</sub> παρουσιάζουν boil-off σε αντίθεση με τα βαρύτερα αέρια.

Το όριο ευφλεκτότητας του CH<sub>4</sub> σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ( δηλαδή 21% οξυγόνο ) είναι μεταξύ 5.3% έως 14% κατ'όγκο, για να επιτευχθεί μείωση αυτού του εύρους ο αέρας αραιώνεται με N<sub>2</sub> μέχρι η περιεκτικότητα του σε οξυγόνο να μειωθεί σε ποσοστό μικρότερο από 2% πριν την φόρτωση. Θεωρητικά, δεν μπορεί να συμβεί έκρηξη αν η περιεκτικότητα του μίγματος σε O<sub>2</sub> είναι μικρότερη από 13% ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας σε CH<sub>4</sub>, αλλά για λόγους ασφαλείας το ποσοστό του O<sub>2</sub> διατηρείται μικρότερο του 2%.

Οι ατμοί του LNG από το boil-off, με θερμοκρασία από -110°C και υψηλότερη, αναλόγως με την σύσταση του LNG, είναι ελαφρύτεροι από τον αέρα. Κατά συνέπεια, όταν οι ατμοί απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, τείνουν να συγκεντρώνονται πάνω από την έξοδο του εξαεριστήρα και να διαλύονται γρήγορα. Όταν αναμιγνύονται ατμοί χαμηλής θερμοκρασίας με τον ατμοσφαιρικό αέρα, το μίγμα ατμών – αέρα εμφανίζεται υπό μορφή ευδιάκριτου νέφους άσπρου χρώματος, λόγω της υγρασίας της ατμόσφαιρας. Θεωρείται ότι η ακτίνα ευφλεκτότητας αυτού του νέφους δεν εκτείνεται σημαντικά γύρω από την περίμετρο του.

		Ras Laffan	Das Islands	Standard
Methane (mol %)	CH <sub>4</sub>	90.28	84.5	89.63
Ethane (mol %)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.33	12.9	6.32
Propane (mol %)	n-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.49	1.5	2.16
Butane (mol %)	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.49	0.5	1.20
Iso-Butane (mol %)	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.00	0.00	0.00
Pentane (mol %)	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.02	0.00	0.00
Iso-Pentane (mol %)	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.00	0.00	0.00
Nitrogen (mol %)	N <sub>2</sub>	0.41	0.6	0.69
Average Molecular Weight		17.88	18.56	18.12
Boiling Point at Atmospheric Pressure		-160.8°C	-161.0°C	-160.9°C
Density (kg/m <sup>3</sup> )		461.8	456.8	459.4
Higher Specific Energy (kJ/kg)		54,414	54,031	54,090

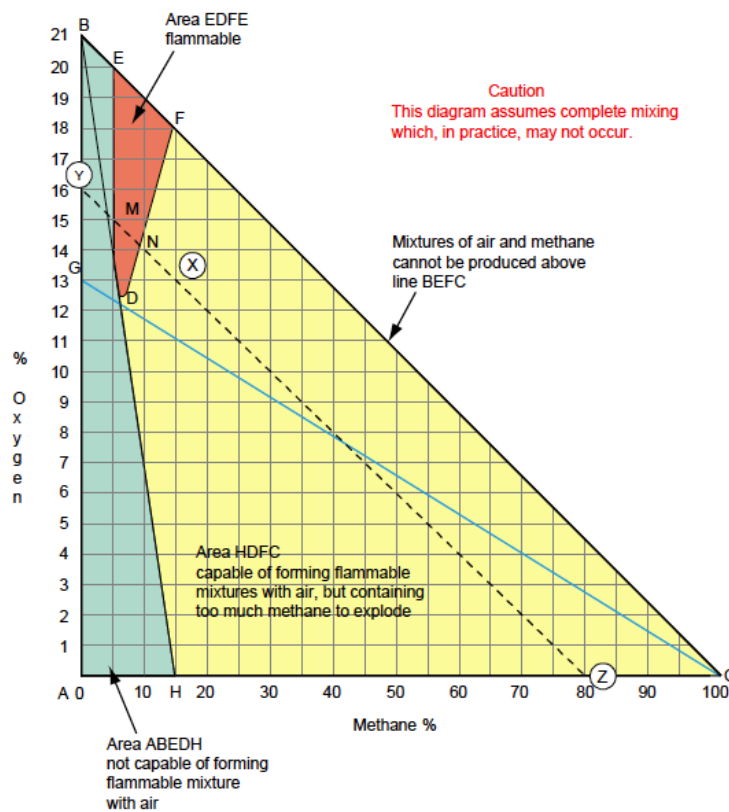
**Πίνακας 1.1:** Σύσταση LNG από διαφορετικές περιοχές εξόρυξης.

Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του CH<sub>4</sub> ( δηλαδή η χαμηλότερη θερμοκρασία την οποία πρέπει να θερμανθεί ώστε να αυτοαναφλεγεί χωρίς την ύπαρξη σπινθήρα ή φλόγας ) είναι 595°C. Το σημείο βρασμού του CH<sub>4</sub> αυξάνεται με άυξηση της πίεσης, επιπλέον, η παρουσία βαρύτερων συστατικών στο LNG αυξάνει την θερμοκρασία βρασμού του φορτίου για δεδομένη πίεση.

Στο πλοίο πρέπει να αποφεύγεται πάντα η ύπαρξη εύφλεκτου μίγματος  $\text{CH}_4$  – αέρα, η σχέση μεταξύ ευφλεκτότητας και σύστασης του μίγματος αέρα -  $\text{CH}_4$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1, στο οποίο ο κάθετος άξονα AB αναπαριστά μίγματα οξυγόνου-αζώτου, χωρίς την παρουσία μεθανίου, από 0% οξυγόνο, σημείο A, έως 21% οξυγόνο με 79% άζωτο ( δηλαδή της σύστασης του ατμοσφαιρικού αέρα ), σημείο B, και ο οριζόντιος άξονας AC, που αναπαριστά μίγματα μεθανίου-αζώτου, χωρίς την παρουσία οξυγόνου, από 0% μεθάνιο σημείο A ( 100% άζωτο ) έως 100% μεθάνιο και 0% άζωτο σημείο C. Στο διάγραμμα παριστάνονται τρεις περιοχές: Η εύφλεκτη περιοχή EDF, η κάθε σύσταση μίγματος εντός της είναι εύφλεκτη, η περιοχή HDFC στην οποία η σύσταση του μίγματος είναι ικανή να δημιουργήσει εύφλεκτο μίγμα αλλά περιέχει πολύ μεθάνιο για να αναφλεγεί και τέλος η περιοχή ABEDH εντός της οποίας οι συστάσεις των μιγμάτων δεν είναι ικανές να σχηματίσουν εύφλεκτο μίγμα με τον αέρα.

Κατά την διαδικασία της αδρανοποίησης της δεξαμενής πριν την ψύξη, θεωρείται ότι αρχικά είναι γεμάτη αέρα, σημείο B, προστίθεται άζωτο έως ότου η συγκέντρωση του οξυγόνου να μειωθεί στο 13%, σημείο G. Η προσθήκη  $\text{CH}_4$  μεταβάλλει την σύσταση του μίγματος κατά μήκος της ευθείας GDC, η οποία δεν διέρχεται από την εύφλεκτη περιοχή αλλά εφάπτεται σε αυτή στο σημείο D. Αν το ποσοστό του οξυγόνου μειωθεί περισσότερο, πριν την προσθήκη του  $\text{CH}_4$ , μεταξύ 0% - 13%, δηλαδή ανάμεσα στα σημεία A και G, η μεταβολή της σύστασης με την προσθήκη  $\text{CH}_4$  δεν θα διέρχεται από την εύφλεκτη περιοχή. Ενώ θεωρητικά απαιτείται η προσθήκη αζώτου στον αέρα κατά την αδρανοποίηση, μέχρι την μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{O}_2$  σε 13%, στην πράξη αυτή η συγκέντρωση μειώνεται μέχρι το 2% γιατί μπορεί να μην σημειωθεί πλήρης ανάμιξη αέρα –  $\text{N}_2$ .

Όταν η δεξαμενή είναι γεμάτη μεθάνιο και πρόκειται να αδρανοποιηθεί ώστε να γίνει gas free, προστίθεται  $\text{N}_2$  έως ότου η συγκέντρωση του  $\text{CH}_4$  από το σημείο C να μειωθεί περίπου στο 14%, σημείο H. Καθώς προστίθεται αέρας η σύσταση του μίγματος μεταβάλλεται κατά μήκος της ευθείας HDB, η οποία δεν διέρχεται από την εύφλεκτη περιοχή αλλά εφάπτεται αυτής στο σημείο D, και πάλι λόγω της πιθανότητας μη πλήρους ανάμιξης  $\text{CH}_4$  –  $\text{N}_2$ , το ποσοστό του  $\text{CH}_4$  μειώνεται κάτω του 2%.



Σχήμα 1.1: Ευφλεκτότητα μιγμάτων μεθανίου – αζώτου – οξυγόνου. (♥ HYUNDAI Heavy Industries)

Για την αποφυγή του σχηματισμού εύφλεκτων μιγμάτων στις δεξαμενές και στις σωληνώσεις που υπάρχει αέρας, πρέπει να αδρανοποιηθούν με  $N_2$  ή αδρανές αέριο ( inert gas<sup>1</sup> ) πριν την προσθήκη  $CH_4$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου όλοι οι δειγματολήπτες να ανιχνεύουν συγκέντρωση  $O_2$  2.0% vol. και η θερμοκρασία υγροποίησης να είναι μικρότερη από  $-40^\circ C$ . Επιπλέον, στις δεξαμενές και στις σωληνώσεις που υπάρχει μεθάνιο και πρόκειται να αδρανοποιηθούν με  $N_2$  ή inert gas πριν τον εξαερισμό τους οι ενδείξεις του  $O_2$  πρέπει να είναι παντού 2.0% vol. και η θερμοκρασία υγροποίησης μικρότερη από  $-40^\circ C$ .

Όταν το LNG έρθει σε επαφή με νερό, λόγω της μεγάλης διαφοράς θερμοκρασίας, ο βρασμός του αερίου είναι ακαριαίος. Σε ειδικές περιπτώσεις, με συγκέντρωση  $CH_4$  μικρότερη από 40% είναι πιθανό να σημειωθούν εκρήξεις χωρίς φλόγα όταν LNG, λόγω τοπικής υπερθέρμανσης του, ωστόσο το φορτίο έχει πολύ υψηλότερη συγκέντρωση σε  $CH_4$  οπότε απαιτείται πολύ μεγαλύτερο διάστημα αποθήκευσης για να σημειωθεί τόση μείωση της συγκέντρωσης. Το εύφλεκτο νέφος των ατμών LNG – αέρα μπορεί να εξαπλωθεί σε μεγάλες αποστάσεις (μόνο όταν το  $CH_4$  είναι σε θερμοκρασία

<sup>1</sup> Το inert gas χρησιμοποιείται για μείωση του οξυγόνου στο σύστημα φορτίου, παράγεται στο πλοίο με γεννήτρια ( inert gas generator ) έχει σημείο υγροποίησης  $-45^\circ C$ .



υψηλότερη από  $-100^{\circ}\text{C}$  είναι ελαφρύτερο από τον αέρα) αν δεν υπάρχουν τοπογραφικά χαρακτηριστικά που προκαλούν τυρβώδη ροή.

Αν δεν υπάρχει σπινθήρας κοντά σε κοιλάδα LNG μπορεί να σχηματισθεί ένα νέφος ατμού, το οποίο είναι κυλινδρικής μορφής και υπό συγκεκριμένες μετεωρολογικές συνθήκες μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλη απόσταση χωρίς η συγκέντρωση του να μειωθεί κάτω από το όριο ευφλεκτότητας. Αυτή η συγκέντρωση έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς το νέφος μπορεί να αναφλεγεί και η φλόγα να επιστρέψει πίσω προς την πηγή. Ο ψυχρός ατμός είναι πυκνότερος από τον αέρα, συνεπώς αρχικά τουλάχιστον καλύπτει την επιφάνεια. Οι μετεωρολογικές συνθήκες καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό διάλυσης του νέφους, επιπλέον η θερμοκρασιακή αναστροφή αυξάνει σημαντικά την απόσταση που απομακρύνεται το νέφος πριν την μείωση της συγκέντρωσης του σε τιμή εκτός των ορίων ευφλεκτικότητας. [5, 11]

### 1.2.2 Συμπεριφορά LNG εντός δεξαμενής φορτίου

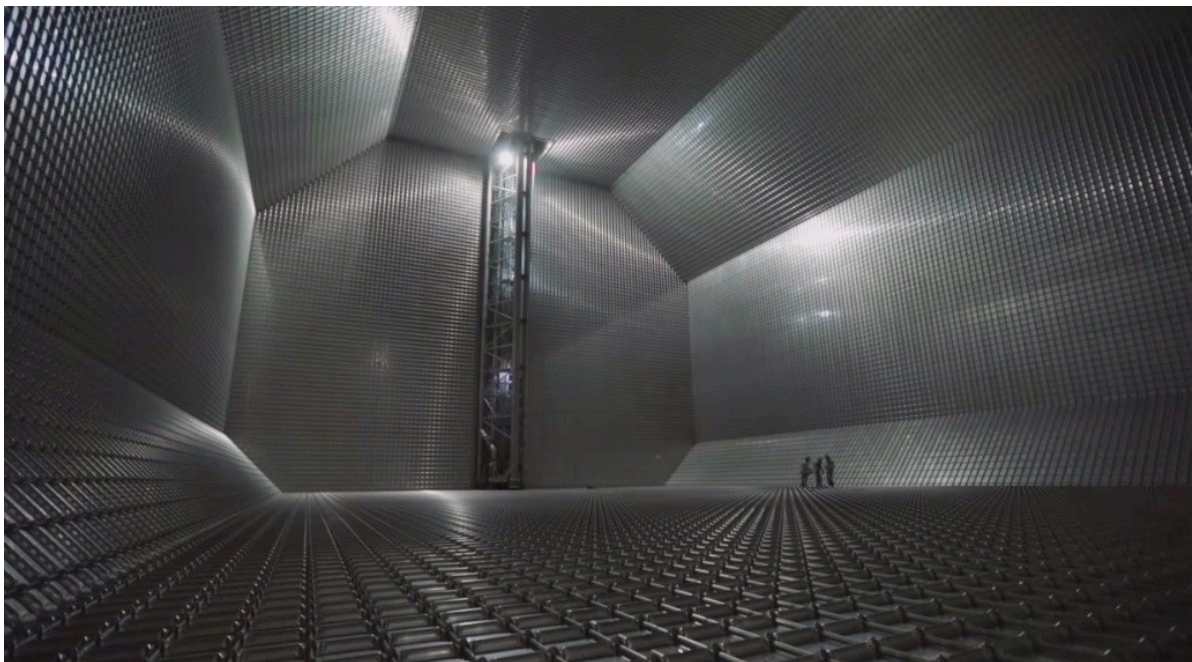
Όταν φορτωθεί στις δεξαμενές η πίεση της αέριας φάσης διατηρείται σταθερή σε τιμή λίγο υψηλότερη από  $P = 1\text{atm}$  περίπου 1060 mbar. Η θερμότητα που άγεται μέσω της μόνωσης από την ατμόσφαιρα δημιουργεί ροές θερμότητας εντός της μάζας του φορτίου, οι ποσότητες που θερμαίνονται ανεβαίνουν στην επιφάνεια και εξαερώνονται. Για όσο διάστημα οι δημιουργούμενοι ατμοί αφαιρούνται, διατηρώντας σταθερή την πίεση, το φορτίο παραμένει στην θερμοκρασία βρασμού του.

Αν η τάση των ατμών μειωθεί με αφαίρεση περισσότερων ατμών από όσους σχηματίζονται, θερμοκρασία του LNG θα μειωθεί. Για να επέλθει πίεση ισορροπίας για την αντίστοιχη θερμοκρασία, η εξαέρωση του LNG επιταχύνεται με αύξηση της εισροής θερμότητας εντός της δεξαμενής. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή αν η τάση ατμών αυξάνεται μέσω της αφαίρεσης λιγότερων ατμών από όσους δημιουργούνται, η θερμοκρασία του φορτίου θα αυξηθεί. Για να μειωθεί η πίεση σε επίπεδο ισορροπίας για την αντίστοιχη θερμοκρασία, επιβραδύνεται η εξαέρωση του LNG και η μεταφορά θερμότητας από το φορτίο τους ατμούς μειώνεται.

Το LNG είναι μίγμα διαφόρων συστατικών με διαφορετικές φυσικές ιδιότητες και διαφορετικούς ρυθμούς εξάτμισης, το κλάσμα των πιο πτητικών συστατικών του φορτίου εξατμίζεται με

υψηλότερο ρυθμό από ότι το κλάσμα των λιγότερο πτητικών συστατικών, κατ'επέκταση οι ατμοί που σχηματίζονται έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά από το φορτίο. Οι φυσικές ιδιότητες του LNG ( πυκνότητα, σημείο βρασμού ) έχουν την τάση να αυξάνονται κατά την διάρκεια του πλου.

Οι δεξαμενές φορτίου θεωρείται ότι είναι πλήρως φορτωμένες όταν είναι γεμισμένες έως 98% της συνολικής τους χωρητικότητας. Ποσοστά πλήρωσης άνω του 98% υπόκεινται σε έγκριση από αρμόδιο φορέα, όπως νηογνώμονα. [11]



Εικόνα 1.3: Δεξαμενή φορτίου LNG τύπου MARK III. (© GTT)

### 1.3 Δομικά υλικά δεξαμενών φορτίου

Τα δομικά υλικά του συστήματος φορτίου, των υποσυστημάτων του και των παρακείμενων δομικών τμημάτων του πλοίου επιλέγονται ώστε να εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη λειτουργία τους όχι μόνο υπό τις κανονικές συνθήκες λειτουργίας αλλά και σε περιπτώσεις αστοχίας της πρωτεύουσας μεμβράνης ( primary membrane ). Θεωρείται ότι η θερμοκρασία της πρωτεύουσας μεμβράνης είναι ίση με αυτή του φορτίου, στην περίπτωση του LNG  $-165^{\circ}\text{C}$ . Τα δομικά υλικά για την πρωτεύουσα και την δευτερεύουσα μεμβράνη για φορτία σε θερμοκρασίες  $[-55, -165]^{\circ}\text{C}$  πρέπει να είναι

μεταλλικά. Σύμφωνα με τον IGC για την κατασκευή δεξαμενών φορτίου LNG επιτρέπεται η χρήση των παρακάτω υλικών:

- *Χάλυβας με 9% Ni ( διπλή ομογενοποίηση και ανόπτηση A353 ή βαφή και ανόπτηση A553 )*  
Είναι μαρτενσιτικός χάλυβας, ο οποίος διατηρεί την ολκιμότητα του στους  $-196^{\circ}\text{C}$ , καθώς έχει υψηλή δυσθραυστότητα, η οποία επιτυγχάνεται μέσω της θερμικής κατεργασίας.
- *Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες: 304, 304L, 316, 316L, 321 και 347.*  
Έχουν δομή FCC και δεν παρουσιάζουν ductile-to-brittle transition οπότε διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες σε κρυογενικές θερμοκρασίες, αναλύονται σε επόμενο κεφάλαιο.
- *Κράμα αλουμινίου 5083-O.*  
Πρόκειται για κράμα αλουμινίου με κύριο κραματικό στοιχείο το μαγνήσιο, μη θερμικώς επεξεργάσιμο με καλή αντοχή στην διάβρωση στο θαλάσσιο περιβάλλον, το οποίο χρησιμοποιείται και σε άλλες δομικές εφαρμογές στην ναυπηγική.
- *Κράμα Invar Fe – Ni 36%*  
Το κράμα παρουσιάζει πολύ χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και διατηρεί καλές μηχανικές ιδιότητες σε κρυογενικές θερμοκρασίες.

Υπάρχει δυνατότητα χρήσης μη μεταλλικών υλικών μετά από έγκριση από νηογνόμωνα ή από άλλη αρμόδια αρχή ώστε να διασφαλισθεί η καταλληλότητα τους για την εφαρμογή, δηλαδή να είναι συμβατά με τα φορτία, να έχουν μηχανική αντοχή, αντοχή στην εκτριβή, στους κραδασμούς, στην κόπωση και την διάδοση ρωγμών, αντοχή σε περιπρώση πυρκαγιάς και σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. [5, 6, 12, 17]

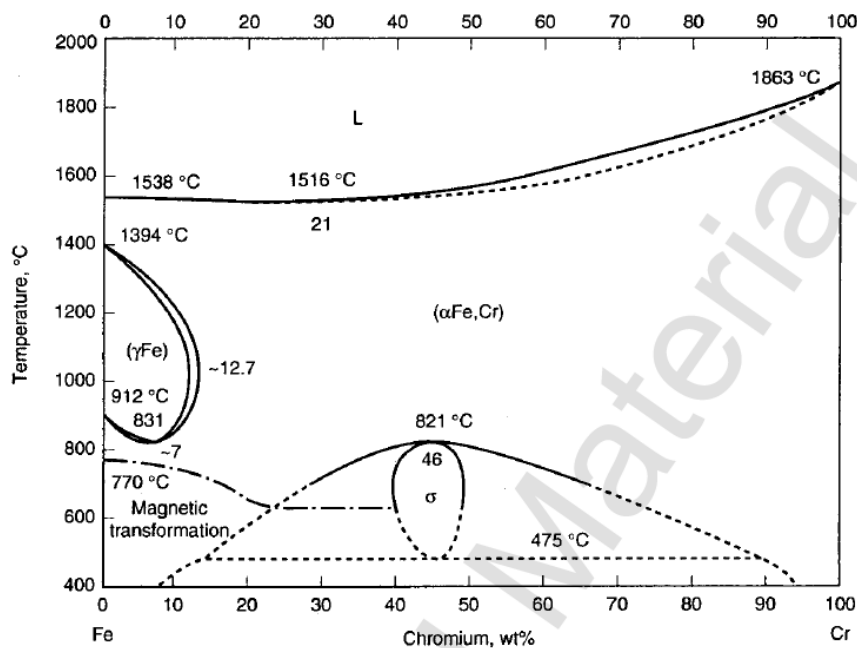
#### 1.4.1 Ανοξείδωτοι χάλυβες

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι ανθεκτικοί στην διάβρωση σε πολλά περιβάλλοντα και ιδιαίτερα στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Είναι κράματα Fe – Cr, τα οποία δεν διαβρώνονται λόγω της αντίδρασης του Cr με το  $\text{O}_2$ , λόγω της μεγαλύτερης χημικής συγγένειας του  $\text{O}_2$  με το Cr από αυτή με τον Fe, ( $2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) και του σχηματισμού ενός διαφανούς, self-healing, συμπαγούς προστατευτικού επιστρώματος οξειδίου  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  πάχους μερικών  $\mu\text{m}$ , το οποίο προστατεύει το υπόστρωμα, η ελάχιστη περιεκτικότητα Cr στον χάλυβα ώστε να είναι δυνατό να παθητικοποιηθεί υπό κανονικές συνθήκες είναι 11% w/w Cr.

Άλλα κραματικά στοιχεία τα οποία μπορεί να περιέχονται είναι το μολυβδαίνιο, το βανάδιο, το αλουμίνιο, το νιόβιο, το πυρίτιο, το τιτάνιο, το μαγγάνιο, το νικέλιο και άλλα. Οι ανοξείδωτοι

χάλυβες αναλόγως με την κυρίαρχη φάση στην μικροδομή τους κατηγοριοποιούνται σε: *φερριτικούς, ωστενιτικούς, μαρτενσιτικούς και duplex*.

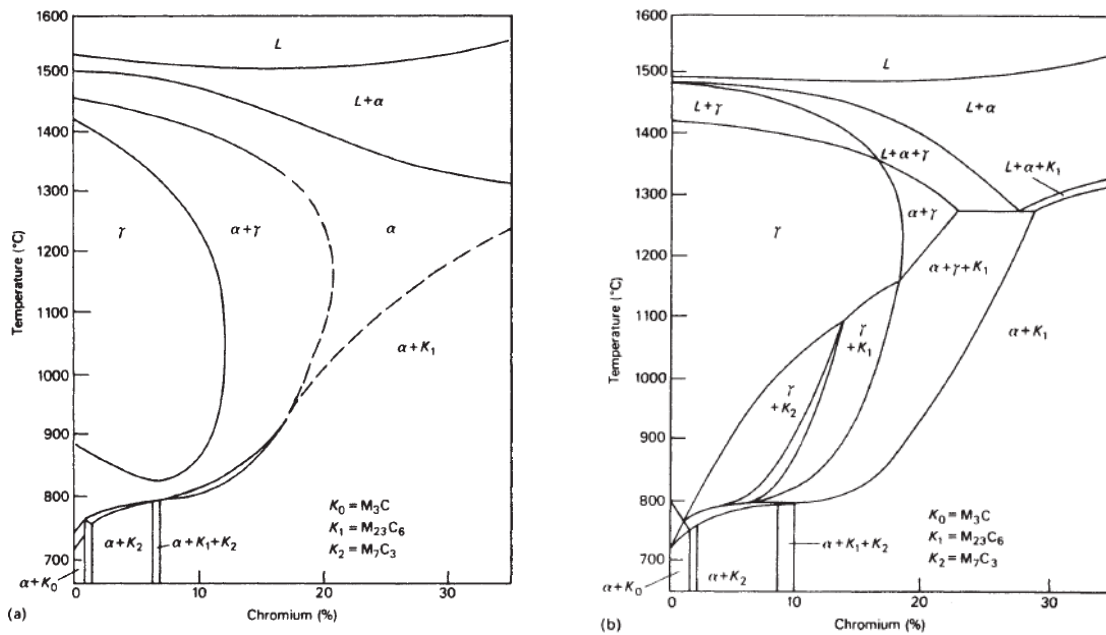
Όπως φαίνεται στο διμερές διάγραμμα ισορροπίας Fe – Cr, Σχήμα 1.2, το Cr έχει απεριόριστη διαλυτότητα στον Fe, καθώς έχουν ίδιο σθένος, ίδια κρυσταλλική δομή και παραπλήσιο ατομικό αριθμό. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα το Cr, επειδή έχει δομή BCC, περιορίζει την ωστενιτική περιοχή  $\gamma$  σε ένα βρόχο μέχρι την περιεκτικότητα σε Cr 11% wt, για υψηλότερες περιεκτικότητες Cr η δομή είναι BCC φάση  $\alpha$ , εκτός της διαφασικής περιοχής  $\gamma + \alpha$  για Cr 12-13% wt. Επιπλέον, για περιεκτικότητα Cr 45% wt και σε θερμοκρασίες 516 – 820°C, εμφανίζεται η ψαθυρή φάση  $\sigma$ , η οποία έχει τετραγωνική δομή και μειώνει την δυσθραυστότητα, η οποία με άυξηση της T διαλυτοποιείται στη φάση  $\alpha$ . Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η περιοχή της φάσης  $\sigma$  περιβάλλεται εκατέρωθεν από διαφασικές περιοχές  $\alpha + \sigma$  για μικρότερες περιεκτικότητες Cr και  $\alpha' + \sigma$  για υψηλότερες. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 516°C εντοπίζεται η διαφασική περιοχή  $\alpha + \alpha'$ .



Σχήμα 1.2: Διμερές διάγραμμα Fe – Cr. ♥ (Kelly, 2002)

Η προσθήκη C, ο οποίος είναι  $\gamma$ -φερρογόνο, επεκτείνει τον βρόχο της  $\gamma$  σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και διευρύνει την διαφασική περιοχή  $\alpha + \gamma$ . Ωστόσο, η προσθήκη C είναι περιορισμένη καθώς κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε C δεν έχουν πρακτική εφαρμογή επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα σε C έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία στερεού διαλύματος παρεμβολής με περίσσεια C, τα άτομα του οποίου αντιδρούν με το Cr και σχηματίζουν καρβίδια  $Cr_{23}C_6$ , το οποίο έχει διαφορετική κρυσταλλική δομή από την μήτρα και προκαλεί απολέπιση και

μείωση της συγκέντρωσης του Cr στο μητρικό υλικό δημιουργώντας και μια δεύτερη φάση ( γαλβανικά στοιχεία ) ελατώνοντας την αντίσταση στην διάβρωση. Τα καρβίδια που μπορούν να κατακρημνισθούν με την προσθήκη C είναι τα  $K_0 = M_3C$ ,  $K_1 = M_{23}C_6$  και  $K_2 = M_7C_3$ , όπου “M” κάποιο μεταλλικό στοιχείο όπως το Cr. [1, 2, 6, 10]



**Σχήμα 1.3:** Επίδραση άνθρακα στο βρόχο της  $\gamma$  φάσης για 0.05% C wt και για 0.4% C wt και τύποι καρβιδίων που κατακρημνίζονται. (♥ Bhadesia )

### 1.4.2 Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν εδροκεντρομένη δομή – FCC, η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη  $\gamma$ -φερρογόνων κραματικών στοιχείων όπως το νικέλιο και το μαγγάνιο. Οι χάλυβες αυτής της κατηγορίας έχουν μικρότερη αντοχή από τους φερριτικούς και τους μαρτενσιτικούς, ωστόσο παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση, έχουν μεγαλύτερη ολκιμότητα και συγκολλησιμότητα, εμφανίζουν καλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες ( 800 – 1000°C ) και έχουν υψηλό συντελεστή ενδοτράχυνσης.

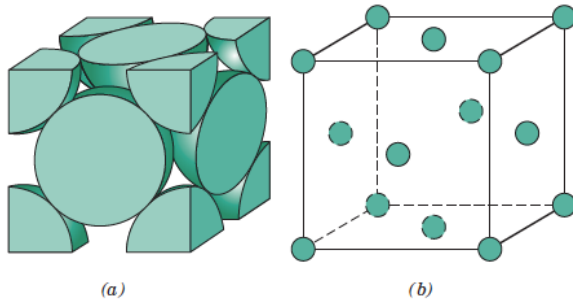


Για την περιγραφή αυτών των χάλυβων χρησιμοποιείται το τριμερές διάγραμμα Fe – Cr – Ni. Το Ni είναι  $\gamma$  – φερρογόνο στοιχείο, κατ'επέκταση διευρύνει τον βρόχο της  $\gamma$ , για μικρές συγκεντρώσεις όμως με απόψυξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος λαμβάνεται διφασικό υλικό, που αποτελείται από ωστενίτη και μαρτενσίτη, καθώς ο χάλυβας έχει υψηλή εμβαπτότητα και η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενιτικού μετασχηματισμού  $M_s$  είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, με αύξηση της προσθήκης Ni σε ποσοστά υψηλότερα από 8% wt. η θερμοκρασία της  $M_s$  γίνεται μικρότερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος και επιβραδύνεται ο μετασχηματισμός  $\gamma \rightarrow \alpha$ , έτσι μπορεί να διατηρηθεί ο ωστενίτης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ένα πρόβλημα των ωστενιτικών χάλυβων είναι η θερμική ευαισθητοποίηση λόγω της κατακρήμνισης καρβιδίων, τα οποία προκαλούν μείωση της συγκέντρωσης του Cr στην μήτρα ελατώνοντας τις αντιδιαβρωτικές της ιδιότητες με αποτέλεσμα την εκδήλωση περικρυσταλλικής διάβρωσης, καθώς τα καρβίδια κατακρημνίζονται κατά κύριο λόγο στα όρια των κόκκων.

Με μείωση της περιεκτικότητας σε C μπορεί να μειωθεί το ποσοστό των σχηματιζόμενων καρβιδίων, αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την παραγωγή χάλυβων με την μέθοδο Argon Oxygen Decarburization A.O.D., με την οποία παράγονται χάλυβες με περιεκτικότητα σε C μικρότερη από 0.03% wt., επιπλέον η προσθήκη καρβιδιογόνων στοιχείων όπως τιτανίου και νιοβίου επιτυγχάνεται η δέσμευση του C από αυτά με τον σχηματισμό καρβιδίων (TiC, NbC με αναλογίες Ti/C = 4:1, Nb/C = 8:1 ) κατανεμημένων σε όλη τη μάζα του υλικού οπότε αποφεύγεται η ευαισθητοποίηση και η περικρυσταλλική διάβρωση.

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες λόγω της FCC δομής τους παρουσιάζουν πολύ καλή αντοχή σε κρουγενικές θερμοκρασίες καθώς διατηρούν υψηλή δυσθραυστότητα στους  $-270^\circ\text{C}$  και δεν εμφανίζουν το φαινόμενο της μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή συμπεριφορά ( ductile-to-brittle transition ). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4 η μοναδιαία κυψελίδα στην δομή FCC είναι κυβική και τα άτομα καταλαμβάνουν τις θέσεις στις ακμές και στα μέσα των εδρών. Στην δομή FCC υπάρχουν δώδεκα συστήματα ολίσθησης στο επίπεδο  $\{111\}$  με διεύθυνση ολίσθησης την  $\langle 110 \rangle$ . Οι ωστενιτικοί χάλυβες δεν παρουσιάζουν ductile-to-brittle transition. Σύμφωνα με τους Davidenkov και Wittman υπάρχει μια θερμοκρασία μετάβασης αναλόγως με την μεταβολή στην αντίσταση στην διάτμηση και τον εφελκυσμό. Οι σχετικές τιμές αυτών των παραμέτρων καθορίζουν το αν η θραύση θα είναι ψαθυρή ή όλκιμη. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την θερμοκρασία μετάβασης η τάσης διαρροής λαμβάνεται πριν την μέγιστη εφελκυστική τάση ενώ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία μετάβασης η μέγιστη εφελκυστική τάση λαμβάνεται πρώτη οπότε σημειώνεται ψαθυρή θραύση του υλικού. [2, 6, 10, 14, 16, 18]



Σχήμα 1.4: Μοναδιαία κυψελίδα δομής FCC. (♥ Callister)

### 1.4.3 Επίδραση κραματικών στοιχείων

Τα κραματικά στοιχεία προστίθενται για την τροποποίηση των ιδιοτήτων του κράματος και την προσαρμογή τους στις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Τα κραματικά στοιχεία κατηγοριοποιούνται σε  $\gamma$ -φερρογόνα, τα οποία διευρύνουν την περιοχή  $\gamma$  και ευνοούν τον σχηματισμό του ωστενίτη και σε  $\alpha$ -φερρογόνα, που συμπιέζουν την ωστενιτική περιοχή και ευνοούν τον σχηματισμό του φερρίτη σε περισσότερες περιεκτικότητες. Η μορφή των διαγραμμάτων ισορροπίας εξαρτάται σε κάποιο βαθμό από την ηλεκτρονιακή δομή των κραματικών στοιχείων.

Το νικέλιο, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, το ρουθένιο, το ρόδιο, το παλλάδιο, το όσμιο, το ιρίδιο και η πλατίνα είναι  $\gamma$ -φερρογόνα. Ειδικότερα, αν το νικέλιο και το μαγγάνιο προστεθούν σε κατάλληλη ποσότητα απαλείφουν εντελώς την  $\alpha$  φάση, η οποία αντικαθίσταται από  $\gamma$  φάση, δηλαδή το νικέλιο και το μαγγάνιο μειώνουν την θερμοκρασία μετασχηματισμού της  $\gamma$  σε  $\alpha$ . Ο άνθρακας και το άζωτο διευρύνουν τη ωστενιτική περιοχή όπως και ο χαλκός, ο ψευδάργυρος.

Αντιθέτως, το πυρίτιο, το αλουμίνιο, το βερύλλιο, ο φώσφορος, το τιτάνιο, το βαννάδιο, το μολυβδένιο και το χρώμιο δυσχεραίνουν τον σχηματισμό της  $\gamma$  φάσης και ευνοούν τον σχηματισμό  $\alpha$  φάσης. Τέλος, το βόριο, το ταντάλιο, το νιόβιο και το ζirkόνιο συστέλουν την ωστενιτική περιοχή και συνοδεύονται από τον σχηματισμό ενώσεων. [2, 10, 14, 16]

#### *Χρώμιο*

Το χρώμιο αποτελεί το κύριο κραματικό στοιχείο των ανοξείδωτων χάλυβων, το οποίο σχηματίζει το προστατευτικό οξείδιο. Το χρώμιο παρουσιάζει καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε διαλύματα ουδέτερου pH και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ενώ προστατεύει και από την οξείδωση υψηλής

θερμοκρασίας ωστόσο, σε αναγωγικά περιβάλλοντα και παρουσία θεικών οξέων και υδραλογόνων το σχηματιζόμενο οξειδίο καταστρέφεται. Η ελάχιστη περιεκτικότητα σε C<sub>T</sub> για να παθητικοποιηθεί ο χάλυβας είναι 12% wt. Επιπλέον, το χρώμιο επιδρά θετικά και στην αύξηση της εμβαπτότητας του χάλυβα και την αντοχή του στον ερπυσμό.

#### *Νικέλιο*

Το Ni είναι γ-φερρογόνο στοιχείο παρεμβολής, το οποίο αυξάνει την εμβαπτότητα και την δυσθραυστότητα κατ'επέκταση την αντοχή σε κρυογενικές θερμοκρασίες. Επιπλέον, αυξάνει την αντοχή στον ερπυσμό και την συγκολλησιμότητα. Το Ni δεν σχηματίζει καρβίδια. Το Ni παρουσιάζει αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε διαλύματα φωσφορικών οξέων χωρίς οξειδωτικούς παράγοντες και σε ουδέτερα διαλύματα χλωριδίων αλλά όχι σε οξειδωτικά διαλύματα χλωριδίων και σε φωσφορικά διαλύματα που περιέχουν οξειδωτικά άλατα.

#### *Μολυβδένιο*

Το Mo αυξάνει την αντοχή στον ερπυσμό, αυξάνει την εμβαπτότητα και μειώνει την θερμή ρηγμάτωση εμποδίζοντας την περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων. Το Mo σχηματίζει καρβίδια και αυξάνει την αντίσταση στην εκτριβή. Επιπλέον, το Mo παρουσιάζει μικρή αντίσταση την διάβρωση σε οξειδωτικά διαλύματα, όπως το aqua regia, νιτρικό και θειικό οξύ, αλλά είναι ανθεκτικό σε αναγωγικά διαλύματα και σε διαλύματα υδραλογόνων.

#### *Βολφράμιο*

Χρησιμοποιείται μαζί με το Mo σε ποσοστό 2 – 4% για βελτίωση της αντοχής στο pitting corrosion σε περιβάλλον χλωριδίων.

#### *Βανάδιο*

Το βανάδιο αυξάνει την εμβαπτότητα και σχηματίζει νιτρίδια και καρβίδια αυξάνοντας έτσι και την αντοχή.



### *Τιτάνιο*

Το Ti χρησιμοποιείται για την αποξείδωση του χάλυβα επιπλέον, σχηματίζει καρβίδια και νιτρίδια τα οποία παρεμποδίζουν την αύξηση του μεγέθους των κόκκων, στην περίπτωση των ανοξείδωτων χαλύβων για την δέσμευση της περίσσειας άνθρακα και την παρεμπόδιση του σχηματισμού καρβιδίων του χρωμίου, που μειώνουν την αντιδιαβρωτική ικανότητα του.

### *Πυρίτιο*

Το Si προστίθεται για την αποξείδωση του χάλυβα επιπλέον, βελτιώνει σε ορισμένο βαθμό την αντοχή, περίπου 8 MPa για κάθε 0.1% wt. Si, είναι α- φερρογόνο. Το πυρίτιο αυξάνει την αντοχή σε οξειδωτικά περιβάλλοντα.

### *Νιόβιο*

Το νιόβιο προστίθεται για την σταθεροποίηση καρβιδίων, καθώς παρεμποδίζει την κατακρήμνιση καρβιδίων περικρυσταλλικά με αποτέλεσμα την μείωση της ευαισθητοποίησης και της περικρυσταλλικής διάβρωσης.

### *Ταντάλιο*

Το ταντάλιο είναι και αυτό ισχυρά καρβιδιογόνο και χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής καρβιδίων όπως το νιόβιο.

### *Άζωτο*

Το άζωτο είναι στοιχείο παρεμβολής και προστίθεται για τον σχηματισμό νιτρίδιων με στόχο την αύξηση της αντοχής.

### *Σελήνιο*

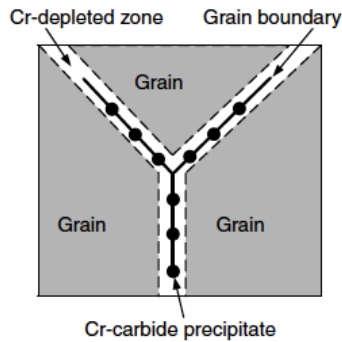
Το σελήνιο προστίθεται σε ορισμένους ωστενιτικούς, φερριτικούς και μαρτενσιτικούς χάλυβες για βελτίωση των ιδιοτήτων των επιφανειών.

#### 1.4.4 Καρβίδιο Cr σε ωστενιτικούς χάλυβες Cr – Ni

Οι ωστενιτικοί χάλυβες συνήθως περιέχουν [18, 30]% wt Cr, [8, 20]% wt Ni και [0.05, 0.1]% wt C. Το όριο διαλυτότητας του C είναι περίπου 0.05% wt στους 800°C και αυξάνεται στο 0.5% wt στους 1100°C. Συνεπώς, η θερμική κατεργασία μεταξύ 1050°C και 1150°C θα έχει ως αποτέλεσμα την διαλυτοποίηση όλου του άνθρακα και με γρήγορη ψύξη στην θερμοκρασία περιβάλλοντος θα σχηματισθεί υπέρκορος ωστενίτης. Ωστόσο, με αργή απόψυξη ή με επαναθέρμανση στους 550 – 800°C θα σχηματισθεί πλούσιο σε χρώμιο καρβίδιο  $Cr_{23}C_6$ , ακόμη και με χαμηλή περιεκτικότητα άνθρακα (<0.05% wt).

Οι προτιμητέες θέσεις κατακρήμνισης του καρβιδίου είναι τα όρια των κόκκων του ωστενίτη και έχουν μορφή επίπεδων σωματιδίων ή πιο σπάνια δενδριτική συστοιχία. Η κατακρήμνιση έχει αρνητική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες, ειδικότερα στην ολκιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά πιο σημαντική είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε χρώμιο των παρακείμενων στα όρια των κόκκων περιοχών σε σχέση με την υπόλοιπη μήτρα. Καθώς αυτές οι περιοχές είναι απαλλαγμένες από χρώμιο είναι πιο ευάλωτες στην διάβρωση. Κατά συνέπεια, σημειώνεται περικρυσταλλική διάβρωση η οποία σε σοβαρές περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση του χάλυβα.

Τα  $Cr_{23}C_6$  κατακρημνίζονται και εντός των ωστενιτικών κόκκων ειδικά σε περιοχές υπερκορεσμού, σε διαταραχές και σε συστάδες ατόμων διαλύτη / κενών. Η σχέση προσανατολισμού μήτρας και καρβιδίων είναι:  $\{100\}M_{23}C_6 // \{100\}\gamma : \langle 100 \rangle M_{23}C_6 // \langle 100 \rangle \gamma$ . Η παράμετρος πλέγματος του  $M_{23}C_6$  είναι περίπου τριπλάσια από αυτή του ωστενίτη. Τα σωματίδια συνήθως έχουν πολυεδρική μορφή αλλά σε χάλυβες μορφοποιημένους σε υψηλές θερμοκρασίες αποκτούν πιο ομαλή κυβική μορφολογία. Το κρίσιμο θερμοκρασιακό εύρος πυρηνοποίησης και ανάπτυξης των καρβιδίων είναι [500, 850]°C, έτσι κάθε κατεργασία που επιφέρει παραμονή σε αυτό το εύρος κάνει τον χάλυβα ευάλωτο στην περικρυσταλλική διάβρωση. [10, 18]



**Σχήμα 1.5:** Σχηματική απεικόνιση περικρυσταλλικής κατακρήμνισης καρβιδίων του χρωμίου. (♥ Welding Metallurgy )

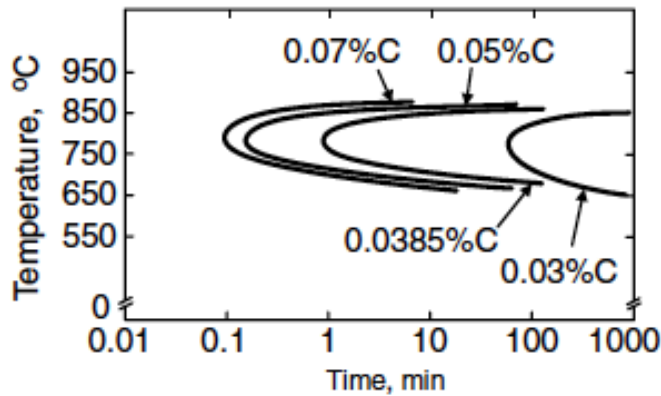
Πιο συγκεκριμένα, στις συγκολλήσεις δημιουργούνται αυτές οι συνθήκες στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη ( HAZ ) προκαλώντας τοπική διάβρωση μετά από έκθεση σε συγκεκριμένα μέσα. Το διάγραμμα TTT για την κατακρήμνιση των καρβιδίων έχει μορφή C με κορυφή στους 750°C περίπου. Οι καταγεγραμμένες για τον περιορισμό της κατακρήμνισης των καρβιδίων καλείται σταθεροποίηση και μπορεί να επιτευχθεί με τις εξής διεργασίες:

*Με επαναδιαλυτοποίηση:* μετά την συγκόλληση επαναθέρμανση του χάλυβα σε θερμοκρασία 950 – 1100°C ώστε το  $Cr_{23}C_6$  να επαναδιαλυτοποιηθεί και η νέα κατακρήμνιση αποφεύγεται με ταχεία απόψυξη ώστε να μην διέρχεται μέσα από την περιοχή C της καμπύλης του διαγράμματος TTT.

*Με μείωση της περιεκτικότητας σε C:* η περιεκτικότητα σε C μπορεί να μειωθεί σε λιγότερο από 0.03% wt με την μέθοδο A.O.D., για απόλυτη προστασία του χάλυβα 18/8 από την περικρυσταλλική διάβρωση η περιεκτικότητα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.02% wt.

*Με έλεγχο της κινητικής της αντίδρασης σχηματισμού του  $Cr_{23}C_6$ :* αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη μολυβδενίου σε Cr/Ni ανοξείδωτους χάλυβες. Επιπλέον, η αύξηση του χρωμίου επιδρά θετικά ενώ η αύξηση του Ni όχι.

*Με την χρήση ισχυρά καρβιδιογόνων στοιχείων όπως Nb και Ti:* Αυτά τα στοιχεία σχηματίζουν σταθερότερα καρβίδια με τον άνθρακα και δεσμεύουν την περίσσεια του ώστε να μην μπορεί να σχηματισθεί  $Cr_{23}C_6$ . [10]



**Σχήμα 1.6:** Μεταβολή θερμοκρασίας κατακρήμνισης καρβιδίων σε χάλυβα 304 λόγω μεταβολής του ποσοστού του άνθρακα. (♥ Welding Metallurgy )

#### 1.4.5 Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός

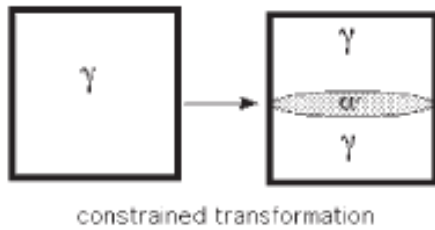
Ο μαρτενσίτης είναι μια μετασταθής χωροκεντρωμένη τετραγωνική φάση και αποτελεί υπερκορεσμένο στερεό διάλυμα άνθρακα σε α – σίδηρο, το οποίο σχηματίζεται με τον διατμησιακό μη διαχυσιακό μετασχηματισμό του ωστενίτη. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός μπορεί να σημειωθεί σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν σε μεγάλη υπόψυξη σε σχέση με την θερμοκρασία μετασχηματισμού υπό συνθήκες ισορροπίας, επιπλέον ο μετασχηματισμός δεν εξαρτάται από τον χρόνο αλλά από την υπόψυξη. Το ποσοστό του σχηματιζόμενου μαρτενσίτη περιγράφεται από την σχέση Koistenen – Marburger:

$$1 - V_{\alpha'} = \exp\{\beta (M_s - T_q)\}$$

όπου  $\beta \approx -0.011$ ,  $V_{\alpha'}$  είναι το ποσοστό του μαρτενσίτη,  $T_q$  η υπόψυξη κάτω από την  $M_s$ . Η διεπιφάνεια μεταξύ ωστενίτη και μαρτενσίτη καλείται επίπεδο συναρμογής ( habit plane ), Σχήμα 1.7, και είναι ημισυνεκτή. Ο μετασχηματισμός πολλές φορές πραγματοποιείται με ταχύτητα που ισούται με την ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο υλικό.

Για να πραγματοποιηθεί μαρτενσιτικός μετασχηματισμός είναι απαραίτητη προϋπόθεση η ύπαρξη ωστενίτη, επιπλέον η βαφή πρέπει να γίνει με ταχύτητα υψηλότερη από την κρίσιμη ταχύτητα μαρτενσιτικής βαφής  $V_c$  ώστε να μην σχηματισθεί μαινίτης ή περλίτης και η τελική θερμοκρασία θα πρέπει να είναι μικρότερη από την  $M_s$  η οποία είναι η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού ( Martensitic Starts ). Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός θεωρείται ότι ολοκληρώνεται σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία, η οποία καλείται  $M_f$  ( Martensitic Finishes ) στην

οποία έχει μετασχηματισθεί το όλος ο ωστενίτης. Ψύξη σε θερμοκρασία χαμηλότερη από την  $M_f$  δεν επιφέρει κανέναν επιπλέον μετασχηματισμό.



**Σχήμα 1.7:** Επίπεδο συναρμογής ωστενίτη – μαρτενσίτη. (♥ Bhadesia)

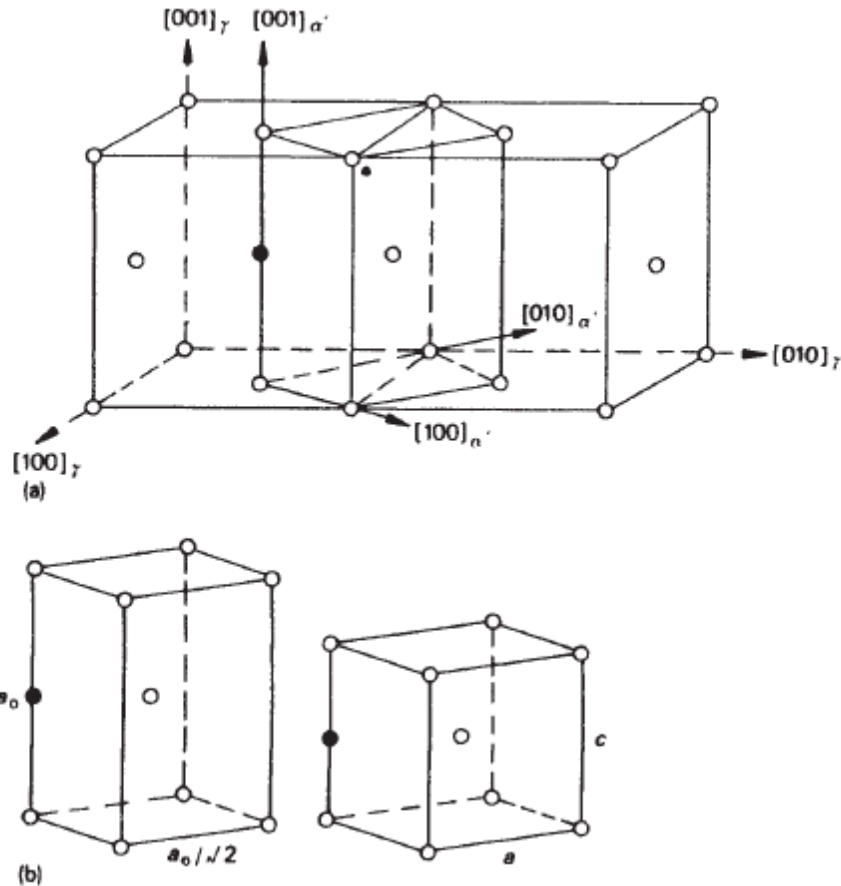
Τα κράματα που έχουν χαμηλή  $M_s$  ή υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, τα άτομα του άνθρακα τείνουν να διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε η κρυσταλλογραφική δομή να μεταβάλλεται από BCC σε BCT. Η τετραγωνικότητα του πλέγματος του μαρτενσίτη εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε C και εκφράζεται από τον λόγο  $c/a$ , ο οποίος προκύπτει από την σχέση:

$$c/a = 1 + 0.045 \text{ wt\%C}$$

από την οποία συνεπάγεται ότι για 0% C η δομή είναι BCC χωρίς παραμόρφωση.

Ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε μαρτενσίτη γίνεται με διάτμηση του πλέγματος του ωστενίτη παράλληλα προς ένα συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό του επίπεδο προς ορισμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Ο άνθρακας καταλαμβάνει οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής στο πλέγμα του ωστενίτη και περιβάλλεται από έξι γειτονικά άτομα σιδήρου. Στο πλέγμα του FCC τα άτομα του σιδήρου σχηματίζουν ένα κανονικό οκτάεδρο. Κατά τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό, εφόσον δεν λαμβάνει χώρα διάχυση, το οκτάεδρο συμπιέζεται κατά τον άξονα z και διαστέλλεται η κάθετη σε αυτό πλευρά με αποτέλεσμα την δημιουργία χωροκεντρωμένης κυβικής δομής.

Η αλλαγή του σχήματος υπόκειται σε εξωτερικές παραμέτρους που παρεμποδίζουν την ελεύθερη διάτμηση του πλέγματος, όπως η ακαμψία της περιβάλλουσας μήτρας. Συνεπώς, οι περιοχές υπόκεινται σε περιορισμούς ενώ ασκούνται πολύ υψηλά ποσοστά ενέργειας παραμόρφωσης. Για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας παραμόρφωσης ο μαρτενσίτης λαμβάνει φακοειδές σχήμα (Σχήμα 1.7).



Σχήμα 1.8: Παραμόρφωση πλέγματος κατά τον μετασχηματισμό ωστενίτη σε μαρτενσίτη. (♥ Bhadesia)

Τα περισσότερα κραματικά στοιχεία που προστίθεται στο κράμα μειώνουν την  $M_s$  εκτός από το κοβάλτιο και το αλουμίνιο. Ωστόσο, τα στοιχεία παρεμβολής δηλαδή ο άνθρακας και το άζωτο έχουν εντονότερη επίδραση από τα μεταλλικά κραματικά στοιχεία. [1, 4, 10, 19]

#### 1.4.6 Μετασχηματισμός μετασταθούς ωστενίτη

Σε ορισμένους ωστενιτικούς χάλυβες η θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού  $M_s$  είναι λίγο χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική, όπως για παράδειγμα στον 304L, ο οποίος μπορεί να υποστεί μαρτενσιτικό μετασχηματισμό με ψύξη σε υγρό άζωτο ή και με πιο ήπια. Επιπλέον, η πλαστική παραμόρφωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να επιφέρει τον μετασχηματισμό

μετασταθούς ωστενίτη σε μαρτενσίτη ( strain – induced martensite ). Η αύξηση της  $M_s$  μετά από διαμόρφωση εν ψυχρώ προσδιορίζεται από την θερμοκρασία  $M_d$ , χαμηλότερα από την οποία συμβαίνει μαρτενσιτικός μετασχηματισμός με πλαστική παραμόρφωση. Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η περικτικότητα σε κραματικά στοιχεία τόσο χαμηλότερες είναι η  $M_s$  και η  $M_d$ .

Ο μαρτενσίτης που σχηματίζεται στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες με ψύξη ή πλαστική παραμόρφωση είναι παρόμοιος με τον μαρτενσίτη που σχηματίζεται στους χάλυβες με  $M_s$  υψηλότερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το μαγγάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του νικελίου αλλά το στερεό διάλυμα Cr – Mn έχει μικρότερη ενέργεια συσσώρευσης διαταραχών. Το πλέγμα της δομής FCC είναι ενεργειακά πιο κοντινό στην δομή HCP ( Hexagonal Closed Packed ) και οι διαταραχές θα τείνουν να σχηματίσουν μεγαλύτερα συμπλέγματα διαταραχών από ότι στους ωστενιτικούς Cr –Ni. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο μαρτενσίτης που σχηματίζεται έχει αρχικά δομή HCP ( ε – μαρτενσίτης ) με επίπεδο συναρμογής  $\{0001\}_\epsilon$  παράλληλο στ επίπεδο συσσώρευσης διαταραχών  $\{111\}_\gamma$ . Αυτή η φάση έχει βρεθεί ότι σχηματίζεται στα σημεία συσσώρευσης διαταραχών και η σχέση προσανατολισμού με τον ωστενίτη είναι:

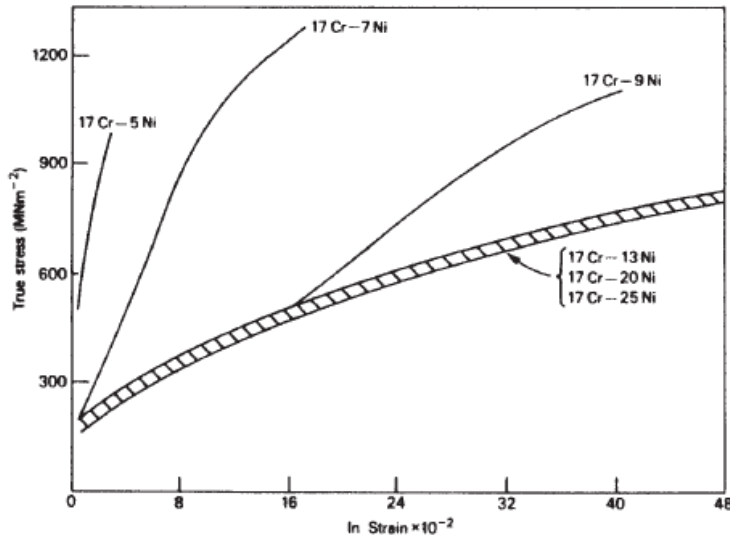
$$\{0001\}_\epsilon // \{111\}_\gamma$$

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle_\epsilon // \langle 110 \rangle_\gamma$$

Ο μαρτενσίτης αυτός έχει μορφή παράλληλων πλακιδίων και συχνά μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη  $\alpha'$ , ο οποίος αρχίζει να σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μεταξύ ωστενίτη και ε – μαρτενσίτη.

Το μαγγάνιο μπορεί να σταθεροποιήσει τον ωστενίτη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό την προϋπόθεση ύπαρξης αρκετού άνθρακα στο στερό διάλυμα.

Οι ωστενιτικοί χάλυβες Cr – Ni έχουν ενέργεια συσσώρευσης διαταραχών που κυμαίνεται μεταξύ 5–60 mJm<sup>-2</sup>. Η ενδοτράχυνση προκαλεί μετασχηματισμό του ωστενίτη σε μαρτενσίτη, το ποσοστό του οποίου αυξάνεται όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε Ni καθώς μειώνεται η στεθερότητα του ωστενίτη. Η αύξηση της αντοχής που επέρχεται με την ενδοτράχυνση συνοδεύεται με μείωση της ολκιμότητας.



**Σχήμα 1.9:** Επίδραση μείωσης περιεκτικότητας Νί στο ποσοστό της ενδοτράχυνσης ανοξείδωτων χάλυβων λόγω μαρτενσιτικού μετασχηματισμού. (♥ Bhadesia)

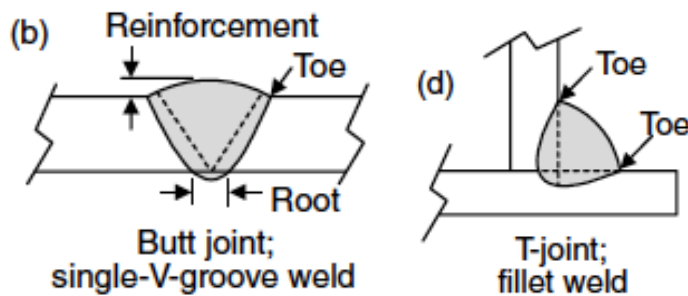
Σε αρκετές περιπτώσεις ( controlled transformations stainless steels ) η απαιτούμενη αύξηση της αντοχής ενός ωστενιτικού χάλυβα επέρχεται μετά την διαμόρφωση του είτε με ψύξη ώστε να εκτεθεί σε θερμοκρασία χαμηλότερη της  $M_s$  είτε με θερμική κατεργασία χαμηλής θερμοκρασίας ώστε να αποσταθεροποιηθεί ο ωστενίτης. Το εύρος  $M_s - M_f$  μπορεί να τροποποιηθεί με την χρήση κραματικών στοιχείων ώστε η  $M_s$  να είναι λίγο χαμηλότερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνήθως η  $M_f$  είναι  $120^\circ\text{C}$  χαμηλότερα, οπότε ψύξη στην περιοχή  $-75^\circ\text{C}$  έως  $-120^\circ\text{C}$  επιφέρει σχηματισμό μαρτενσίτη. Εναλλακτικά, γίνεται θερμική κατεργασία του ωστενίτη στους  $700^\circ\text{C}$  ώστε να κατακρημνισθούν καρβίδια  $M_{23}C_6$  κυρίως στα όρια των κόκκων. Έτσι επιτυγχάνεται η μείωση της περιεκτικότητας της μητρικής φάσης σε άνθρακα, οπότε η  $M_s$  αυξάνεται με αποτέλεσμα να επέρχεται σχηματισμός μαρτενσίτη με ψύξη στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η κατακρήμνιση των καρβιδίων μπορεί να επιταχυνθεί με την ύπαρξη ενός ποσοστού  $\delta$  - φερρίτη, καθώς οι διεπιφάνειες  $\delta/\gamma$  αποτελούν σημεία φύτευσης για τα  $M_{23}C_6$ . Βελτίωση της ολκιμότητας μπορεί να επιτευχθεί με επαναφορά στους  $400-450^\circ\text{C}$ . [10, 14]

### 1.5.1 Συγκολλήσεις σε δεξαμενές φορτίου

Από τον IGC υπαγορεύεται ότι όλες οι συγκολλήσεις των δεξαμενών θα πρέπει να είναι συμβολής πλήρους διείσδυσης μονού ή διπλού ν και μόνο στα σημεία ένωσης του θόλου με το κέλυφος μπορεί



να χρησιμοποιηθούν συγκολλήσεις αυχενικής σύνδεσης “T” ενώ δεν υπάρχουν περιορισμοί όσον αφορά στην μέθοδο. Για όλες τις συγκολλήσεις πρέπει να υπάρχουν Welding Procedure Specifications και να πραγματοποιούνται καταστροφικοί έλεγχοι αντοχής και οι απαιτούμενοι NDT για την έγκριση της μεθόδου. [12]

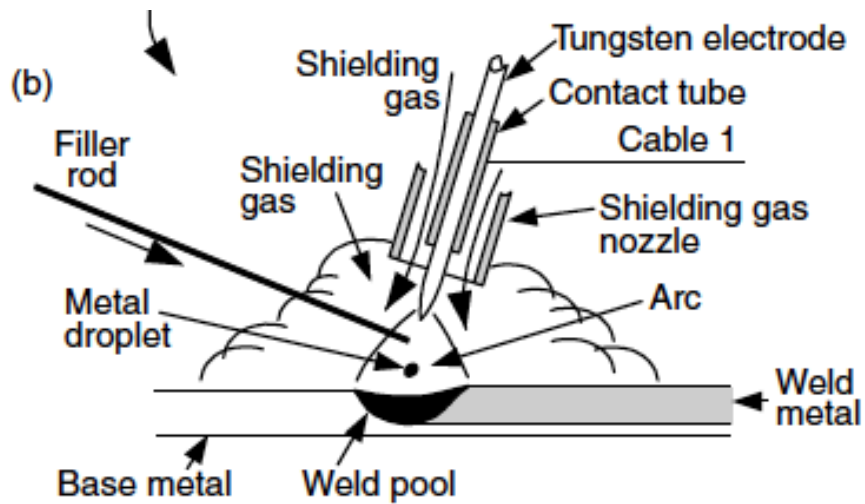


Σχήμα 1.10: Συνδέση συμβολής μονό v και αυχενική σύνδεση T. (♥ Welding Metallurgy )

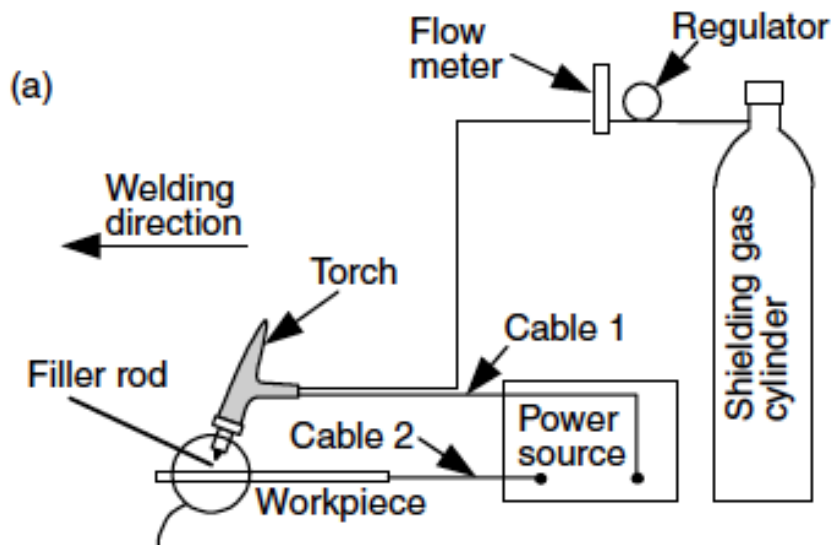
## 1.5.2 Συγκόλληση TIG

Η συγκόλληση Tungsten Inert Gas ή Gas-Tungsten Arc Welding ( TIG – GTAW ) είναι μια μέθοδος κατά την οποία τα μέταλλα θερμαίνονται και συγκολλούνται από το ηλεκτρικό τόξο που σχηματίζεται μεταξύ ενός μη καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου βολφραμίου και του προς συγκόλληση μετάλλου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.11. Ο πυρσός που φέρει το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένος με μια πηγή προστατευτικού αερίου και με μια πηγή ενέργειας, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.12. Το ηλεκτρόδιο βολφραμίου βρίσκεται σε επαφή με έναν υδρόψυκτο σωλήνα χαλκού ώστε να αποφεύγεται η υπερθέρμανση του. Το προς συγκόλληση μέταλλο συνδέεται με το άλλο τερματικό της πηγής ενέργειας με διαφορετικό καλώδιο ώστε να δημιουργηθεί κύκλωμα.

Το προστατευτικό αέριο κατευθύνεται διαμέσω του πυρσού στην περιοχή της συγκόλλησης ώστε να την προστατεύει από τον ατμοσφαιρικό αέρα και ειδικότερα από το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο. Οι αντιδράσεις αυτών των αερίων με το τετηγμένο μέταλλο μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία εγκλεισμάτων και πόρων που μπορεί να προκαλέσουν αστοχία της συγκόλλησης. Το αέριο είναι είτε αργό ( Ar ) είτε ήλιο ( He ). [15]



Σχήμα 1.11: Συγκόλληση με μέθοδο TIG. (♥ Welding Metallurgy )



Σχήμα 1.12: Συνολικός εξοπλισμός συγκόλλησης με την μέθοδο TIG. (♥ Welding Metallurgy )

### 1.5.2.2 Πολικότητα ρεύματος συγκόλλησης

Υπάρχουν τρεις πιθανές περιπτώσεις πολικότητας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

#### **[i.] Συνεχές ρεύμα – αρνητικό ηλεκτρόδιο – DCEN:**

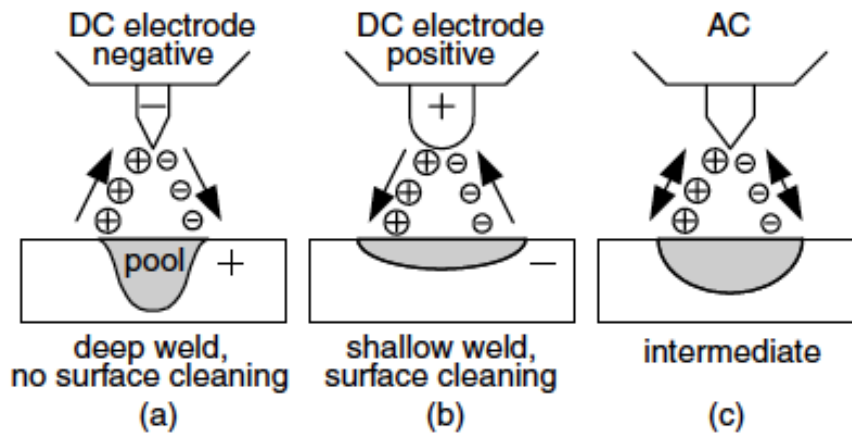
Είναι η πιο συνηθισμένη περίπτωση και ονομάζεται ορθή πολικότητα, το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της πηγής, τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από το ηλεκτρόδιο και επιταχύνονται διαμέσου του τόξου. Για να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη ενέργεια για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων τροφοδοτείται περισσότερη ενέργεια στο τερματικό του προς συγκόλληση μετάλλου (~2/3) και λιγότερη (~1/3) στο τερματικό του ηλεκτροδίου. Η συγκόλληση που προκύπτει έχει σχετικά μικρό φάρδος και μεγάλη διείδυση.

#### **[ii.] Συνεχές ρεύμα – θετικό ηλεκτρόδιο – DCEP**

Καλείται και ανάστροφη πολικότητα. Το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένο με τον θετικό πόλο της πηγής έτσι το ηλεκτρόδιο είναι ο αποδέκτης της θερμότητας των ηλεκτρονίων, κατά συνέπεια σχηματίζονται σχετικά μεγάλου φάρδους και μικρής διείδυσης συγκολλήσεις. Ακόμη, πρέπει να χρησιμοποιούνται μεγαλύτερης διαμέτρου υδρόψυκτα ηλεκτρόδια ώστε να αποφευχθεί η τήξη τους. Τα θετικά ιόντα του προστατευτικού αερίου προσπίπτουν στην επιφάνεια του προς συγκόλληση μετάλλου και καθαρίζουν την επιφάνεια του, συνεπώς αυτή η διάταξη είναι κατάλληλη για συγκόλληση λεπτών ελασμάτων με έντονα οξειδωτικά κραματικά στοιχεία όπως αλουμίνιο και μαγνήσιο όταν δεν απαιτείται μεγάλη διείδυση.

#### **[iii.] Εναλλασσόμενο ρεύμα**

Επιτυγχάνεται σχετικά καλή διείδυση και αποκόλληση του επιφανειακού οξειδίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.13, χρησιμοποιείται συνήθως για συγκόλληση αλουμινίου. [15]



**Σχήμα 1.13:** Διαφοροποίηση μορφής συγκόλλησης λόγω διαφορετικής πολικότητας ρεύματος, (a) ορθή πολικότητα, (b) ανάστροφη πολικότητα, (c) εναλλασσόμενο ρεύμα. (♥ Welding Metallurgy )

### 1.5.2.3 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια βολφραμίου με περιεκτικότητα 2% σε δημήτριο ή θόριο παρουσιάζουν μεγαλύτερο συντελεστή εκπομπής ηλεκτρονίων, δυναμικότητα μεταφοράς ρεύματος και αντίσταση στην μόλυνση από τα ηλεκτρόδια καθαρού βολφραμίου. Κατά συνέπεια, το τόξο σχηματίζεται ευκολότερα και είναι πιο σταθερό. [15]

### 1.5.2.4 Προστατευτικά αέρια

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε αργό είτε ήλιο. Το δυναμικό ιονισμού του αργού είναι 15.7 eV και του ήλιου 24.5 eV, δηλαδή το αργό ιονίζεται ευκολότερα από το He οπότε ο σχηματισμός του τόξου είναι ευκολότερος και η πτώση του δυναμικού κατά μήκος του είναι μικρότερη. Επιπλέον, επειδή το αργό είναι βαρύτερο από το ήλιο παρέχει καλύτερη προστασία στην συγκόλληση. Με DCEP ή AC το αργό έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην αποκόλληση του οξειδίου από το ήλιο.

Καθώς η πτώση της τάσης στο τόξο με ήλιο είναι μεγαλύτερη από ότι σε αυτό με το αργό, απαιτείται υψηλότερη ενέργεια και το τόξο έχει μεγαλύτερη ευαισθησία στις μεταβολές του μήκους οπότε μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη διείσδυση και μεγαλύτερη ταχύτητα.[15]

## 1.6 Συγκολλήσεις ωστενιτικών ανοξείδωτων χάλυβων

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής. Τα θερμικά φαινόμενα της συγκόλλησης σε συνδυασμό με την χαμηλή θερμική αγωγιμότητα έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία απότομων θερμικών βαθμίδων και κατ'επέκταση υψηλότερες εσωτερικές τάσεις. Ο υψηλός συντελεστής θερμικής διαστολής εντείνει τα φαινόμενα και η παρουσία εξωτερικών τάσεων από πακτώσεις σε συνδυασμό με το υψηλό όριο ελαστικότητας των ωστενιτικών χάλυβων και σε υψηλές θερμοκρασίες εμποδίζει την εκτόνωση των τάσεων προκαλώντας θερμή ρωγμάτωση.

Η τάση προς θερμή ρωγμάτωση των ωστενιτικών χάλυβων με περιεκτικότητα σε Ni έως 15% wt αντιμετωπίζεται με χρήση ηλεκτροδίου με ελαφρώς υψηλότερη περιεκτικότητα σε Cr και χαμηλότερη σε Ni ώστε να σχηματισθεί μικρό ποσοστό φερρίτη, λιγότερο από 10%, μετά την στερεοποίηση. Ο φερρίτης χρησιμοποιείται για τον περιορισμό των επιπτώσεων από τον σχηματισμό των εύτηκτων ενώσεων με τον φώσφορο, το θείο, το πυρίτιο και το βόριο. Το ποσοστό του φερρίτη μπορεί να προσδιορισθεί με μαγνητικές μεθόδους και συνήθως αναφέρεται ως Ferrite Number – FN.

Στις περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα σε Ni είναι υψηλότερη από 20% wt δεν μπορεί να σχηματισθεί καθόλου φερρίτης για αυτό χρησιμοποιούνται υψηλότερης καθαρότητας ηλεκτρόδια ώστε να μειωθεί η συγκέντρωση των επιβλαβών στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, ο φώσφορος πρέπει να διατηρείται σε συγκέντρωση χαμηλότερη από 0.015% wt στο ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, ορισμένα κραματικά στοιχεία όπως το μαγγάνιο, το νιόβιο και το μολυβδένιο λειτουργούν αποτρεπτικά στην τάση για θερμή ρωγμάτωση. Ακόμη, μπορεί να προστεθεί και μικρό ποσοστό τιτανίου μπορεί να προστεθεί για αποξείδωση. Οι τροποποιήσεις της χημικής σύστασης δεν είναι τόσο αποτελεσματικές όσο ο σχηματισμός φερρίτη στους χάλυβες με χαμηλότερο Ni κατά συνέπεια, η οι παράμετροι της συγκόλλησης και η προετοιμασία των ελασμάτων αποκτούν ιδιαίτερη σημασία. Τα ελάσματα πρέπει να έχουν ίδιο πάχος και η θερμοκρασία μεταξύ των πάσων να είναι χαμηλότερη από 150°C επιπλέον, το μεγάλο βάθος στο λουτρό επιδρά θετικά στην σταθερότητα της συγκόλλησης.

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες δεν σκληραίνουν κατά την απόψυξη, όσο ταχεία και αν είναι για αυτό δεν απαιτείται προθέρμανση ούτε θερμική κατεργασία μετά την συγκόλληση ( PWHF ), αντιθέτως, η προθέρμανση μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις. [2, 10, 14, 15]

## 1.6.2 Διάγραμμα Schaeffler

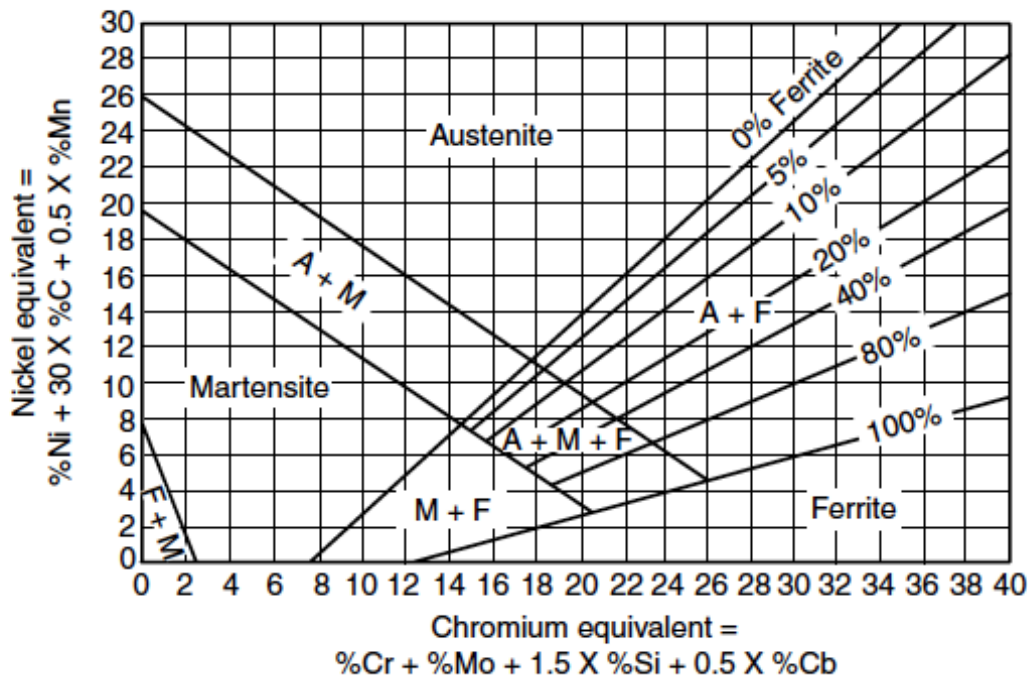
Από το διάγραμμα Schaeffler μπορεί να γίνει προσεγγιστικός υπολογισμός της αναλογίας των περιεχόμενων φάσεων στην ζώνη της συγκόλλησης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.14, με τον υπολογισμό κάθε ζεύγους τιμών [Cr] και [Ni] προκύπτει η δομή του κράματος. Στο διάγραμμα Schaeffler το “ισοδύναμο Cr” – [Cr] ορίζεται ως τετμημένη και η τεταγμένη είναι το “ισοδύναμο Ni” – [Ni]. Το [Cr] και το [Ni] μπορούν να υπολογισθούν από τις κατά βάρος συγκεντρώσεις των α-φερρογόνων στοιχείων και γ-φερρογόνων που περιέχονται στο κράμα ως εξής:

$$[Cr] = (Cr) + 2(Si) + 1.5(Mo) + 5(V) + 5.5(Al) + 1.75(Nb) + 1.5(Ti) + 0.75(W)$$

$$[Ni] = (Ni) + (Co) + 0.5(Mn) + 0.3(Cu) + 25(N) + 30(C)$$

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα υπάρχει η πιθανότητα μονοφασικού ή διαφασικού υλικού. Το διάγραμμα είναι εμπειρικό και έχει τροποποιηθεί πολλές φορές και έχουν σχεδιασθεί και άλλα διαγράμματα.

Καθώς οι προβλέψεις των διαγραμμάτων μπορεί να είναι ανακριβείς όταν ο ρυθμός ψύξης είναι υψηλός, ειδικά σε συγκολλήσεις με laser και σε συγκολλήσεις με δέσμη ηλεκτρονίων – EBW. Από έρευνες προέκυψε ότι για κράματα με χαμηλό λόγο Cr – Ni το ποσοστό του φερρίτη μειώνεται με αύξηση του ρυθμού απόψυξης και για κράματα με υψηλό λόγο Cr – Ni αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού απόψυξης. Έχει παρατηρηθεί ότι στα κράματα με χαμηλό λόγο Cr – Ni στερεοποιείται αρχικά ωστενίτης και το ποσοστό του φερρίτη μειώνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης καθώς η διάχυση μειώνεται σε υψηλότερους ρυθμούς απόψυξης, ενώ τα στα κράματα με υψηλό δείκτη Cr – Ni στερεοποιείται πρώτα φερρίτης, το ποσοστό του οποίου αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού απόψυξης καθώς ο μετασχηματισμός  $\delta \rightarrow \gamma$  δεν προλαβαίνει να ολοκληρωθεί. [2, 10, 14, 15]

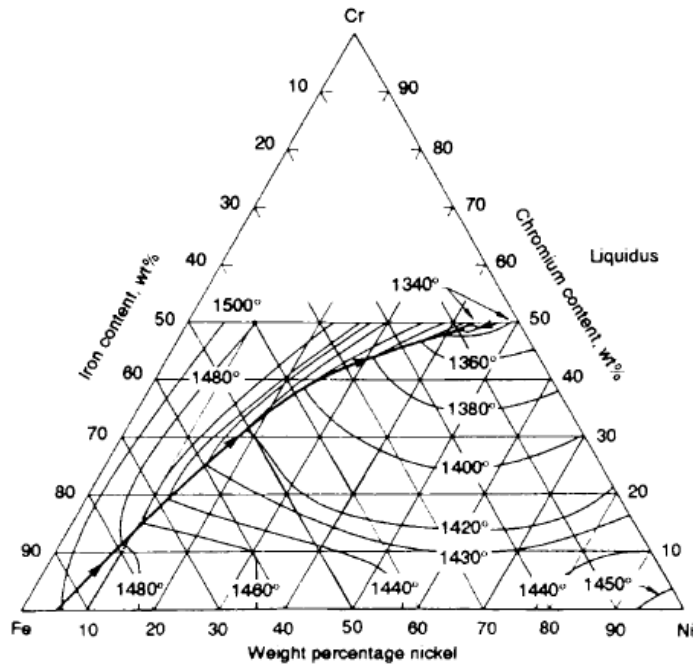


Σχήμα 1.14: Διάγραμμα Schaeffler. (♥ S. Kou)

### 1.6.3 Μετασχηματισμοί φάσεων σε συγκολλήσεις ωστενιτικών ανοξείδωτων χάλυβων

Όπως προαναφέρθηκε οι συγκολλήσεις των ανοξείδωτων ωστενιτικών χάλυβων συνήθως έχουν ωστενιτική μήτρα (FCC) και κάποιο ποσοστό δ – φερρίτη (BCC). Ένα ενδεδειγμένο ποσοστό του δ–φερρίτη είναι απαραίτητο, ενώ υπερβολικό ποσοστό ( $\geq 10\%$  vol. ) τείνει να μειώσει την δυσθραυστότητα, την ολκιμότητα και την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του υλικού, πολύ λίγο ποσοστό ( $\leq 5\%$  vol. ) προκαλεί θερμή ρηγμάτωση. Ο δ–φερρίτης είναι απαραίτητος καθώς οι ευτηκτικές ακκαθαρσίες που προκαλούν θερμή ρηγμάτωση έχουν υψηλότερη διαλυτότητα σε αυτόν από ότι στον ωστενίτη, οπότε συγκεντρώνονται στον δ – Fe και περιορίζεται η πιθανότητα δημιουργίας ρωγμών.

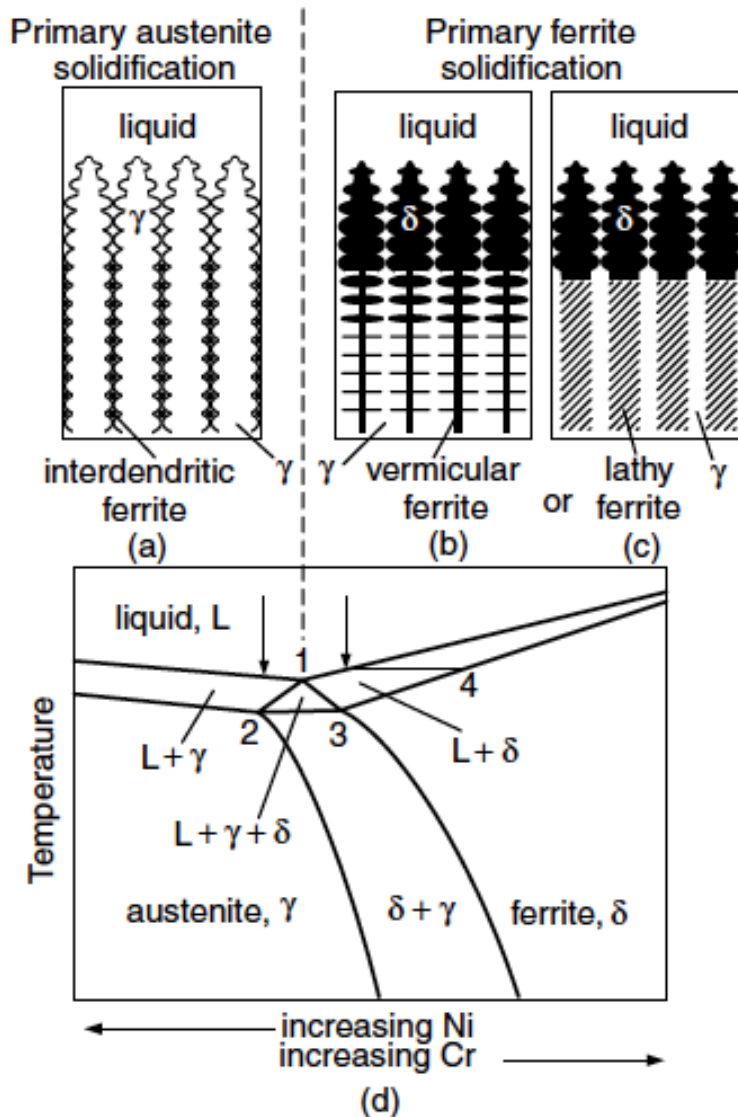
Το τριμερές διάγραμμα Fe – Cr –Ni φαίνεται στο Σχήμα 1.15. Στα κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr στερεοποιείται πρώτα ο δ – φερρίτης, ενώ στα κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Ni, κατώτερη περιοχή στην γραμμή liquidus, η πρώτη φάση που στερεοποιείται είναι ο ωστενίτης – πρωτογενής ωστενίτης.



Σχήμα 1.15: Τριμερές διάγραμμα Fe – Cr – Ni. (♥ S. Kou)

Στο Σχήμα 1.16 παρουσιάζεται η ανάπτυξη της μικροδομής της συγκόλλησης σε οστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Ο σχηματιζόμενος φερρίτης, όπως φαίνεται μπορεί να έχει τρεις πιθανές μορφολογίες: ενδοδενδριτική (*interdendritic*) Σχήμα 1.16 (a), σκελετοειδή (*vermicular*) Σχήμα 1.16 (b) και ραβδωτή (*lathy*) Σχήμα 1.16 (c).





**Σχήμα 1.16:** Σχηματική απεικόνιση στερεοποίησης και μετασχηματισμών μετά την στερεοποίηση συγκολλήσεων ανοξείδωτων ωστενιτικών χάλυβων. (♥ S. Kou)

Τα κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Ni περιγράφονται στην αριστερή πλευρά του διαγράμματος και ο ωστενίτης στερεοποιείται πρώτος ενώ οι πιο σκούροι κόκκοι στα όρια των δενδριτών είναι  $\delta$  - φερρίτης που σχηματίζεται στο τελευταίο στάδιο της στερεοποίησης.

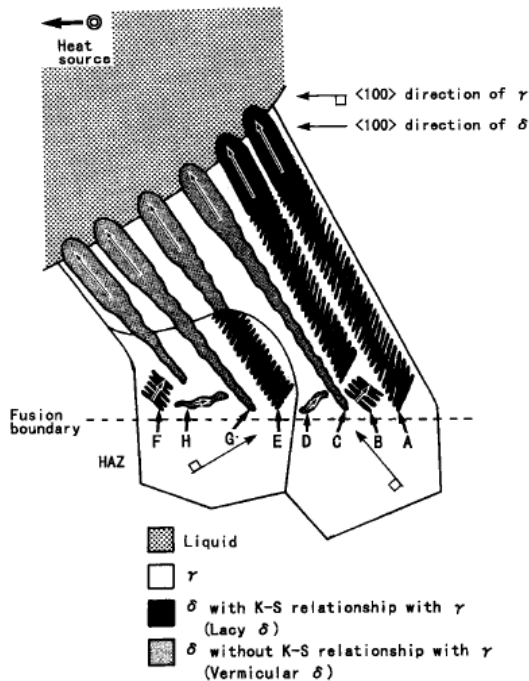
Αντιθέτως κατά την στερεοποίηση των κραμάτων με υψηλό Cr ο  $\delta$  - φερρίτης είναι η πρώτη φάση που σχηματίζεται. Οι δενδρίτες του  $\delta$  - φερρίτη έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Cr στο κέντρο, η οποία βαίνει μειούμενη προς τις περιοχές που στερεοποιούνται τελευταίες στα άκρα. Κατά την ψύξη στην διαφασική περιοχή  $\delta + \gamma$  τα άκρα των δενδριτών με την μικρότερη συγκέντρωση σε Cr μετασχηματίζονται σε ωστενίτη ενώ οι πυρήνες των δενδριτών παραμένουν  $\delta$  - φερρίτης, ο οποίος

καλείται σκελετοειδής φερρίτης ( vermicular ferrite ). Επιπλέον, εκτός από σκελετοειδή φερρίτη οι δένδριτες του δ – φερρίτη μπορούν να μετασχηματισθούν κατά την ψύξη στην περιοχή δ + γ και σε ραβδωτό φερρίτη ( lathy ή lacy ferrite ), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.16 (c).

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί σε περιπτώσεις συγκολλήσεων με πολλαπλά περάσματα διαλυτοποίηση του φερρίτη, καθώς το μέταλλο θερμαίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη της γ – solvus. [14, 15]

#### 1.6.4 Μηχανισμοί σχηματισμού φερρίτη

Στο Σχήμα 1.17 φαίνεται ένας πιθανός μηχανισμός σχηματισμού σκελετοειδή και ραβδωτού φερρίτη. Ο ωστενίτης αναπτύσσεται αξονικά από τους στερεούς κόκκους προς την περιοχή τήξης και ο δ – φερρίτης αρχίζει να πυρηνοποιείται στο μέτωπο της στερεοποίησης. Η σχέση κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού μεταξύ του δ – φερρίτη και του ωστενίτη καθορίζει την τελική μορφολογία του φερρίτη μετά τον μετασχηματισμό. Αν τα επίπεδα του δ – φερρίτη είναι παράλληλα με του ωστενίτη, ο μετασχηματισμός δ → γ πραγματοποιείται με επίπεδη διεπιφάνεια δ/γ και σχηματίζεται σκελετοειδής φερρίτης. Ωστόσο, αν ισχύουν οι σχέσεις προσανατολισμού Kurdjumov – Sachs δηλαδή,  $(\bar{1}10)_\delta // (\bar{1}11)_\gamma$  και  $[\bar{1}\bar{1}1]_\delta // [\bar{1}\bar{1}0]_\gamma$  μεταξύ δ – φερρίτη και ωστενίτη, ο μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο του ωστενίτη εντός των δένδριτών του δ – φερρίτη με αποτέλεσμα τον σχηματισμό φερρίτη ραβδωτής μορφολογίας. Η προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης του φερρίτη και του ωστενίτη είναι η <100> και πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένη με την διεύθυνση απαγωγής θερμότητας. [15]



Σχήμα 1.17: Σχηματική απεικόνιση σχηματισμού σκελετοειδή και ραβδωτού φερρίτη από ωστενίτη.(♥S.Kou)

## 2.1 Διάταξη δεξαμενών φορτίου

Οι επιτρεπόμενες θέσεις τοποθέτησης των δεξαμενών φορτίου καθορίζονται από τον IGC και εξαρτώνται από τον συντελεστή επικινδυνότητας του φορτίου και από την χωρητικότητά τους. Από τον κώδικα καθορίζονται οι ελάχιστες αποστάσεις τοποθέτησης των δεξαμενών φορτίου από την γάστρα, ώστε να εξασφαλίζεται η πλευστότητα του πλοίου και για να μειώνεται η πιθανότητα ρύπανσης σε περιπτώσεις ζημιάς στα ύφαλα εξ' αιτίας σύγκρουσης ή προσάραξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

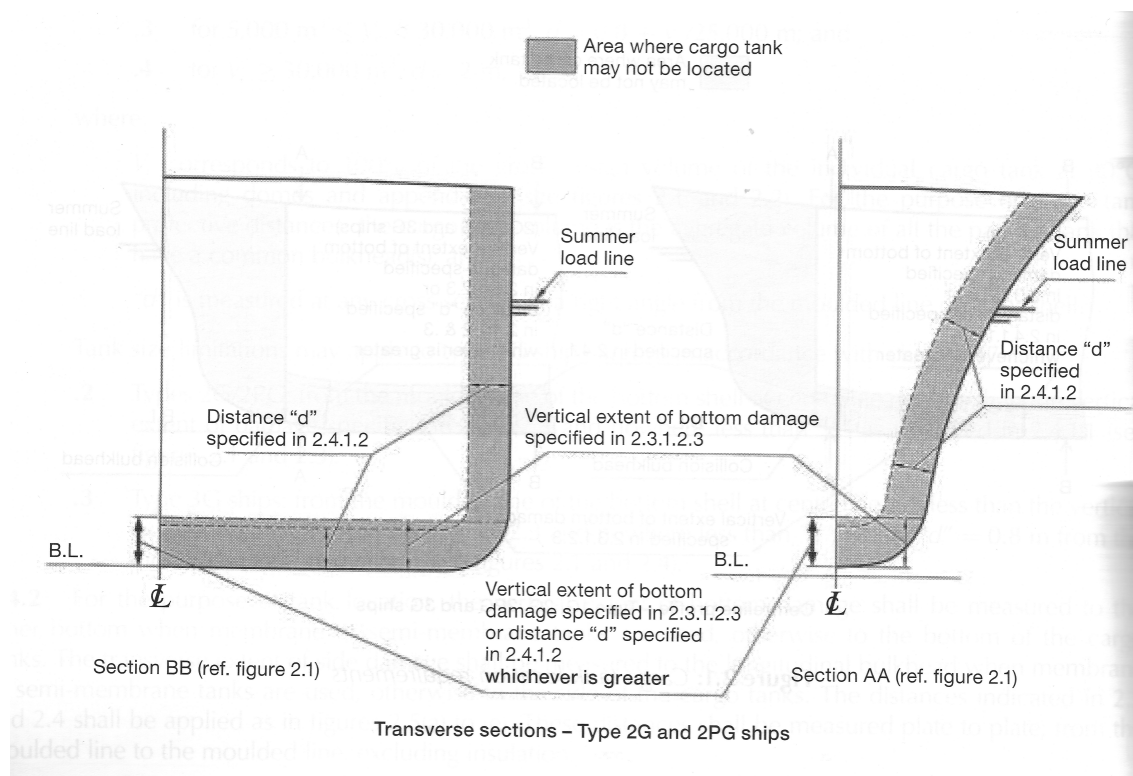
Τα πλοία μεταφοράς LNG υπάγονται στην κατηγορία 2G/2PG<sup>ii</sup> σύμφωνα με τον IGC, οπότε υπολογίζονται αναλόγως οι ελάχιστες αποστάσεις, με βάση μια υποθετική μέγιστη έκταση ζημιάς, η οποία εξαρτάται από το ολικό μήκος του πλοίου και σε συνδυασμό με την χωρητικότητα της δεξαμενής καθορίζονται οι ελάχιστες αποστάσεις  $d$  από την γάστρα.

Η τοποθέτηση των δεξαμενών γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις σε περίπτωση διαρροής και να είναι δυνατή η ασφαλής πρόσβαση σε αυτές και στα συστήματα

<sup>ii</sup> Ως 2G χαρακτηρίζονται τα πλοία που μεταφέρουν συγκεκριμένα φορτία όπως ορίζονται από τον IGC και 2PG τα πλοία της κατηγορίας που έχουν ολικό μήκος έως 150m.

χειρισμού τους για την εκπόνηση εργασιών. Οι χώροι του φορτίου πρέπει να είναι διαχωρισμένοι από το μηχανοστάσιο, από χώρους με λέβητες, από χώρους ενδαιήτησης του πληρώματος και από φρέατα αλύσεως. Οι δεξαμενές πρέπει να βρίσκονται εμπροσθεν μηχανοστασίων κατηγορίας A, ωστόσο μπορεί να γίνουν εξαιρέσεις με βάση τον κανονισμό II-2/17 της SOLAS<sup>iii</sup>.

Για να εξασφαλισθεί η ασφαλής μεταφορά και απόθήκευση του φορτίου σε όλες τις πιθανές συνθήκες λειτουργίας οι δεξαμενές και το σύστημα του φορτίου σχεδιάζονται ώστε να έχουν αντοχή στις ασκούμενες φορτίσεις, να διατηρούν το φορτίο σε υγρή κατάσταση, να προστατεύουν την γάστρα του πλοίου από τις χαμηλές θερμοκρασίες του και να προλαμβάνουν την είσοδο νερού και αέρα στο σύστημα φορτίου.



**Σχήμα 2.1:** Απαιτήσεις τοποθέτησης δεξαμενών φορτίου. (♥ IGC)

Η δομική αντοχή του συστήματος φορτίου υπολογίζεται με βάση τους πιθανούς τρόπους αστοχίας από πλαστική παραμόρφωση, λυγισμό και κόπωση. Τα φορτία που ασκούνται στις δεξαμενές κατηγοριοποιούνται σε μόνιμα, λειτουργικά, τυχαία και περιβαλλοντικά. Οι συνθήκες σχεδιασμού χωρίζονται σε τρεις υποκατηγορίες. Στις οριακές συνθήκες σχεδιασμού – *Ultimate Design Conditions*, το σύστημα φορτίου και τα υποσυστήματα του πρέπει να είναι ανθεκτικά σε φορτία που

<sup>iii</sup> International Convention for the Safety Of Life at Sea.

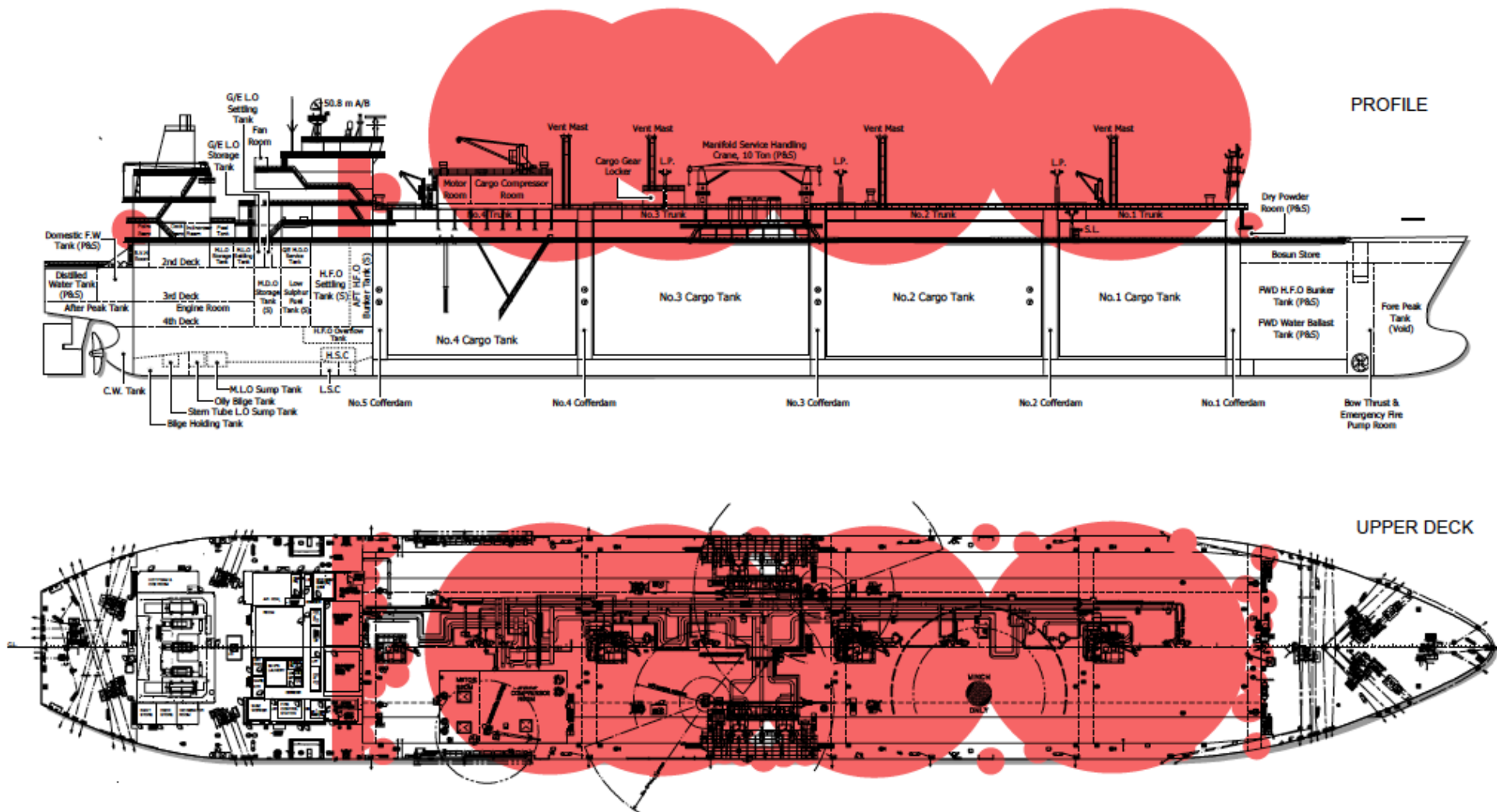
πρόκειται να εφαρμοσθούν κατά την κατασκευή, τον έλεγχο και την αναμενόμενη χρήση χωρίς να μειωθεί η δομική του ακαιρευτικότητα. Για τον σχεδιασμό λαμβάνονται υπόψιν οι πιθανοί συνδυασμοί των παρακάτω φορτίων: Της εσωτερικής και εξωτερικής πίεσης, δυναμικές φορτίσεις λόγω της κίνησης του πλοίου, θερμικά φορτία, φορτίσεις λόγω κυματισμού και δονήσεων, φορτία λόγω παραμορφώσεων της γάστρας, δυνάμεις λόγω βάρους δεξαμενών και του φορτίου και οι αντίστοιχες αντιδράσεις τους, φορτία λόγω βάρους της μόνωσης, φορτία από αντλίες και άλλα εξαρτήματα, φορτία από δοκιμές και τέλος φορτία λόγω σύγκρουσης, εισροής υδάτων.

*Στις συνθήκες κόπωσης που λαμβάνονται υπόψιν για τον σχεδιασμό ώστε οι δεξαμενές και τα υποσυστήματα να μην αστοχούν στους κύκλους φόρτωσης. Επιπλέον, το σύστημα φόρτωσης πρέπει να πληρεί τις εξής προϋποθέσεις: σύγκρουση: τό σύστημα φόρτωσης πρέπει να είναι τοποθετημένο ώστε να αντέχει στα φορτία λόγω σύγκρουσης χωρίς να παραμορφωθούν τα υποστηλώματα του και η κατασκευή του και να απειληθεί η ακεραιότητά του, σε πυρκαγιά το σύστημα πρέπει να αντέχει χωρίς να αστοχήσει την άυξηση της εσωτερικής πίεσης λόγω της πυρκαγιάς, τέλος στην περίπτωση εισροής υδάτων στα διαμερίσματα που προκαλεί άντωση στις δεξαμενές, τα συστήματα αντι της επίπλευσης πρέπει να αντέχουν στην ανυψωτική δύναμη χωρίς να υπάρχει κίνδυνος πλαστικής παραμόρφωσης της γάστρας. [12]*

## 2.2 Επικίνδυνες περιοχές αερίου

Οι επικίνδυνες περιοχές αερίου – Gas Dangers Zones είναι περιοχές του κύριου καταστρώματος σε απόσταση εντός 3.0 m από κάθε απαγωγό του συστήματος φορτίου, από κάθε φλάντζα αγωγού φορτίου και οι εξαεριστήρες του συστήματος συμπίεσης, επιπλέον περιλαμβάνουν τα τμήματα του καταστρώματος πάνω από τις δεξαμενές φορτίου σε απόσταση  $\pm 3.0$  m μήκος και 2.4 m ύψος άνωθεν. Στο Σχήμα 2.2 φαίνονται οι επικίνδυνες περιοχές στο κύριο κατάστρωμα πλοίου μεταφοράς LNG.[11]





Σχήμα 2.2 : Επικίνδυνες περιοχές λόγω αερίου στο κύριο κατάστρωμα. (♥ HYUNDAI Heavy Industries)

## 2.3 Κατηγοριοποίηση δεξαμενών φορτίου

Οι δεξαμενές φορτίου συμμορφώνονται με τους κανονισμούς του IGC. Οι επιτρεπόμενες δεξαμενές κατηγοριοποιούνται σε ανεξάρτητες – *independent tanks* και σε μεμβρανοειδείς δεξαμενές – *membrane tanks*, οι independent tanks υποκατηγοριοποιούνται σε Type A, Type B και Type C. Στην συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι παραπάνω τύποι. [12]

### 2.3.2 Ανεξάρτητες δεξαμενές – Independent tanks

Οι ανεξάρτητες δεξαμενές – independent tanks είναι αυτοσυγκρατούμενες και δεν αποτελούν τμήμα της γάστρας ούτε συμβάλλουν ουσιαστικά στην αντοχή της. Υποκατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους.

#### [I]. Independent tanks Type A

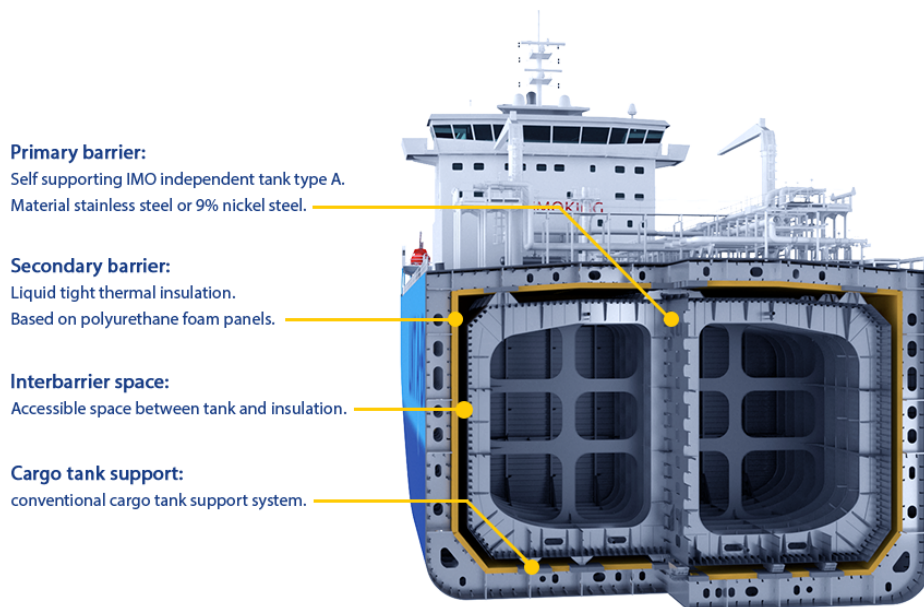
Έχουν πρισματικό σχήμα και έχουν μέγιστη τάση ατμών σχεδίασης 0.7 bar. Το πρισματικό σχήμα επιτρέπει την καλή προσαρμογή των δεξαμενών στην γάστρα, έτσι επιτυγχάνεται ομαλότητα στο κατάστρωμα και καλή ορατότητα για την γέφυρα. Από τον IGC υπαγορεύεται ότι πρέπει να φέρουν και δευτερεύον φράγμα, το οποίο έχει την δυνατότητα να συγκρατεί το διεφεύγον φορτίο για διάστημα έως δεκαπέντε ημερών. Ο πιο σύγχρονος τύπος δεξαμενής Type A είναι η LNT A-BOX, πρόκειται για μια δεξαμενή η οποία είναι τοποθετημένη εντός μονωμένου κουβουκλίου (box). Εντός της δεξαμενής υπάρχουν διαφράγματα, τα οποία παρέχουν στήριξη και ταυτόχρονα μειώνουν τις ελεύθερες επιφάνειες ώστε να μειώνονται οι αναταράξεις του φορτίου λόγω κυματισμού ανεξαρτήτως του επιπέδου φόρτωσης, επιπλέον είναι δυνατή η καλύτερη ρύθμιση των συνθηκών εντός της δεξαμενής για την διαχείριση του φορτίου. Η μόνωση είναι τοποθετημένη στο εσωτερικό του κουβουκλίου που περικλείει την δεξαμενή συνεπώς εξασφαλίζεται η πρόσβαση για οπτικό έλεγχο της μόνωσης και του περιβλήματος της δεξαμενής.

Το σύστημα υποστήριξης της δεξαμενής αποτελείται από ξύλα, τα οποία εκτός του ότι στηρίζουν την δεξαμενή λειτουργούν και ως θερμικά φράγματα μεταξύ δεξαμενής και γάστρας. Το σύστημα υποστήριξης της δεξαμενής επιτρέπει την ελεύθερη συστολή και διαστολή της δεξαμενής λόγω των



μεταβολών της θερμοκρασίας κατά του κύκλους φόρτωσης – εκφόρτωσης, κατ’ επέκταση μειώνονται τα συνολικά θερμικά φορτία που ασκούνται στην κατασκευή.

Καθώς η δεξαμενή υποστηρίζεται από την γάστρα, προστατεύονται οι μονωμένοι χώροι από τις αναταράξεις λόγω κυματισμού, κατ’ επέκταση επιτρέπεται η απλοποίηση της γεωμετρίας των ακμών των δεξαμενών, έτσι προσαρμόζονται με καλύτερο τρόπο στο σχήμα της γάστρας, ενώ με ρύθμιση του πάχους της μόνωσης επιτυγχάνεται ο επιθυμητός ρυθμός boil-off. Η μόνωση κατασκευάζεται από πάνελ πολυουρεθάνης, τα οποία στερεώνονται στο εσωτερικό της γάστρας με συστήματα κοχλίωσης, ακόμη υπάρχει δυνατότητα αφαίρεσης τους για έλεγχο της κατάστασης τους. [12]



Εικόνα 2.1: Δεξαμενή τύπου LNT A-BOX. (♥LNG New Technologies)

### [II]. Independent Type B

Οι δεξαμενές αυτής της κατηγορίας είναι αυτοσυγκροτούμενες και έχουν είτε σφαιρικό σχήμα, τύπου Moss, είτε έχουν πρισματική διατομή, τύπου IHI-SPB, είναι κατασκευασμένες ώστε οι ρωγμές να μπορούν να εντοπισθούν εγκαίρως πριν την αστοχία.

Οι δεξαμενές τύπου Moss είναι σφαιρικές και το άνω μέσο τμήμα τους βρίσκεται πάνω από το κύριο κατάστρωμα. Το φορτίο περιέχεται σε κρυογενικές θερμοκρασίες υπό πίεση, κοντά στην ατμοσφαιρική. Οι δεξαμενές είναι πακτωμένες σε σειρά κατά μήκος της γάστρας, ενώ τα διάκενα μεταξύ των δεξαμενών και του κελύφους λειτουργούν ως δεξαμενές έρματος. Το ανώτερο

εξωτερικό τμήμα της δεξαμενής καλύπτεται με εξωτερική μόνωση, πάχους περίπου 220 mm από πολυστυρένιο, για να μειωθεί ο ρυθμός ατμοποίησης, επιπλέον το τμήμα της δεξαμενής που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα καλύπτεται με ελάσματα χάλυβα, για μόνωση και προστασία από τις καιρικές συνθήκες.

Ο σχεδιασμός τους γίνεται με μοντελοποίηση και αναλυτικές μεθόδους ώστε να υπολογισθούν τα επίπεδα φόρτισης, η αντοχή στην κόπωση και τα χαρακτηριστικά σχηματισμού και διάδοσης ρωγμών με βάση τις δυναμικές και στατικές φορτίσεις που προκαλούν πλαστική παραμόρφωση, κάμψη και κόπωση.

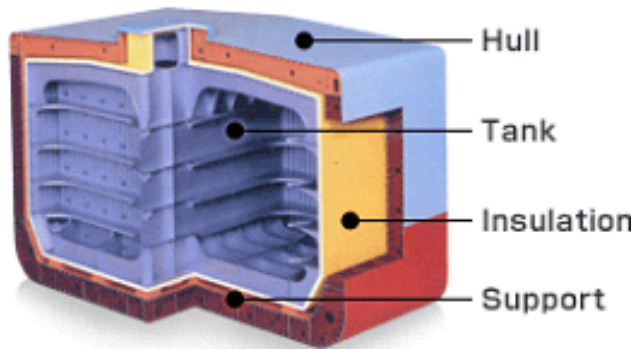
Η στήριξη της δεξαμενής επιτυγχάνεται με έναν μεταλλικό δακτύλιο, ο οποίος συγκρατεί την δεξαμενή από το ύψος της διαμέτρου της στο κέλυφος του πλοίου. Στον κάθετο άξονα της υπάρχει μια στήλη, η οποία παρέχει πρόσβαση στο εσωτερικό της δεξαμενής και φέρει τις σωληνώσεις.

Σε περίπτωση διαρροής φορτίου, όλη η ποσότητα θα συγκεντρωθεί στο τμήμα απορροής, κάτω από κάθε δεξαμενή, όπου είναι τοποθετημένοι αισθητήρες θερμοκρασίας για την άμεση ανίχνευση LNG, επιπλέον αισθητήρες θερμοκρασίας και αερίου υπάρχουν και στον δακτύλιο στήριξης ώστε να εντοπίζονται εγκαίρως τυχόν αστοχίες.

Οι δεξαμενές τύπου IHI-SPB ( Self – supporting Prismatic – shape IMO Type B ) έχουν πρισματική διατομή, είναι κατασκευασμένες από μεταλλικά ελάσματα, τα οποία καλύπτονται από πάνελ μόνωσης από αφρό πολουρεθάνης, η στήριξη γίνεται με ειδικά ενισχυμένα υποστηλώματα από ξύλο. Στο μέσο της δεξαμενής υπάρχει ένα στεγανό διάφραγμα, το οποίο την υποδιαιρεί σε δύο τμήματα, ώστε να μειώνεται η επίδραση των ελεύθερων επιφανειών σε κάθε επίπεδο φόρτωσης.[12]



**Εικόνα 2.2:** Δεξαμενές τύπου Moss. (♥ Moss Maritime, Kawasaki Heavy Industries)



Εικόνα 2.3: Δεξαμενή τύπου IHI-SPB. (♥ Japan Marine United Corporation )

### [III]. Independet Tanks Type C

Οι δεξαμενές Type C είναι δοχεία πίεσης έχουν είτε κυλινδρικό σχήμα είτε σχήμα διπλού λοβού τοποθετούνται οριζόντια και κατασκευάζονται έτσι ώστε οποιαδήποτε ρωγμή προκληθεί από τις δυναμικές φορτίσεις να μην διαδοθεί σε μήκος μεγαλύτερο από το μισό του πάχους του κελύφους. Οι δεξαμενές αυτές δεν χρειάζονται δευτερεύον φράγμα ενώ υπάρχουν αισθητήρες στο διάκενο μεταξύ των δεξαμενών ώστε να εντοπίζονται τυχόν διαρροές. [12]

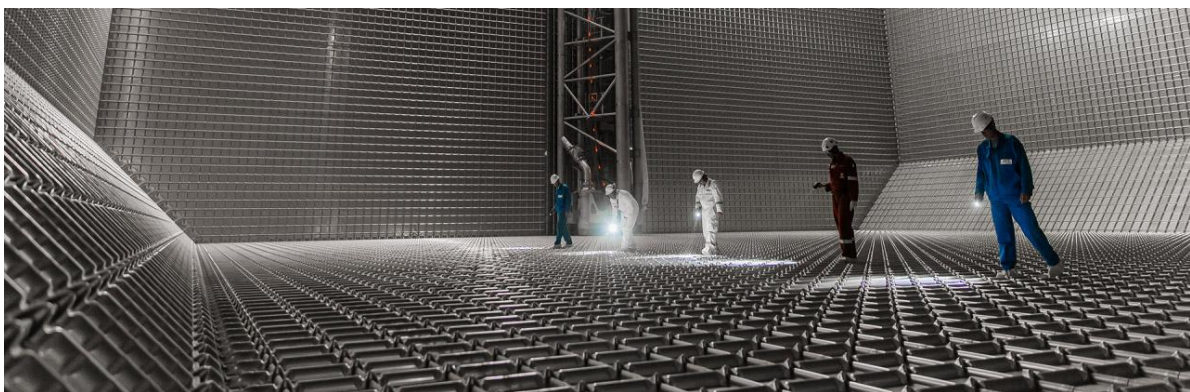


Εικόνα 2.4: Type C LNG Fuel Tank. (♥ Wärtsilä )

### 2.3.3 Μεμβρανοειδείς δεξαμενές –Membrane Tanks

Οι μεμβρανοειδείς δεξαμενές είναι μη αυτοσυγκρατούμενες πρισματικής διατομής και αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα ( μεμβράνη ), το οποίο συγκρατείται μέσω της μόνωσης στην παρακείμενη γάστρα. Η διάταξη της μεμβράνης είναι τέτοια ώστε οι συστολές και οι διαστολές λόγω θερμικών ή άλλων φορτίσεων να αντισταθμίζονται χωρίς την φόρτιση της μεμβράνης. Υπάρχουν τρεις τύποι μεμβρανοειδών δεξαμενών το MARK III SYSTEM (Samsung, NKK, HHI, Hyundai Samho, Imabari, STX, Hanjin ), το NO.96 SYSTEM (Daewoo, Mitsubishi, Mitsui, Chantiers de l'Atlantique, Izar, Fincantieri, Hudong, Hanjin) και το CS1 SYSTEM (Chantiers de l'Atlantique, HHI, Hyundai Samho, Daewoo) Σύμφωνα με τον IGC η τάση ατμών σχεδίασης  $P_0$  δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0.25 bar, ωστόσο με κατάλληλη τροποποίηση της δομής της γάστρας και της μόνωσης η  $P_0$  μπορεί να αυξηθεί αλλά πρέπει να είναι πάντα μικρότερη από 0.7 bar. Η μεμβράνη μπορεί να είναι κατασκευασμένη από μεταλλικό ή μη υλικό αλλά το πάχος της δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10mm. Η μόνωση είναι συνήθως από ενισχυμένη πολυουρεθάνη.

Η δευτερεύουσα μεμβράνη πρέπει να μπορεί να συγκρατεί οποιαδήποτε διαρροή υγρού φορτίου για περίοδο δεκαπέντε ημερών, εμποδίζοντας την μείωση της θερμοκρασίας της παρακείμενης κατασκευής του πλοίου σε περίπτωση διαρροής της πρωτεύουσας μεμβράνης, επιπλέον θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένη ώστε οποιαδήποτε αστοχία της πρωτεύουσας μεμβράνης δεν θα προκαλέσει αστοχία και στην δευτερεύουσα και αντίστροφα. [5, 11, 12]



Εικόνα 2.5: Εσωτερικό μεμβρανοειδούς δεξαμενής MARK III. (♥ GTT )



### 2.3.3.2 MARK III SYTEM

Η διατομή μιας μεμβρανοειδούς δεξαμενής τύπου GTT MARK-III, παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5, όπως φαίνεται αποτελείται από την πρωτεύουσα μεμβράνη ( primary membrane ), η οποία είναι κατασκευασμένη από μεταλλικό υλικό σύμφωνα με τις προδιαγραφές του IGC, εσωτερικά αποτελείται από την πρωτεύουσα μόνωση ( primary insulation ), αυτή περιβάλεται από τη δευτερεύουσα μεμβράνη ( secondary membrane – barrier ), η οποία περικλύεται και αυτή από στρώμα μόνωσης ( secondary insulation ). Η πρωτεύουσα μεμβράνη είναι κατασκευασμένη από ελάσματα ανοξείδωτου χάλυβα πάχους 1.2 mm με αυλακώσεις σε δύο κάθετες διευθύνσεις με ονομαστικό ύψος περίπου 340 mm, αλλά οι αυλακώσεις στο διαμήκη άξονα είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από τις αυλακώσεις στην κάθετη διεύθυνση, ώστε η μεμβράνη να μπορεί να παραμορφωθεί σε όλες τις κατευθύνσεις και τα επίπεδα φορτίσεων να παραμένουν χαμηλά. Η διαμόρφωση των αυλακώσεων στα ελάσματα γίνεται εν ψυχρώ και το πρότυπο μέγεθος ενός ελάσματος είναι 3060 x 1020 mm. Τα κομμάτια που χρησιμοποιούνται για τις γωνίες είναι συνήθως 90° και 135° .

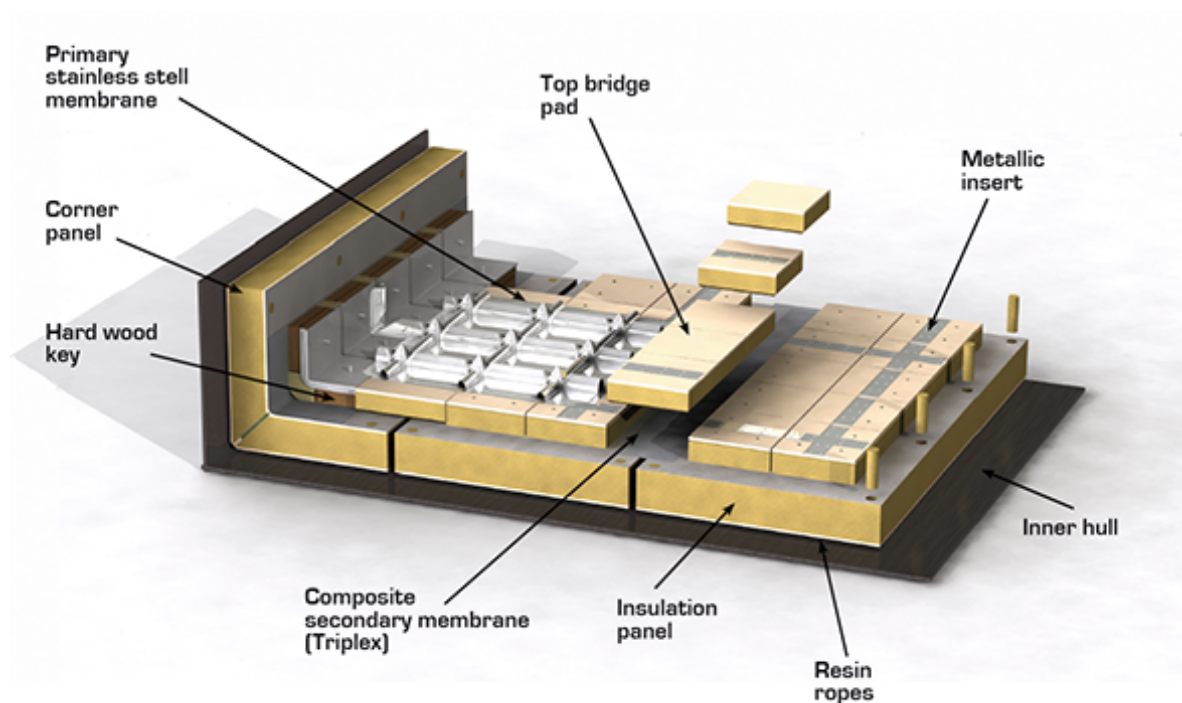
Τα ελάσματα της πρωτεύουσας μεμβράνης συγκολλούνται και στηρίζονται σε κάθετα ελάσματα που προεξέχουν ανάμεσα στα πάνελ της μόνωσης. Η ένωση της μόνωσης με τα ξύλα υποστήριξης με το κέλυφος του πλοίου γίνεται με κοχλίωση με ρητίνες. Η πρωτεύουσα μόνωση αποτελείται συνήθως από αφρό πολουρεθάνης ενισχυμένο με ίνες υάλου ανάμεσα σε δύο φύλλα ξύλου, η μόνωση μεταφέρει την πίεση του φορτίου στην εσωτερική δομή του πλοίου. Η δευτερεύουσα μεμβράνη αποτελείται από δύο ελάσματα υαλοβάμβακα ανάμεσα στα οποία παρεμβάλεται ένα έλασμα αλουμινίου, συνολικά καλείται Triplex. Η δευτερεύουσα μεμβράνη έχει ως στόχο την συγκράτηση τυχόν διαφεύγοντος φορτίου λόγω διαρροής από την πρωτεύουσα μεμβράνη. Ανάμεσα στην πρωτεύουσα και στην δευτερεύουσα μεμβράνη βρίσκεται το inter-barrier space ( I.B.S ) και μεταξύ της γάστρας και της δευτερεύουσας μεμβράνης το insulation space ( I.S. ), αυτοί οι δύο χώροι διατηρούνται σε ξηρή και αδρανή κατάσταση με την χρήση αέριου αζώτου και η πίεση διατηρείται σε τιμή λίγο υψηλότερη της ατμοσφαιρικής ώστε να αποφευχθεί εισρόφιση αέρα, πιο συγκεκριμένα στο I.B.S. η πίεση είναι περίπου 5 – 10 mbar υψηλότερη της ατμοσφαιρικής και στο I.S. 10 – 15 mbar υψηλότερη. Επιπλέον, αποφεύγεται η δημιουργία εύφλεκτου μίγματος σε περίπτωση διαρροής LNG, επιτρέπεται η άμεση ανίχνευση της και παρεμποδίζεται η διάβρωση.

Το πάχος της μόνωσης προσδιορίζεται ώστε να μειωθεί ο ρυθμός του boil-off σε λιγότερο από 0.15% CH<sub>4</sub> ανά ημέρα κατά την διάρκεια έμφορτου πλου με δεξαμενή φορτωμένη αρχικά στο

98.5% της συνολικής της χωρητικότητας. Το ανώτερο τμήμα της δεξαμενής είναι διαμορφωμένο με γωνία  $45^\circ$  ώστε να μειώνεται η επίδραση των ελεύθερων επιφανειών, παρομοίως το κατώτερο τμήμα είναι τροποποιημένο ώστε να ακολουθεί τις γραμμές του πλοίου. Κάθε δεξαμενή φέρει στην επιφάνεια της ένα τετράγωνο μονωμένο πυργίσκο, ο οποίος χρησιμοποιείται για πρόσβαση στην δεξαμενή αλλά φέρει και σωληνώσεις, συστήματα ελέγχου και εξαερισμού.

Η πίεση σχεδίασης κατά την διάρκεια ενός πλου με φορτίο είναι 1060 mbarA ωστόσο, το εύρος της κυμαίνεται μεταξύ 1030 – 1120 mbarA. [5, 11, 12]

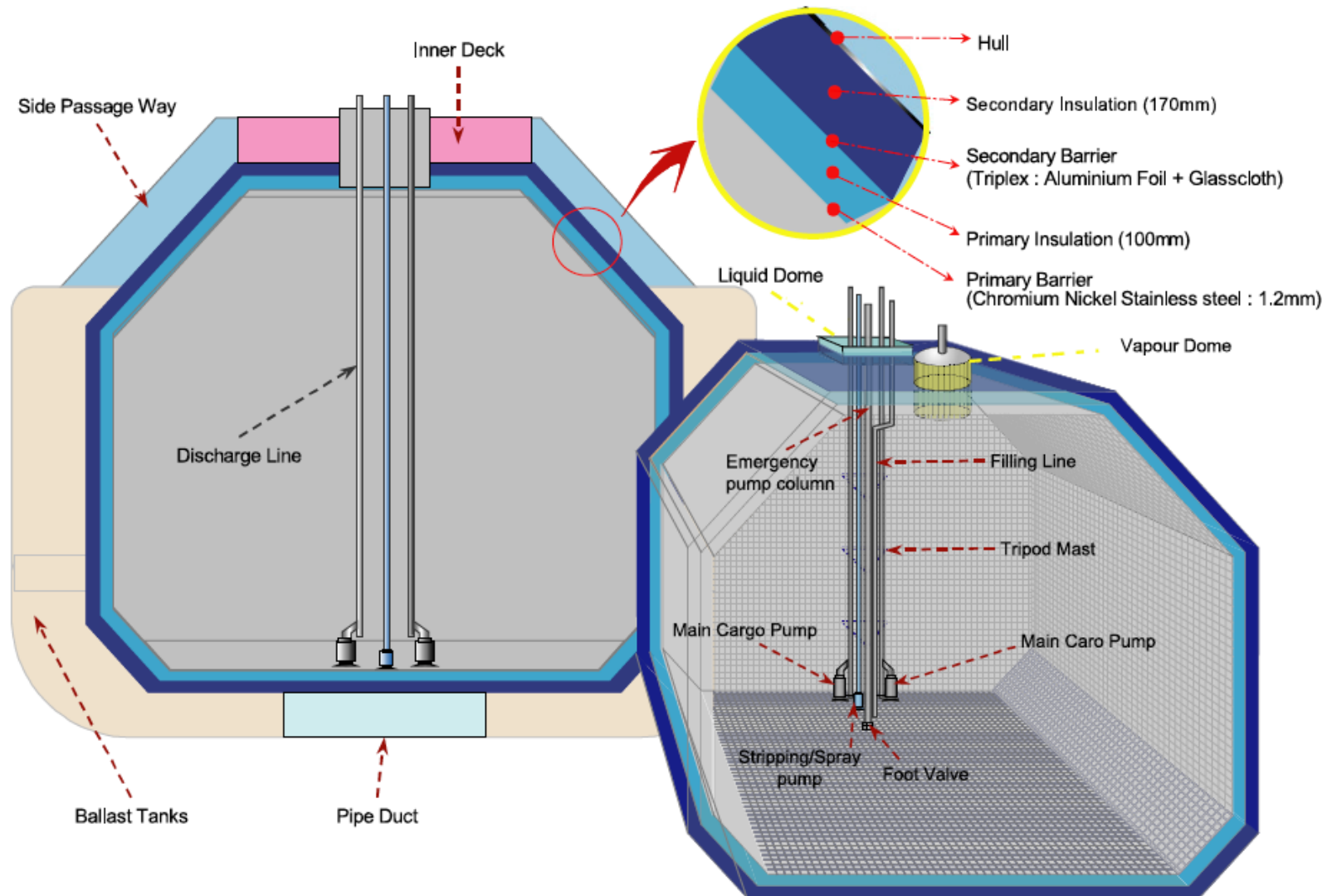
## Mark III



Εικόνα 2.6: Σχηματική απεικόνιση τοιχώματος δεξαμενής MARK III. (♥ GTT )



Illustration 1.3.1b Cargo Tank General



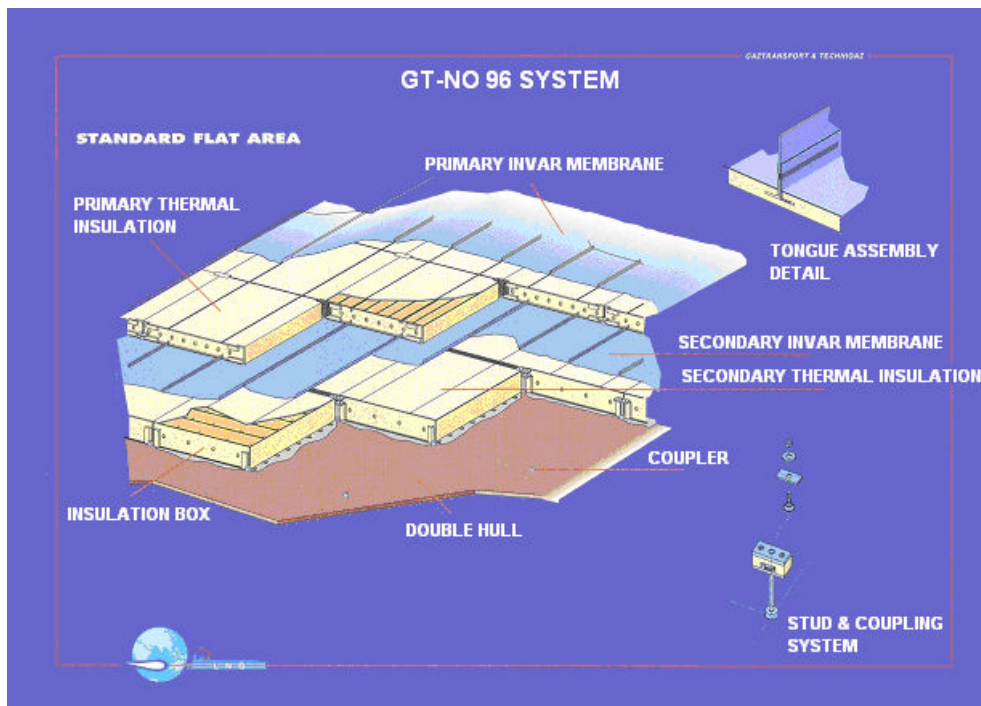
Εικόνα 2.7: Μεμβρανοειδής δεξαμενή MARK III. (♥ HYUNDAI Heavy Industries)



### 2.3.3.3 GTT No. 96 SYSTEM

Η δεξαμενή αποτελείται από δύο ίδιες μεμβράνες από Invar, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.6, η πρωτεύουσα μεμβράνη αποτελείται από Invar και συνδεέται με ένα πάνελ μόνωσης, αυτά περικλύονται από μια ακριβώς ίδια διάταξη. Λόγω του πολύ χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής του Invar οι θερμικές τάσεις λόγω της ψύξης μειώνονται.

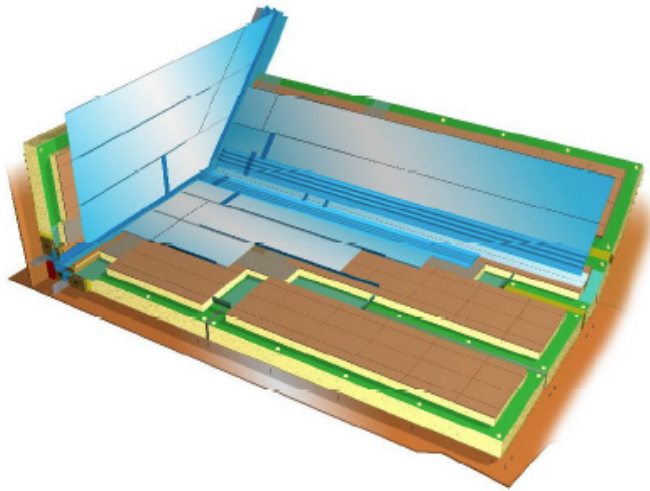
Η μόνωση είναι κατασκευασμένη από ξύλινα κλωβούς γεμισμένους με περλίτη, η δευτερεύουσα μόνωση συνδέεται με κοχλίες με την γάστρα και με ρητίνες, ώστε να επιτυγχάνεται επαρκής στήριξη και πρόσβαση. [5]



Εικόνα 2.8: Δομή τοιχωμάτων δεξαμενής GT No. 96 System. (♥ American Bureau of Shipping)

### 2.3.3.4 CS1 SYSTEM

Η δεξαμενές αυτού του τύπου αποτελούν συνδυασμό της MARK III και της No 96, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.X. Η μόνωση και η δευτερεύουσα μεμβράνη είναι ίδιες με της MARK III και η πρωτεύουσα μεμβράνη είναι από Invar όπως στην No 96. [5]



**Εικόνα 2.9:** Δομή δεξαμενής CS1. (♥ American Bureau of Shipping)

### 3.1 Κύκλοι λειτουργίας δεξαμενών φορτίου

Μετά από δεξαμενισμό του πλοίου ή μετά από εργασίες επιθεώρησης οι δεξαμενές που έχουν ανοιχθεί και έχουν μολυνθεί από ατμοσφαιρικό αέρα πρέπει να στεγνώσουν για να αποφευχθεί ο σχηματισμός πάγου κατά την ψύξη και ο σχηματισμός διαβρωτικών ενώσεων λόγω της ανάμιξης της υγρασίας με οξείδια του θείου ή του αζώτου που μπορεί να περιέχονται στο αδρανές αέριο. Οι δεξαμενές αδρανοποιούνται ώστε να απαλειφθεί η πιθανότητα σχηματισμού εύφλεκτου μίγματος άερα με LNG. Ο ατμοσφαιρικός αέρας αντικαθίσταται με ξηρό αέρα από την IG PLANT, ο οποίος αντικαθίσταται με αδρανές αέριο επίσης από την IG PLANT.

Ο ξηρός αέρας εισάγεται από το κατώτερο τμήμα της δεξαμενής μέσω σωληνώσεων πλήρωσης και εξέρχεται από το ανώτερο τμήμα της από τον πυργίσκο. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει εν πλω ή αρόδου. Επιπλέον, αδρανοποιούνται και όλα τα υποσυστήματα της δεξαμενής, όπως σωληνώσεις. Το αδρανές αέριο έχει περιεκτικότητα σε οξυγόνο μικρότερη από 1% και σημείο υγροποίησης -45°C, οι δεξαμενές διατηρούνται με αδρανές αέριο έως ότου το πλοίο είναι έτοιμο για φόρτωση με LNG.

Αν η απαερίωση έχει γίνει με αδρανές αέριο οι δεξαμενές πρέπει να καθαρισθούν πριν ψυχθούν καθώς το αδρανές αέριο σε αντίθεση με το άζωτο περιέχει 14% CO<sub>2</sub>, το οποίο παγώνει σε θερμοκρασία -60°C περίπου και δημιουργεί μια λευκή σκόνη, η οποία μπορεί να φράξει βαλβίδες, φίλτρα και ακροφύσια.

Κατά τον καθαρισμό το αδρανές αέριο στις δεξαμενές αντικαθίστανται με θερμούς ατμούς LNG, ώστε να αφαιρεθούν τυχόν αέρια που μπορεί να παγώσουν όπως διοξείδιο του άνθρακα και να στεγνώσουν εντελώς οι δεξαμενές. Οι ατμοί του LNG είναι σε θερμοκρασία +20° C και επειδή ελαφρύτερο από το αδρανές αέριο το τελευταίο εξαερώνεται στην ατμόσφαιρα από τους εξαεριστήρες. Μετά το τέλος του καθαρισμού οι δεξαμενές ψύχονται ώστε να πληρωθούν με LNG.

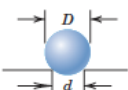

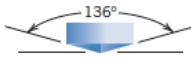

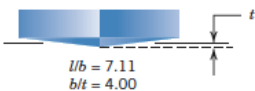

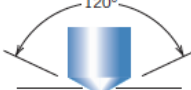
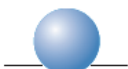


Η ψύξη επιτυγχάνεται με ψεκασμό LNG και ο ρυθμός απόψυξης είναι κατά μέσο όρο 20°C ανά ώρα τις πρώτες πέντε ώρες και στην συνέχεια 10/15°C ανά ώρα έως ότου η μέση θερμοκρασία που καταγράφεται από τους πέντε αισθητήρες της κάθε δεξαμενής να είναι -130°C. Κατά την διάρκεια της ψύξης η ροή του αζώτου στο διάκενο της μόνωσης αυξάνεται και η πίεση διατηρείται μεταξύ 5-15 mbar.

Τα τοιχώματα της primary membrane καθ'όλη την διάρκεια του πλου θεωρείται έχουν θερμοκρασία ίση με αυτή του φορτίου, στην περίπτωση του LNG -165°C.

Μετά τον πλου και την εκφόρτωση για να γίνουν προσβάσιμες οι δεξαμενές για επιθεώρηση πραγματοποιούνται εργασίες απαερίωσης ( gas freeing operations ). Οι δεξαμενές θερμαίνονται με ανακυκλοφορία θερμών ατμών LNG αρχικά σε θερμοκρασία 0°C και στην συνέχεια σε 75°C. Η διαδικασία θέρμανσης συνεχίζεται έως το ψυχρότερο σημείο της δευτερεύουσας μεμβράνης να είναι 5°C. Ο χρόνος θέρμανσης εξαρτάται από την ποσότητα και την σύσταση του υγρού που έχει παραμείνει στις δεξαμενές και την θερμοκρασία τους καθώς και από την θερμοκρασία της μόνωσης, γενικά απαιτούνται περίπου 36 ώρες για την εξαέρωση του παραμένου υγρού. [11, 12]

#### 4.1 Σκληρότητα των μετάλλων

Σκληρότητα ( Hardness ) είναι το μέτρο της αντίστασης του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση που επέρχεται από την κάθετη διείσδυση ενός σκληρότερου υλικού. Ο προσδιορισμός της σκληρότητας γίνεται μέσω της διείσδυσης κατάλληλα επιλεγμένου υλικού στην επιφάνεια του προς εξέταση δείγματος. Μέσω της μέτρησης του αποτυπώματος του διεισδυτή προσδιορίζεται η σκληρότητα του υλικού. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος διείσδυσης τόσο μικρότερη είναι η σκληρότητα του υλικού. Η σκληρότητα είναι κατά κύριο λόγο σχετικό και όχι απόλυτο μέγεθος. Η σκληρότητα ενός υλικού μπορεί να προσδιορισθεί μέσω των μεθόδων Brinell, Knoop, Vickers και Rockwell Hardness Tests-HRx. Η κάθε μέθοδος διαφοροποιείται ως προς το μέσο διείσδυσης (γεωμετρία, υλικό) και το ασκούμενο φορτίο, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1. [3, 7]

Test	Indenter	Shape of Indentation		Load	Formula for Hardness Number <sup>a</sup>
		Side View	Top View		
Brinell	10-mm sphere of steel or tungsten carbide			P	$HB = \frac{2P}{\pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Vickers microhardness	Diamond pyramid			P	$HV = 1.854P/d_1^2$
Knoop microhardness	Diamond pyramid			P	$HK = 14.2P/l^2$
Rockwell and Superficial Rockwell	{ Diamond cone; 1/16, 1/8, 1/4, 1/2 in. diameter steel spheres	 	 	{ 60 kg } { 100 kg } { 150 kg } } Rockwell { 15 kg } { 30 kg } { 45 kg } } Superficial Rockwell	

**Εικόνα 4.1:** Πίνακας μεθόδων προσδιορισμού σκληρότητας υλικών, με τις αντίστοιχες προδιαγραφές τους.  
 (♥ Callister)

#### 4.1.2 Δοκιμή μικροσκληρομέτρησης

Κατά την δοκιμή μικροσκληρομέτρησης ( Microindentation Hardness Testing – MHT ) διεισδύει στο υλικό μια ακίδα από διαμάντι, συγκεκριμένης γεωμετρίας με γνωστό φορτίο που κυμαίνεται μεταξύ 1-1000 gf . Κατά την μέτρηση με την μέθοδο Vickers μετρώνται οι δύο διαγώνιοι του αποτυπώματος και σε συνδυασμό με την ασκούμενη φόρτιση υπολογίζεται η σκληρότητα HV σε  $\text{kgf/mm}^3$ . Στην περίπτωση της μέτρησης με την μέθοδο Knoop μετράται μόνο η μια διαγώνιο και η σκληρότητα HK σε  $\text{kgf/mm}^3$ .

Τα δείγματα προς μικροσκληρομέτρηση πρέπει να έχουν λειανθεί να έχουν στιλβωθεί και να είναι κατάλληλα προσβεβλημένα ώστε να είναι ορατή η μικροδομή και οι περιεχόμενες σε αυτή φάσεις.

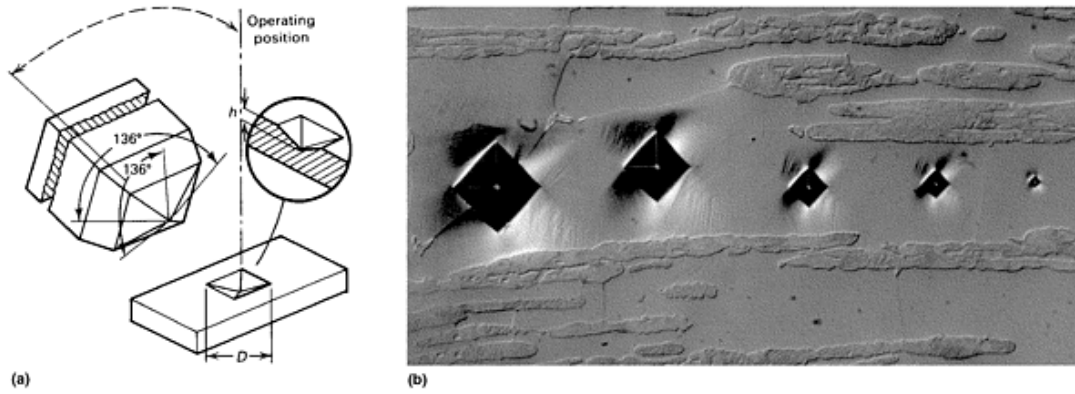
Η μικροσκληρομέτρηση παρέχει τις ίδιες πληροφορίες με την μακροσκληρομέτρηση αλλά με πολύ μικρότερο βάθος διείσδυσης. Καθώς το βάθος διείσδυσης είναι μικρό επιτρέπεται η μέτρηση δειγμάτων μικρού πάχους, τα οποία είναι πολύ μικρά για μακροσκοπικές μετρήσεις. Επιπλέον, επιτυγχάνεται η σκληρομέτρηση φάσεων και ενώσεων εντός του μητρικού υλικού, όπως καρβιδίων ή νιτριδίων.[3, 7]

#### 4.1.3 Μικροσκληρομέτρηση Vickers

Ο διεισδυτής έχει σχήμα τετραεδρικής πυραμίδας με γωνία  $136^\circ$  , όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2. Ασκείται φόρτιση και παραμένει σε επαφή με το δείγμα για χρόνο 10-15s. Η ασκούμενη φόρτιση πρέπει να είναι πάντα γνωστή. Μετά την αποφόρτιση μετρώνται οι διαγώνιοι του αποτυπώματος και η σκληρότητα υπολογίζεται από την σχέση:

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

όπου d είναι η μέση τιμή των διαγώνιων, P είναι το ασκούμενο φορτίο σε gf και α είναι η γωνία ( $136^\circ$ ). [7]



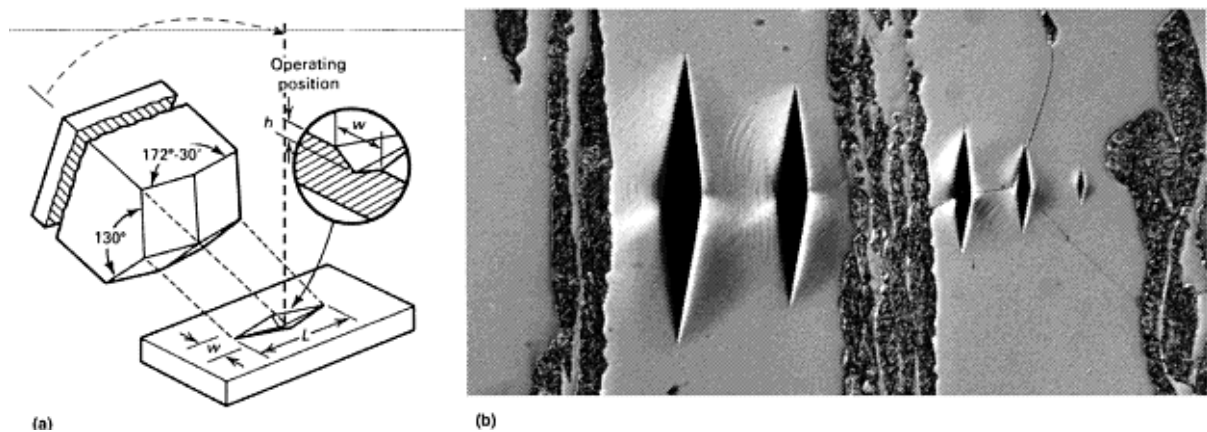
Εικόνα 4.2: Διεσδυτής μικροσκληρομέτρηση Vickers και παράδειγμα αποτυπώματος. (♥ ASM )

#### 4.1.4 Μίκροσκληρομέτρηση Κοορ

Ο διεσδυτής είναι διαμάντι ρομβοεδρικού σχήματος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3, με διαμήκη γωνία  $172^\circ$  και εγκάρσια  $130^\circ$ . Η μέτρηση εκτελείται όπως στην μέθοδο Vickers αλλά στην παρούσα περίπτωση μετριέται μόνο η μεγάλη διαγώνιος και η τιμή της σκληρότητας υπολογίζεται από την σχέση:

$$HK = \frac{1000P}{C_p d^2} = \frac{14229P}{d^2}$$

όπου  $C_p$  είναι σταθερά του διεσδυτή. [7]



Εικόνα 4.3: Γεωμετρία διεσδυτή μικροσκληρομέτρησης Κοορ και παράδειγμα αποτυπώματος. (♥ ASM )



## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

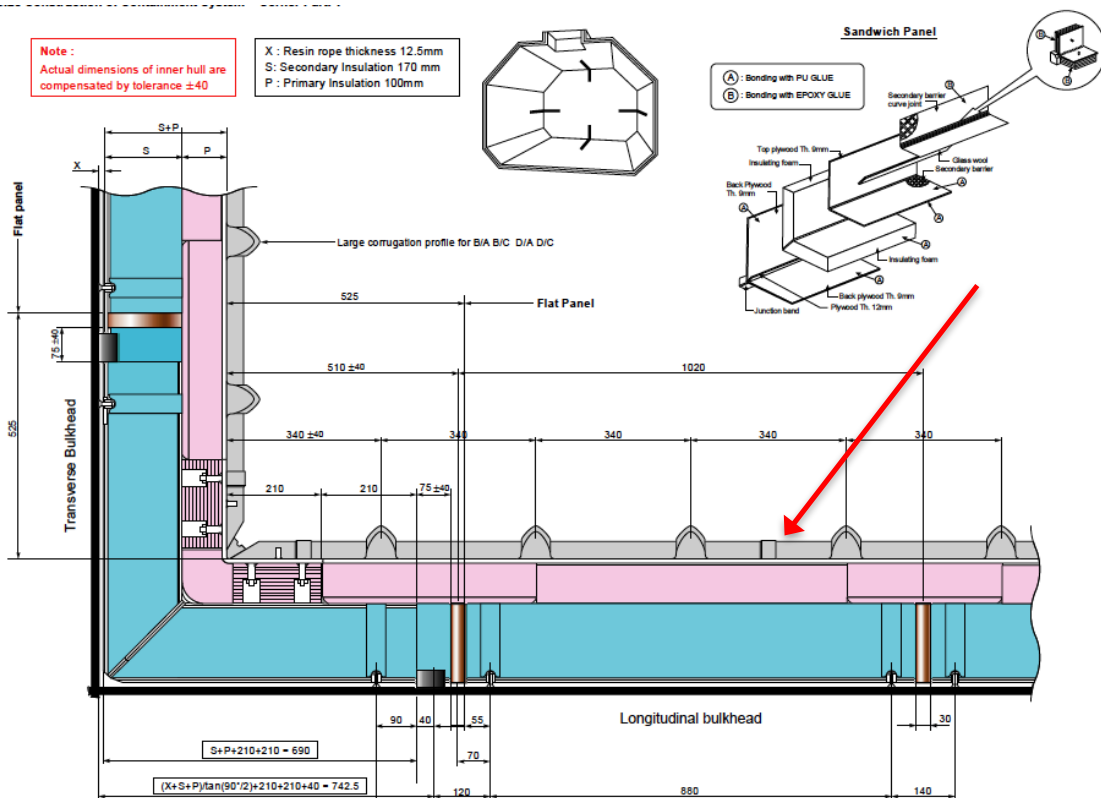
### **Μερος Β΄**



## 5.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η προσομοίωση συνθηκών θερμοκρασίας που επικρατούν κατά τον κύκλο φόρτωσης και εκφόρτωσης δεξαμενής τύπου MARK III ώστε να μελετηθούν πιθανές μεταβολές στην μικροδομή συγκολλημένων ελασμάτων, που αποτελούν την πρωτεύουσα μεμβράνη της δεξαμενής. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1 τα επιμέρους ελάσματα της πρωτεύουσας μεμβράνης συνδέονται μεταξύ τους με συγκόλληση συμβολής πλήρους διεύθυνσης.

Για τους σκοπούς της εργασίας συγκολλήθηκαν ελάσματα ανοξείδωτου χάλυβα όμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται στην πραγματικότητα αλλά ελαφρώς μεγαλύτερου πάχους, ώστε να είναι ευκολότερη η παρατήρησή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



**Εικόνα 5.1:** Τεχνικό σχέδιο τοιχώματος δεξαμενής MARK III, διακρίνεται η πρωτεύουσα μεμβράνη και επισημαίνεται το σημείο της συγκόλλησης. (♥ HYUNDAI Heavy Industries)



Εικόνα 5.2: Ελάσματα για την κατασκευή primary membrane. (♥ SAMSUNG Heavy Industries )

## 5.2 Χαρακτηριστικά δοκιμών

Τα δοκίμια αποτελούνταν από έξι ελάσματα ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα S304 με αρχικές διαστάσεις: μήκος  $l = 200 \text{ mm}$ , πλάτος  $w = 35 \text{ mm}$  και πάχος  $t = 2 \text{ mm}$ . Τα ελάσματα είναι συγκολλημένα με μέθοδο TIG στο μέσο τους. Η μέση χημική των ελασμάτων είναι φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Από αυτά τα δοκίμια κόπηκαν δείγματα από την περιοχή της συγκόλλησης και από του βασικού μετάλλου πλάτους  $w' = 15 \text{ mm}$ .

%wt	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
S304	0.08	2.00	1.00	18.00 – 20.00	8.00 – 10.50	0.045	0.03

Πίνακας 5.1: Μέση χημική σύσταση δοκιμών

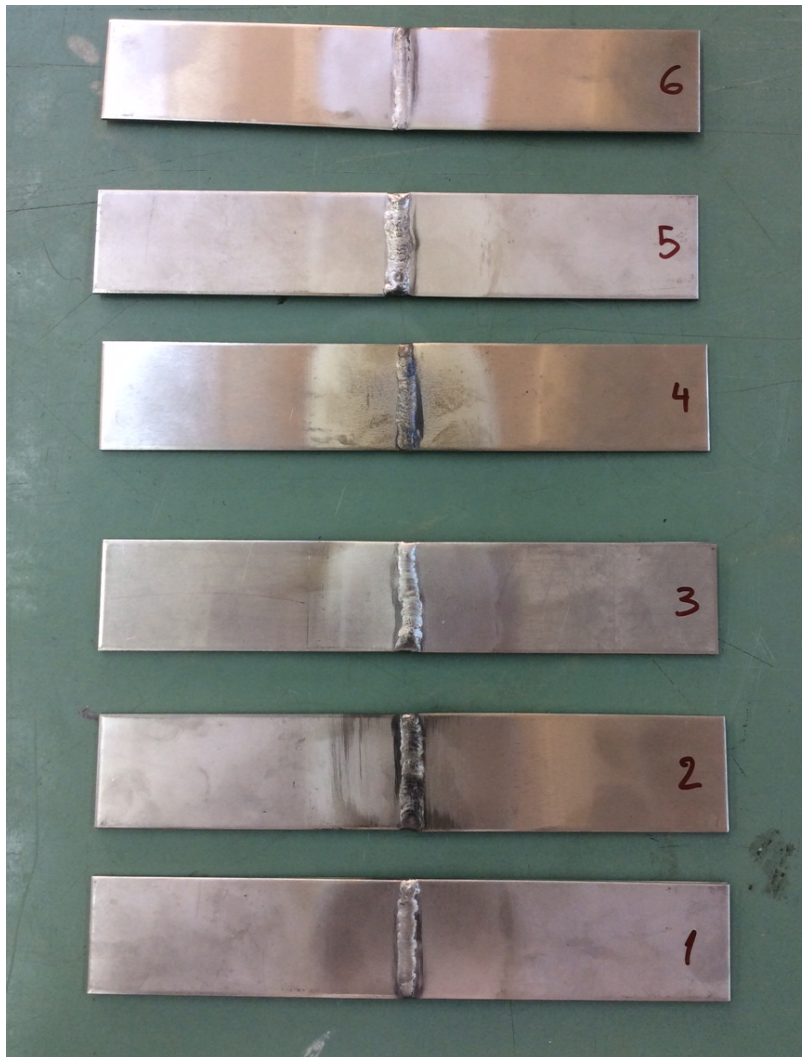
### 5.3 Χαρακτηριστικά συγκόλλησης

Η σύνδεση είναι συμβολής απλή και πραγματοποιήθηκε με ημιαυτόματη μέθοδο TIG. Οι παράμετροι της συγκόλλησης είναι οι εξής:

- Μηχανή: KEMPPPI 3500
- Ρεύμα: 35 A AC
- Τάση: 380 V
- Mode: SOFT START
- Προστατευτικό αέριο: Αργό ( Ar )
- Ηλεκτρόδιο: 316L – SI/SKR d = 1.2 mm
- Τύπος: Ανεβατό

### 5.4 Πειραματική διαδικασία

Από τα έξι ελάσματα, S1 – S6, κόπηκαν δώδεκα δείγματα, έξι δείγματα συγκόλλησης S1W – S6W στα οποία περιλαμβάνονται όλες τις ζώνες της συγκόλλησης και τμήμα του μετάλλου βάσης και έξι δοκίμια μόνο βασικού μετάλλου, S1BM – S6BM. Τα δοκίμια S1W και S1BM δεν εκτέθηκαν σε υγρό άζωτο, αλλά διατηρήθηκαν ως έχει για μελέτη της ανεπηρέαστης μικροδομής και μέτρηση της αρχικής σκληρότητας. Τα δοκίμια S2W – S6W και S2BM – S6BM εκτέθηκαν κρυογενική θερμοκρασία.



**Εικόνα 5.3:** Δοκίμια συγκολλημένων ελασμάτων S1 – S6.

#### 5.4.2 Έκθεση σε κρυογενική θερμοκρασία

Τα δοκίμια S2W – S6W και S2BM – S6BM εμβαπτίσθηκαν σε υγρό άζωτο (  $T = -196^{\circ}\text{C}$  ) ώστε να προσομοιωθούν οι συνθήκες έκθεσης θερμοκρασίας των ελασμάτων μιας δεξαμενής φορτίου. Αρχικά, τα δοκίμια καθαρίστηκαν σε υπερήχους πιο συγκεκριμένα, εμβαπτίσθηκαν σε ακετόνη και τοποθετήθηκαν σε μηχανή υπερήχων Metason 120 Struers για είκοσι λεπτά, μετά το πέρας του καθαρισμού παρατηρήθηκε αλλαγή χρώματος της ακετόνης.

Στην συνέχεια, τα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο μέρη ώστε να εμβαπτισθούν στο υγρό άζωτο. Ειδικότερα, τα δοκίμια S4W/BM και S5W/BM εμβαπτίσθηκαν πρώτα και μετά το πέρας της κατεργασίας τους τα υπόλοιπα δοκίμια S2W/BM, S3W/BM και S6W/BM.

Η εμβάπτιση στο υγρό άζωτο έγινε σε ( φιάλη ) Dewar Dilvac SS111, χωρητικότητας ενός λίτρου, το οποίο διατηρούνταν σε περιβάλλον με θερμοκρασία περίπου 5°C, και επαναπλήρωνονταν με υγρό άζωτο δύο φορές καθημερινά. Αρχικά, τα δοκίμια εκτείθονταν για 20 λεπτά άνωθεν των ατμών υγρού αζώτου (  $T = [-120, -140]^{\circ}\text{C}$  ) κοντά στο στόμιο του Dewar, ώστε να επέλθει ομαλή μείωση της θερμοκρασίας τους και στην συνέχεια, πραγματοποιούνταν ομαλή εμβάπτιση τους εντός του υγρού αζώτου και η φιάλη σφραγίζονταν. Τα δοκίμια παρέμειναν εντός του υγρού αζώτου για 72 ώρες έως την εξάτμιση όλης της ποσότητας του υγρού αζώτου, από την τελευταία επαναπλήρωση, και για ακόμη 24 ώρες εντός του Dewar, το οποίο βρίσκονταν σε περιβάλλον 5°C ώστε να επιτευχθεί ομαλή απόψυξη τους πριν την έκθεση στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

## 5.5 Μεταλλογραφική προετοιμασία δοκιμίων

Σε όλα τα δοκίμια έγινε μεταλλογραφική προετοιμασία ώστε να είναι δυνατή η παρατήρηση τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ( SEM ), να πραγματοποιηθεί ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X και εκτέλεση μικροσκοπιομετρήσεων με την μέθοδο Vickers. Το δοκίμιο S1W κόπηκε στο μέσο ώστε προετοιμασθούν δοκίμια και για παρατήρηση στο SEM αλλά και για ανάλυση με XRD.

Αρχικά, έγινε εγκιβωτισμός των όλων δοκιμίων σε καλούπια όγκου 22-25cm<sup>3</sup> σε μίγμα ρητίνης MetPrep Kleer-Set Type FF Polyester Casting Resin με σκληρυντή KleerSet Hardener. Μετά την στερεοποίηση της ρητίνης ( 90min ) έγινε απεγκιβωτισμός των δοκιμίων και ξεκίνησε η διαδικασία λείανσης τους σε οριζόντιο υδρόψυκτο περιστρεφόμενο τροχό. Συγκεκριμένα, η λείανση πραγματοποιήθηκε σε μηχανή Struers DP-U2 με δίσκο Struers DEPK.1. Τα χαρτιά λείανσης καρβιδίου – SiC ήταν 220, 400, 800, 1200, 2000 κόκκοι/in<sup>2</sup> και χρησιμοποιήθηκαν με την εξής σειρά:

- [i.] Χαρτί λείανσης 220, ~250 – 270 rpm
- [ii.] Χαρτί λείανσης 400, ~220 rpm
- [iii.] Χαρτί λείανσης 800, ~250 rpm

[iv.] Χαρτί λείανσης 1200, ~200 rpm

[v.] Χαρτί λείανσης 2000, ~200 rpm

Κατά την μετάβαση από το κάθε χαρτί στο άλλο τα δοκίμια εκπλένονταν με νερό και αιθανόλη και στεγνώνονταν με ρεύμα θερμού αέρα, επιπλέον κατά την αλλαγή χαρτιού λείανσης τα δοκίμια λειάνονταν με περιστροφή 90° από την προηγούμενη λείανση ώστε να επιτευχθεί απαλοιφή των γραμμών λείανσης της προηγούμενης κοκκομετρίας. Τα δοκίμια για ανάλυση με X-RD λειάνθηκαν στην διεύθυνση παράλληλα στην έλαση μέχρι και με χαρτί λείανσης 1200 και στιλβώθηκαν ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη επιφάνεια, ενώ τα δοκίμια για παρατήρηση στο SEM και για μικροσκοπιομετρήσεις στην διεύθυνση κάθετα στην έλαση.

Μετά το πέρας της λείανσης πραγματοποιήθηκε η στίλβωση των δοκιμίων σε πάνινο τροχό με διασπορά διαμαντιών με διάμετρο κόκκων 1μm, ώστε να ελαττωθεί το μέγεθος των γραμμών λείανσης και να δημιουργηθεί ομοιόμορφη στιλπνή επιφάνεια. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε αδαμαντόπαστα Buehler 6 μm και στην συνέχεια αδαμαντόπαστα 1 μm της ίδιας εταιρείας, το υγρό στίλβωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Lubricant Meta di fluid 40-6032 Buehler. Η στίλβωση ολοκληρώθηκε μετά από έλεγχο στο οπτικό μικροσκόπιο, ώστε να διαπιστωθεί η απαλοιφή των γραμμών λείανσης, μετά τα δοκίμια εκπλύθηκαν με νερό και αιθανόλη και στεγνώθηκαν με ρεύμα ψυχρού αέρα,

Μετά το πέρας της στίλβωσης πραγματοποιήθηκε προσβολή των δοκιμίων. Ειδικότερα, τα δοκίμιο S1W προσβλήθηκε με Kalling's ( 5 gr C<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 ml HCl, 100 ml Ethanol ) για 30 δευτερόλεπτα, ενώ τα υπόλοιπα δοκίμια με ηλεκτροχημική προσβολή με οξαλικό οξύ 10% για 3-4 λεπτά στα [4,5]V με ρεύμα [0.17-0.23] A. Αφού εξακριβώθηκε με οπτικό μικροσκόπιο η επιτυχής προσβολή των δοκιμίων απεγκιβωτίστηκαν από την ρητίνη.

### 6.1.1 Εξέταση μικροδομής

### 6.1.2 Παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

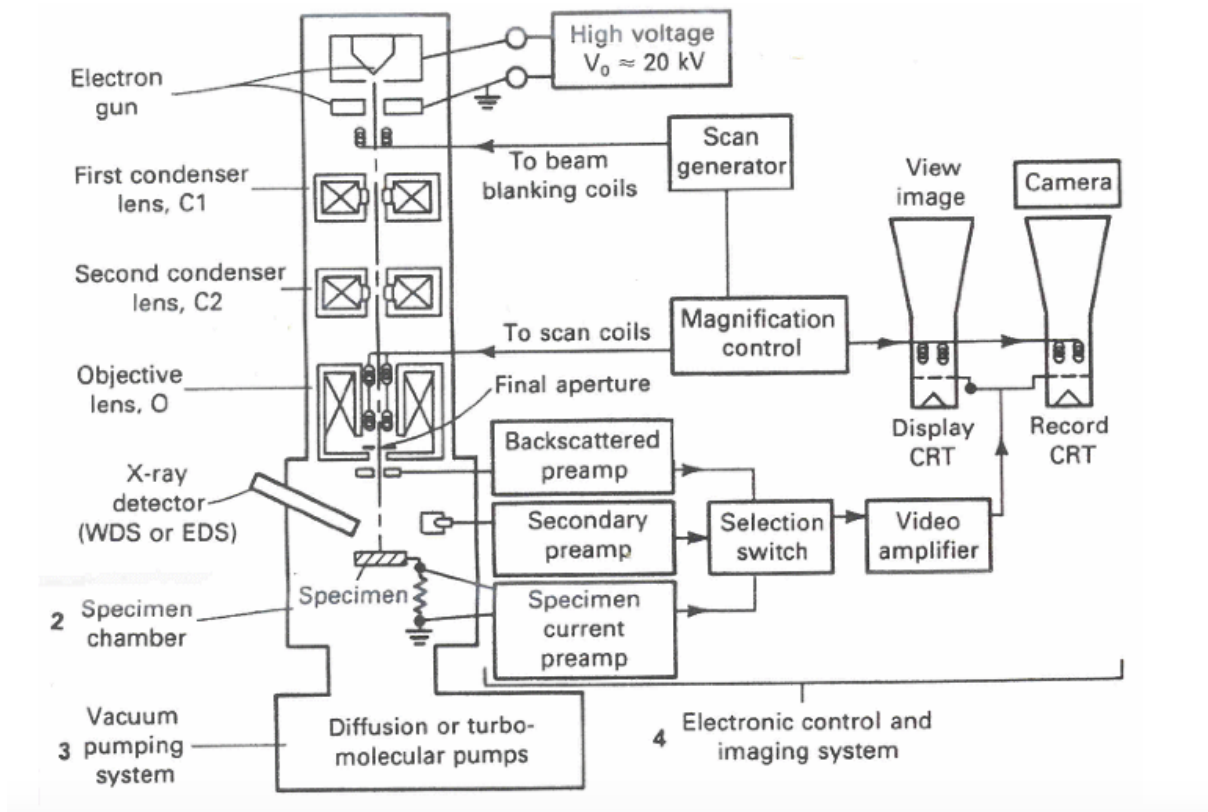
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιτρέπει την παρατήρηση της μικροδομής και των περιεχόμενων φάσεων των δοκιμίων με υψηλή ανάλυση και μεγέθυνση. Στο ηλεκτρονικό

μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρήθηκαν τα δείγματα S1W και S6W ώστε να εξετασθούν οι τυχόν μεταβολές στην μικροδομή σε όλες τις ζώνες της συγκόλλησης και στο μέταλλο βάσης λόγω της έκθεσης στο υγρό άζωτο και να πραγματοποιηθεί σύγκριση με το ανέπαφο δοκίμιο. Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκαν και στοιχειακές αναλύσεις των παρατηρούμενων φάσεων. Αρχικά, παρουσιάζεται συνοπτικά το διάγραμμα ροής ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

### 6.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Η παρατήρηση δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – Scanning Electron Microscopy – SEM γίνεται με εστίαση μια δέσμης ηλεκτρονίων, μέσω ηλεκτρικών πεδίων στην επιφάνεια του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα, με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ακτίνων X. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προσπίπτουν σε μια φθορίζουσα οθόνη, από την οποία λαμβάνεται εικόνα σχηματιζόμενη με αποχρώσεις του μαύρου – άσπρου, λόγω της διαφορετικής ενέργειας των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από το δείγμα. Η ένταση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων παρέχει πληροφορίες για την διασπορά των διάφορων στοιχείων στο δείγμα. Τέλος οι χαρακτηριστικές ακτίνες X χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση της σύστασης και της ποσότητας των στοιχείων στο δείγμα. Στην Εικόνα 3.0 φαίνεται το διάγραμμα ροής ενός SEM.





Εικόνα 6.1: Διάγραμμα ροής ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Στην μεταλλουργία η χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας χρησιμοποιείται με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν τον τρόπο αστοχίας ενός υλικού, παραδείγματος χάρη κόπωση, το είδος του υλικού όλκιμο ή ψαθυρό, το είδος της τάσης κατά την αστοχία διαμητική, θλιπτική, την προέλευση της αστοχίας, την κατεύθυνση και την εξέλιξη της ρωγμής μέχρι την τελική αστοχία, τον εντοπισμό κατασκευαστικών ατελειών ή μεταγενέστερων επεμβάσεων, κατεργασιών στο υλικό, και τέλος ακόμη και τη σύσταση των υλικών.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το *JEOL JSM – 6380 LV* και ο στοιχειακός αναλυτής *Oxford Instruments NCAX – Sight*.



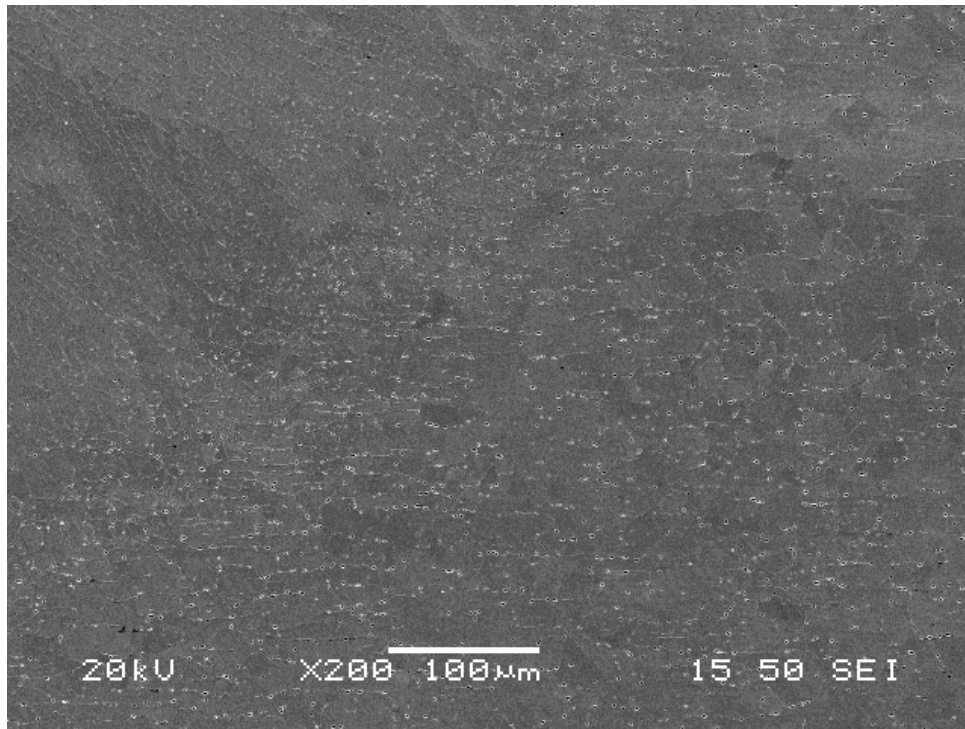
### 6.2.1 Παρατήρηση δοκιμίου S1W

Πρόκειται για το δοκίμιο το οποίο δεν έχει υποστεί καμία κατεργασία και χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της αρχικής μικροδομής. Στις Εικόνες 6.2 – 6.13 παρουσιάζονται οι λαμβανόμενες μικροδομές του δοκιμίου. Λήφθηκαν εικόνες από όλες τις ζώνες της συγκόλλησης και από το βασικό μέταλλο ώστε να παρατηρηθούν οι σχηματιζόμενες φάσεις ή ενώσεις και να εξαχθούν συμπεράσματα αν είναι δυνατό για τις μηχανικές ιδιότητες της συγκόλλησης και τις μεταβολές τους κατά τον εγκάρσιο άξονα της συγκόλλησης. Παρατηρήθηκαν τρεις φάσεις.

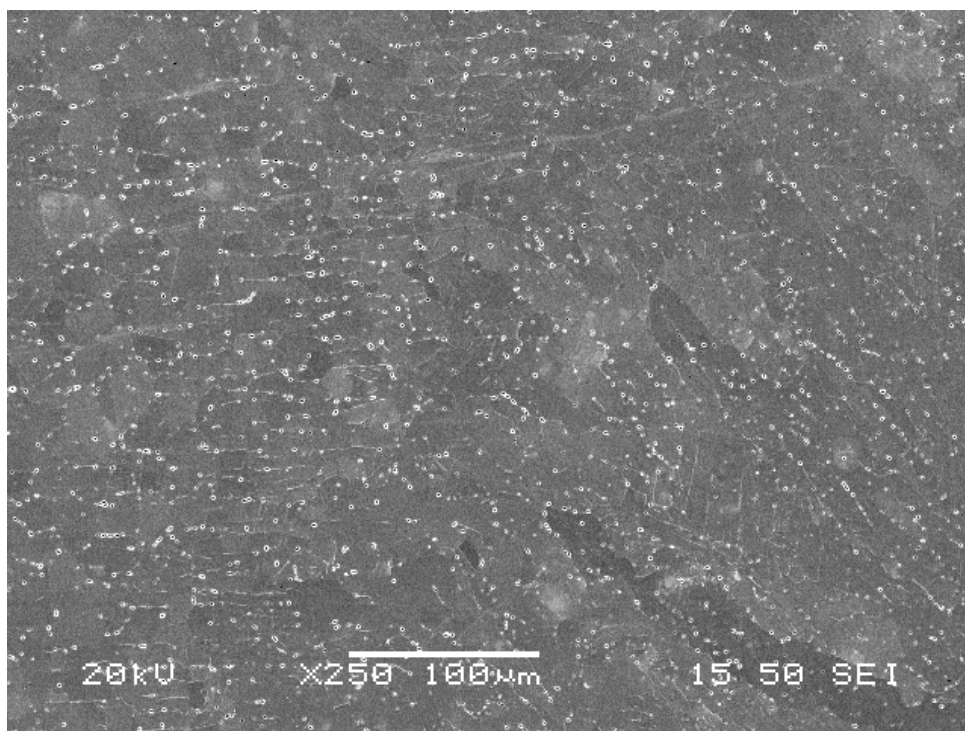
Στο μέταλλο βάσης παρατηρούνται ευμεγέθεις κόκκοι  $\gamma$  φάσης με πολλές ευδιάκριτες διδυμίες, οι οποίες αποτελούν κύριο χαρακτηριστικό τους. Επιπλέον, παρατηρούνται περικρυσταλλικά κατακρημνισμένα καρβίδια  $Cr_{23}C_6$ , των οποίων η χημική σύσταση επιβεβαιώνεται από στοιχειακές αναλύσεις. Τέλος, εντοπίστηκε φερρίτης στην ζώνη τήξης.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του μεγέθους των κόκκων ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση με το μέγεθος των κόκκων του δοκιμίου που υπέστη έκθεση σε κρυογενική θερμοκρασία.

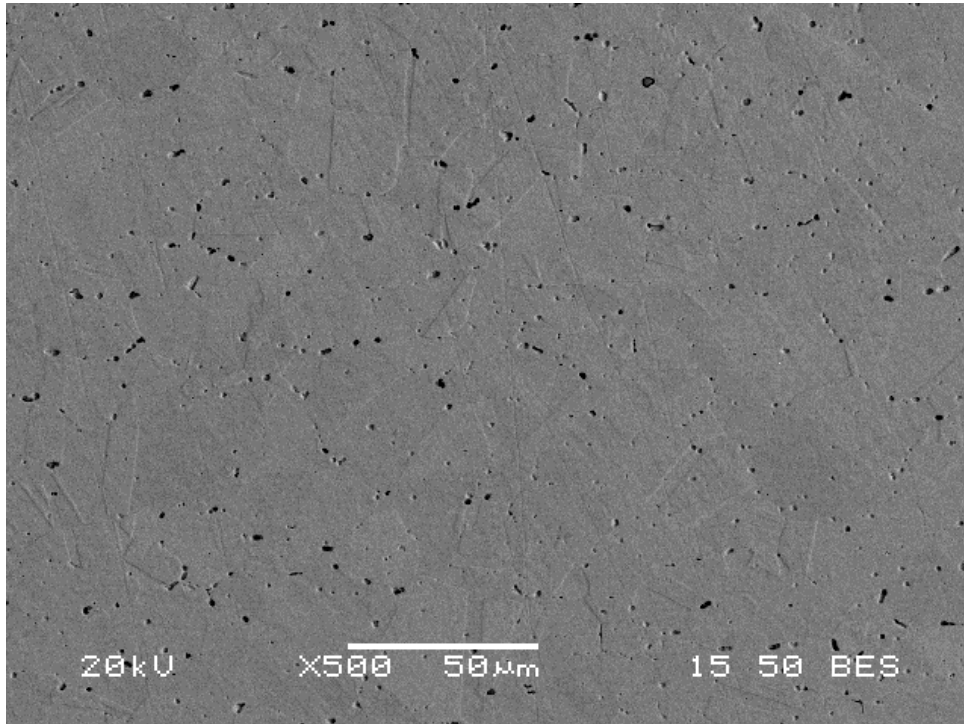
Όλες οι ζώνες της συγκόλλησης διακρίνονται με υψηλή ευκρίνεια, ενώ στην HAZ παρατηρούνται κόκκοι μεγαλύτερου μεγέθους σε σύγκριση με αυτούς στο μέταλλο βάσης.



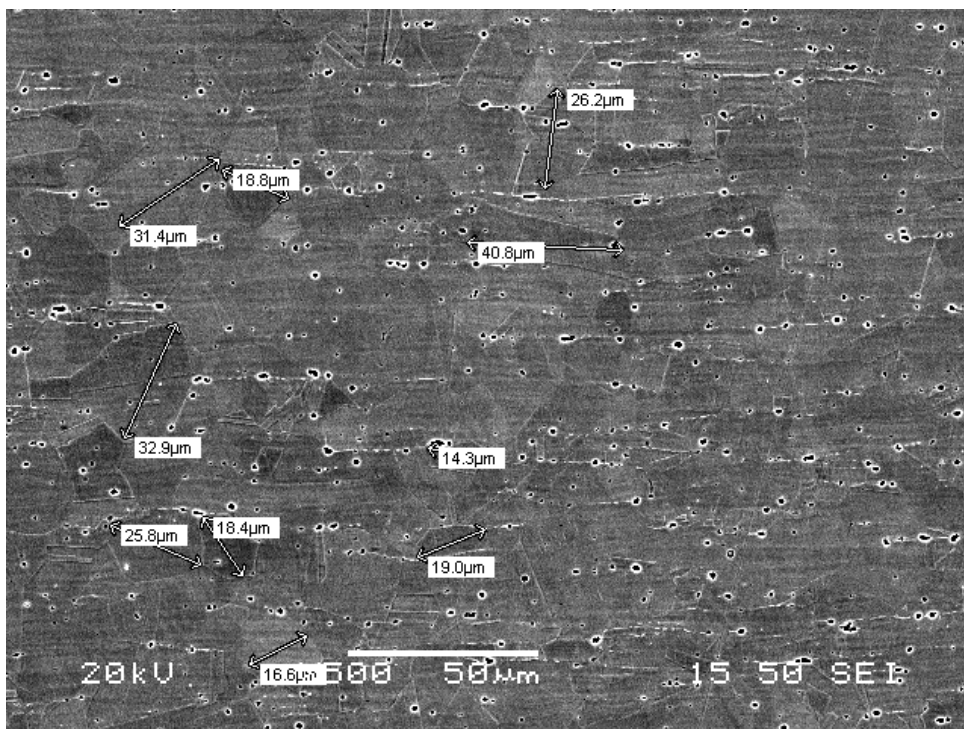
**Εικόνα 6.2:** Διακρίνονται από αριστερά προς τα δεξιά η ζώνη τήξης, η θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τμήμα του μετάλλου βάσης.



**Εικόνα 6.3:** Μικροδομή μετάλλου βάσης, HAZ και ζώνης τήξης. Τα καρβίδια διακρίνονται με υψηλότερη ευκρίνεια, καθώς και η μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων

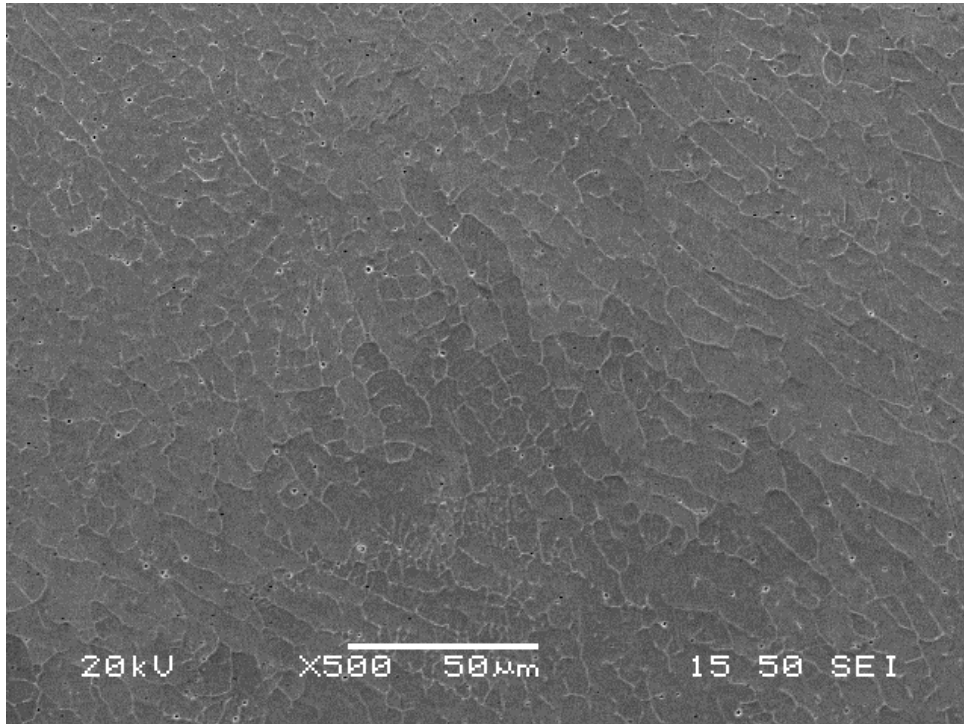


**Εικόνα 6.4:** Μικροδομή με παρατήρηση με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Διακρίνονται διδυμίες της οστενιτικής μήτρας και τα καρβίδια στα όρια των κόκκων κατά κύριο λόγο.

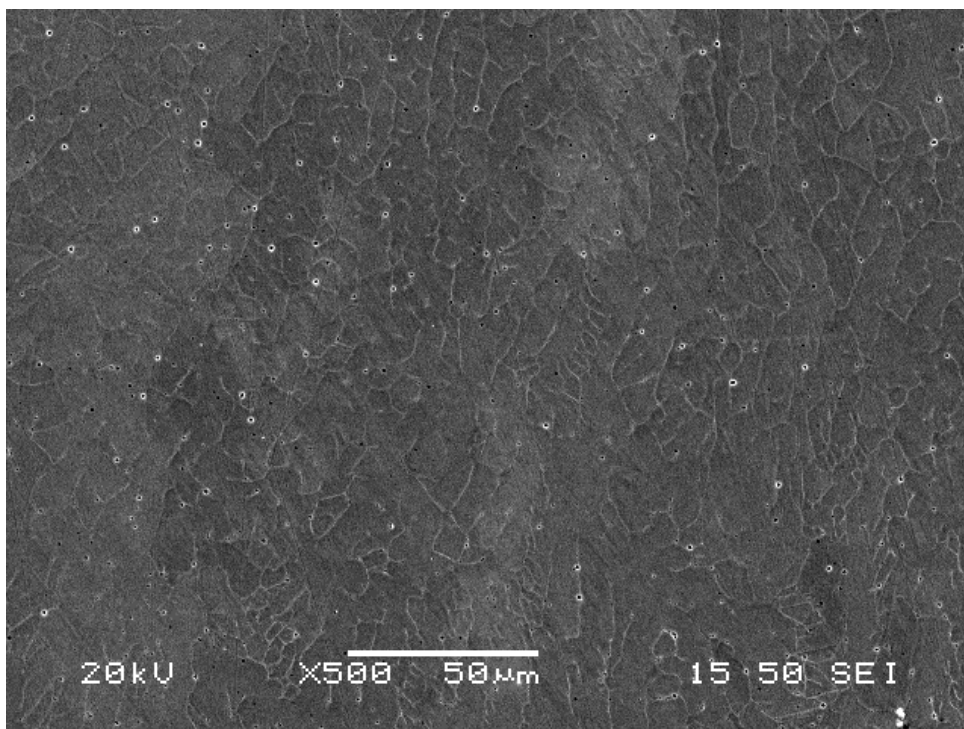


**Εικόνα 6.5:** Μικροδομή μετάλλου βάσης και μέτρηση μεγέθους κόκκων.

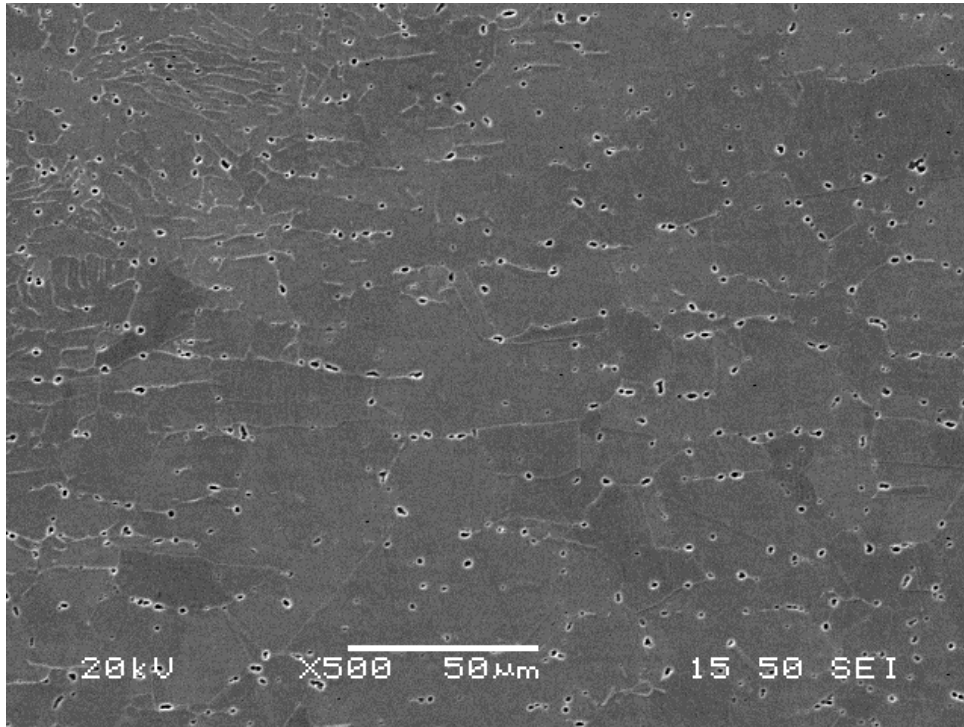




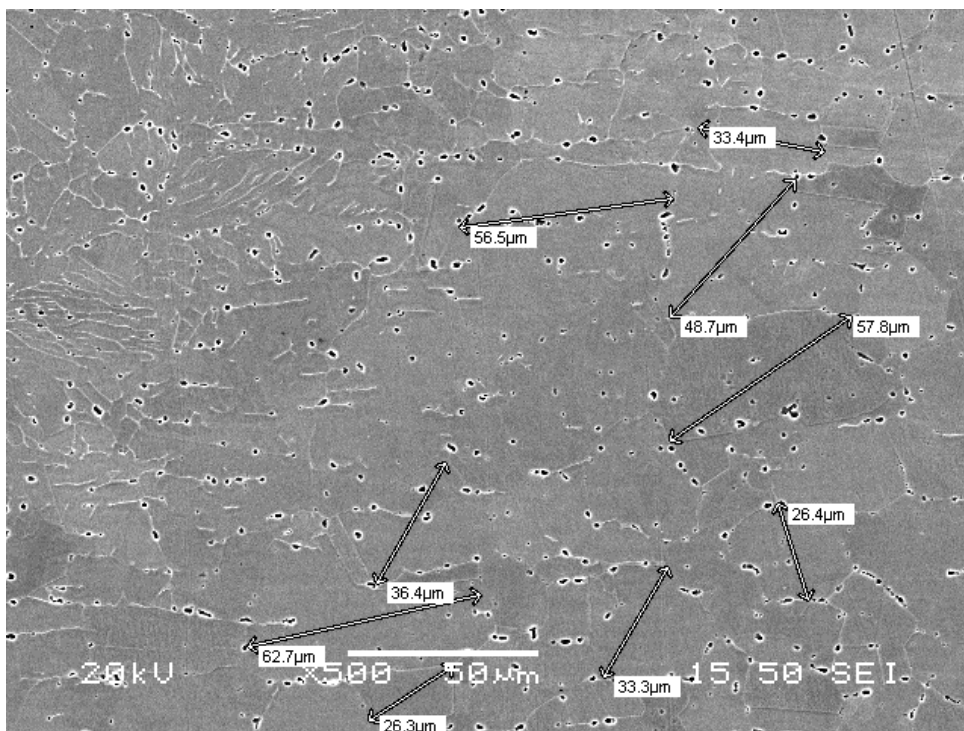
**Εικόνα 6.6:** Μικροδομή ζώνης τήξης, διακρίνεται σκελετοειδής φερρίτης με πολύ μικρό ποσοστό καρβιδίων σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό.



**Εικόνα 6.7:** Μικροδομή ζώνης τήξης, διακρίνεται σκελετοειδής φερρίτης.

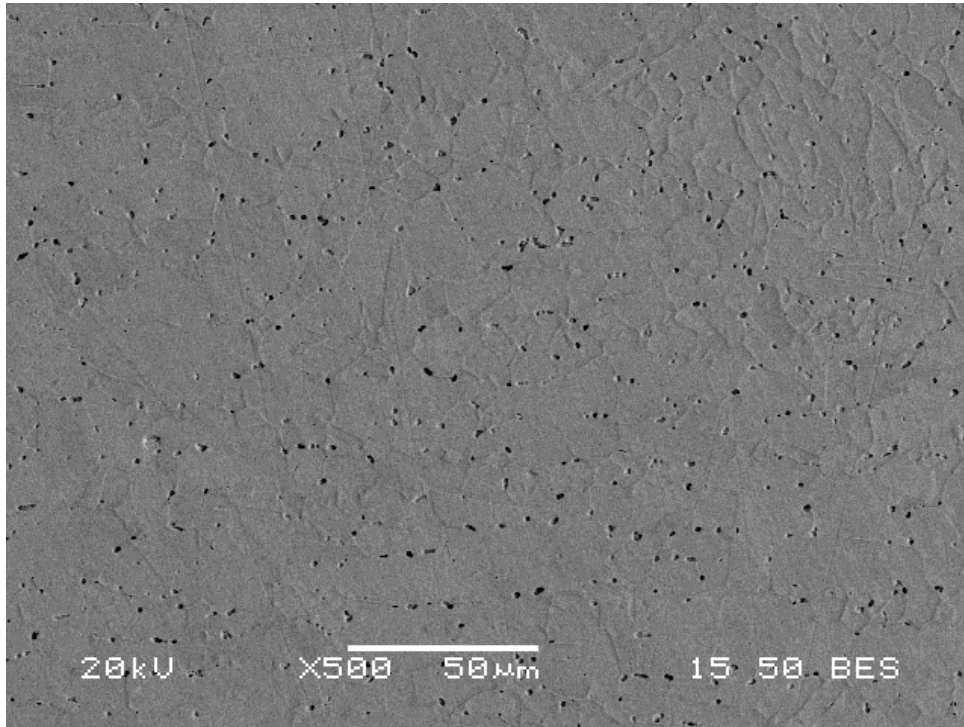


**Εικόνα 6.8:** Μικροδομή HAZ και τμήματος της ζώνης τήξης, διακρίνονται περικρυσταλλικά καρβίδια και ευμεγέθεις οστενιτικοί κόκκοι.

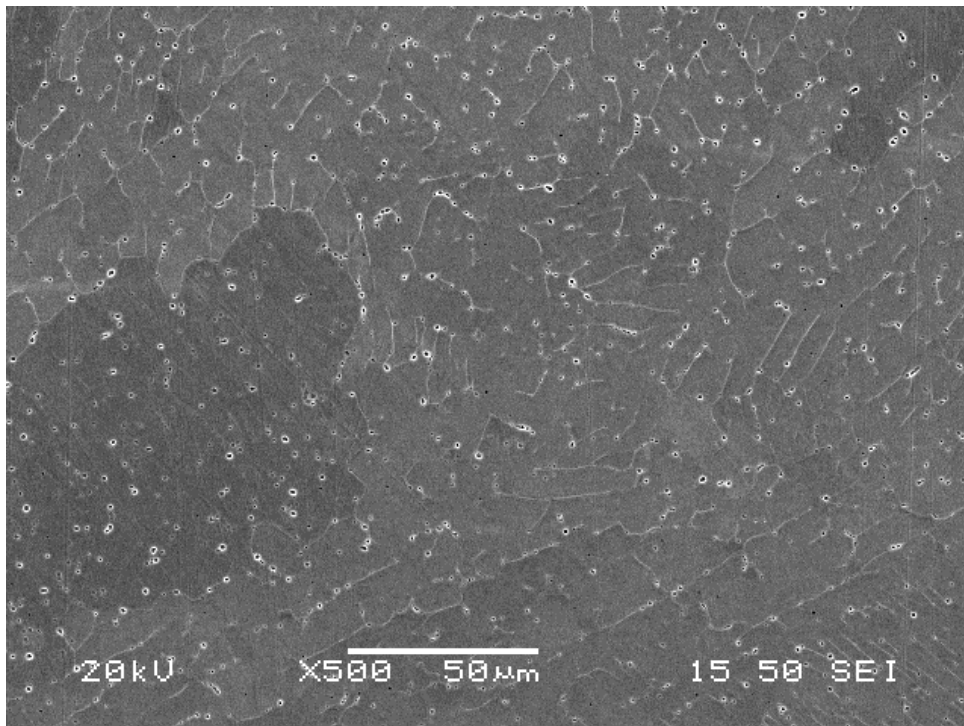


**Εικόνα 6.9:** Μικροδομή HAZ και τμήματος της ζώνης τήξης, διακρίνονται περικρυσταλλικά καρβίδια και μέτρηση μεγέθους κόκκων.

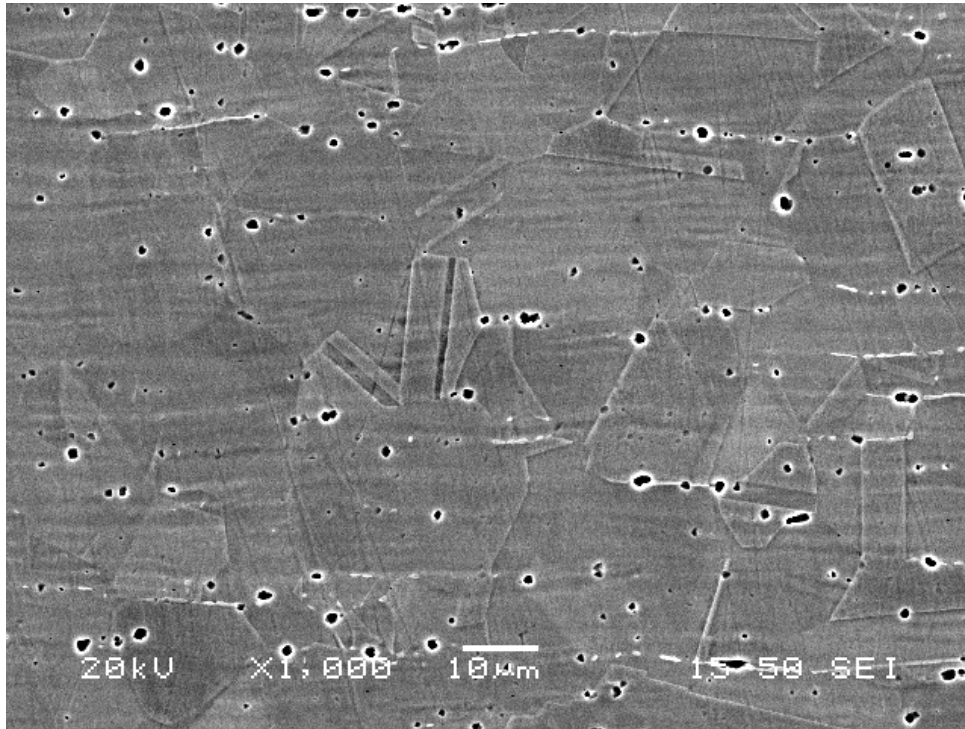




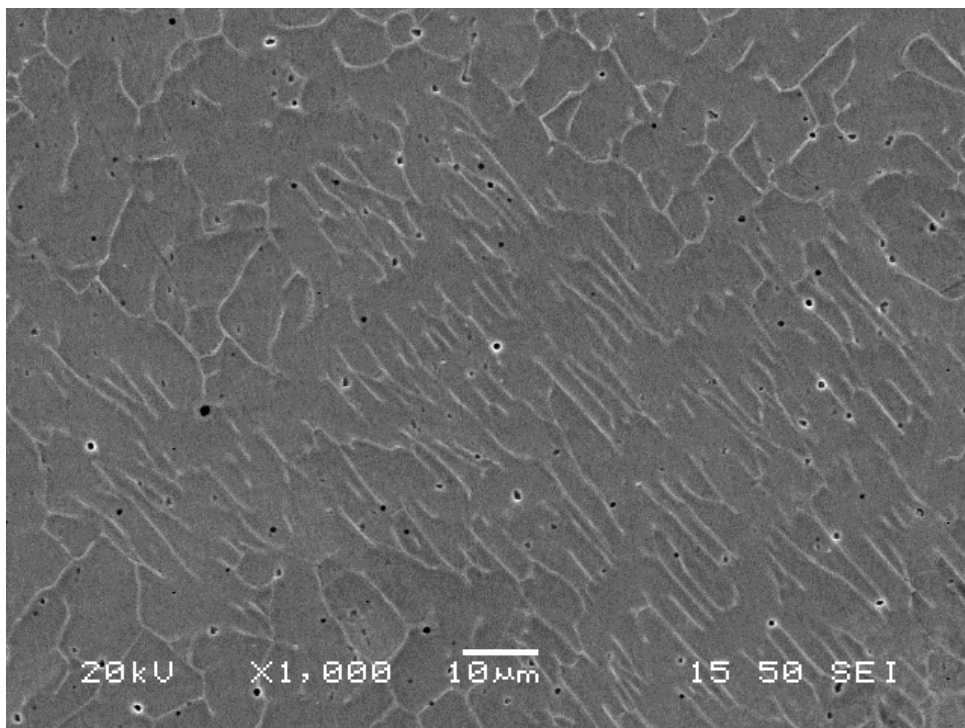
**Εικόνα 6.10:** Μικροδομή HAZ και ζώνης τήξης.



**Εικόνα 6.11:** Μικροδομή ζώνη τήξης.

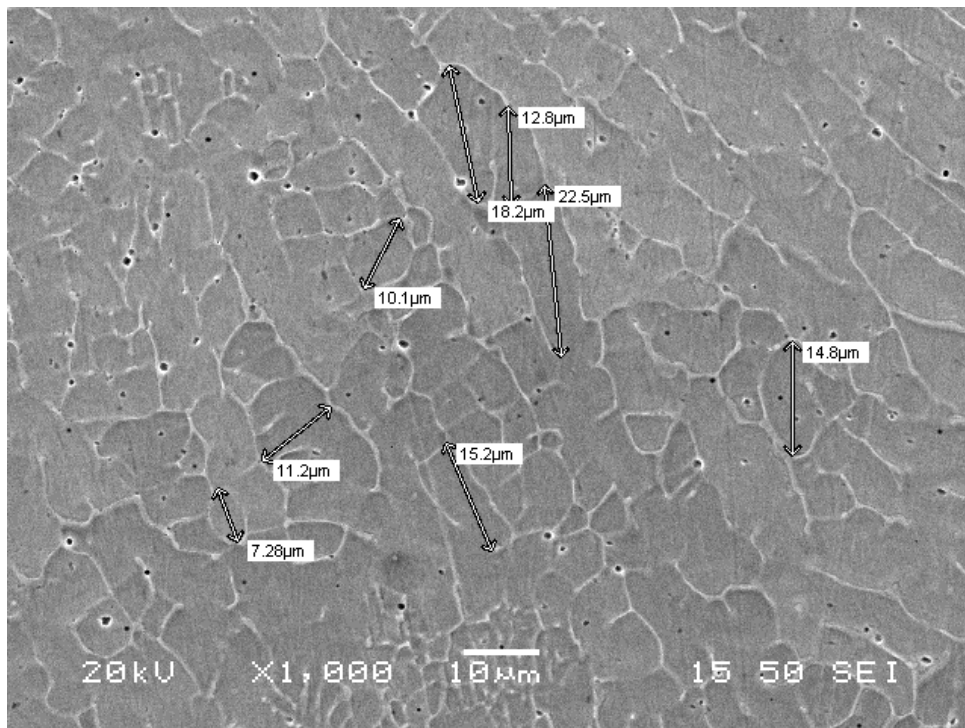


**Εικόνα 6.12:** Μικροδομή μετάλλου βάσης διακρίνονται περικρυσταλλικά καρβίδια και διδυμίες από την δομή FCC.

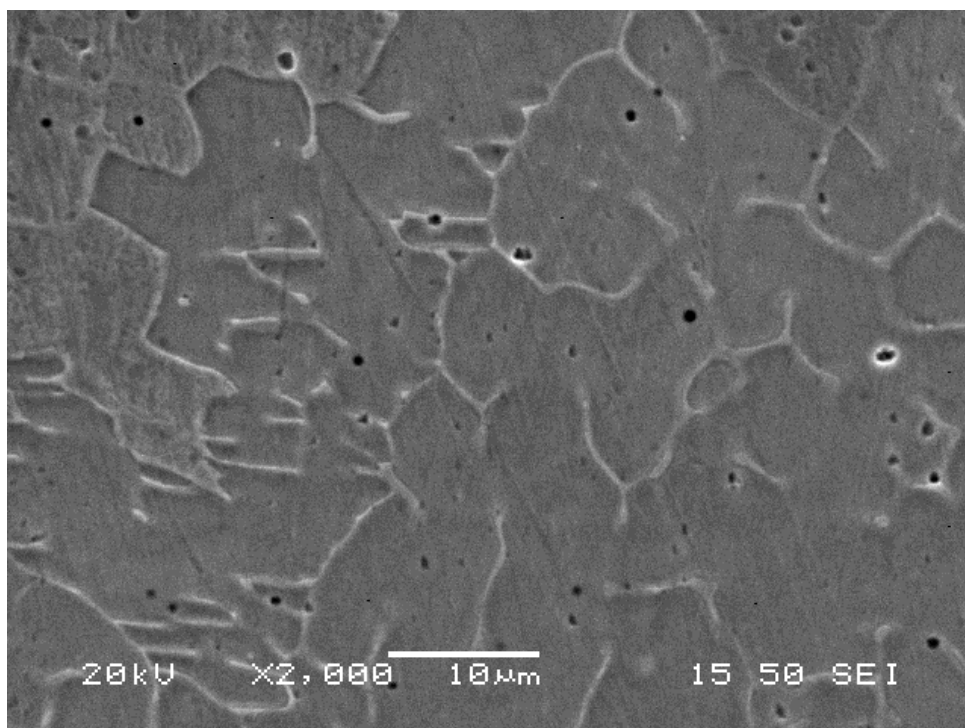


**Εικόνα 6.13:** Μικροδομή ζώνη τήξης όπου διακρίνεται σκελετοειδής φερρίτης.





**Εικόνα 6.14:** Μικροδομή ζώνη τήξης όπου διακρίνεται σκελετοειδής φερρίτης και μέτρηση μεγέθους κόκκων.



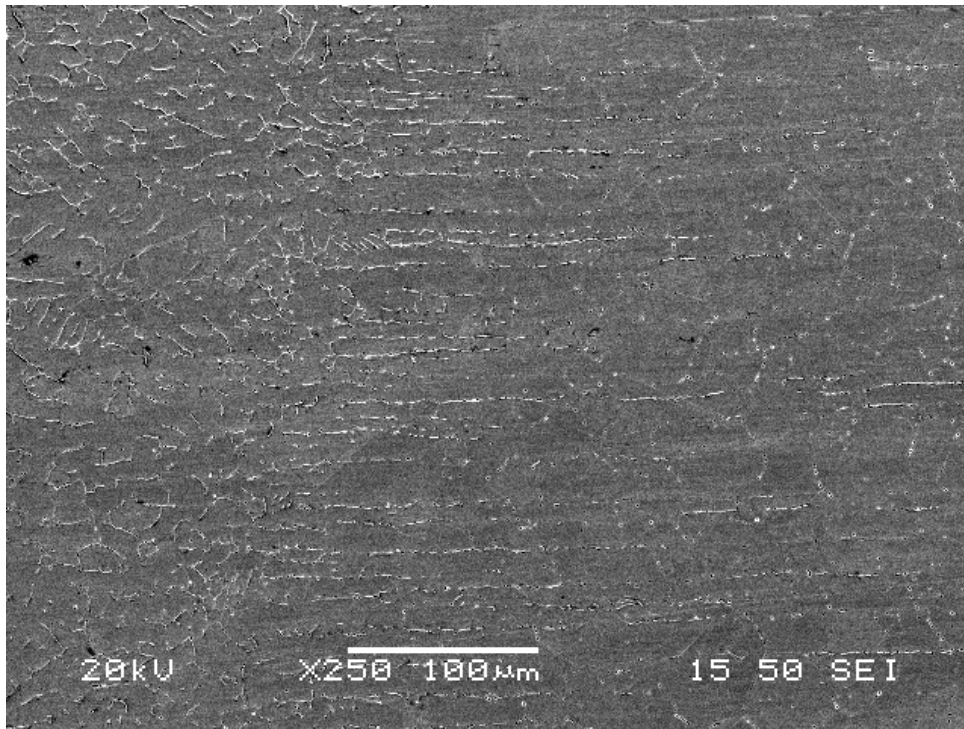
**Εικόνα 6.15:** Μικροδομή ζώνη τήξης όπου διακρίνεται σκελετοειδής φερρίτης.



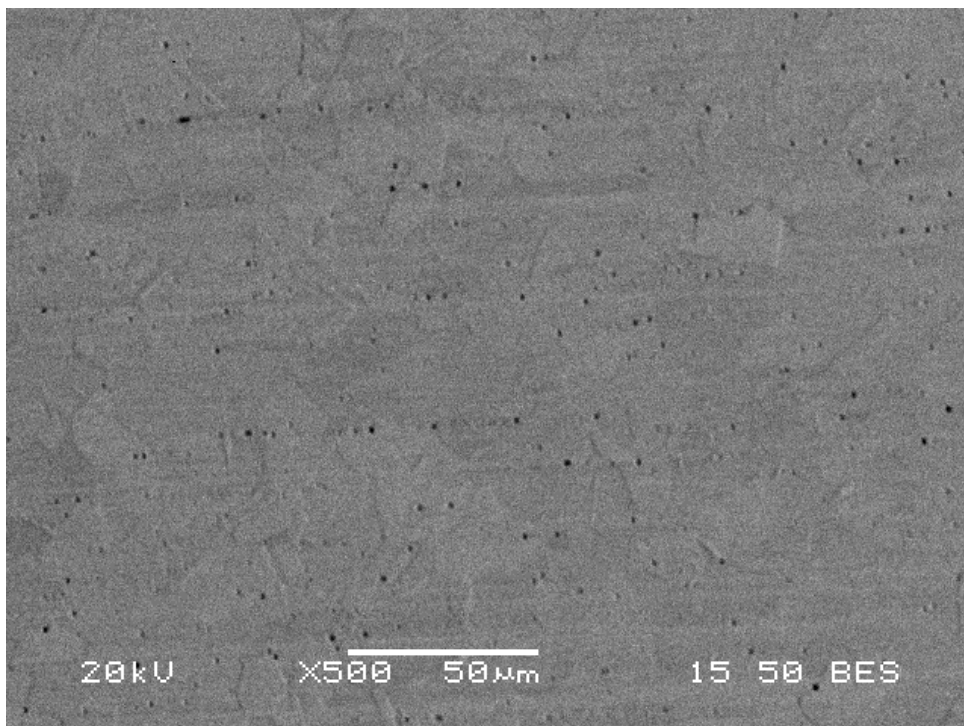
## 6.2.2 Παρατήρηση δοκιμίου S6W

Το δοκίμιο εκτέθηκε σε ατμούς υγρού αζώτου και στην συνέχεια εμβαπτίσθηκε σε αυτό, όπου και παρέμεινε για 72 ώρες έως την ομαλή απόψυξη του σε διάστημα 24 ωρών. Εξετάσθηκαν όλες οι περιοχές της συγκόλλησης και το μέταλλο βάσης για την διαπίστωση τυχόν μεταβολών που πραγματοποιήθηκαν λόγω της ψύξης. Στις Εικόνες 6.16 – 6.29 φαίνονται οι λαμβανόμενες μικροδομές. Παρατηρήθηκαν τέσσερις φάσεις.

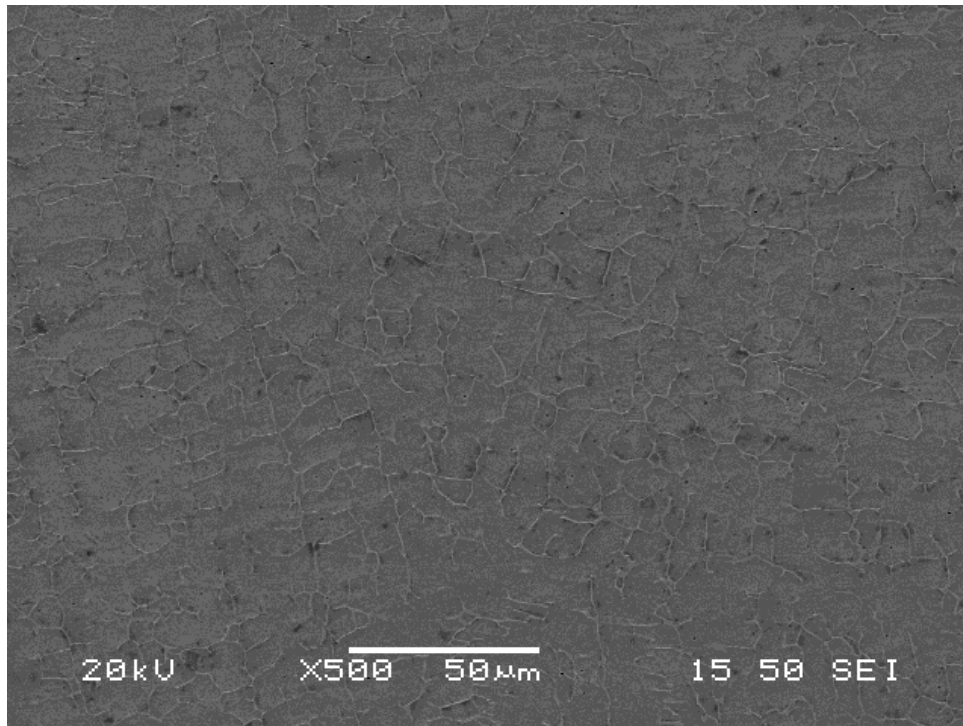
Η πρώτη διαπίστωση ήταν ότι το μέγεθος των κόκκων μειώθηκε, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από την μέτρησεις που πραγματοποιήθηκαν.



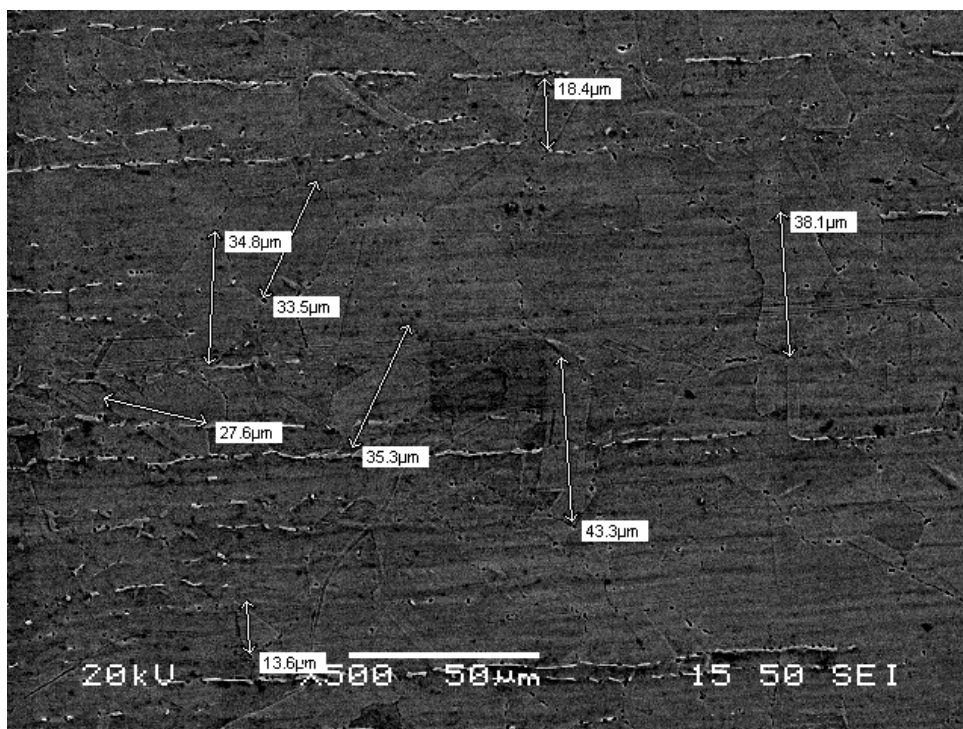
**Εικόνα 6.16:** Μικροδομή διακρίνονται η ζώνη τήξης, η HAZ και τμήμα του μετάλλου βάσης. Παρατηρείται μείωση του μεγέθους των κόκκων.



**Εικόνα 6.17:** Μικροδομή μετάλλου βάσης, παρατηρείται ότι τα καρβίδια δεν εντοπίζονται μόνο περικρυσταλλικά όπως στο δοκίμιο S1 αλλά και ενδοκρυσταλλικά, ενώ διακρίνεται μείωση του μεγέθους των κόκκων.

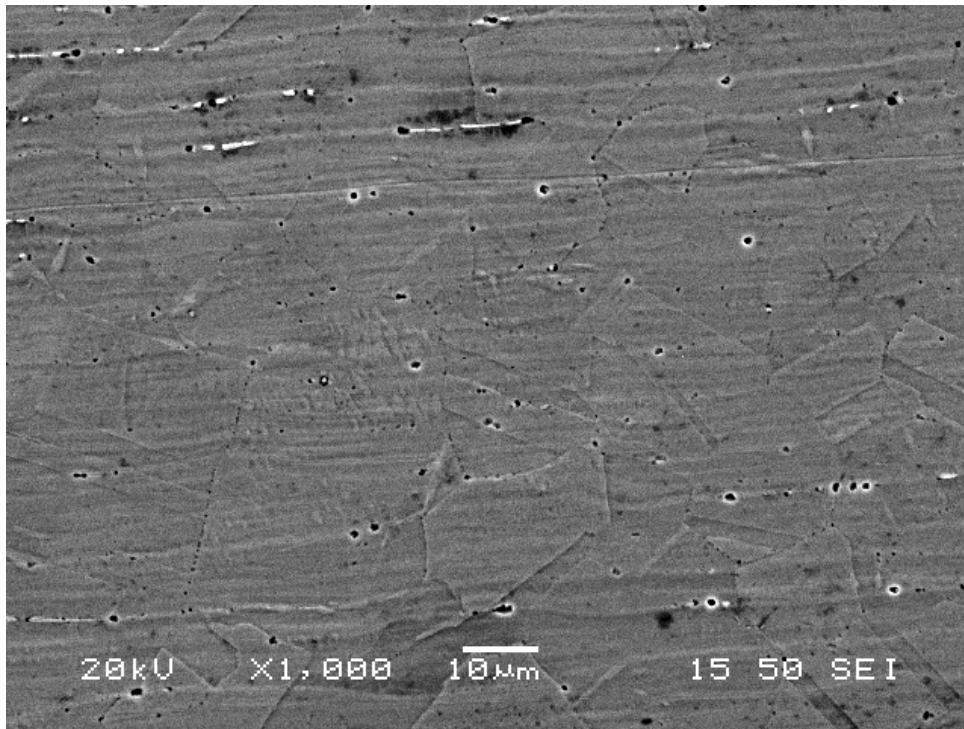


**Εικόνα 6.18:** Μικροδομή ζώνης τήξης, διακρίνεται σκελετοειδής φερρίτης.

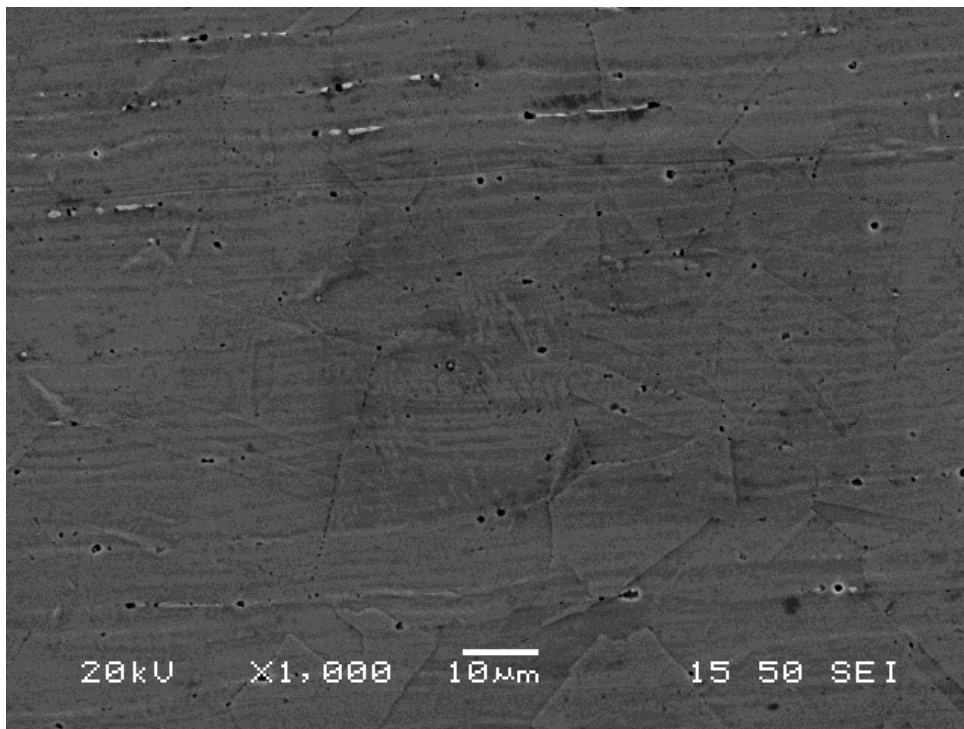


**Εικόνα 6.19:** Μικροδομή HAZ και μέτρηση μεγέθους των κόκκων.

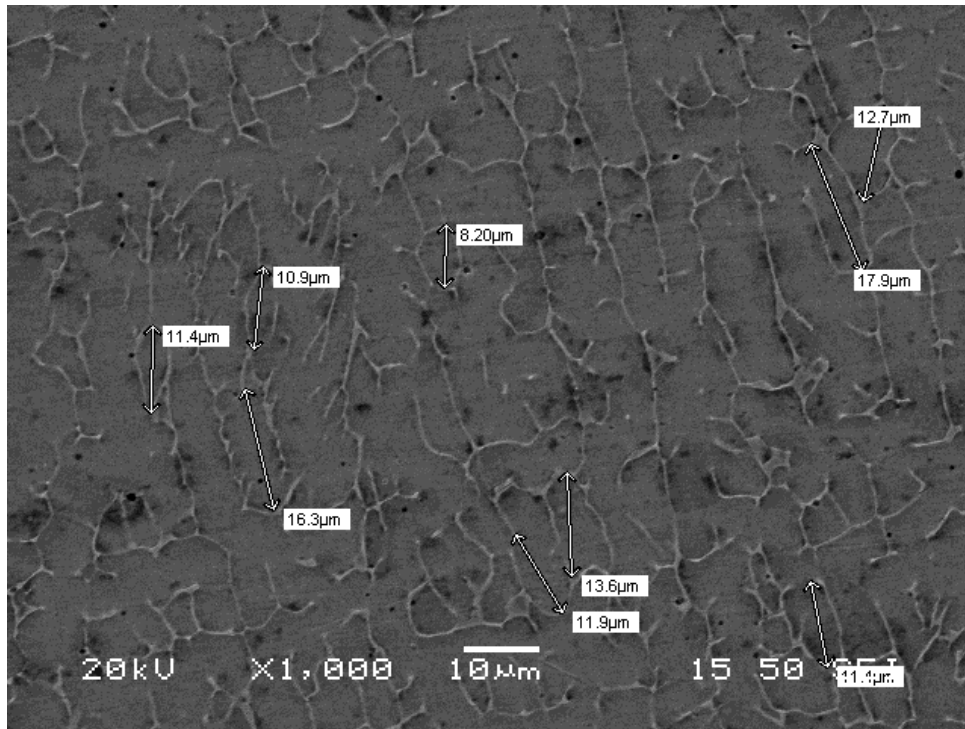




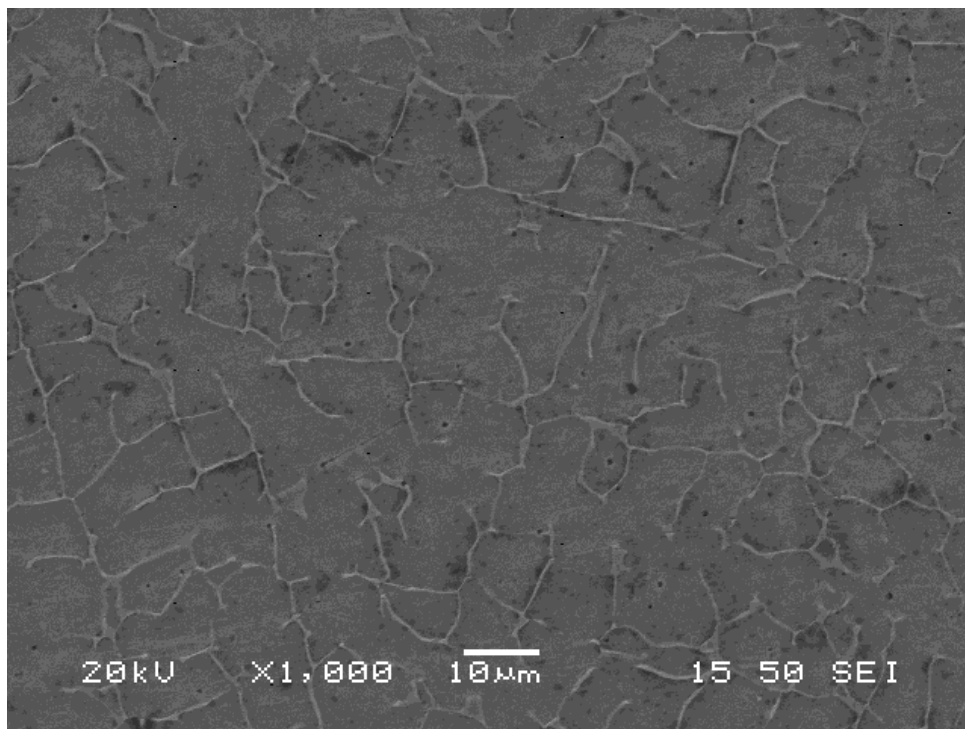
**Εικόνα 6.20:** Μικροδομή μετάλλου βάσης, διακρίνεται μια νέα φάση στα αριστερά που δεν υπήρχε στο S1.



**Εικόνα 6.21:** Μικροδομή μετάλλου βάσης, διακρίνεται μια νέα φάση που δεν υπήρχε στο S1.

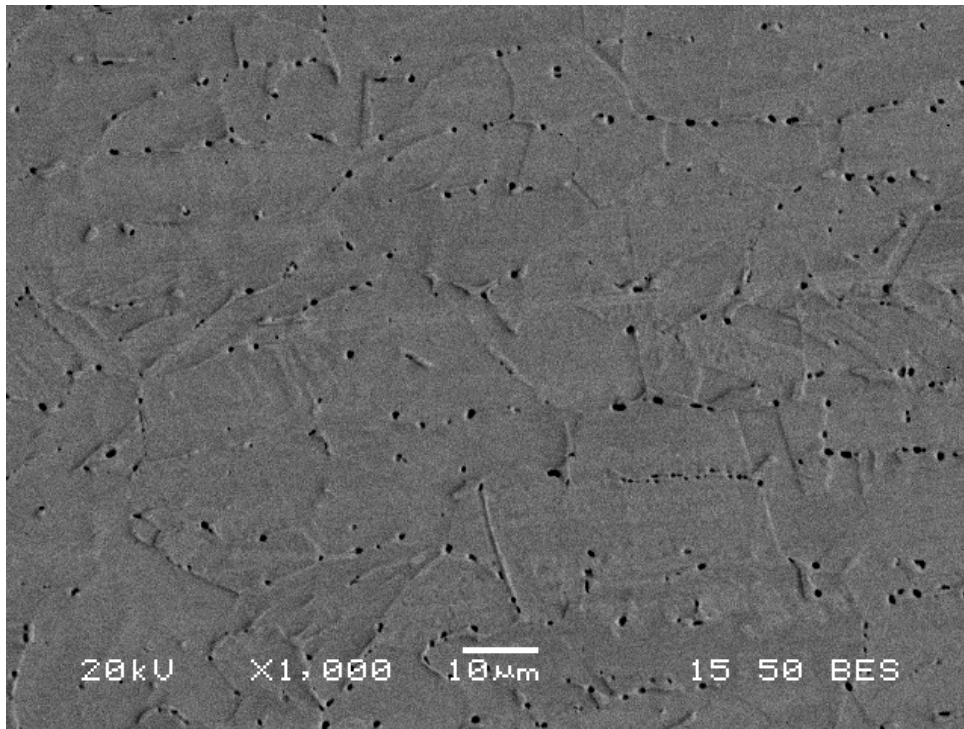


**Εικόνα 6.22:** Μικροδομή ζώνης τήξης και μέτρηση μεγέθους κόκκων.

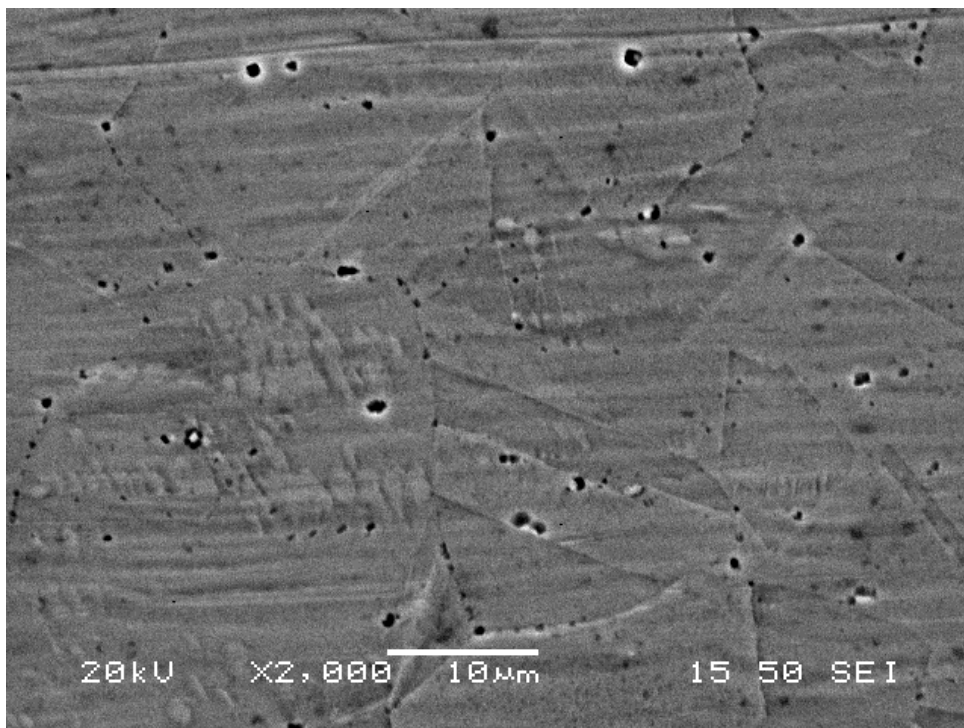


**Εικόνα 6.23:** Μικροδομή ζώνης τήξης.

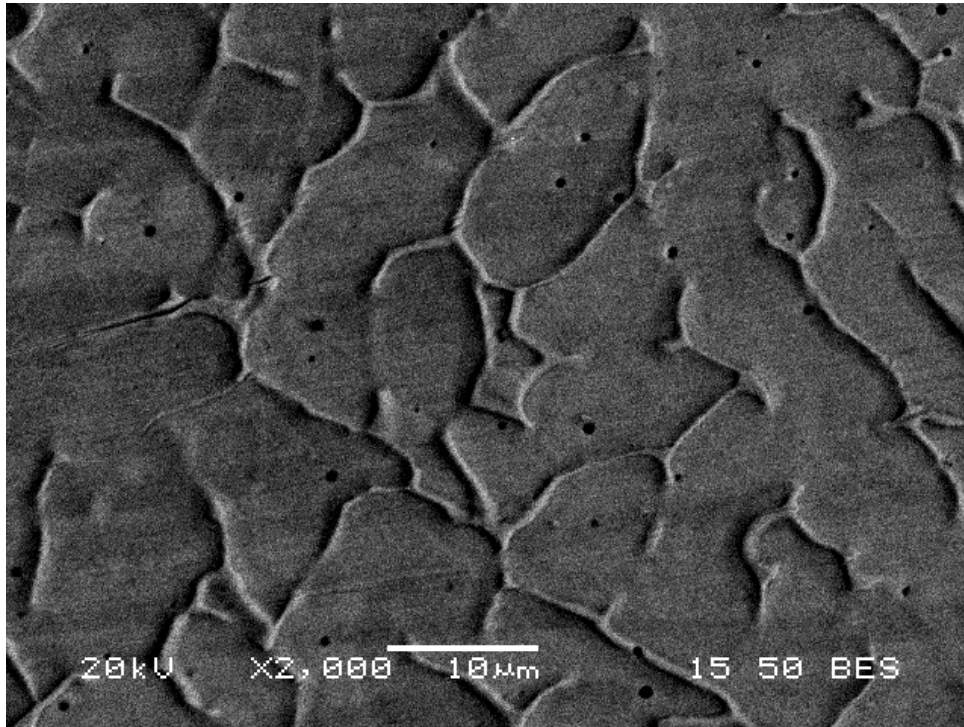




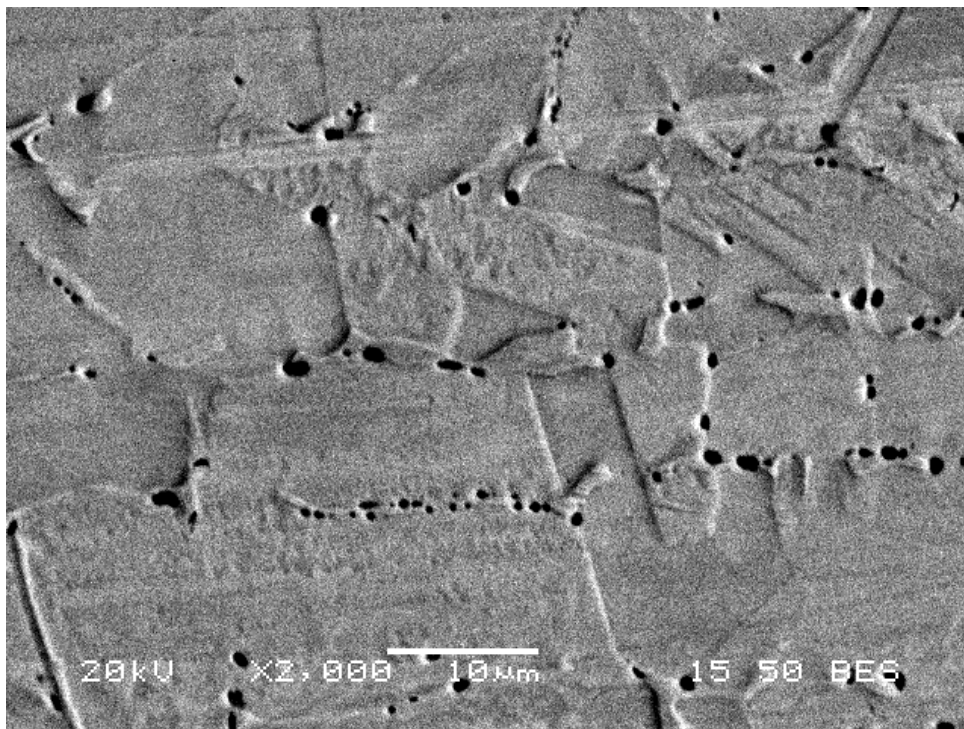
**Εικόνα 6.24:** Μικροδομή HAZ οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.



**Εικόνα 6.25:** Μικροδομή μέταλλο βάσης και η νέα φάση.

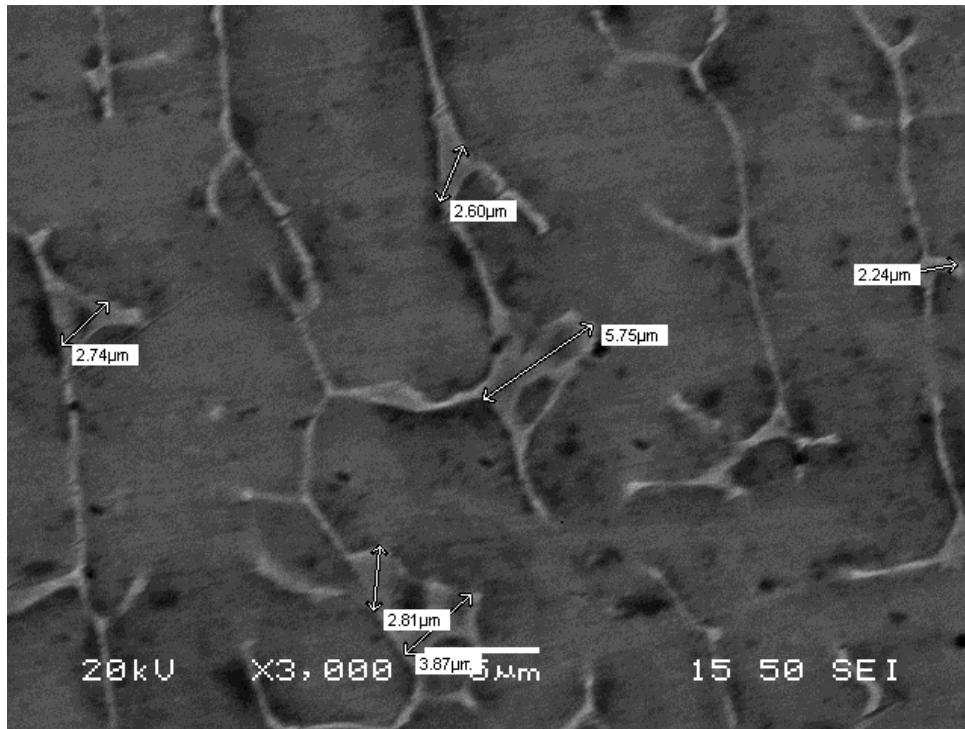


Εικόνα 6.26: Μικροδομή ζώνη τήξης.

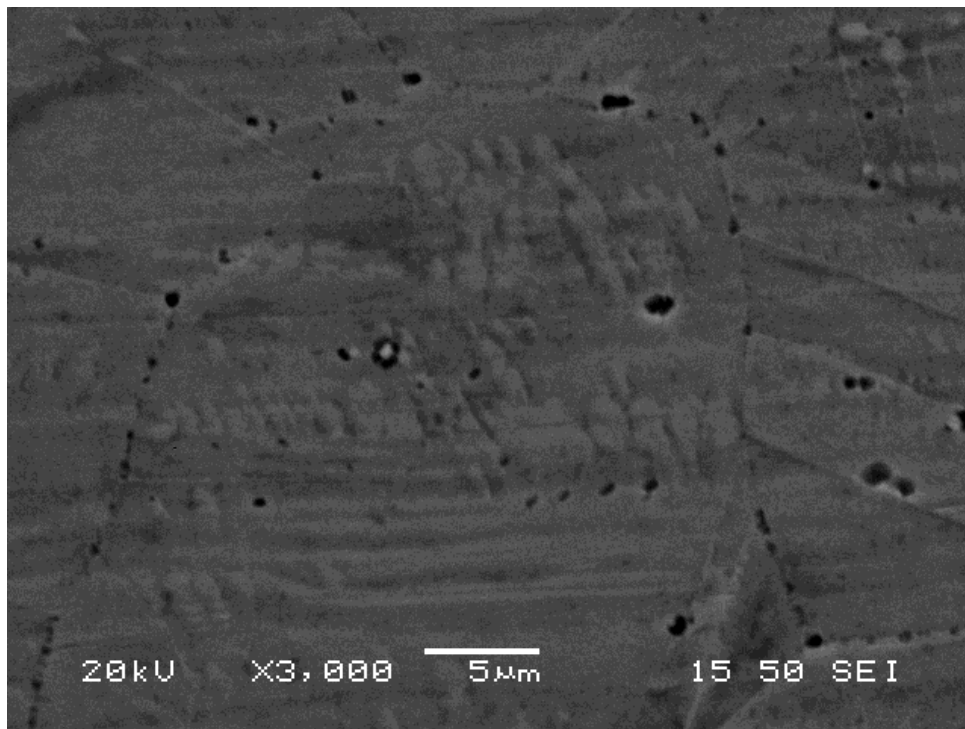


Εικόνα 6.27: Μικροδομή HAZ.





**Εικόνα 6.28:** Μικροδομή ζώνη τήξης και μέτρηση μεγέθους φάσης.



**Εικόνα 6.29:** Μικροδομή μέταλλο βάσης



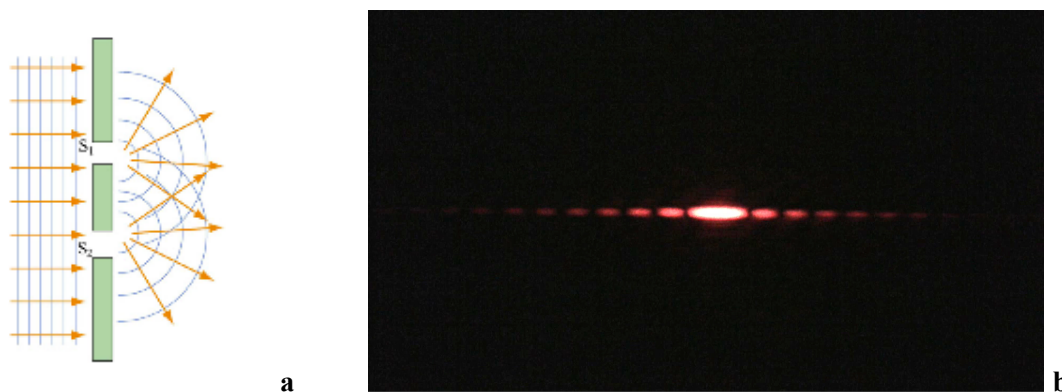
### 6.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X-ray Diffraction (XRD) αποτελεί μια μέθοδο προσδιορισμού της ατομικής δομής ενός κρυστάλλου. Επιπλέον, από μια ανάλυση XRD μπορούν να ληφθούν πληροφορίες και για την σύνθεση του δείγματος. Μέσω της μελέτης της σχετικής έντασης των κορυφών καθορίζονται οι σχετικές ποσότητες των φάσεων. Επίσης, από το XRD προσδιορίζονται οι ιδιότητες της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου και λαμβάνονται πληροφορίες για το είδος συμμετρίας Bravais που παρουσιάζει. Επιπλέον, μέσω του XRD μελετάται η δομή των κρυστάλλων σε συνάρτηση με ορισμένες παραμέτρους, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία.

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση με XRD σε τέσσερα κατάλληλα προετοιμασμένα δείγματα, το ένα ζεύγος δειγμάτων ( δοκίμιο μετάλλου βάσης και δοκίμιο συγκόλλησης ) δεν είχε εκτεθεί σε κρυογενική θερμοκρασία και το άλλο αντίστοιχο ζεύγος είχε υποστεί κρυογενική κατεργασία.

#### 6.3.2 Περίθλαση – Νόμος Bragg

Περίθλαση είναι η διάχυση των κυμάτων όταν διέρχονται από μια οπή ή ένα εμπόδιο με διαστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος τους. Το φαινόμενο της περίθλασης γίνεται κατανοητό μέσω της αρχής του Huygen, σύμφωνα με την οποία, *Κάθε απρόσκοπτο σημείο στο μέτωπο ενός κύματος ενεργεί ως πηγή δευτερογενών σφαιρικών κυμάτων. Το νέο μέτωπο κύματος είναι η εφαπτόμενη επιφάνεια σε όλα τα δευτερογενή σφαιρικά κύματα.* Τα δευτερογενή σφαιρικά κύματα υπακούουν στους κανόνες της συμβολής, δημιουργώντας περιοχές πλήρους απόσβεσης και περιοχές πλήρους ενίσχυσης.

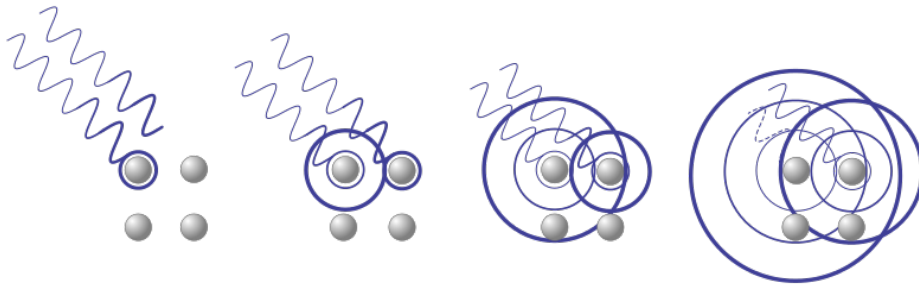


**Σχήμα 6.2:** **a:** Διάχυση του φωτός μετά από διέλευση των κυμάτων μέσα από επιφάνεια περίθλασης. **b:** Εικόνα που παρατηρείται μετά τη περίθλαση δέσμης laser μετά από διέλευση από μια σχισμή.

Όπως προαναφέρθηκε περίθλαση συμβαίνει όταν το φως διαχέεται από μια περιοδική διάταξη καθορισμένης διάταξης δημιουργώντας περιοχές ενίσχυσης και απόσβεσης. Τα κρυσταλλικά υλικά χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό ταξινομημένης ατομικής διάταξης, καθώς η μοναδιαία κυψελίδα επαναλαμβάνεται ορίζοντας τη δομή του κρυστάλλου, επιπλέον το μήκος κύματος των ακτίνων  $X$  είναι παραπλήσιο με τις ενδοατομικές αποστάσεις στον κρύσταλλο. Συνεπώς, ο κρύσταλλος λειτουργεί ως δίκτυο περίθλασης (diffraction grating) για την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Η σκέδαση των ακτίνων  $X$  από τα άτομα του κρυστάλλου δημιουργεί ένα μοτίβο περίθλασης (*diffraction pattern*), το οποίο περιέχει πληροφορίες για τη δομή των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το μοτίβο περίθλασης είναι χαρακτηριστικό κάθε κρυσταλλικού υλικού. Η κρυσταλλική δομή περιγράφει την ατομική διάταξη του υλικού. Στην περίπτωση όπου, τα άτομα διατάσσονται διαφορετικά δημιουργείται διαφορετικό μοτίβο περίθλασης, όπως στην περίπτωση του χαλαζία και του χριστοβαλίτη, και τα δύο αποτελούνται από  $SiO_2$ , η διαφορετική ατομική διάταξη δημιουργεί διαφοροποιημένα μοτίβα περίθλασης. Τα άμορφα υλικά, τα οποία δεν παρουσιάζουν περιοδική ατομική διάταξη δεν δημιουργούν μοτίβα περίθλασης.

Όταν οι ακτίνες  $X$  προσπίπτουν σε ένα άτομο διεγείρουν το ηλεκτρονικό νέφος, εξαιτίας αυτής της διέγερσης εκπέμπεται ακτινοβολία. Τα εκπεμπόμενα κύματα συμβάλλουν μεταξύ τους είτε ενισχυτικά είτε καταστρεπτικά δημιουργώντας ένα μοτίβο περίθλασης σε έναν ανιχνευτή. Σε αυτό το σχηματιζόμενο μοτίβο περίθλασης βασίζεται η ανάλυση XRD.

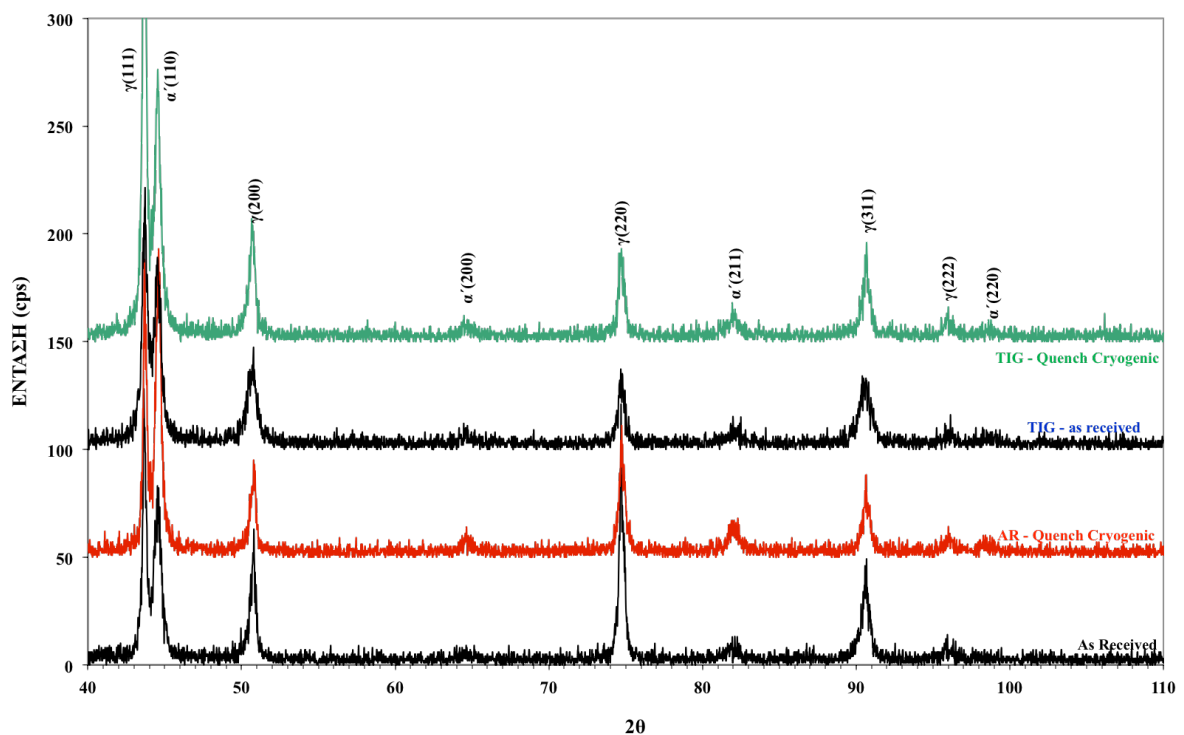


**Σχήμα 6.3:** Η αλληλεπίδραση ακτίνων X με άτομα του κρυστάλλου έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή σφαιρικών κυμάτων τα οποία συμβάλλουν μεταξύ τους.

Η εξίσωση Bragg αποτελεί τη βασική μαθηματική σχέση για τον προσδιορισμό της δομής ενός κρυστάλλου μέσω του μοτίβου περίθλασης που λαμβάνεται από την περίθλαση των ακτίνων X. Η εξίσωση Bragg είναι:  $n\lambda = 2d\sin\theta$  (1.1), όπου d:η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών κρυσταλλικών εδρών, λ:μήκος κύματος, θ:γωνία δείγματος - εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, n:ακέραιος. Ο νόμος του Bragg περιγράφει τις συνθήκες για ενισχυτική συμβολή. Από την εξίσωση Bragg υπολογίζεται η απόσταση d μεταξύ των διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων, καθώς όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες της (1.1) καθορίζονται πειραματικά. Με την συσχέτιση των αποτελεσμάτων με στοιχεία από βάσεις δεδομένων προσδιορίζονται τελικά οι κρυσταλλικές δομές που εντοπίζονται στο δείγμα.

### 6.3.3 Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

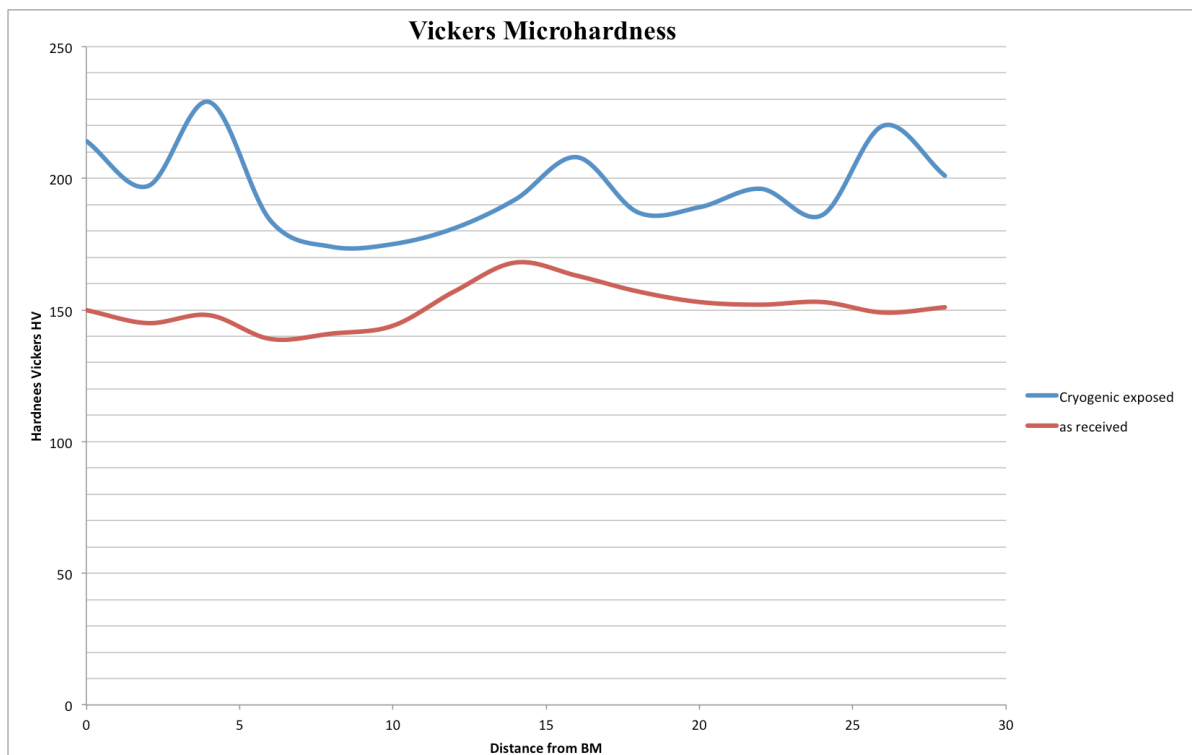
Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης με XRD και των τεσσάρων δειγμάτων, δύο δειγμάτων συγκόλλησης και δύο δειγμάτων μετάλλου βάσης, όπως φαίνεται η μητρική φάση είναι ωστενιτική ενώ εντοπίζεται και  $\alpha'$ - φάση, το ποσοστό της οποίας μεταβάλλεται σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων που έχουν υποστεί έκθεση στο υγρό άζωτο.



Σχήμα 6.4: Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD τεσσάρων δειγμάτων.

## 6.4 Δοκιμή μικροσκληρομέτρησης με την μέθοδο Vickers

Πραγματοποιήθηκε μικροσκληρομέτρηση στον εγκάρσιο άξονα της συγκόλλησης δύο δειγμάτων, ενός που είχε υποστεί κρυογενική κατεργασία και του ανέπαφου. Το φορτίο που ασκήθηκε ήταν 500gr για χρόνο 10s. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4. Παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας μετά την έκθεση στο υγρό άζωτο.



**Σχήμα 6.4:** Μεταβολή σκληρότητας στον εγκάρσιο άξονα της συγκόλλησης από την περιοχή του μετάλλου βάσης προς την ζώνη τήξης. Η κόκκινη γραμμή είναι του δοκιμίου που δεν εκτέθηκε στο υγρό άζωτο και η μπλε του δοκιμίου που εκτέθηκε στο υγρό άζωτο.





## 7.1 Συζήτηση για τα αποτελέσματα

Από την παρατήρηση του δοκιμίου S1W διακρίνονται με υψηλή ευκρίνεια όλες οι ζώνες της συγκόλλησης και οι περιοχές μετάβασης από τη μια ζώνη στην άλλη. Εντοπίστηκαν δύο φάσεις. Η ύπαρξή τους επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με XRD. Ειδικότερα, στην ζώνη τήξης παρατηρείται σκελετοειδής φερρίτης σε ωστενιτική μήτρα, όπως αναμαίνονταν και από την βιβλιογραφική ανασκόπηση, καθώς το δείγμα ήταν ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας με υψηλή περιεκτικότητα σε Cr και χαμηλή σε Ni. Η χημική σύσταση επαληθεύθηκε και από τις στοιχειακές αναλύσεις, που πραγματοποιήθηκαν πιο συγκεκριμένα στην μητρική φάση. Το ποσοστό του Cr κυμαίνονταν μεταξύ 18.76% - 19.59 %wt. και το ποσοστό του Ni 8.16% - 9.41% wt. Επιπλέον, η φάση που εντοπίστηκε περικρυσταλλικά σε όλο το εύρος του υλικού, αλλά σε μικρότερο ποσοστό εντός της ζώνης τήξης, προέκυψε από τις στοιχειακές αναλύσεις που έγιναν. Η εκτίμηση μας είναι ότι πρόκειται για καρβίδιο  $Cr_{23}C_6$ , καθώς περιεκτικότητα του σε Cr κυμαίνονταν μεταξύ 25.17% - 26.91% wt. και σε Ni 3.04% - 6.5% wt. Για πλήρη επιβεβαίωση απαιτείται ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης – TEM.

Στην HAZ παρατηρήθηκαν κόκκοι ωστενίτη μεγαλύτερου μεγέθους σε σχέση με αυτούς στο μέταλλο βάσης και μεγαλύτερο ποσοστό καρβιδίων σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές. Αυτό συμβαίνει λόγω της έκθεσης της περιοχής για περισσότερο χρονικό διάστημα στο θερμοκρασιακό εύρος κατακρήμνισης του καρβιδίου, δηλαδή στους  $500^{\circ}C - 850^{\circ}C$ . Στο μέταλλο βάσης παρατηρούνται ωστενιτικοί κόκκοι, χαρακτηριστικό των οποίων είναι οι διδυμίες, περικρυσταλλικά των οποίων έχουν κατακρημνισθεί καρβίδια  $Cr_{23}C_6$ . Στις επόμενες σελίδες παρατίθενται και τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων των φάσεων του υλικού.

Το δοκίμιο S6W είχε εκτεθεί σε υγρό άζωτο για 72 ώρες και είχε αφηθεί να αποψυχθεί ομαλά για 24 ώρες. Κατά την μικρογραφική παρατήρηση εντοπίστηκαν φερρίτης, ωστενίτης, καρβίδιο  $Cr_{23}C_6$  και πιθανόν μερτσίτης. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με XRD προκύπτει ότι υπάρχει μαρτενσίτης και σημαντική αύξηση του ποσοστού της φάσης  $\alpha'$  σε σχέση με το αρχικό δοκίμιο. Αυτή η αύξηση είναι πιθανό να οφείλεται στον μετασχηματισμό ωστενίτη σε μαρτενσίτη, καθώς εντοπίστηκαν περιοχές στο δείγμα με μικροδομή που μοιάζει με μαρτενσιτική ( Εικόνα 6.20, 6.21, 6.25, 6.29 ). Επιπλέον με βάση την βιβλιογραφία ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός με ψύξη σε κρυογενική θερμοκρασία είναι δυνατό να συμβεί, καθώς ο χάλυβας S304 είναι μετασταθής. Παρ'όλα αυτά η μητρική φάση παραμένει ωστενιτική ως επί το πλείστον γεγονός που αιτιολογεί και την διατήρηση της δυσθραυστότητας και της ολκιμότητας του υλικού στις κρυογενικές θερμοκρασίες. Η μεγαλύτερη αύξηση στο ποσοστό της φάσης  $\alpha'$  στο δοκίμιο της συγκόλλησης από την αύξηση στο μέταλλο βάσης, που παρατηρείται στα αποτελέσματα του XRD πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι οι κόκκοι του ωστενίτη στην HAZ έχουν μεγαλύτερο μέγεθος, οπότε μετασχηματίστηκαν πιο εύκολα από τους μικρότερους κόκκους στο μέταλλο βάσης, και

δημιουργήθηκε ελαφρώς περισσότερος μαρτενσίτης. Τα καρβίδια  $Cr_{23}C_6$  εντοπίζονται σε όλο το εύρος του υλικού και όχι μόνο στα όρια των κόκκων.

Από την παρατήρηση των μικροδομών των δύο δοκιμίων η πιο ευδιάκριτη διαφοροποίηση είναι η μεταβολή του μεγέθους των κόκκων, η οποία επαληθεύεται και από τις μετρήσεις μεγέθους που πραγματοποιήθηκαν. Ειδικότερα, το μέσο μέγεθος κόκκων στο δοκίμιο S1W ήταν: BM: 24.42 $\mu$ m, HAZ: 45.34 $\mu$ m, FZ: 11.51 $\mu$ m, ενώ στο δοκίμιο S6W BM: 21.74 $\mu$ m, HAZ: 26.16 $\mu$ m, FZ: 10.23 $\mu$ m. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων σύμφωνα με την σχέση Hall – Petch

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2}$$

όπου  $\sigma_y$  το όριο διαρροής,  $\sigma_0$ ,  $k_y$  σταθερές του υλικού και  $d$  η διάμετρος των κόκκων, η αντοχή του υλικού αυξάνεται με μείωση του μεγέθους των κόκκων και αυξάνεται και η σκληρότητα του, όπως επιβεβαιώνεται και από την δοκιμή της μικρισκληρομέτρησης. Η ύπαρξη των καρβιδίων  $Cr_{23}C_6$  στα όρια των κόκκων μπορεί να προκαλέσει μείωση της αντοχής στην διάβρωση και φαινόμενα περικρυσταλλικής διάβρωσης υπό ορισμένες συνθήκες, λόγω της ευαισθητοποίησης που επιφέρει η μείωση της περιεκτικότητας του μητρικού υλικού σε Cr στις περιοχές γύρω από τα καρβίδια και σχηματίζονται γαλβανικά στοιχεία εντός του υλικού.

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

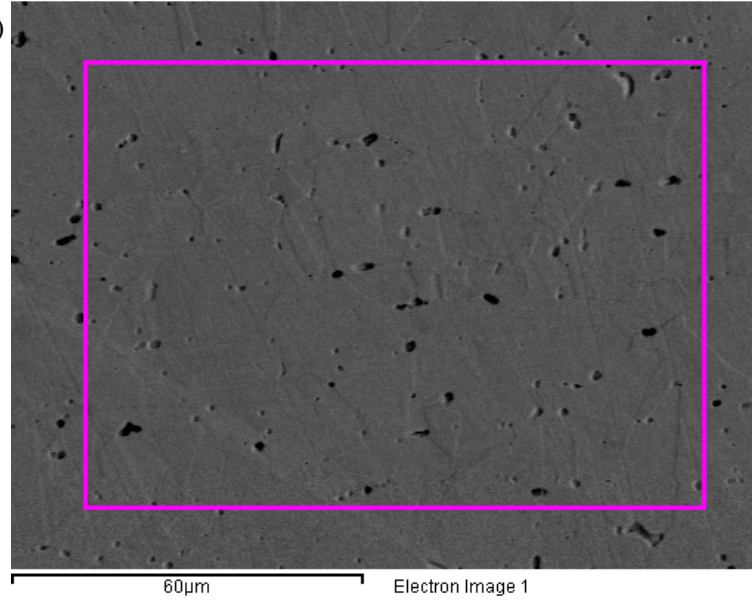
Number of iterations = 2

Standard :

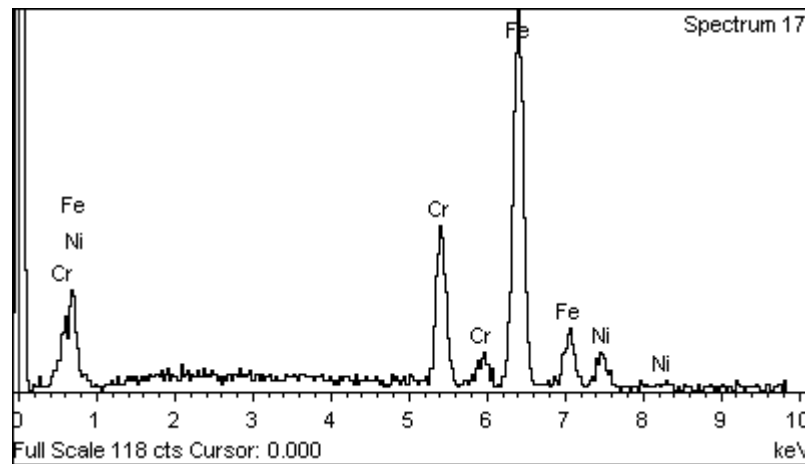
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight %	Atomic %
Cr K	19.29	20.52
Fe K	70.74	70.08
Ni K	9.97	9.40
Totals	100.00	



**Στοιχειακή ανάλυση σε περιοχή στο μέταλλο βάσης του δοκιμίου S1W**

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

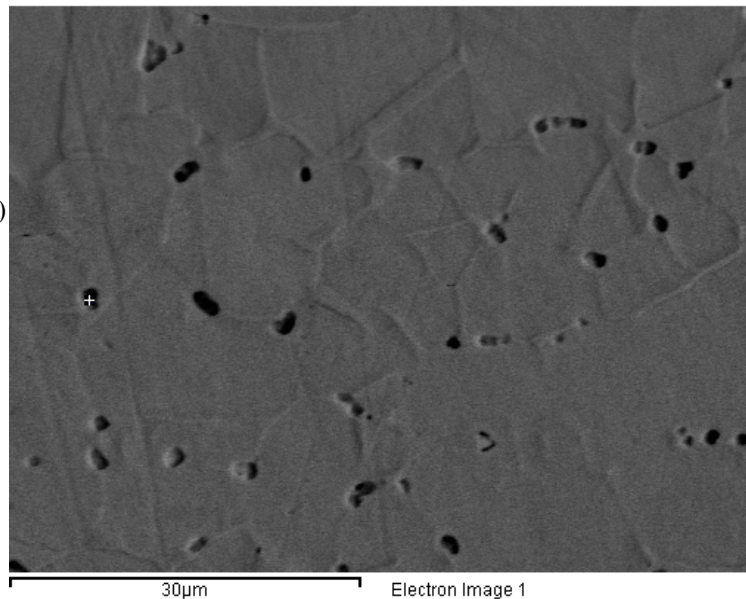
Number of iterations = 2

Standard :

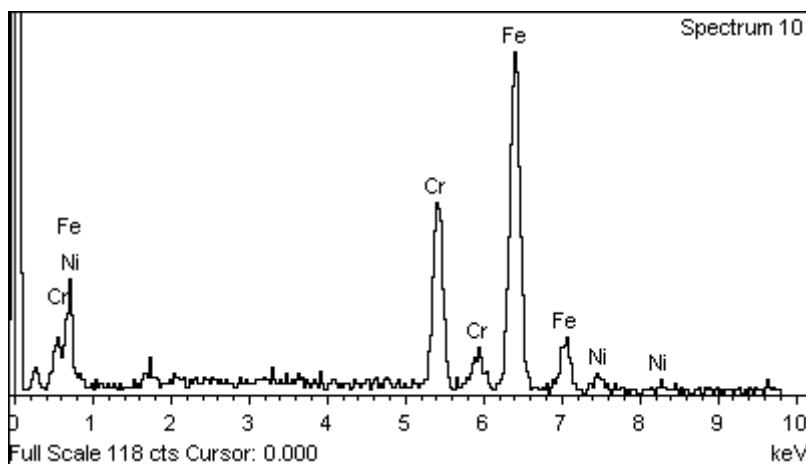
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight %	Atomic %
Cr K	24.51	25.91
Fe K	71.14	70.02
Ni K	4.35	4.07
Totals	100.00	



### Στοιχειακή ανάλυση καρβιδίου στο δοκίμιο S1W.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Φούρλαρης, Δ. Γ. (2016). *Μετασχηματισμοί Φάσεων*. Αθήνα.
- [2]. Παπαδημητρίου, Γ. Δ. *Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα*. Ε.Μ.Π.
- [3]. Παπαδημητρίου, Γ. Δ. *Γενική Μεταλλογνωσία Ι*. Ε.Μ.Π.
- [4]. Παπαδημητρίου, Γ. Δ. *Γενική Μεταλλογνωσία ΙΙ Τα Κράματα*. Ε.Μ.Π.
- [5]. American Bureau of Shipping. *Gas Carrier Module 8*. U.S.A.
- [6]. ASM International. (2000). *Volume 1 Properties Selection: Irons Steels and High Performance Alloys*.
- [7]. ASM International. (2000). *Volume 8 Mechanical Testing and Evaluation*.
- [8]. Chiotopoulos, G.-M. W. (2015). LNG Today and Tomorrow. *In Focus LNG as Ship Fuel DNV GL*.
- [9]. Dieter, G. E. (1961). *Mechanical Metallurgy*.
- [10]. H.K.D.H Bhadeshia, R. H. (2006). *Steels Microstructure and Properties*. Oxford.
- [11]. HYUNDAI Heavy Industries, Ulsan Shipyard. *Cargo Operating Manual*. Republic of Korea.
- [12]. International Maritime Organization. (2016). *IGC Code International Code for the Construction of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk*. London, U.K.
- [13]. International Maritime Organization. (n.d.). *Prevention of Air Pollution from Ships*. Retrieved from [www.imo.org](http://www.imo.org)
- [14]. Kelly, J. (2002). *Stainless Steels*. John Wiley.
- [15]. Kou, S. (2003). *Welding Metallurgy*. U.S.A.: John Wiley Inc.
- [16]. Kutz, M. (2002). *Handbook of Materials Selection*. New York: J. Wiley & Sons, Inc.



- [17]. Nickel Development Institute. Materials for Cryogenic Service: Engineering Properties of Austenitic Stainless Steels.
- [18]. U.S. NAVY. Study of Cryogenic Storage Tank Fatigue Life Low Temperature Mechanicaltesting of AISI 304 and 310 Stainless Steels.
- [19]. W.D., Callister. Materials Science and Engineering An Introduction. Willey.