

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



# Μελέτη της ανάπτυξηςΗΙC σε αγωγούς χάλυβα HSLA με συγκόλληση LSAW

Διπλωματική Εργασία

# Χατζηγεωργίου Φίλιππος

Επιβλέπων: Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

# Μελέτη της ανάπτυξης ΗΙC σε αγωγούς χάλυβα HSLA με συγκόλληση LSAW

Διπλωματική Εργασία

# Χατζηγεωργίου Φίλιππος

Επιβλέπων: Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ..../..../2017

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής	(Υπογραφή
Δ. Πάνιας, Καθηγητής	(Υπογραφή
Σπ. Παπαευθυμίου, Επικ. Καθηγητής	(Υπογραφή

# Περιεχόμενα

Ευχ	αριστίες	5
Περί	ίληψη	6
Abst	tract	6
Εισα	χγωγή	12
Μέρ	ος πρώτο	14
Βιβλ	ιογραφική ανασκόπηση	14
Κεφ	άλαιο 1 – HSLA Χάλυβες	17
1.	1. Διάγραμμα σιδήρου – άνθρακα	17
1.	2. Εισαγωγή στους χάλυβες HSLA	18
1.	3. Κατηγορίες HSLA	19
1.	4. Κραματικά στοιχεία	21
1.	5. Μικροδομές	24
Κεφ	άλαιο 2 - Κατασκευή σωλήνων LSAW	33
2.	1. Εισαγωγή για τους σωλήνες LSAW	33
2.	2. Διαδικασία επεξεργασίας των άκρων (EdgeMilling)	33
2.	3. Διαδικασία πίεσης των άκρων (EdgeCrimping)	34
2.	4. Λειτουργία σχηματισμού J-C-O	34
2.	5. Προ - συγκόλληση (Tackwelding)	36
2.	6. Κατά μήκος συγκόλληση βυθιζόμενου τόξου (LSAW)	37
2.	7. Μηχανική διαστολή (expansion)	38
Κεφ	άλαιο 3 – Ρηγμάτωση από τη διείσδυση του υδρογόνου (HIC)	10
3.	1. Η επίδραση του πετρελαίου και του φυσικού αερίου στους αγωγούς χάλυβα 4	10
3.	2. Διάβρωση	10
3.	3. Μηχανισμός ΗΙC	12
3.	4. Προδιαγραφές για την αύξηση της αντίστασης ανάπτυξης ΗΙC	13
3.	5. Μέθοδος αύξησης της αντίστασης ανάπτυξης ΗΙC	15
3.	6. Άλλες μορφές ρηγμάτωσης λόγω διείσδησης υδρογόνου	19
	3.6.1. Ρηγμάτωση από τη διείσδυση του υδρογόνου με τον σχηματισμό φυσαλίδων (SBC)	19
	3.6.2. Προσανατολισμένη ρηγμάτωση που προκαλείται από το υδρογόνο (SOHIC)	49
	3.6.3. Ρηγμάτωση με σχηματισμό σουλφιδίου υπό συνθήκες έντασης (SSC)	50
Μέρ	ος δεύτερο	52
Κεφ	άλαιο 4 – Πειραματική διαδικασία	52

4.1. Μελετώμενο υλικό	
4.2. Προετοιμασία δοκιμίων για τη δοκιμή ΗΙC	53
4.3. Δοκιμή HIC	53
4.4. Μεταλλογραφική προετοιμασία	54
4.5. Οπτική μικροσκοπία (opticalmicroscopy)	56
4.6. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (ScanningElectronMicroscopy)- Μικροανάλυση (EDX)	56
4.7. Μικροσκληρομετρήσεις (Vickers)	57
Μέρος τρίτο	58
5.1. Αποτελέσματα οπτικού μικροσκοπίου	58
5.1.1. Μικροδομές ζωνών συγκόλλησης	58
5.1.2. Διαστάσεις ρηγματώσεων	65
5.1.3 Δείκτες ρηγματώσεων	70
5.1.4. Μικροδομέςρηγματώσεων	71
5.2. Αποτελέσμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM)	
5.3. Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων	98
Μέρος τέταρτο	100
Κεφάλαιο 6 –Σχολιασμός αποτελεσμάτων	100
6.1. Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων	100
6.2. Συμπεράσματα	102
6.3. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	103
Κεφάλαιο 7- Βιβλιογραφία	104

# Ευχαριστίες

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Dr-Ing. Σπ. Παπαευθυμίου ο οποίος αποτέλεσε το λόγο ύπαρξης του παρόντος εγγράφου καθώς συνέβαλε ουσιαστικά στην προσφορά ενός τόσο σύγχρονου θέματος μέσα από τη βιομηχανία της Ελλάδος.

Ευχαριστώ τους ανθρώπους της εταιρείας «Σωληνουργεία Κορίνθου Α.Ε.» για την πολύτιμη προσφορά των δοκιμίων και συγκεκριμένα τους κ. Ν Βουδούρη, κ. Χ. Παλάγκα, κ. Αθ. Κάπρο και Αθ. Ταζεδάκη που υποστήριξαν την εν λόγω Διπλωματική Εργασία.

Ευχαριστώ τη διοίκηση της εταιρείας «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.» και συγκεκριμένα τους κ. Κ. Δανιηλίδη, Αθ. Μηλιώκα, Γ. Πανταζόπουλο, που επέτρεψαν τη διενέργεια της μελέτης του θεωρητικού υπόβαθρου και των εργαστηριακών δοκιμών στο πλαίσιο της Διπλωματικής Εργασίας μου χρησιμοποιώντας τις εγκαταστάσεις της εταιρείας.

Ευχαριστώ θερμά τον υπεύθυνο εργαστηρίου μεταλλογραφίας του «ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.» κ. Αθ. Βαζδιρβανίδη καθώς επίσης τον κ. Α. Ρίκο για την τεχνική εκπαίδευση και την πολύτιμη καθοδήγησή τους τόσο στο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας όσο και στη συγγραφή της Διπλωματικής Εργασίας.

Ευχαριστώ τον κ. Ε. Γαβαλά και την κα. Μ. Μπουζούνη, υποψήφιοι διδάκτορες Ε.Μ.Π., για τη βοήθεια στην ανάλυση και στη διαμόρφωση της Διπλωματικής Εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια και τους φίλους μου, που λειτούργησαν ιδιαιτέρως υποστηρικτικά, κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας.

#### Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η ευαισθησία στη ρηγμάτωση από τη διείσδυση του υδρογόνου στη περιοχής της συγκόλλησης (και γύρω από αυτή), καθώς και στα αίτια που τη προκάλεσαν. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν δώδεκα (12) δοκίμια (από 4 διαφορετικές παραγωγές) στη περιοχή της συγκόλλησης, στα οποία πραγματοποιήθηκε η δοκιμή HIC (hydrogen induced cracking). Το οπτικό μικροσκόπιο έδειξε, ότι μπαινιτικός φερρίτης με καρβίδια στα όρια των κόκκων είναι η μικροδομή του μετάλλου βάσης για τις παραγωγές Α και Β αλλά και για τη θερμικώς επηρεασμένη ζώνη όλων των παραγωγών. Κοκκώδης μπαινίτης με πολυγωνικό φερρίτη ήταν η μικροδομή του μετάλλου βάσης για τις παραγωγές C και D, ενώ το μέταλλο συγκόλλησης είχε αλλοτριόμορφο και βελλονοειδή φερρίτη για όλες τις παραγωγές. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο συνδυασμός μπαινιτικού φερρίτη με καρβίδια στα όρια των κόκκων είναι επιρρεπής στις ρηγματώσεις, καθώς οι οκτώ (8) ρηγματώσεις που εμφανίστηκαν (όλες από την ίδια παραγωγή), βρίσκονταν όλες σε αυτές τις μικροδομές (Μ.Β. και Θ.Ε.Ζ.). Στο μέταλλο συγκόλλησης, το οποίο είχε τη μεγαλύτερη μικροσκληρότητα (λόγω της παρουσίας του αλλοτριόμορφου και του βελονοειδή φερρίτη) συγκριτικά με τις υπόλοιπες ζώνες, δεν εμφανίστηκαν ρηγματώσεις. Αυτή η παραγωγή είχε το μεγαλύτερο λόγο πάχους με την εξωτερική διάμετρο, το οποίο αποτελεί άλλο ένα λόγο ανάπτυξης ΗΙC. Τέλος, στις ρηγματώσεις διαπιστώθηκαν διαφόρων ειδών εγκλείσματα και κατά κύριο λόγο οξείδια και σουλφίδια του σιδήρου και του μαγγανίου, τα οποία αποτελούν τα σημεία έναρξης ανάπτυξης HIC.

#### Abstract

Through the present diploma thesis, a detailed examination of the sensitivity of hydrogen induced cracking of the welding area (and around of it) was widely analyzed along with the causes of its appearance. For the reason above,twelve (12) samples were carefully examined(4 different productions) in the welding area, in which HIC (hydrogen induced cracking) method was implemented. The optical microscopy had resulted that bainitic ferrite with carbides at the grain boundaries was the microstructure of the base metal of productions A and B and the heat affected zone in contrast for all the productions. The base metal of productions B and C were granular bainite with polygonal ferrite, instead the welding metal had allotriomorphic and acicular ferrite for all the productions. The results showed that the bainitic ferrite with carbides at the grain boundaries oftently created cracks, because the eight (8) cracks (all from the same production) that had occurred, belong to those microstructures (base metal and H.A.Z.). In the welding metal, which had the highest microhardness (because of allotriomorphic and acicular ferrite) compared with the other zones, there were no observations of any crack. This production had the highest ratio of thickness with the outside diameter, which is another important cause of HIC. Finally, there were many types of inclusions in the cracks, especially in oxides and sulfides of iron and manganese, where these inclusions were the starting sites where cracks were occurred.

#### Synopsis

The increase in demand of oil and gas leads to the manufacturing of more tubes. As a result of the high demanding environments, the main goal of oil and gas industry is to improve the quality of the tubes. The oil and gas contains a small amount of hydrogen soulfide (H<sub>2</sub>S), which is the reason of hydrogen induced cracking (HIC). The hydrogen enters into the steel after the corrosion of HSLA steel with the presence of H<sub>2</sub>S. The atomic hydrogen is accumulated in the inhomogeneities of steel and then becomes molecule. This transformation creates bonds with a tendency to increase their volume inside the steel, something that inevitably causes cracking.

Manufacturers continuously invest a significant amount of money in research and development, so as to improve the production procedure technique of steel tubes, reaching higher mechanical properties and higher resistance in sour environments (contains H<sub>2</sub>S). Nowadays, manufacturers use high strength low alloys steels (hsla), which have an ideal combination of formability, weldability, yield strength and low cost. The thermomichanical and the accelerated cooling process is widely used for the transportation of tubes in oil and gas industry. The next step is the J-C-O forming process where the plate starts to look like a tube. The process is followed by the longitudinal submerged arc welding (lsaw), which achieves high deposition rate combined with favorable heat balance. The final basic step is the tube's expansion, where the tube gets its ideal shape after the expander's penetration. The total process and the chemical composition are the main factors that influence the microstructure and the properties of the plate and the tube.

Through this research, twelve samples were examined from the welding area of HSLA steels. These samples came from four different LSAW productions and were not designed to resist in sour environments. Hydrogen induced cracking (HIC) test had been initially implemented to these samples, followed by a detailed examination with the aid of optical microscopy, electronical microscopy and microhardness test.

Productions	grade	OD (inches)	OD (mm)	WT (mm)	WT/OD %	С%	Si %	Mn %
А	X80	48	1219,2	30,0	2,46	0,0631	0,1923	1,8208
В	X70	18	457,2	31,8	6,96	0,0484	0,0454	1,8514
С	X65	36	914,4	22,9	2,50	0,0610	0,2500	1,4810
D	X70	48	1219,2	21,0	1,72	0,0564	0,2507	1,5720
Р%	S %	Cr %	Mo %	Ni %	AI %	Cu %	Nb %	Ti %
0,0094	0,0008	0,1283	0,1215	0,2144	0,0311	0,0153	0,0384	0,0131
0,0065	0,0003	0,2627	0,0084	0,2627	0,0262	0,2505	0,0186	0,0102
0,0098	0,0009	0,0870	0,0010	0,0790	0,0000	0,0090	0,0360	0,0153
0,0071	0,0005	0,0907	0,0730	0,0887	0,0426	0,0137	0,0370	0,0169
V %	Sn %	Ca %	В%	N %	Pb %	As %		
0,0011	0,0011	0,0013	0,0001	0,0017	0,0000	0,0000		
0,0010	0,0010	0,0021	0,0001	0,0034	0,0000	0,0000		
0,0010	0,0020	0,0016	0,0001	0,0029	0,0010	0,0068		
0,0017	0,0013	0,0012	0,0036	0,0001	0,0000	0,0000		

Table 1. Characteristics of the productions

The optical microscopy had resulted that bainitic ferrite with carbides at the grain boundaries was the microstructure of the base metal of productions A and B and the heat affected zone in contrast for all the productions. The base metal of productions B and C were granular bainite with polygonal ferrite, instead the welding metal had allotriomorphic and acicular ferrite for all the productions. All the cracks appeared to be inthe base metal and in H.A.Z. (bainitic ferrite – carbides) of production B, whereas none of these cracks had been found in the welding metal (acicular and allotriomorphic ferrite).In addition, the cracks had been developed in transverse to the rolling direction and had been found in the middle of the thickness.



Figure 1 . Microstructure and place of a crackinto a sample BF: bainitic ferrite

C: carbides

Near to the letter R, there is a circle in the left photo, where a crack exists.

Hydrogen induced cracking appeared only through production B, in which the ratio of thickness with the outside diameter is much higher compared with the other productions. The table below shows the crack sensitivity ratio (CSR), the crack length ratio (CLR) and the crack thickness ratio (CTR) for all the productions.

Table2. HIC ratios

Poduction	CSR %	CLR %	CTR %
А	0,000	0,000	0,000
В	0,077	7,822	0,607
С	0,000	0,000	0,000
D	0,000	0,000	0,000

The electronical microscopy showed that there were different types of inclusions near to the cracks and most of them are oxides and sulfides of Fe and Mn. Those inclusions had a length of  $1-8\mu m$ .

Table 3. Types of inclusions

Oxides:	Fe	Mn	Ti	Nb
Carbides:	Fe	Mn	Ti	Nb
Sulfides:	Fe	Mn	Ti	Nb
Nitrides:	Fe	Mn	Ti	

Microhardness test showed that the welding metal(acicular and allotriomorphic ferrite) was harder than the other zones (base metal and HAZ). Furthermore, production A was substantially harder than the others. Production B had not the highest microhardness despite the presence of the HIC.



Chart 1.Microhardesses

To sum up, the precense of bainitic ferrite with carbides at the grain boundaries in the microstructures in combination with the high ratio of thickness with the outside diameter caused HIC. The inclusion, where found into the cracks, were the spots of initiating cracks. Finally, the microhardness had not big influence on the develop of HIC.

#### Εισαγωγή

Καθώς αυξάνεται η ζήτηση του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, τόσο για την ανάπτυξη της βιομηχανίας, όσο και για τη ζωή των πολιτών, σε συνδυασμό με τα απαιτητικά περιβάλλοντα, στα οποία βρίσκονται οι αγωγοί, δημιουργήθηκε η ανάγκη παραγωγής ειδικών σωλήνων που θα ανταποκρίνονται σε αυτές τις συνθήκες. (1)Για αγωγούς που προορίζονται για μεταφορά είτε φυσικού αερίου είτε πετρελαίου, χρησιμοποιούνται οι ελαφρά κραματωμένοι υψηλής αντοχής χάλυβες (HSLA), οι οποίοι συνδυάζουν υψηλές μηχανικές ιδιότητες με καλή αντίσταση στη διάβρωση.(2)Αυτές οι πλάκες, διαμορφώνονται μέσω της θερμομηχανικής έλασης (TMCP) και στη συνέχεια μέσω της επιταχυνόμενης ψύξης. Για να διαμορφωθούν οι σωλήνες, χρησιμοποιείται η μέθοδος J-C-O, η οποία είναι η κατάλληλη για πάχη αγωγών μεγαλύτερων από 150 mm. (3)Στο επόμενο στάδιο, πραγματοποιείται η συγκόλληση του σωλήνα με τη χρήση της μεθόδου διαμήκους συγκόλλησης με βυθιζόμενο τόξο (LSAW), λόγω των υψηλών ρυθμών παραγωγής που μπορούν να επιτευχθούν. (2) Το τελευταίο βασικό βήμα της όλης διαδικασίας, αποτελεί ο μηχανικός διαστολέας, όπου ο αγωγός αποκτά τη τελική-επιθυμητή του γεωμετρία. (2), (4)Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο που μεταφέρεται στους αγωγούς, μπορεί να προκαλέσει ρηγμάτωση μέσω της διείσδυσης του υδρογόνου στον χάλυβα (HIC). Το συγκεκριμένο φαινόμενο, προκαλείται λόγω του μικρού ποσοστό σε H<sub>2</sub>S, που περιέχουν οι παραπάνω ενώσεις. (5)

Μελέτες έχουν δείξει ανά τα χρόνια, ότι το συγκεκριμένο είδος ρηγμάτωση, επηρεάζεται από τη μικροδομή, τη μορφοποίηση, τη χημική σύσταση και τη θερμική κατεργασία του αγωγού. (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13)

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι ο εντοπισμός των περιοχών της συγκόλλησης, που παρουσιάζουν την υψηλότερη ευαισθησία στην εμφάνιση HIC, όσον αφορά αγωγούς χάλυβα HSLA, που έχουν συγκολληθεί με την τεχνική LSAW. Επιπλέον, στόχος της διπλωματικής είναι να αξιολογηθούν κριτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων ως προς τα πιθανά αίτια της ανάπτυξης του φαινομένου HIC. Επιλέχθηκαν δοκίμια συγκόλλησης από αγωγούς που δεν έχουν παραχθεί για να αντέχουν σε όξινα περιβάλλοντα από τέσσερεις διαφορετικές παραγωγές, ώστε να εμφανιστούν ρηγματώσεις και να μπορέσουν να εξετασθούν. Η προσομοίωση του όξινου περιβάλλοντος στα δοκίμια έγινε μέσω της δοκιμής HIC (σύμφωνα με το πρότυπο NACETM 0284). Ο εντοπισμός, η μέτρηση των διαστάσεων των ρηγματώσεων και η ανάλυση της μικροδομής πραγματοποιήθηκαν στο οπτικό

μικροσκόπιο. Ο χαρακτηρισμός των εγκλεισμάτων στις ρηγματώσεις πραγματοποιήθηκε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Στο τέλος έγιναν μικροσκληρομετρήσεις για τις τρεις ζώνες της συγκόλλησης (μέταλλο βάσης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη, μέταλλο συγκόλλησης) για όλες τις διαφορετικές παραγωγές.

#### Μέρος πρώτο

#### Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η αύξηση της ζήτησης του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, οδήγησε στην αύξηση της ζήτησης παραγωγής αγωγών για τη μεταφοράς τους. Το γεγονός ότι περιέχουν μία μικρή ποσότητα H<sub>2</sub>S, δημιουργεί ρηγμάτωση λόγω της διείσδυσης του υδρογόνου (HIC) στους χαλύβδινους αγωγούς, με αποτέλεσμα την αστοχία του υλικού. Για να συμβεί αυτό, διαβρώνεται ο χάλυβας από το υδρόθειο, εισχωρούν τα άτομα του υδρογόνου και συσσωρεύονται στις ανομοιογένειες. Στη συνέχεια, τα άτομα ενώνονται ανά δύο μεταξύ τους, σχηματίζοντας μόρια υδρογόνου, το οποίο συνεπάγει αύξηση του όγκου. Η αύξηση του όγκου αποτελεί το λόγο ανάπτυξης ρηγματώσεων. (6)Επομένως, αυτό το φαινόμενο ερευνάτε ολοένα και περισσότερο.

Το 2015, ο ερευνητής Pengyan (14), παρουσίασε άρθρο με σκοπό την ανάδειξη της σημασίας της διείσδυσης του υδρογόνου. Σύμφωνα με τους παραπάνω ερευνητές, η εισχώρηση του υδρογόνου στον αγωγό μειώνει τις μηχανικές του ιδιότητες, λόγω της ψαθυροποίησης που προκαλεί.

Το 2009, ο C.F. Dong(15)έκανε πειράματα τα οποία είχαν να κάνουν με τη ποσότητα του υδρογόνου που εισχωρεί στον αγωγό. Το συμπέρασμά τους ήταν ότι η αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου που παραμένει μέσα στο υλικό σηματοδοτεί μεγαλύτερη πιθανότητα δημιουργίας ρηγματώσεων. Επίσης τα οξείδια του τιτανίου και του αλουμινίου αποτελούν εστίες εκδήλωσης ρηγμάτων.

Το 2009, oM. Elboujdaini (16) και το 1983 o A. Brown (7)πραγματοποίησαν έρευνες σχετικά με τα αίτια της δημιουργίας HIC. Από τα τη μελέτη του κατέληξε πως η αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου επιδρά αρνητικά στην αντίσταση του χάλυβα σε HIC. Επιπλέον, τα εγκλείσματα (κυρίως τα MnS) αποτελούν σημεία έναρξης της ρωγμής, καθώς συγκεντρώνεται υδρογόνο. Η μικροδομή έχει άμεση επιρροή στο συγκεκριμένο φαινόμενο υποστήριξε ο M. Elboujdaini. (16)Επίσης, ο δεύτερος συμπέρανε ότι η μείωση του θείου και του μαγγανίου συμβάλλει στη μείωση των σημείων συγκέντρωσης υδρογόνου, ενώ η αύξηση του νικελίου, του χρωμίου και του χαλκού συμβάλλουν στη περιορισμό της εισροή του υδρογόνου.(7)

Το 2014, oN. Alonso(12)πραγματοποίησε την έρευνα του στο University of Sao Paulo. Από τις μελέτες προέκυψε το συμπέρασμα, πως ο χάλυβας που έχει δημιουργηθεί για να αντέχει σε όξινα περιβάλλοντα, έχει μεγαλύτερη αντίσταση στη

διάβρωση συγκριτικά με εκείνους που δεν έχουν δημιουργηθεί για τέτοιου είδους περιβάλλοντα. Ακόμη, ο βελονοειδής φερρίτης έχει τη μεγαλύτερη αντίσταση στην ανάπτυξηΗΙC.

Το 2014, ο C. Kalwa (17), έπειτα από την έρευνα που έκανε σχημάτισε την γνώμη πως η θερμομηχανική έλαση σε συνδυασμό με την επιταχυνόμενη ψύξη, είναι η κατάλληλη διαδικασία που θα πρέπει να εφαρμοστεί για όξινα περιβάλλοντα αφού σχηματίζονται δομές με υψηλή αντίσταση στη ρηγμάτωση από τη διείσδυση του υδρογόνου.

Το 2014, οι Ν. Ishikawa (18), κατέληξαν πως οι σωλήνες που παράχθηκαν από τη διαδικασία HOP έχουν ακόμα μεγαλύτερη αντίσταση σε HIC σε σχέση με τους σωλήνες που υποβλήθηκαν σε TMCP, αφού επιτυγχάνονται ακόμα καλύτερες δομές σε σχέση με την αντίσταση στην ανάπτυξη HIC.

Το 2015,οι XianboShi (19), μελέτησε την επίδραση του χαλκού σε σχέση με τη την αντίσταση του χάλυβα σε HIC. Αφού πραγματοποίησε το πείραμα του HIC σε δοκίμια με διαφορετική περιεκτικότητα σε χαλκό, συμπέρανε πως η αύξηση του ποσοστού μειώνει την ευαισθησία του υλικού σε HIC, καθώς εμποδίζει τη διείσδυση του υδρογόνου.

Το 2014, οι Ι. Palmieri (5) πραγματοποιώντας πειράματα διάβρωσης και σκληρότητας, κατέληξε πως μεγαλύτερη επίδραση στη ανάπτυξη ή μη του φαινομένου HIC έχει η χημική σύσταση και η κατεργασία παρά η σκληρότητα.

Το 2014, οι H.G. Jung(10)μέσα από τη πειραματική τους διαδικασία, συμπέραναν πως αύξηση του λόγου επί τοις εκατό του πάχους με την εξωτερική διάμετρο, αυξάνει τη συγκέντρωση του υδρογόνου.

Το 2008, οι ερευνητές Β. Beidokhti (9)μελέτησε το φαινόμενο του HIC. Μετά την έρευνα που πραγματοποίησε, κατέληξε πως η αύξηση του βελονοειδούς φερρίτη, η μείωση του μαγγανίου και η μικρή αύξηση του τιτανίου συμβάλλουν στην αύξηση της αντίστασης στη ρηγμάτωση από τη διείσδυση του υδρογόνου.

Το 2015, ο Mohammad Ali Mohtadi Bonab (6), μέσα από την έρευνά του (δοκιμή HIC, μικροσκληρομέτρηση, SEM-EDX), είχε ως συμπέρασμα, ότι τα οξείδια, τα σουλφίδια του μαγγανίου, ο διαφορισμός στο κέντρο του πάχους του αγωγού (δημιουργείτε συγκέντρωση εγκλεισμάτων που συγκεντρώνουν το υδρογόνο), καθώς και η μεγάλη σκληρότητα συμβάλλουν στην εμφάνιση HIC. Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η προσδιορισμός των αιτιών της ανάπτυξης HIC και των σημείων της συγκόλλησης και γύρω από αυτή, που είναι πιο ευαίσθητα στην εκδήλωση του φαινομένουHIC.

# Κεφάλαιο 1 – HSLA Χάλυβες

# 1.1. Διάγραμμα σιδήρου – άνθρακα

Η μικροδομή κάθε χάλυβα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία περιγράφεται από το μετασταθές διάγραμμα σιδήρου-άνθρακα που δίνεται παρακάτω:



Εικόνα 1.Μετασταθές διάγραμμα σιδήρου άνθρακα(20)

Οι χάλυβες εμφανίζουν φαινόμενα αλλοτροπίας όπως και σίδηρος. Από το διάγραμμα φάσεων διακρίνονται οι παρακάτω διαφορετικές στερεές φάσεις.

Γ - Ωστενίτης: Είναι ένα στερεό διάλυμα παρεμβολής του γ-σιδήρου (γ-Fe), που κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρομένο σύστημα (f.c.c.) με συντελεστή ατομικής πλήρωσης να ισούται με 0,74. Το μέγιστο ποσοστό σε άνθρακα φτάνει το 2,1%-κ.β. στους 1148°C.

Α - Φερρίτης: Είναι ένα στερεό διάλυμα παρεμβολής του α-σιδήρου (α-Fe), που κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρομένο σύστημα (b.c.c) με τον συντελεστή ατομικής πλήρωσης να ισούται με 0,68. Το μέγιστο ποσοστό σε άνθρακα φτάνει το 0,025%-κ.β. στους 723°C, ενώ αυτή η διαλυτότητα μειώνεται στο 0,008%-κ.β. σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Σεμεντίτης (Fe<sub>3</sub>C): Ο σεμεντίτης είναι το καρβίδιο του σιδήρου (Fe<sub>3</sub>C), το οποίο έχει περιεκτικότητα σε άνθρακα 6,7% και είναι πολύ σκληρό (850 - 1100HV) αλλά και ψαθυρό. Αποτελεί μία μεσο-μεταλλική ένωση παρεμβολής και το κρυσταλλικό του πλέγμα είναι ορθορομβικό.

Δ-φερρίτης: Στερεό διάλυμα παρεμβολής του δ-σιδήρου (δ-Fe), που κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρομένο σύστημα (b.c.c) με τον συντελεστή ατομικής πλήρωσης να ισούται με 0,68. Το μέγιστο ποσοστό σε άνθρακα να φτάνει το 0,09%-κ.β. στους 1495°C. (20), (21)

## 1.2. Εισαγωγή στους χάλυβες HSLA

Οι χάλυβες υψηλής αντοχής με χαμηλές κραματικές προσθήκες (HSLA – high strength low alloy steels) αποσκοπούν στις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και στη μεγαλύτερη αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση από τους συμβατικούς χάλυβες άνθρακα. Αυτοί είναι σχεδιασμένοι για να ικανοποιούν συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες, όπως π.χ. μια αντοχή διαρροής μεγαλύτερη από 275 MPa. Η χημική σύνθεση ενός συγκεκριμένου χάλυβα HSLA μπορεί να διαφέρει για διαφορετικά πάχη των προϊόντων για την κάλυψη των απαιτούμενων μηχανικών ιδιοτήτων. Οι παράγοντες που οδήγησαν στην αρχική ανάπτυξη των HSLA χαλύβων ήταν: (20)

• Εξοικονόμηση κόστους υλικών που θα μπορούσε να επιτευχθεί απευθείας από την εφαρμογή των HSLA.

Η ανάγκη να αναπτυχθούν ελαφρύτερα προϊόντα.

 Η ανάγκη για δημιουργίας σωλήνων γραμμής μεγαλύτερης αντοχής που θα είναι εύκολη στη συγκόλληση με την προϋπόθεση της διεύρυνσης της αγοράς στους χάλυβες υψηλότερης απόδοσης.

 Οι νέοι HSLA χάλυβες έχουν γενικά χαμηλότερα επίπεδα άνθρακα και κραματικών στοιχείων και μπορούν να συγκολλούνται με τις υπάρχουσες διαδικασίες.

Η αύξηση της αντοχής θα μπορούσε να επιτευχθεί σχετικά οικονομικά, καθώς
τόσο το νιόβιο όσο και το βανάδιο, δεν οξειδώνονται εύκολα κατά την διαδικασία
τήξης του χάλυβα. (22)

### 1.3. Κατηγορίες HSLA

Οι χαμηλά κραματωμένοι χάλυβες υψηλής αντοχής περιλαμβάνουν συγκεκριμένες προδιαγραφές και ιδιότητες για να προσφέρουν συγκεκριμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Τέτοια χαρακτηριστικά είναι οι συνδυασμοί ιδιοτήτων όπως η αντοχή, η ανθεκτικότητα, η διαμορφωσιμότητα, η συγκολλησιμότητα και η αντίσταση στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Αυτοί οι χάλυβες δεν θεωρούνται κραματωμένοι χάλυβες, παρόλο που οι επιθυμητές ιδιότητες τους επιτυγχάνονται με τη χρήση μικρού ποσοστού κραματικών προσθηκών. Οι χάλυβες HSLA διαφοροποιούνται ως ξεχωριστή κατηγορία χάλυβα, με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες από τους υπόλοιπους που λαμβάνονται από την ορθολογική (μικρή) προσθήκη κραματικών στοιχείων και ενδεχομένως, από την ειδική επεξεργασία, όπως η ελεγχόμενη έλαση.

#### Οι χάλυβες HSLA χωρίζονται σε επτά κατηγορίες:

- Χάλυβες σκληρυνόμενους στον αέρα, οι οποίοι περιέχουν μικρά ποσοστά κραματικών στοιχείων όπως χαλκό και φώσφορο για βελτίωση της αντίστασης στην ατμοσφαιρική διάβρωση και για σκλήρωση μέσω στερεού διαλύματος αντικατάστασης και παρεμβολής.

- Μικροκραματωμένοι φερριτοπερλιτικοί χάλυβες, οι οποίοι περιλαμβάνουν πολύ μικρές προσθήκες (μικρότερες από 0,10% κ.β.) ισχυρών καρβιδιογόνων ή καρβονιτριδιογόνων στοιχείων όπως είναι το νιόβιο, το βανάδιο και το τιτάνιο, για σκλήρωση με κατακρήμνιση, εκλέπτυνση κόκκου και πιθανόν έλεγχο των θερμοκρασιών μετασχηματισμού.

 Περλιτικοί χάλυβες που προκύπτουν από έλαση, μπορούν να περιέχουν τους ανθρακομαγγανιούχους χάλυβες, αλλά μπορούν να περιέχουν άλλα κραματικά στοιχεία σε μικρές προσθήκες για να αυξήσουν την αντοχή, τη δυσθραυστότητα, την επιδεκτικότητα διαμόρφωσης και συγκόλλησης.

Οι διάφοροι τύποι χαλύβδινων χαλύβων από κράμα φερρίτη-περλίτη περιλαμβάνουν:

- Μικροκραματομένος χάλυβας βαναδίου
- Μικροκραματομένος χάλυβας νιοβίου

- Μικροκραματομένος χάλυβας νιόβιου-μολυβδαινίου
- Μικροκραματομένος χάλυβας βαναδίου-νιοβίου
- Μικροκραματομένος χάλυβας αζώτου βαναδίου-αζώτου
- Μικροκραματομένος χάλυβας τιτανίου
- Μικροκραματομένος χάλυβας νιοβίου-τιτανίου
- Μικροκραματομένος χάλυβας βαναδίου-τιτανίου

Βελονοειδείς φερρίτικοί χάλυβες με χαμηλό ποσοστό σε άνθρακα (< 0.08%</li>
C), οι οποίοι έχουν εξαιρετικό συνδυασμό υψηλών ορίων διαρροής (690MPa), συγκολλησιμότητας, διαμορφωσιμότητας και καλής δυσθραυστότητας

 Διφασικοί χάλυβες με μικροδομή πολυγονικούφερρίτη και διεσπαρμένο μαρτενσίτη μέσα στη φερριτική μήτρα του υλικού, με καλό συνδυασμό ολκιμότητας και υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό.

Χάλυβες με ελεγχόμενο σχήμα και διασπορά εγκλεισμάτων με βελτιωμένη ολκιμότητα και δυσθραυστότητα κατά το πάχος, εξαιτίας των μικρών προσθηκών ασβεστίου, ζιρκονίου, τιτανίου ή σπάνιων γαιών που αλλάζουν το σχήμα των εγκλεισμάτων, των σουλφιδίων από επιμήκη σε σχεδόν σφαιρικά και διασπαρμένα.

Χάλυβες που είναι ανθεκτικοί στη ρηγμάτωση λόγω διείσδυσης υδρογόνου,
έχουν με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, σε θείο, με έλεγχο του σχήματος των
εγκλεισμάτων, περιορισμένο διαχωρισμό του μαγγανίου και προσθήκη χαλκού
μεγαλύτερη από 0,26%

Αυτές οι επτά κατηγορίες δεν είναι αναγκαστικά διακριτές ομάδες, δεδομένου ότι ένας χάλυβας HSLA μπορεί να έχει χαρακτηριστικά από περισσότερα από μία κατηγορία HSLA. Για παράδειγμα, όλοι οι παραπάνω τύποι χάλυβες μπορούν να ελέγχονται ως προς το σχήμα των εγκλεισμάτων. Ο μικροκραματωμένος φερριτοπερλίτης μπορεί να έχει πρόσθετα κραματικά στοιχεία για αντοχή στη διάβρωση και ενίσχυση στερεού διαλύματος. (2)

#### 1.4. Κραματικά στοιχεία

Τα κραματικά στοιχεία επιλέγονται για να επηρεάσουν τις θερμοκρασίες μετασχηματισμού, έτσι ώστε ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε φερρίτη και περλίτη να εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ψύξης στον αέρα. Αυτή η μείωση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός λεπτόκκοκου προϊόντος, το οποίο αποτελεί σημαντικό παράγοντα αύξησης της αντοχής. Στα τυπικά χαμηλά επίπεδα άνθρακα των χαλύβων HSLA, στοιχεία όπως το πυρίτιο, ο χαλκός, το νικέλιο και ο φώσφορος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά για την παραγωγή λεπτόκοκκου περλίτη. Στοιχεία όπως το μαγγάνιο και το χρώμιο, τα οποία υπάρχουν τόσο στο σεμεντίτη όσο και στο φερρίτη, ενισχύουν τη σκλήρωση με κατακρήμνιση του φερρίτη σε αναλογία προς την ποσότητα που διαλύεται σε αυτόν.

Το άζωτο σε ποσότητες έως 0,02% έχει χρησιμοποιηθεί για να ληφθούν συνήθεις αντοχές για τους χάλυβες HSLA και με λογικό κόστος. Όσον αφορά τους ανθρακούχους και ανθρακομαγγανιούχους χάλυβες, με αυτή τη προσθήκη μειώνεται η διάμετρος του υλικού, καθώς αυξάνεται η αντοχή η οποία συνοδεύεται από πτώση της σκληρότητας. Σε ορισμένες εφαρμογές, η περιεκτικότητα του αζώτου περιορίζονται στο 0,005%. Οι προσθήκες αζώτου σε χάλυβες υψηλής αντοχής, που περιέχουν βανάδιο, έχουν καταστεί εμπορικά σημαντικές, καθώς παρουσιάζεται σκλήρυνση με κατακρήμνιση. Η κατακρήμνιση του νιτριδίου του βαναδίου σε χάλυβες αζώτου - βαναδίου συμβάλλει στην εκλέπτυνση των κόκκων διότι έχει χαμηλότερη διαλυτότητα στον ωστενίτη από στο καρβίδιο του βαναδίου.

Το μαγγάνιο είναι το κύριο στοιχείο ενίσχυσης σε απλούς ανθρακούχους χάλυβες υψηλής αντοχής (για δομικές εφαρμογές), όταν υπάρχει σε ποσοστό άνω του 1%. Δημιουργεί κυρίως μικρή σκλήρυνση με στερεού διάλυμα σε φερρίτη, καθώς μειώνει τη θερμοκρασία μετασχηματισμού από ωστενίτη σεφερρίτη. Επιπλέον, το μαγγάνιο μπορεί να ενισχύσει τη σκλήρυνση με κατακρήμνιση στους βαναδιούχους χάλυβες σε μικρότερο βαθμό από αυτό του νιοβίου.

Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές του **πυριτίου** είναι η χρήση του ως αποξειδωτικού στοιχείου στον τηγμένο χάλυβα. Συνήθως υπάρχει στους πλήρως αποξειδωμένους δομικούς χάλυβες σε ποσότητες μέχρι 0,35%, γεγονός που εξασφαλίζει την παραγωγή καλής ποιότητας, πυκνών πλινθωμάτων. Το πυρίτιο έχει ενισχυτική επίδραση σε χαλύβδινους χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης. Σε μεγαλύτερες ποσότητες, αυξάνει την αντίσταση στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Το

πυρίτιο έχει σημαντική επίδραση στην ενίσχυση του ορίου διαρροής με την σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος, όπου χρησιμοποιείται ευρέως σε χάλυβες HSLA για σταθερές δομές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι 0,30% σε συγκολλητικούς χάλυβες, που πρόκειται να υποστούν συγκόλληση, ενώ υψηλότερα ποσά προκαλούν αύξηση της σκληρότητας και μείωση της συγκολλησιμότητας.

Περίπου 0,20% χαλκού χρησιμοποιείται για την παροχή αντοχής στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Η επίδρασή του στην αντίσταση στη διάβρωση ενισχύεται, όταν υπάρχει φωσφόρος σε ποσότητες μεγαλύτερες από περίπου 0,05%.Ο χαλκός σε επίπεδα που υπερβαίνουν το 0,50% αυξάνει επίσης την αντοχή αλλά μειώνει σε μικρό βαθμό την ολκιμότητας τόσο των χαμηλά όσο και των μέτρια κραματωμένων ανθρακούχων χαλύβων λόγω της κατακρήμνισης του φερρίτη.

Ο **φωσφόρος** είναι μία αποτελεσματική μέθοδος σκλήρωσης μέσω στερεού διαλύματος στον φερρίτη. Επίσης ενισχύει την αντοχή στη διάβρωση, αλλά προκαλεί μείωση της ολκιμότητας. Ο φωσφόρος σε χαμηλά επίπεδα (<0,05% P) μπορεί να προκαλέσει ευθραυστοποίηση διαμέσου του διαφορισμού στα προ-ωστενιτικά όρια των κόκκων.

Το **χρώμιο** συχνά προστίθεται με χαλκό για τη βελτίωση της αντίστασης στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Κατά την έκθεση στην ατμόσφαιρα, σύνθεση χάλυβα με περίπου 0,12% P, 0,85% Cr και 0,40 Cu% αναπτύσσει μία ιδιαίτερα προσκολλημένη, πυκνή επίστρωση οξειδίου που είναι χαρακτηριστική των χαλύβων που σκληραίνονται στον αέρα.

Το **νικέλιο** μπορεί να προστεθεί σε ποσότητες έως περίπου 1% σε διάφορους χάλυβες HSLA και σε ποσότητες έως 5% για θερμικά κατεργασμένα υψηλής αντοχής κράματα. Αυξάνει μετρίως την αντοχή με τη σκλήρυνση μέσω διαλύματος του φερρίτη. Στους χάλυβες HSLA, ενισχύει την αντίσταση στην ατμοσφαιρική διάβρωση και όταν υπάρχει σε συνδυασμό με χαλκό και / ή φωσφόρο, αυξάνει την ανθεκτικότητα στη διάβρωση στη θάλασσα.

Το μολυβδαίνιο στους χάλυβες θερμής έλασης HSLA χρησιμοποιείται κυρίως για τη βελτίωση της σκληρότητας, όταν οι φάσεις που προκύπτουν από τον μετασχηματισμό δεν είναι φερρίτης -περλίτης. Επιπλέον, βελτιώνει αποτελεσματικά τις ιδιότητες σε αυξημένης θερμοκρασίας. Το μολυβδαίνιο (0,15 έως 0,30%), σε μικροκραματομένους χάλυβες αυξάνει επίσης τη διαλυτότητα του νιοβίου στον ωστενίτη, με τον τρόπο αυτό συμβαίνει η κατακρήμνιση του Nb (C, N) στο φερρίτη με αποτέλεσμα την αύξηση της σκλήρωσης. Αυτό αυξάνει την επίδραση σκλήρωσης με κατακτήμνιση του Nb (C, N). Το μολυβδαίνιο έχει επίσης δειχθεί ότι ενώνεται με τα Nb (C, N), τα οποία αυξάνουν περαιτέρω το όριο διαρροής.

Μικρές προσθήκες (0,03 έως 0,05% Nb) **νιόβιου** αυξάνουν το όριο διαρροής σε συνδυασμό με τη σκλήρωση με κατακρήμνιση και την εκλέπτυνση των κόκκων. Το νιόβιο έχει μεγαλύτερη επιρροή στην εκλέπτυνση κόκκου σε σύγκριση με το βανάδιο επειδή το καρβίδιο του νιόβιου είναι πιο σταθερό στον ωστενίτη από ότι το καρβίδιο του βαναδίου σε τυπικές θερμοκρασίες έλασης. Η μικρότερη διαλυτότητα του καρβίδιο νιόβιου στον ωστενίτη παρέχει πιο σταθερά κατακρημνίσματα, τα οποία περιορίζουν τη κίνηση των ορίων των κόκκων.

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως ως αποξειδωτικό και ήταν το πρώτο στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της ωστενιτικής ανάπτυξης των κόκκων κατά τη διάρκεια της αναθέρμανση (όπως και το νιόβιο, το ζιρκόνιο και το βανάδιο). Κατά τη διάρκεια της ελεγχόμενης έλασης, το νιόβιο και το τιτάνιο είναι πιο αποτελεσματικά στοιχεία εκλέπτυνσης των κόκκων συγκριτικά με το αλουμίνιο. Ωστόσο, για χάλυβες που υφίστανται θερμική κατεργασία (βάφονται και επαναφέρονται), αυτά τα τέσσερα στοιχεία που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορεί να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στη σκληρότητα επειδή τα καρβίδια τους είναι αρκετά

Το **βανάδιο** ενισχύει τους χάλυβες HSLA τόσο στη σκλήρωση με κατακρήμνιση όσο και στην εκλέπτυνση του μεγέθους κόκκων του φερρίτη. Η κατακρήμνιση του βαναδίου σε καρβοντρίδιο στο φερρίτη μπορεί να αναπτύξει σημαντική αύξηση της αντοχής που εξαρτάται όχι μόνο από τη διαδικασία έλασης, αλλά και από τη σύνθεση του υλικού. Περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0,13 έως 0,15% και περιεκτικότητα σε μαγγάνιο της τάξης του 1% ή περισσότερο ενισχύει τη σκλήρυνση με κατακρήμνιση , ιδιαίτερα όταν η περιεκτικότητα σε άζωτο είναι τουλάχιστον 0,01%. Η εκλέπτυνση του μεγέθους των κόκκων εξαρτάται από τις μεταβλητές θερμικής επεξεργασίας (θερμή έλαση), καθώς και από το περιεχόμενο βαναδίου.

Το **τιτάνιο** είναι μοναδικό μεταξύ των κοινών στοιχείων κράματος, καθώς παρέχει τόσο σημαντική σκλήρωση με κατακρήμνιση όσο και τον ελέγχου του σχήματος των σουλφιδίων. Μικρές ποσότητες τιτανίου (<0,025%) είναι επίσης χρήσιμες στον περιορισμό της ανάπτυξης ωστενίτη. Επίσης, έχει πολύ σημαντική συμβολή στην αντίσταση στη διάβρωση χαλύβων HSLA.

23

Το **ζιρκόνιο** μπορεί επίσης να προστεθεί για τη βελτίωση του σχήματος των εγκλεισμάτων, ιδιαίτερα στη περίπτωση εγκλεισμάτων σουλφιδίου, για τις οποίες οι αλλαγές στο σχήμα βελτιώνουν την ολκιμότητα σε εγκάρσια κάμψη.

Το **βόριο** δεν επηρεάζει τη αντοχή του κανονικού χάλυβα θερμής έλασης, αλλά μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη σκληρότητα, όταν προκύπτουν δομές όπως ο βελονοειδής φερρίτης. Η πλήρης επίδρασή του στη σκληρότητα λαμβάνεται μόνο σε πλήρως αποξειδωμένους χάλυβες. (2),(23), (24)

#### 1.5. Μικροδομές

Κατά την αργή ψύξη ενός χάλυβα με περιεκτικότητα σε άνθρακα C<0,2%, ο ωστενίτης μετασχηματίζεται κάτω από συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας σε περλίτη και προευτικτοειδήφερρίτη. Τόσο κατά τη ψύξη της πλάκας (σε πολλές περιπτώσεις) όσο και κατά τη συγκόλληση, η ψύξη του χάλυβα είναι ταχύς με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διαφορετικές μικροδομές ανάλογα με το ρυθμό της ψύξης όπως : μπαινίτης (ανώτερος ή κατώτερος), μαρτενσίτης, περικρυσταλλικός φερρίτης, διακρυσταλλικός φερρίτης και φερρίτης widmanstetten.



Εικόνα 1. Διαγραμμα μετασχηματισμών σε σχέση με την ταχύτητα ψύξης(25)

#### Αλλοτριόμορφος - Περικρυσταλλικός φερρίτης

Ο περικρυσταλλικός φερρίτης αποτελείται από κρυστάλλους φερρίτη, που σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες μετασχηματισμού περίπου στους 800°C (μεταξύ A1 και A3) και πυρηνώνεται κατά μήκος των ωστενιτικών ορίων κόκκων αλλά και με κατεύθυνση προς το εσωτερικό των κόκκων μέσω διαχυσιακού μετασχηματισμού. Τα διαφασικά όρια φερρίτη - ωστενίτη είναι όρια μη συνοχής με μεγάλη κινητικότητα στις υψηλές θερμοκρασίες μετασχηματισμού. (26), (27), (28), (29)



Εικόνα 2. Αλλοτριόμορφος και Widmanstattenφερρίτης(30)

#### Πολυγωνικός φερρίτης

Ο πολυγωνικός φερρίτης αποτελεί μία μορφή του αλλοτριόμορφουφερρίτη, σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες με σχετικά αργούς ρυθμούς απόψυξης. Αναπτύσσεται στα όρια κόκκου του ωστενίτη και αποτελείται από ισοαξονικούς κόκκους. Αναγνωρίζεται εύκολα στο οπτικό μικροσκόπιο και χαρακτηρίζεται από τη πολύ χαμηλή πυκνότητα σε εγκλείσματα. (27)



Εικόνα 3. Πολυγωνικός φερρίτης(27)

#### Ψευδο-πολυγωνικός φερρίτης

Ένα ακόμη είδος μικροδομής που ανήκει στην ίδια κατηγορία φερρίτη είναι ο ψευδο-πολυγωνικός φερρίτης (quasi-polygonal ή massiveferrite). Σε χάλυβες με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, είναι δυνατόν να μετασχηματιστεί ο μονοφασικός ωστενίτης σε μονοφασικό φερρίτης μέσω της ταχείας ψύξης, χωρίς αλλαγή στη σύνθεση. Η ψύξη πρέπει να επιταχυνθεί γρήγορα για να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα να δημιουργηθούν δύο φάσεις (φερρίτης - ωστενίτης). Υπό αυτές τις συνθήκες σχηματίζεται μικροδομή από σχετικά χονδρούς κόκκους φερρίτη. (27)



Εικόνα 4. Ψευδοπολυγωνικός φερρίτης(27)

#### Widmanstattenφερρίτη

Σχηματίζεται με τη μορφή επιμηκών χονδροειδών πλακιδίων κατά την ψύξη του ωστενίτη μέσα στο εύρος των σημείων Β και Γ, κάτω από την Α3 σε συνδυασμό με τον μεγάλο ρυθμό απόψυξης (μεγαλύτερο από τον πολυγωνικό). Τα πλακίδια αυτά πυρηνώνονται στα ωστενιτικά όρια κόκκων καθώς επίσης πάνω σε προϋπάρχοντα περικρυσταλλικόφερρίτη και αναπτύσσονται κατά μήκος συγκεκριμένων επιπέδων της μητρικής φάσεως. Κατά την ανάπτυξή του, ο φερρίτης Widmanstätten διατηρεί τη σχέση προσανατολισμού Kurdjumov-Sachs με τον ωστενίτη. Τα διαφασικά όρια μεταξύ φερρίτη Widmanstätten και ωστενίτη είναι συνοχής ή ημισυνοχής. Η δομή Widmanstatten χαρακτηρίζεται για τη μεγάλη σκληρότητα και από το χαμηλό ποσοστό επιμήκυνσης και φαίνεται χαρακτηριστικά στην **Εικόνα 3.**.(21), (27), (31)

#### Διακρυσταλλικός - Βελονοειδής φερρίτης

Το σχήμα του βελονοειδή φερρίτης, όπως είναι κατανοητό, είναι σα βελόνα, αλλά στο δισδιάστατο άξονα εμφανίζεται πάντα σαν ένα πιάτο και όχι ως τμήμα μιας ράβδου. Ο βελονοειδής φερρίτης σχηματίζεται στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος (περίπου 400 ° C έως 600 ° C) με τον μπαινίτη και έχει τον ίδιο μηχανισμό μετασχηματισμού. Ο μετασχηματισμός του βελονοειδούς-φερρίτη αρχίζει από τον πυρήνα των πρωτογενών πλακών σε μη μεταλλικές ενώσεις και εξελίσσεται κατά τη διάρκεια ενός δεύτερου σταδίου με τη δημιουργία μιας νέας γενιάς πλακών φερρίτη που πυρήνωσαν στην διεπιφάνεια του ωστενίτη (πρωτογενή πλάκα). Επομένως, τα πλακίδια του βελονοειδούς φερρίτη ξεκινούν να πυρηνώνονται από τα επιμέρους εγκλείσματα, δημιουργώντας έτσι μια μικροδομή που είναι πολύ πιο αποδιοργανωμένη με τα γειτονικά πλακίδια, που έχουν διαφορετικές κατευθύνσεις. Υπάρχουν πολλά είδη μη μεταλλικών εγκλεισμάτων, τα οποία είναι αποτελεσματικά στην διέγερση της ενδόκοκκης πυρήνωσης, αλλά ορισμένες ενώσεις τιτανίου είναι ιδιαίτερα ισχυρές. (26), (32), (33), (34), (35), (36), (37), (38)



Εικόνα 5. Βελονοειδής φερρίτης(27)

#### Μπαινίτης

Ο μπαινίτης είναι ένας συνδυασμός φερρίτη και σεμεντίτη σε σιδηρούχα κράματα, όπου είναι πιο σκληρός από το περλίτη. Είναι ένα συσσωμάτωμα καρβιδίου του σιδήρου και φερρίτη, που σχηματίζεται από τον ωστενίτη κάτω από τη θερμοκρασία στην οποία σχηματίζεται ο περλίτης και πάνω από εκείνη στην οποία σχηματίζεται ο περλίτης και πάνω από εκείνη στην οποία σχηματίζεται ο συνδυάζει δηλαδή χαρακτηριστικά τόσο διαχυτικών μετασχηματισμών.

Οι παραλλαγές των τύπων μπαινιτικών χαλύβων που παράγονται συχνά ταξινομούνται ως:

• **Ανώτερος μπαινίτης** - Η συγκεκριμένη μικροδομή δημιουργείται κατά τη διάρκεια τη ψύξη σε θερμοκρασία 400-550 ° C. Μοιάζει με μια μορφή χάλυβα γνωστή ως Widmanstatten ferrite και η δομή της σχηματίζεται σε δύο στάδια.

- πραγματοποιείται η πυρήνωση και ανάπτυξη των λεπτών πλακιδίων μπαινιτικού φερρίτη με παράλληλο εμπλουτισμό του ωστενίτη σε άνθρακα, αφού η στερεά διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη είναι πολύ μικρή.

 ο εμπλουτισμός του ωστενίτη σε άνθρακα, οδηγεί στην κατακρήμνιση σεμεντίτη μεταξύ των πλακιδίων του φερρίτη. (27)



Εικόνα 6. Ανώτερος μπαινίτης(27)

 Κατώτερος μπαινίτης - Ο κάτω μπαινίτης σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (250- 400°C). Έχει πολλά κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά με τον άνω μπαινίτη, αλλά διαφέρει στο ότι κατά την ανάπτυξη του φερρίτη, εκτός από τον εμπλουτισμό του ωστενίτη σε άνθρακα, πραγματοποιείται κατακρήμνιση σεμεντίτη μέσα στον φερρίτη. Συνεπώς σχηματίζεται σεμεντίτης μέσα στα πλακίδια του μπαινιτικού φερρίτη και μεταξύ των πλακιδίων αυτών με απ' ευθείας κατακρήμνιση από τον ωστενίτη. (20), (26),(27), (39)



Εικόνα 7. Κατώτερος μπαινίτης(27)

#### Μαρτενσίτης

Η μορφολογία του μαρτενσίτη καθορίζεται από την περιεκτικότητα του κράματος σε χάλυβα, συνήθως έχει βελονοειδήμορφή. Ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται κατά την απότομη ψύξη του ωστενίτη και ονομάζεται βαφή (quenching). Η ταχύτητα της βαφής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη (πάνω από μια κρίσιμη τιμή) ώστε να μην προλάβουν να ενεργοποιηθούν άλλοι διαχυτικοί μετασχηματισμοί.. Για να ξεκινήσει ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός, η θερμοκρασία πρέπει να πέσει κάτω από μία κρίσιμη τιμή, την Ms και το ποσοστό του μαρτενσίτη καθορίζεται από τις θερμοκρασίες Ms και Mf, που αντιστοιχούν στην έναρξη και την λήξη του μετασχηματισμού. Ο μετασχηματισμός αυτός είναι μετατοπιστικός (δεν πραγματοποιείται διάχυση), δηλαδή πραγματοποιείται με συνεργατική μετατόπιση όλων των ατόμων του πλέγματος, έτσι ώστε να διατηρείται πλήρης αντιστοιχία



Εικόνα 8. Μαρτενσίτης(27)

#### Περλίτης

Η ψύξη του ωστενίτη κάτω από την ευτηκτοειδή θερμοκρασία A1 (723°C), προκαλεί τον περλιτικό μετασχηματισμό, δηλαδή τον σχηματισμός περλίτη σύμφωνα με την ευτηκτοειδή αντίδραση:  $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ . Η συγκεκριμένη ψύξη επιτυγχάνεται σε καταστάσεις ισορροπίας (δηλαδή πολύ αργή ψύξη). Ο περλίτης σχηματίζεται με επαλληλία πλακιδίωνφερρίτη και σεμεντίτη, όπου όμως η συνεχής φάση είναι ο φερρίτης. Ο περλιτικός μετασχηματισμός είναι ένας διαχυτικός και πυρηνώνεται ετερογενώς στα όρια των ωστενιτικών κόκκων. Κατά την ανάπτυξη του περλίτη αυξάνεται ο αριθμός των πλακιδίων. Η αύξηση αυτή πραγματοποιείται είτε με πλευρικήπυρήνωση νέων πλακιδίων είτε με διακλάδωση αυτών που έχουν ήδη σχηματιστεί. Η αύξηση του ποσοστού του περλίτη στους χάλυβες, οδηγεί σε αύξηση τόσο του ορίου διαρροής όσο και της μέγιστης αντοχής εφελκυσμού. Όμως η παρουσία του περλίτη οδηγεί σε μείωση της ολκιμότητας και της δυσθραυστότητας αφού οι διεπιφάνειες α- Fe<sub>3</sub>C λειτουργούν ως θέσεις για πυρήνωση ρηγμάτων.(27)



Εικόνα 9. Περλίτης(27)

### Κεφάλαιο 2 - Κατασκευή σωλήνων LSAW

#### 2.1. Εισαγωγή για τους σωλήνες LSAW

Για τη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων υδρογονανθράκων για μεγάλες αποστάσεις, χρησιμοποιούνται σωλήνες διαμήκους συγκόλλησης με βυθιζόμενο τόξο (LSAW), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για δεκαετίες. Όταν οι λειτουργικές συνθήκες απαιτούν υψηλό πάχος τοιχώματος λόγω υψηλών εσωτερικών ή εξωτερικών τάσεων, οι σωλήνες LSAW είναι συνήθως η πιο οικονομική λύση. Η εμπειρία που αποκτήθηκε από τα πολλά χρόνια παραγωγής και λειτουργίας αυτού του τύπου σωλήνα, έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη κατανόηση του υλικού των σωλήνων έτσι ώστε το υλικό να μπορεί να τροποποιηθεί για να ανταποκριθεί στις εκάστο απαιτήσεις.(40) Αυτό εκτιμάται πολύ στη βιομηχανία αγωγών, ειδικά όταν οι συνθήκες είναι έντονες όσον αφορά τη διάβρωση και την αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες.(1)

#### 2.2. Διαδικασία επεξεργασίας των άκρων (EdgeMilling)

Το χαλυβδόφυλλο περνάει μέσα από τη μηχανή φινιρίσματος όπου περικόπτεται με τέτοιο τρόπο (Εικόνα 11.), ώστε να σχηματιστεί ένα διπλό V κατά την ένωση των δύο άκρων. Το πάνω και το κάτω μέρος του άκρου κόβεται με κλίση 40° ενώ η επιφάνεια του πάχους έχεις κλίση 2°. Αυτή η μικρή κλίση της επιφάνειας του πάχους είναι απαραίτητη ώστε να αποφευχθούν τυχόν κενά κατά τη προσυγκόλληση του φύλλου. Τα κενά είναι ανεπιθύμητα επειδή κατά τη τελική συγκόλληση, θα εμφανιστεί πορώδες και η σκωρία που δημιουργείται από το συλλίπασμα μπορεί να εισχωρήσει με τη μορφή εγκλεισμάτων. Η διαδικασία πραγματοποιείται ώστε ο σωλήνας να έχει την επιθυμητή γεωμετρία μετά τη συγκόλληση.(3)



Εικόνα 10. Αποτέλεσμα επεξεργασίας άκρων(3)

## 2.3. Διαδικασία πίεσης των άκρων (EdgeCrimping)

Η διαδικασία πίεσης των άκρων της πλάκας στην κατασκευή σωλήνων γραμμής είναι ένα πολύ κρίσιμη στάδιο της παραγωγής, τόσο για τις τελικές διαστάσεις μετά τη μηχανική διαστολή του σωλήνα γραμμής, όσο και γύρω από τη μακριά ραφή της συγκόλληση. Στο φινιρισμένο φύλλο χάλυβα ασκείται πίεση στα δύο άκρα σε όλο το μήκος του. Οι τελικές διαστάσεις του σωλήνα γύρω από τη συγκόλληση καθορίζονται από την ακτίνα με την οποία θα παραμορφωθούν τα άκρα. Εάν δεν εφαρμοστεί η κατάλληλη ακτίνα ή εάν δεν εφαρμοστεί αυτή η διαδικασία τότε θα δημιουργηθεί μία κορυφή (θετική ή αρνητική) στο σημείο της συγκόλλησης. Επίσης μετά το στάδιο της μηχανικής διαστολής, ο αγωγός δεν θα έχει την ζητούμενη επιπεδότητα, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε θραύση καθώς και σε ρηγμάτωση κατά τη διαδικασία της μηχανικής διαστολής. (3)



Εικόνα 11. Φύλλο χάλυβα πριν τη πίεση των άκρων(3)



Εικόνα 12. Φύλλο χάλυβα μετάτη πίεση των άκρων(3)

## 2.4. Λειτουργία σχηματισμού J-C-O

Η λειτουργία σχηματισμού J-C-O στην κατασκευή σωλήνων γραμμής είναι πολύ σημαντική για τις τελικές διαστάσεις μετά τη μηχανική διαστολή του σωλήνα γραμμής. Οι τελικές διαστάσεις του σωλήνα γραμμής ελέγχονται μέσω της διαμόρφωσης της πλάκας με την επίτευξη της απαιτούμενης ακτίνας στον σωλήνα γραμμής. Η ακατάλληλη διαμόρφωση τελειώνει με οβάλ και επίπεδη επιφάνεια (όχι στο σύνολο του υλικού) στην διαμορφωμένη περιοχή μετά από μηχανική διαστολή. Αυτά τα ελαττώματα διαστάσεων δεν είναι αποδεκτά σύμφωνα με τις προδιαγραφές κατασκευής σωλήνων γραμμής. Σύμφωνα με το API-5L το όριο για αυτά τα ελαττώματα είναι το πολύ 1,59 mm για τοπική επιπεδότητα και 1% για οβαλότητα (απόκλιση από την κυκλικότητα) μετά από τη μηχανική διαστολή. (3) Κατά τη διαδικασία σχηματισμού JCO, η πλάκα διαμορφώνεται σε σχήμα J με τη βοήθεια μίας πρέσας, η οποία κάμπτει το μισό μέρος της πλάκας, βήμα προς βήμα, σε σταθερό διάστημα πλάτους. Με ένα παρόμοιο τρόπο διαμορφώνεται το σχήμα C καθώς επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία για το άλλο μισό. Τέλος, όταν το κέντρο της πλάκας είναι λυγισμένο, αυτές οι δύο προαναφερθείσες πλευρές συναντιούνται μεταξύ τους για να συμπληρώσουν μια πλάκα σχήματος O, που είναι έτοιμη για ραφή συγκόλληση, μέχρι το σχήμα O. Τα βήματα της διαδικασίας φαίνονται στην **εικόνα14**.. (1), (41),(42)



Εικόνα 13. Στάδια J-C-O(41)

Ο σχεδιασμός σχηματισμού των σωλήνων J-C-O έχει δύο εξίσου σημαντικές πτυχές, πρώτα είναι η ύλη και η κατεργασία του και το δεύτερο είναι οι διαστάσεις (πάχος και ακτίνα). Αυτές οι πρέσες (Εικόνα 15.) είναι κατασκευασμένες από χάλυβα χαμηλού κράματος και με σκληρότητα περίπου 45-48 HRC για να έχει αντίσταση στη φθορά της επιφάνειας εργασίας και επαρκές πάχος τοιχώματος. Η ακτίνα της γραμμής J-C-O καθορίζεται σε σχέση με τη διάμετρο, το πάχος και την ποιότητα του αγωγού. Η δύναμη που ασκείται είναι εξίσου σημαντική καθώς δείχνει την συμπεριφορά στην επαναφορά (spring back) του χάλυβα TMCP που πρέπει να ληφθεί υπόψη για να επιλεγεί η κατάλληλη η ακτίνα του σωλήνα J-C-O. (3)



Εικόνα 14. Πρέσα στη διαδικασία J-C-O(3)

#### 2.5. Προ - συγκόλληση (Tackwelding)

Μετά το σχηματισμό σωλήνων JCO, ο σωλήνας μετακινείται προς τον επόμενο στάδιο, που είναι η προ – συγκόλληση. Ο σωλήνας ανοιχτής ραφής οδηγείται στο εσωτερικό της μηχανής στη θέση 12:00. Η μηχανή κλείνει υδραυλικά και το σώμα του σωλήνα εσωκλείεται και συγκρατείται σε αυτή τη θέση. Ο σωλήνας καθοδηγείται από εννέα συστοιχίες ραούλων διατεταγμένες σε ένα κελί με τα άκρα του φύλλου να συγκρατιούνται από ένα ράουλο στο πάνω μέρος. Η εκκεντρότητα ελαχιστοποιείται λόγω μικρής απόστασης του ραούλου από του σημείου συγκόλλησης. Ο πυρσός GMAW ρυθμίζεται στη θέση συγκόλλησης και αναφλέγεται για να πραγματοποιηθεί η συγκόλληση. Μόλις ολοκληρωθεί η προ-συγκόλληση (Εικόνα 16.), το κελί ανοίγει και ο σωλήνας βγαίνει από τη μηχανή.(4)



Εικόνα 15. Προσυγκόλληση(4)
#### 2.6. Κατά μήκος συγκόλληση βυθιζόμενου τόξου (LSAW)

Η LSAW αποτελεί μία μορφή της SAW (συγκόλληση βυθιζόμενου τόξου) καθώς ο τρόπος με τον οποίο συγκολλάτε το μέταλλό είναι ο ίδιος, με μόνη διαφορά ότι η πρώτη κατηγορία συγκόλλησης γίνεται κατά μήκος (longitudinal). Η SAW είναι μία μέθοδος ηλεκτρικής συγκόλλησης σύντηξης όπου δεν έρχεται σε επαφή το τόξο με την ατμόσφαιρα. Σε αυτή τη περίπτωση η ραφή της συγκόλλησης έχει καλυφθεί (προστατευτεί) από τη σκωρία και από το συλλίπασμα. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της SAW είναι ο υψηλός ρυθμός απόθεσης, που προέρχεται από την υψηλή ισχύ του ρεύματος που εφαρμόζεται, σε συνδυασμό με την επιθυμητή έκλυση θερμότητας. Το μέταλλο πλήρωσης που χρησιμοποιείται στη συγκόλληση, τροφοδοτεί το λιωμένο μέταλλο βάσης με τον ρυθμό που έχει η απόθεση. Το ρεύμα συγκόλλησης διεξάγεται με ολίσθηση των επαφών στο ηλεκτρόδιο και επιστρέφεται μέσω του αγωγού γείωσης, που συνδέεται με το υλικό του σωλήνα.

Επιπλέον, το συλλίπασμα της συγκόλλησης διευκολύνει επίσης το σχηματισμό του σφαιριδίου συγκόλλησης και χρησιμεύει ως δότης κραματικών στοιχείων προκειμένου να αντισταθμιστούν οι απώλειες της τήξης και της οξείδωσης. Σε πολλές περιπτώσεις, χρησιμοποιείται ειδικά για το κράμα του συγκολλητικού μετάλλου ώστε να του προσδώσει συγκεκριμένες μηχανικές και χημικές ιδιότητες. Καθώς το τόξο κινείται, η υγρή σκωρία που παραμένει πίσω στερεοποιείται.

Το συλλίπασμα της συγκόλλησης που δεν έχει λιώσει ανακτάται με εκχύλιση υπό κενό και επαναχρησιμοποιείται ενώ η σκωρία αφαιρείται εύκολα μόλις στερεοποιηθεί. Η χημική σύνθεση του ηλεκτροδίου και το συλλίπασμα της συγκόλλησης πρέπει να ταιριάζουν με το υλικό που συγκολλείται. Η συγκόλληση των σωλήνων με βυθιζόμενο τόξοστην συνήθως εφαρμοζόμενη μέθοδο δύο περασμάτων εκτελείται κανονικά με το εσωτερικό πέρασμα πρώτα και το εξωτερικό πέρασμα δεύτερο.

Το αποτέλεσμα είναι μια συντηγμένη συγκόλλησης η οποία κανονικά δεν απαιτεί περαιτέρω θερμική επεξεργασία. Η συγκόλληση με βυθιζόμενο τόξο μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο με συνεχές όσο και με εναλλασσόμενο ρεύμα και με πολλά σύρματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί συνδυασμός DC και AC. Η αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας συγκόλλησης χαρακτηρίζεται από το ρυθμό πλήρωσης του μετάλλου και την προκύπτουσα σταθερά υψηλή ταχύτητα περιστροφής, που είναι δυνατή να επιτευχθεί. Η αύξηση της απόθεσης συμβαίνει με την αύξηση της του ρεύματος της συγκόλλησης, η οποία όμως περιορίζεται από τη δυνατότητα του συλλιπάσματος. Η ένταση του ρεύματος σε ένα ηλεκτρόδιο περιορίζεται περίπου στα 1200A για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται πολλά ηλεκτρόδια για μία συγκόλληση. Ο υψηλός ρυθμός απόθεσης με πολλά σύρματα συγκόλλησης οδηγεί σε υψηλές ταχύτητες συγκόλλησης. Απαραίτητη προϋπόθεση για την οικονομικά αποδοτική εφαρμογή της συγκολλήσεως πολλαπλών συρμάτων είναι η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της διεργασίας, ώστε να εξασφαλίζεται η αξιόπιστη επίτευξη των προδιαγραφόμενων απαιτήσεων ποιότητας που επιβάλλονται στη συγκόλληση. (43)



Εικόνα 16. Συγκόλληση LSAW(43)

#### 2.7. Μηχανική διαστολή (expansion)

Η λειτουργία της μηχανικής διαστολής στην κατασκευή σωλήνων γραμμής είναι πολύ κρίσιμη για τις τελικές διαστάσεις, μετά από τη μακρά ραφή συγκόλλησης σωλήνων γραμμής γύρω από τη συγκόλληση και κατά μήκος της περιφέρειας. (3)Μετά τη συγκόλληση με ραφή, ο σωλήνας επεκτείνεται κατά 0,8-1,3% της αρχικής διαμέτρου του για να δώσει στον σωλήνα την τελική του διάμετρο και να βελτιώσει την κυκλικότητά του. (44), (45) Αυτοί οι στόχοι επιτυγχάνονται μέσω ενός κωνικού σχήματος άξονα. Η δύναμη επεκτάσεως ασκείται επί των εσωτερικών τοιχωμάτων των σωλήνων διαμέσου μιας σειράς τμημάτων τα οποία ολισθαίνουν επί αυτού του κωνικού άξονα.(41) Πριν από τη διαδικασία επέκτασης, τα εσωτερικά τοιχώματα των σωλήνων πρέπει να καθαρίζονται με νερό. Συνήθως, αυτό το νερό εγχέεται με υψηλή πίεση για να καθαρίσει το εσωτερικό του σωλήνα. Μετά την αποστράγγιση, αυτό το νερό συλλέγεται και αναμειγνύεται με ένα ειδικά διαμορφωμένο λιπαντικό για να σχηματίσει ένα γαλακτωματοποιημένο μίγμα. Στη συνέχεια, αυτό το μείγμα ψεκάζεται από ακτινικά ακροφύσια τοποθετημένα μπροστά από τον διαστολέα στο εσωτερικό τοίχωμα του σωλήνα, για να μειωθεί η τριβή μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας των τμημάτων και του εσωτερικού τοιχώματος του σωλήνα κατά τη διάρκεια της ψυχρής εργασίας. Ο σωλήνας τραβιέται και ωθείται για το πρώτο βήμα διαστολής, όπου έρχεται στο επιθυμητό σχήμα. Έπειτα ο σωλήνας προωθείται και ξεκινά το επόμενο βήμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι το σύνολο του μήκους του σωλήνα να αποκτήσει την επιθυμητή γεωμετρία. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από κάθε γύρο διαστολής η επιφάνεια των τμημάτων πλένεται με το ίδιο γαλάκτωμα με ένα άλλο σύνολο ακροφυσίων.(41)



Εικόνα 17. Μηχανικός διαστολέας(41)

# Κεφάλαιο 3 – Ρηγμάτωση από τη διείσδυση του υδρογόνου (HIC)

# 3.1. Η επίδραση του πετρελαίου και του φυσικού αερίου στους αγωγούς χάλυβα

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση πετρελαίου και φυσικού αερίου οδήγησε τις εταιρείες να αναζητήσουν πόρους σε ακραία περιβάλλοντα. Οι αγωγοί χάλυβα μπορούν να παράσχουν μια οικονομική επιλογή για τη μεταφορά πετρελαίου και φυσικού αερίου σε μεγάλες αποστάσεις. Ωστόσο, η κατασκευή αγωγού χάλυβα υψηλής αντοχής για την εξυπηρέτηση σε όξινο περιβάλλον αποτελεί μια τεράστια πρόκληση λόγω της ευθραυτοποίησης μέσω του υδρογόνου (HE), που πραγματοποιείται. Η ΗΕ είναι μια διαδικασία, στην οποία τα μέταλλα χάνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες και γίνονται εύθραυστα-ψαθυρά. Η ρηγμάτωση του αγωγού μπορεί να οδηγήσει σε περιβαλλοντική καταστροφή και σημαντική οικονομική απώλεια. Τόσο η ανάπτυξη HIC (hydrogen induced cracking) όσο και SSC (sulphide stress cracking) αποτελούν μορφές του ΗΕ.

Η ρηγμάτωση που προκαλείται από τη διείσδυση του υδρογόνου (HIC) και η ρηγμάτωση λόγω σχηματισμού σουλφιδίου του σιδήρου σε συνδυασμό με την άσκηση έντονων τάσεων (SSC) είναι γνωστές ως σχετιζόμενες με το υδρογόνο. Αυτά τα φαινόμενα αποτελούν σημαντικά προβλήματα των χαλύβδινων σωλήνων που εκτίθενται σε ένα μέσο που περιέχει υδρόθειο (H<sub>2</sub>S). Τόσο το φαινόμενο HIC όσο και το SSC συμβαίνουν εξαιτίας του φαινομένου ευθραυστότητας που σχετίζεται με την παγίδευση ατόμων Η που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της διάβρωσης του χαλυβδοσωλήνα από το H<sub>2</sub>S. (46), (47), (48)

#### 3.2. Διάβρωση

Τα υδατικά περιβάλλοντα που περιέχουν H<sub>2</sub>S μπορεί να είναι επιβλαβή στους χαμηλά κραματωμένους χάλυβες προκαλώντας σοβαρή απώλεια βάρους μέσω της διάβρωση, ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πίεση και το pH του περιβάλλοντος. Ο ρυθμός της διάβρωσης τείνει να αυξάνεται με τη μείωση του pH του υδατικού διαλύματος. Είναι γνωστό ότι το H<sub>2</sub>S μπορεί να επιταχύνει τις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις της διάβρωσης (διάλυση σιδήρου και έκλυση υδρογόνου). Το αέριο H<sub>2</sub>S (εξαιρετικά διαλυτό στο νερό), που διαλύεται σε μια υδατική φάση, συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ και συχνά προκαλεί διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) στον αγωγού. Η διαδικασία διάβρωσης συνοδεύεται από το σχηματισμό αρκετών φάσεων σουλφιδίων του σιδήρου, καθώς το σχηματιζόμενο ασθενές οξύ επιτίθεται στον σίδηρο και σχηματίζει αδιάλυτο σουλφίδιο του σιδήρου. Τα προϊόντα διάβρωσης στους χάλυβες HSLA σε περιβάλλοντα H<sub>2</sub>S, μπορούν να πάρουν πολλές μορφές όπως FeS, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> ή Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> ανάλογα με το pH, τη μερική πίεση του H<sub>2</sub>S και τη συγκέντρωση σε χλώριο. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν παρουσιάζονται στη **Εικόνα 19.**(49)

anode:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$		•	•	(1)
cathode:				
$H_2S + H_2O \rightarrow H^+ + HS^- + H_2O$	•	•	•	(2)
$HS^- + H_2O \rightarrow H^+ + S^{2-} + H_2O$		•		(3)
net reaction:				
$Fe + H_2S \xrightarrow{H_2O} FeS + 2H^0$	• •			(4)

Εικόνα 18. Αντιδράσεις διάβρωσης(50)

Γενικά αναμένεται ότι όταν συνεχώς προσκολλάται FeS στην επιφάνεια του χάλυβα, θα προστατεύσει τη περαιτέρω επίθεση. Ωστόσο, κάτω από την συνεχή επίδραση του όξινου περιβάλλοντος που περιέχει H<sub>2</sub>S, το FeS δεν αποφεύγει τη διείσδυση του υδρογόνου, επειδή η αντοχή μεταξύ του FeS και της μήτρας είναι αδύναμη και το FeS είναι ικανό να πέσει. Επίσης, υπάρχουν πολυάριθμες μικροσκοπικές ρωγμές και αυλάκια διάβρωσης που βρίσκονται στην επιφάνεια των σημείων διάβρωσης και των κρυσταλλικών κόκκων FeS. Το FeS λειτουργεί ως κάθοδος για να σχηματίσει μία ενεργή μπαταρία με τη μήτρα. Όλα αυτά είναι πιο χρήσιμα τόσο στην παραπάνω αντίδραση όσο και στη διείσδυση του υδρογόνου . Όταν το υδρογόνο κινείται καθοδικά στην επιφάνεια του χάλυβα, το H<sub>2</sub>S τείνει την εισροή του υδρογόνου στον χάλυβα.(50)



Εικόνα 19. Μηχανισμός διάβρωσης(51)

#### 3.3. Μηχανισμός ΗΙC

Ο HIC (hydrogen induced cracking) είναι ένας από τους πολλούς σχετικούς μηχανισμούς με τους οποίους τα απορριφθέντα άτομα υδρογόνου μπορεί να θέσουν σε κίνδυνο την ακεραιότητα των χαλύβων. Όταν εμφανιστεί διάβρωση, τα ιόντα υδρογόνου διαχέονται στη μεταλλική επιφάνεια ως ατομικό υδρογόνο και παγιδεύονται στις ανομοιογένειες.(51), (52) Αυτές οι ανομοιογένειες είναι διαταραχές, όρια κόκκων, εγκλείσματα και μη μεταλλικές ενώσεις (σε αυτά τα σημεία εμφανίζεται μεγαλύτερη σκληρότητα). Η ανάπτυξη ΗΙC συνηθίζεται να συνδέεται TiC, TiN, NbC, οξείδια και περισσότερο με τα επιμήκη σουλφίδια του μαγγανίου (MnS). Οι διεπιφάνειες μεταξύ των μακρόστενων MnS εγκλεισμάτων με τη μήτρα συνήθως δρουν ως σημεία παγίδευσης για το υδρογόνο. Τα συσσωρευμένα άτομα υδρογόνου ενώνονται σχηματίζοντας μόρια, το οποίο συνοδεύεται από αύξηση του όγκου και αποτελεί την ωθούσα δύναμη για τον σχηματισμό της ρηγμάτωσης. Όταν η πίεση των μορίων υδρογόνου μεταξύ της ανομοιογένειας και του μητρικού μετάλλου υπερβεί μια κρίσιμη τιμή, τότε προκαλείται ΗΙC. (53)Οι ρηγματώσεις συνήθως (αλλά όχι πάντοτε) βρίσκονται παράλληλα στη διεύθυνση της έλασης του χάλυβα. Οι παραμένουσες τάσεις ή εφαρμοζόμενη εφελκυστική τάση δεν είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη HIC. Ο μηχανισμός φαίνεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 21..(2), (16), (54)



Εικόνα 20. Μηχανισμός ΗΙC(6)

## 3.4. Προδιαγραφές για την αύξηση της αντίστασης ανάπτυξης ΗΙC

Η χημική σύσταση, οι διαστάσεις και η μικροδομή έχουν καθοριστικό ρόλο στη μείωση αυτού του φαινομένου.

Η προσθήκη ασβεστίου αυξάνει την αντίσταση σε HIC στον χαλύβδινο αγωγό καθώς σχηματίζονται εγκλείσματα τύπου CaS (αντί για MnS), τα οποία έχουν σφαιρικό σχήμα με αποτέλεσμα να μην συγκεντρώνονται υψηλές τάσεις. Η αντίσταση σε HIC αυξάνεται στον χαλύβδινο αγωγό, όταν ο λόγος Ca / S ήταν μεγαλύτερος από 1,25. (6), (55)

Η μείωση της περιεκτικότητας σε S ενός αγωγού χάλυβα, μπορεί να βελτιώσει
 την αντίστασή του σε HIC. (7) Θα πρέπει το S να έχει ποσοστό μικρότερο από 0,001
 %. (8)

 Μείωση του ποσοστού του Mn, ώστε να μειωθούν τα MnS, τα οποία αποτελούν πολύ επικίνδυνα σημεία έναρξης της ρηγμάτωσης. (9) Θα πρέπει το Mn να έχει ποσοστό μικρότερο από 1,8 % (10)

• Η μείωση της περιεκτικότητας σε Nb, μειώνει την αντίσταση του χαλύβδινου υλικού σε HIC. Θα πρέπει το Nb να έχει ποσό στο μικρότερο από 0.095 % (56), (57)

Ο καλύτερος συνδυασμός ιδιοτήτων μικροδομής και σκληρότητας βρίσκεται στην περιοχή από 0.02-0.05% Ti (Ti). Η αύξηση του ποσοστού του Ti συμβάλλει ώστε τα εγκλείσματα με βάση το Mn να μετατραπούν σε εγκλείσματα με βάση Ti. Ta καρβονιτρίδια του Ti (< 1 mm) μειώνουν την ευαισθησία σε HIC. Η αύξηση θα πρέπει να είναι μικρή, καθώς σε αντίθετη περίπτωση θα εμφανιστεί μαρτενσίτης με αποτέλεσμα να αντισταθμίσει τη παραπάνω αύξηση της αντίστασης. (9) Ta αδρομερή Ti κατακρημνίζονται (> 1 mm), όπως τα επιμήκη εγκλείσματα MnS και αποτελούν θέσεις έναρξης HIC. Επιπροσθέτως, τα TiN είναι τα σημεία όπου πυρηνώνονται τα MnS για να προκαλέσουν εμφάνιση HIC.(58)

Το Νi (νικέλιο) στους χαμηλά κραματωμένους χάλυβες συμβάλλει στη μείωση
 της διάχυσης του υδρογόνου και στην ελάττωση της διάβρωσης.(59)

Οι χάλυβες θα πρέπει να έχουν ποσοστό σε άνθρακα μέχρι 0.030% αλλιώς
 είναι επιρρεπείς σε HIC. (56), (57)

Ο φώσφορος θα πρέπει να έχει χαμηλά ποσοστά (<0.012% κ.β.). (11), (60),</li>
 (61)

Για τη βελτίωση της αντοχής σε HIC, είναι σημαντική η προσθήκη χαλκού και
 / ή χρωμίου που παράγουν ένα ρυθμιστικό στρώμα επιφάνειας, μειώνοντας την εισροή ατομικού υδρογόνου, αυτά τα στοιχεία είναι πιο αποτελεσματικά σε μέτρια επίπεδα pH (> 4.6). (62)

 Η αντίσταση σε ΗΙC μετά τον σχηματισμό σωλήνων, εξαρτάται από τις διαστάσεις του σωλήνα. Η αύξηση του λόγου t / D (πάχους με εξωτερική διάμετρο) αυξάνει την εργοσκλήρωση (άρα αυξάνονται και οι οι διαταραχές οι οποίες είναι περιοχές που συγκεντρώνεται το υδρογόνο) κατά τον λυγισμό της πλάκας και κατά συνέπεια αυξάνεται η διάχυση του υδρογόνου στο εσωτερικό της πλάκας. Η αύξηση της διάχυσης του υδρογόνου συμβάλλει στην ανάπτυξηΗΙC.Το όριο διαρροής του σωλήνα αυξάνεται με το σχηματισμό σωλήνων επειδή η επίδραση της εργοσκλήρωσης (αυξάνει το όριο διαρροής) είναι μεγαλύτερη από εκείνη του φαινομένου Bauschinger (μειώνει το όριο διαρροής). Στην περίπτωση χαμηλότερων λόγων t / D, στο όριο διαρροής του σωλήνα συμβαίνει το αντίστροφο (υπερισχύει η το φαινομένου Bauschinger).(10)

 οι φερριτικές δομές, όπως του βελονοειδή φερρίτη (αποτελεί τη δομή των συγκολλήσεων) είναι πιο ανθεκτικές σε HIC, συγκριτικά από τις δομές των φερρίτη -

44

περλίτη, ωστενίτη – μαρτενσίτη και μπαινίτη (αν και αποτελεί τη δομή του μέταλλου βάσης και έχει σχετικά καλή αντίσταση σε HIC) .(9), (12), (13)

Η σκληρότητα θα πρέπει να έχει ανώτατο όριο, τα 250 HV. (13)

# 3.5. Μέθοδος αύξησης της αντίστασης ανάπτυξης ΗΙC

#### Επεξεργασία στη κάμινο

Η προεργασία της χύτευσης χωρίζεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η οξείδωση του φώσφορου και του άνθρακα, ώστε να μειωθεί σημαντικά το ποσοστό τους στον χάλυβα (μέσω της απομάκρυνσης της σκωρίας), το οποίο είναι απαραίτητο για την αύξηση της αντίστασης σε HIC. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται μεταξύ 1600 °C και 1700 °C, εάν ξεπεραστεί αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, τότε ο φώσφορος που υπάρχει στη σκωρία θα επανεισαχθεί στον χάλυβα.

Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει μια σειρά διαδικασιών που αποσκοπούν στην παροχή χάλυβα με σωστή σύσταση, ομοιογένεια και κατάλληλη θερμοκρασία για την παραγωγή της πλάκας, η οποία θα έχει υψηλή αντίσταση σε HIC. Τα βήματα του δεύτερου σταδίου που διαθέτει ο χάλυβας περιλαμβάνουν:

Καθαρισμό του χάλυβα από το οξυγόνο και το θείο μέσω της απομάκρυνσης
 της σκωρίας, επιτυγχάνεται με τη προσθήκη αλουμινίου σε περιβάλλον που
 διοχετεύεται με αργό.

 Η μεταλλουργία κάδων χρησιμοποιείται για την περαιτέρω βελτίωση της σύστασης. Αυτό επιτυγχάνεται με προσεκτικό έλεγχο της σκωρίας, με το σχηματισμό αντιδράσεων και με τη ρύθμιση των θερμοκρασιών, αποτρέποντας την επαναοξείδωση. Επιπλέον, εισάγονται κραματικά στοιχεία (Nb, Ni, V κ.λ.π.), ώστε να προωθηθούν οι σωστές μικροδομές κατά την επακόλουθη έλαση των πλακών. Τέλος διεξάγεται ηλεκτρομαγνητική ανάδευση για να επιτευχθεί η συνεχής ομοιογένεια του τήγματος.

Η απαέρωση με κενό χρησιμοποιείται για την εξαγωγή αερίων όπως το υδρογόνο, το άζωτο και το οξυγόνο από τον χάλυβα και η επεξεργασία της σκωρίας για τη απομάκρυνση του θείου. Τα παραπάνω στοιχεία είναι απαραίτητο να μειωθούν σε ποσότητα , ώστε ο χάλυβας να είναι ικανός να ανταποκριθεί σε όξινα περιβάλλοντα.

 Προστίθεται CaS ώστε να περιοριστεί ο σχηματισμός MnS, τα οποία κατά την έλαση αποκτούν μακρόστενο σχήμα (ανεπιθύμητο για τα όξινα περιβάλλοντα) σε αντίθεση με το CaS, τα οποία παραμένουν σφαιρικά. (11)

#### Συνεχής χύτευση

Κατά τη διαδικασία της συνεχούς χύτευσης, είναι σημαντικό να περιοριστεί το φαινόμενο του μακρο-διαφορισμού, το οποίο συμβαίνει κατά τη μετάβαση από την υγρή στη στερεή κατάσταση. Αρχικά στερεοποιείται το εξωτερικό μέρος του χάλυβα και στη συνέχεια η στερεοποίηση κατευθύνεται ολοένα και πιο εσωτερικά (όσο πιο εξωτερικά τόσο πιο σκληρό το υλικό). Ορισμένα στοιχεία είναι πιο επιρρεπή στον διαφορισμό, όπως το Mn και το S. Κατά τη στερεοποιήση τα στοιχεία παραμένουν σε υγρή μορφή και στερεοποιούνται τελευταία. Δεδομένου ότι η κεντρική γραμμή της πλάκας είναι η τελευταία ζώνη που στερεοποιείται, αυτό συμβάλλει στο να εμπλουτίζεται η συγκεκριμένη περιοχή με τα συγκεκριμένα στοιχεία. Εξαιτίας αυτού, η ζώνη της κεντρικής γραμμής είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε HIC ως αποτέλεσμα των υψηλών συγκεντρώσεων των εγκλεισμάτων και των σκληρών φάσεων.

Σε αυτή τη διαδικασία εφαρμόζεται μια μικρή συμπίεση της πλάκας, μέσω των κυλίνδρων στήριξης, ενώ το εσωτερικό της πλάκας βρίσκεται σε υγρή μορφή. Αυτή η τεχνική εφαρμόζεται για τον μεγαλύτερο δυνατό περιορισμό εμφάνισης εσωτερικών κοιλοτήτων και ρηγμάτων που θα προκύψουν από τη μεταβολή του όγκου κατά τη μετάβαση από την υγρή στη στερεή κατάσταση. Σε αντίθετη περίπτωση, το κέντρο της πλάκας θα είχε αυξημένες ρηγματώσεις και κοιλότητες, οι οποίες δημιουργούν μακροδιαφορισμό. Μια περαιτέρω ενίσχυση αυτού του είναι το σύστημα DynamicSoftReduction, όπου εφαρμόζεται μικρή συμπίεση σε διαφορετικές ζώνες της πλάκας και σε διαφορετικούς βαθμούς. Αυτό επιτρέπει ένα μεγαλύτερο εύρος υπερθέρμανσης να είναι αποδεκτό στο καζάνι, αλλά επιτρέπει κατά κύριο λόγο μεγαλύτερη κλίμακα ταχυτήτων χύτευσης, οδηγώντας σε μια πιο αποτελεσματική διαδικασία.

Ένα σημαντικό βήμα για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας είναι η δημιουργία μιας καλής βάσης δεδομένων, η οποία θα συνδέεται με μια υπηρεσία ελέγχου, η οποία θα ελέγχει όλες της παρακάτω παραμέτρους:

- Βαθμός υπερθέρμανσης
- Ταχύτητα χύτευσης
- Δύναμη διόγκωσης

- Τον βαθμό έλασης
- Επίπεδο της δεξαμενής
- Πάχος της πλάκας(11)

#### Θερμομηχανική έλαση (TMCP)

Για τις εφαρμογές γραμμικής σωλήνωσης, η διαμόρφωση της πλάκας βασίζεται στη χρήση της θερμομηχανική έλαση (TMCP) σε πλάκες χάλυβα. Αυτό οφείλεται στον ευνοϊκό συνδυασμό αντοχής και σκληρότητας που μπορεί να επιτευχθεί, διατηρώντας παράλληλα την καλή συγκολλησιμότητα. Η θερμομηχανική έλαση είναι η διαδικασία κατά την οποία υποβιβάζεται το πάχος της πλάκας, χωρίς να συμβαίνει ανακρυστάλλωση. Οι πλάκες χρειάζονται έλαση και κατά μήκος και εγκάρσια, το οποίο επιτυγχάνεται με την περιστροφή της πλάκας κατά 90 ° κατά τα περάσματα της έλασης για την αύξηση του πλάτους και του μήκους. Η τελική έλαση που γίνεται κατά μήκος έχει την κατεύθυνση της χύτευσης. Πριν ξεκινήσει η έλαση, πραγματοποιείται ψεκασμός νερού με πίεση προκειμένου να απομακρυνθούν τα οξείδια. Η κατεργασία της έλασης ξεκινάει λίγο πάνω από την Α3 και ολοκληρώνεται εντός της ωστενιτικής περιοχής για να αποφευχθεί η ανακρυστάλλωση (αν στη συνέχεια πρόκειται να υποστεί επιταχυνόμενη ψύξη αλλιώς κάτω από την Α1). Τα έλαστρα ασκούν μεγαλύτερες δυνάμεις συγκριτικά με τη θερμή έλαση γιατί η παραμόρφωση γίνεται στον ωστενίτη. Με αυτή τη διαδικασία επιτυγχάνεται μια λεπτόκοκκη μικροδομή που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα (αντοχή, όριο διαρροής, σκληρότητα). Επιπλέον, τα κραματικά στοιχεία και ειδικότερα το Nb προκαλούν σκλήρωση με κατακρήμνιση, το οποίο οδηγεί σε εκλέπτυνση της μικροδομής λόγω της παρεμπόδισης της κίνησης των ορίων των κόκκων. Επομένως η αυξημένη αντοχή που επιτυγχάνεται σε αυτού του είδους την έλαση, προκύπτει από τη μικροδομή που δημιουργείται στο χάλυβα. Οι ιδιότητες της τελικής πλάκας καθορίζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία στην οποία εισέρχεται η πλάκα. Η υψηλότερη θερμοκρασία επιτρέπει διάλυση μεγαλύτερης ποσότητας νιοβίου με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση του Nb (C, N), το οποίο είναι ανεπιθύμητο λόγω της μείωσης της αντίστασης σε ΗΙC που προκαλεί. (11), (13), (63), (64)

#### Επιταχυνόμενη ψύξη (accelerated cooling)

Προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των πλακών όσων αφορά τις ιδιότητες και τη μικροδομή, εφαρμόζεται η επιταχυνόμενη ψύξη με νερό (AC), μετά από τη θερμομηχανική έλαση (TMCP). Οι πλάκες χάλυβα που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν σε όξινα περιβάλλοντα παράγονται με θερμομηχανική έλαση και επιταχυνόμενη ψύξη. Η αντίσταση στη δημιουργία ρηγματώσεων βελτιώθηκε με τη δημιουργία λεπτών μπαινιτικών μικροδομών σε σχέση με των μικροδομών φερρίτηπερλίτη. Η θερμοκρασία έναρξης της AC είναι λίγο πάνω από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού Α3 και η ολοκλήρωση της επιταχυνόμενης ψύξης φτάνει περίπου μέχρι τους 500 °C (κάτω από τη A1) και στη συνέχεια θα φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσω της φυσικής επίδρασης του αέρα. Η μικροδομή που θα προκύψει θα είναι πλήρως μπαινιτική. Με χαμηλότερη θερμοκρασία εκκίνησης της ΑC, χαμηλότερη από το Α3, θα σχηματιστεί πολυγωνικός φερρίτης, ο οποίος θα προκαλέσει συγκέντρωση κραματικών στοιχείων στη φάση του ωστενίτη με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μπαινίτης. Μετά τη ΑC θα προκύψει δομή φερρίτη – μπαινίτη, όπου η διαφορά στη σκληρότητα των φάσεων φερρίτη και μπαινίτη είναι μεγάλη, η ρηγμάτωση μπορεί εύκολα να αναπτυχθεί κατά μήκος των ορίων φάσης. (11), (13), (18)

#### Διαμόρφωση σωλήνα

Η διαμόρφωση στο πρεσάρισμα J-C-O πρέπει να είναι ακριβής και συνεπής για να εξασφαλιστεί ότι ο μηχανικός διαστολέας εφαρμόζει σε παρόμοιο βαθμό επέκτασης σε κάθε πάτημα της μηχανής. Με τον τρόπο αυτό, κάθε σωλήνας που παράγεται είναι αντιπροσωπευτικός του συνόλου. Επίσης, θα πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν συχνότερος έλεγχος, προκειμένου να αποφευχθούν οι αστοχίες. (11)

#### Συγκόλληση

Τα κατάλληλα ηλεκτρόδια συγκόλλησης θα πρέπει να επιλέγονται για να επιτυγχάνουν τις απαιτήσεις για τη σκληρότητα και την αντοχή της συγκόλλησης και να παρέχουν καλή αντίσταση σε HIC σε όλη τη συγκόλληση. Το ηλεκτρόδιο μαγγανίου με προσθήκη κραματικών στοιχείων πυριτίου και μολυβδαινίου, τιτανίου και βορίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανάλογα με τις απαιτήσεις των προδιαγραφών. Το ηλεκτρόδιο σε συνδυασμό με το ημι-βασικό συλλίπασμα μπορούν δημιουργήσουν βελονοειδή φερριτική δομή στο μέταλλο τήξης της συγκόλλησης, η οποία έχει εξαιρετική αντίσταση σε HIC. Τέλος, είναι σημαντικό με τη χρήση του συλλιπάσματος να παραμείνει καθαρό το μέταλλο, ώστε να μη δημιουργηθούν σημεία από τα οποία θα μπορούσε να αναπτυχθούν ρηγματώσεις. (11)

# 3.6. Άλλες μορφές ρηγμάτωσης λόγω διείσδησης υδρογόνου

# 3.6.1. Ρηγμάτωση από τη διείσδυση του υδρογόνου με τον σχηματισμό φυσαλίδων (SBC)

Η ρηγμάτωση μέσω της διείσδυσης υδρογόνου με τον σχηματισμό φυσαλίδων (HB) είναι είδος της ρηγμάτωσης HIC και έχει πολλά κοινά στοιχεία με αυτήν. Το άτομο υδρογόνου διαχέεται στο χάλυβα, σχηματίζοντας φυσαλίδες (Εικόνα 22.) στα μικροσκοπικά κενά γύρω από τα μη μεταλλικά εγκλείσματα όπως συμβαίνει και στην HIC. Οι φυσαλίδες εμφανίζονται συχνά όταν η ρωγμή που προκαλείται από το υδρογόνο δεν μπορεί να διαδοθεί περαιτέρω στην κατεύθυνση παράλληλα προς την επιφάνεια, και δεν μπορεί να συνδεθεί με HIC σε γειτονικά επίπεδα του χάλυβα. Η πίεση του αερίου σε αυτές τις φυσαλίδες δημιουργεί πολύ υψηλά επίπεδα τάσεων, το οποίο προκαλεί ρηγμάτωση παράλληλα με την συνιστώσα των τάσεων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα άτομα υδρογόνου παγιδεύονται ανομοιογενώς με αποτέλεσμα να εμφανίζονται φυσαλίδες στους HSLA χάλυβες, είναι δυνατόν να διασταυρωθούν, να ενωθούν με αποτέλεσμα να αστοχήσουν το υλικό. (2), (16), (53), (54)



Εικόνα 21. Ρηγμάτωση με σχηματισμό φυσαλίδων(51)

# 3.6.2. Προσανατολισμένη ρηγμάτωση που προκαλείται από το υδρογόνο (SOHIC)

Η SOHIC (stress oriented hydrogen induced cracking) είναι μια μορφή της HIC, όπου η ρηγμάτωση έχει συγκεκριμένο προσανατολισμό σύμφωνα με τις εφαρμοζόμενες ή και παραμένουσες τάσεις, εάν υπάρχουν. Τα υψηλά πεδία τάσης μπορούν να επιτρέψουν τη συσσώρευση υδρογόνου χωρίς την ανάγκη ύπαρξης εγκλεισμάτων ή άλλων διεπαφανειών. Για παράδειγμα εμφανίζεται στα τοιχώματα του υλικού και κυρίως στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη της συγκόλλησης, όπου οι τάσεις είναι υψηλές καθώς υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση σε υδρογόνο. Η παρουσία τάσης εφελκυσμού στο υλικό, μπορεί να προκαλέσει μεμονωμένους συνδέσμους του HIC, η οποία επιτυγχάνεται με τον σχηματισμό στοιβάδων σε συστοιχία. Αυτό είναι μια απαραίτητη διαδικασία προκειμένου να προκληθεί SOHIC. Αυτή η συστοιχία συμβαίνει κάθετα στις εφαρμοζόμενες τάσεις, ενώ η διασύνδεση των ρωγμών γίνεται παράλληλα στον άξονα που οριοθετούν οι μη-μεταλλικές ενώσεις.



(c) Sulfide orientated hydrogen induced cracking-SOHIC

#### Εικόνα 22. Προσανατολισμένη συγκόλληση(53)

Η επίπτωση της ανάπτυξης SOHIC είναι ότι προκαλεί ρηγμάτωση από το υδρογόνο υπό συνθήκες έντασης στο υλικό που σε διαφορετική περίπτωση θα ήταν ανθεκτικό. Ο περιορισμός του SOHIC επιτυγχάνεται καλύτερα με θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση για τη μείωση των παραμενουσών τάσεων. Η παραπάνω μέθοδος δεν μπορεί να εγγυηθεί την εξάλειψη του SOHIC, διότι η πίεση κατά τη λειτουργία του υλικού μπορεί να εμποδίσει τη μείωση την συγκέντρωση των τάσεων. (2),(16), (54), (65)

#### 3.6.3. Ρηγμάτωση με σχηματισμό σουλφιδίου υπό συνθήκες έντασης (SSC)

Η ρηγμάτωση με σχηματισμό σουλφιδίου υπό συνθήκες έντασης (SSC) είναι μία από τις σημαντικότερες αστοχίες-προβλήματα που εμφανίζονται στους χάλυβες αγωγών πετρελαίου και φυσικού αερίου όταν εκτίθενται σε υδατικό περιβάλλον με την παρουσία υδρόθειου (H<sub>2</sub>S).(50) Η ρηγμάτωση με τον σχηματισμό σουλφιδίου υπό συνθήκες έντασης (SSC) είναι μία μορφή ρηγμάτωσης από διάβρωσης λόγω τάσης (SCC), η οποία αρχικά ονομάστηκε ρηγμάτωση μέσω διάβρωσης με σχηματισμό σουλφιδίου (SSCC). Οι αντιδράσεις όξινης διάβρωσης (από υδρόθειο) ελευθερώνουν υδρογόνο πάνω στην μεταλλική επιφάνεια. Το υδρογόνο σχηματίζεται από την παρακάτω ακολουθία:

Διάχυση του φορτισμένου ιόντος υδρογόνου στην επιφάνεια του μετάλλου

• Εκφόρτιση του ιόντος υδρογόνου από ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει ατομικό υδρογόνο

- Επιφανειακή μετανάστευση ατομικού υδρογόνου
- Συνδυασμός ατομικού υδρογόνου για τον σχηματισμό μοριακού υδρογόνου
- Διάχυση του μοριακού υδρογόνου στο μέταλλο

Υπό κανονικές συνθήκες, περίπου το 98% του ατομικού υδρογόνου που παράγεται συνδυάζεται για να σχηματίσει αέριο υδρογόνο στην επιφάνεια του χάλυβα και το άλλο 2% διαχέεται στον χάλυβα και καταλήγει στην εξωτερική επιφάνεια, όπου συνδυάζεται και διαλύεται ως μοριακό υδρογόνο. Στις καθαρές επιφάνειες χάλυβα, η μετανάστευση και ο συνδυασμός του υδρογόνου είναι γρήγορος.

Αν υπάρχει στρώμα σουλφιδίου του σιδήρου πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, το ατομικό υδρογόνο συνδέεται με το σουλφίδιο επί της μεταλλικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα το 10-15% του ατομικό υδρογόνο που διαχέεται στον χάλυβα. Ο ρυθμός πρόσληψης υδρογόνου προσδιορίζεται κυρίως από τη συγκέντρωση του υδρόθειου, το pH και τη θερμοκρασία. (51)Οι ρωγμές αρχίζουν σε θέσεις με υψηλή τριαξονική τάση εφελκυσμού ή σε μερικά μικροδομικά ελαττώματα όπως τα μη μεταλλικά εγκλείσματα, τα εκτραχυνμένα καρβίδια και τους διαφορισμούς. Τα μη μεταλλικά εγκλείσματα και άλλες μορφές επιφανειακής ασυνέχειας ή επιφανειακών ελαττωμάτων ασκούν σημαντική επίδραση στην έναρξη της διάβρωσης και εν συνεχεία στην έναρξη των ρωγμών. Όταν η συσσώρευση υδρογόνου σε αυτές τις θέσεις αυξάνεται μέχρι μια κρίσιμη τιμή, μπορεί να προκύψει ΗΕ. Ως εκ τούτου, SSC μπορεί να αποδοθεί στην έγχυση ατομικού υδρογόνου στην άκρη της ρωγμής και σχετίζεται άμεσα με μια κρίσιμη συγκέντρωση υδρογόνου (CH). Η SSC προκύπτει από την κοινή δράση των τάσεων και του περιβάλλοντος σε ένα υλικό. Οι τάσεις μπορεί να είναι παραμένουσες ή να εφαρμόζονται εξωτερικά ή και οι δύο μαζί. Η συσσώρευση τάσεων σε συνδυασμό με το παγιδευμένο υδρογόνο οδηγούν στη εξέλιξη των ρωγμών. (16), (50), (51)



Εικόνα 23. Ρηγμάτωση υπό συνθήκες έντασης(51)

# Μέρος δεύτερο

# Κεφάλαιο 4 – Πειραματική διαδικασία

# 4.1. Μελετώμενο υλικό

Το μελετώμενο υλικό είναι ιδιοκτησία της Σωληνουργείας Κορίνθου Α.Ε. (CPW S.A.) και τα στοιχεία που εξάγονται δε θίγουν ευαίσθητες πληροφορίες της εταιρείας. Τα μελετώμενα (12) δοκίμια από την περιοχή της συγκόλλησης προσκομίσθηκαν από την παραγωγική μονάδα της LSAW, κατόπιν συνεννόησης μεταξύ της Σωληνουργείας Κορίνθου Α.Ε. και του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Τα (12) δοκίμια προέρχονται από (4) διαφορετικές παραγωγές (3 δοκίμια ανά παραγωγή) της παραγωγικής διαδικασίας της LSAW μονάδας. Οι συγκεκριμένες παραγωγές δεν έχουν σχεδιαστεί για να αντέχουν σε όξινα περιβάλλοντα. Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται χρήσιμα στοιχεία των σωλήνων:

- OD (") : Εξωτερική διάμετρος σωλήνα σε inches
- WT (mm) : Πάχος σωλήνα
- Grade : Κατηγορία χάλυβα

Παραγωγή	grade	OD (inches)	OD (mm)	WT (mm)	WT/OD %	С%	Si %	Mn %
А	X80	48	1219,2	30,0	2,46	0,0631	0,1923	1,8208
В	X70	18	457,2	31,8	6,96	0,0484	0,0454	1,8514
С	X65	36	914,4	22,9	2,50	0,0610	0,2500	1,4810
D	X70	48	1219,2	21,0	1,72	0,0564	0,2507	1,5720
P %	S %	Cr %	Mo %	Ni %	AI %	Cu %	Nb %	Ti %
0,0094	0,0008	0,1283	0,1215	0,2144	0,0311	0,0153	0,0384	0,0131
0,0065	0,0003	0,2627	0,0084	0,2627	0,0262	0,2505	0,0186	0,0102
0,0098	0,0009	0,0870	0,0010	0,0790	0,0000	0,0090	0,0360	0,0153
0,0071	0,0005	0,0907	0,0730	0,0887	0,0426	0,0137	0,0370	0,0169
V %	Sn %	Ca %	В%	N %	Pb %	As %		
0,0011	0,0011	0,0013	0,0001	0,0017	0,0000	0,0000		
0,0010	0,0010	0,0021	0,0001	0,0034	0,0000	0,0000		
0,0010	0,0020	0,0016	0,0001	0,0029	0,0010	0,0068		
0,0017	0,0013	0,0012	0,0036	0,0001	0,0000	0,0000		

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των παραγωγών

# 4.2. Προετοιμασία δοκιμίων για τη δοκιμή ΗΙC

Η κοπές στα παρακάτω (κοπή, μηχανουργείο) δύο στάδια πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο NACETM 0284.(66)

#### Κοπή

- Χρησιμοποιείται σαπουνέλαιο για μείωση της θερμοκρασίας και των τριβών
- Διαστάσεις μετά τη κοπή:
  - μήκος: 130mm
  - πλάτος: 25mm
- Φρειζάρισμα των ακμών

#### Μηχανουργείο

- Το πλάτος μετά την πρώτη μηχανή: 20mm
- Κόβεται περίπου 1mm η πάνω και η κάτω επιφάνεια του δοκιμίου
- Φρειζάρισμα
- Το μήκος μετά τη δεύτερη μηχανή: 100mm
- Φρειζάρισμα

# 4.3. Δοκιμή ΗΙϹ

Η δοκιμή ΗΙCπραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο NACETM 0284. (64)

- Προετοιμασία διαλύματος τύπου A (500g NaCl, 50g CH<sub>3</sub>COOH, 945g απιονισμένο νερό) και παροχή αζώτου για 1 ώρα για τον καθαρισμό του διαλύματος
- Μέτρηση pH(2,7+/-0,1). Ήταν 2,67.
- Τοποθέτηση δοκιμίων στο δοχείο του HIC με teflon ανάμεσά τους για να υπάρχουν οι κατάλληλες αποστάσεις. Ο λόγος του όγκου διαλύματος προς τη

συνολική εκτιθέμενη επιφάνεια των δοκιμίων, θα πρέπει να είναι κατά ελάχιστο 3ml/cm<sup>2</sup>.

- Απομάκρυνση του αέρα με παροχή αζώτου και γεμίζουμε το δοχείο με το απαερωμένο διάλυμα Α, μέσω αεροστεγώς κλειστού σωλήνα πληρώσεως
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας της δοκιμής στους (25+/-3) °C. Ήταν 25,3 °C
- Ενεργοποιούμε αμέσως την παροχή αζώτου για τουλάχιστον μία ώρα (100ml/ min ανά λίτρο διαλύματος).
- Παροχή H<sub>2</sub>S 200 ml/min ανά λίτρο την πρώτη ώρα και στη συνέχεια 10 ml/min ανά λίτρο για όλη την υπόλοιπη δοκιμή.
- Μέτρηση συγκέντρωσης H<sub>2</sub>S στο διάλυμα δοκιμής με ιωδιομετρική τιτλοδότηση μετά τη πρώτη ώρα. Ήταν 2675ppm.
- Μέτρηση pH(2,7-3,3). Ήταν 2,85.
- Έκθεση των δοκιμίων για 96 ώρες σε αυτές τις συνθήκες.
- Μετά το τέλος της δοκιμής, μέτρηση pH(<4). Ήταν 3,75</li>
- Μετά το τέλος της δοκιμής, μέτρηση συγκέντρωσης H<sub>2</sub>S στο διάλυμα δοκιμής με ιωδιομετρικήτιτλοδότηση(>2300ppm). Ήταν 2726 ppm. Τερματίζεται η παροχή υδροθείου και ενεργοποιείται η παροχή του αζώτου. Ο ρυθμός και ο χρόνος είναι ο ίδιος με το στάδιο της απαέρωσης.

# 4.4. Μεταλλογραφική προετοιμασία

#### Δεύτερη κοπή

Η κοπή πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο NACETM 0284. (64)

Η διαδικασία της κοπής των δοκιμίων έλαβε χώρα στο Struers Discotom-50 κοπτικό, στηρίζοντας το καθένα δοκίμιο, με κατάλληλο τρόπο, στην εσωτερική μέγγενη που φέρει το μηχάνημα.

Κατά μήκος πραγματοποιήθηκαν 2 τομές ανά 33mm (συνολικό μήκος 100mm) σε κάθε ένα από τα 12 δοκίμια (δημιουργήθηκαν 3 πιο μικρά δοκίμια στο κάθε ένα)

Το αριστερό δοκίμιο κόπηκε κατά πλάτος στα 5mm (συνολικό πλάτος 20mm)από την πάνω επιφάνεια, το μεσαίο στα 10mm και το δεξιό στα 15mm.

Επομένως, το κάθε δοκίμιο κόπηκε σε 6 κομμάτια, τα οποία είχαν ανά 2 κοινή επιφάνεια προς εξέταση. Επιλέχθηκε μία τομή (μικρό δοκίμιο) για εξέταση από κάθε

κοινή επιφάνεια, με αποτέλεσμα, να εξετασθούν 3 τομές (μικρά δοκίμια) από κάθε ένα (μεγάλο) δοκίμιο. Το σύνολο των ''μικρών'' δοκιμίων προς εξέταση ήταν 12 x 3 = 36.



Εικόνα 24. Κοπή δοκιμίου(66)

#### Εγκιβωτισμός

Ο εγκιβωτισμός πραγματοποιείται εν θερμώ με προσθήκη κατάλληλης σκόνης ρητίνης. Η διαδικασία του εγκιβωτισμού είναι αυτοματοποιημένη και συνεπώς, στη μηχανή εγκιβωτισμού Struers Pronto Press-20 A/A 043 ακολουθήθηκαν οι εξής ρυθμίσεις :

- Προθέρμανση για 1 λεπτό στους 120 °C
- Θέρμανση για 13 λεπτά στους 180 °C
- Απόψυξη για 6 λεπτά
- Πίεση στα 150 bar
- Συνολικός χρόνος παραμονής: 20 λεπτά ανά δοκίμιο

#### Λείανση – Στίλβωση

Για την εξάλειψη της επιφανειακής ανωμαλίας από τις κοπές και από τη ρητίνη του εγκιβωτισμού, τα δείγματα, αρχικά, λειαίνονται σε στάδια και τελειοποιούνται από τα πανιά της στίλβωσης.

Στον πίνακα φαίνονται τα χαρτιά και τα πανιά της λείανσης και της στίλβωσης αντίστοιχα, που χρησιμοποιήθηκαν. Τα αναλώσιμα και τα αδαμαντοαιωρήματα παρέχονται από την εταιρεία Struers.

Πίνακας 2. Λείανση - στίλβωση

Χαρτιά λείανσης. Αδαμαντοαιώρημα για στίλβωση με πανί
220 OP-U NonDry
500 Nap B3 DiaPro (3 μm)
1200

#### Χημική προσβολή

Η χημική προσβολή πραγματοποιείται για να αποκαλύψει τους κόκκους και τα όρια τους, καθώς και άλλα χαρακτηριστικά της δομής των μεταλλικών υλικών (φάσεις, κατακρημνίσματα κλπ). Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Nital (98% αλκοόλη και 2% Νιτρικό οξύ) και η διάρκεια εμβάπτισης των τεσσάρων δοκιμίων στο υγρό ήταν 7 με 9 δευτερόλεπτα. Ο σκοπός της εν λόγω ενέργειας είναι για να γίνει διακριτή η μικροδομή από το οπτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός.

#### 4.5. Οπτική μικροσκοπία (opticalmicroscopy)

Η οπτική μικροσκοπία ανακλώμενου φωτός πραγματοποιήθηκε από το μηχάνημα NikonEpiphot 300 με σκοπό τη λήψη φωτογραφιών της μικροδομής, τον εντοπισμό και τη μέτρηση των διαστάσεων των ρηγματώσεων των ήδη χημικά προσβεβλημένων δοκιμίων από το Nital. Οι φωτογραφίες τραβήχτηκαν με τη χρήση του προγράμματος Image – ProPlus v. 7.0.1.658 και οι ρυθμίσεις ήταν οι παρακάτω:

- Χρώματα R, G, B : 124, 100, 254 αντίστοιχα
- Φωτισμός : 1/250 (4000ms)
- Lamp : 8-12 σκάλα

# 4.6. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (ScanningElectronMicroscopy)-Μικροανάλυση (EDX)

Για την μελέτη των δοκιμίων της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του εργαστηρίου μεταλλογραφίας του ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.. Μέσω αυτού, έγινε παρατήρηση της χημικής σύστασης των εγκλεισμάτων που βρίσκονταν στις ρηγματώσεις των δοκιμίων.

## 4.7. Μικροσκληρομετρήσεις (Vickers)

Οι σκληρομετρήσεις πραγματοποιούνται σε μικροκλίμακα (μm) κατά Vickers (HV) από το μικροσκληρόμετρο Microhardness Tester HV-1000 με φόρτιση 0,5 kg. Το πρότυπο ISO 3183 – 2012 (67)έχει καθορίσει συγκεκριμένες θέσεις, όπου πραγματοποιούνται οι σκληρομετρήσεις στις συγκολλήσεις βυθιζόμενου τόξου, στις οποίες υπάγεται και η LSAW. Αυτές οι θέσεις είναι στο μέταλλο βάσης, στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και στη ζώνη συγκόλλησης όπως φαίνεται και κατωτέρω στην εικόνα.



SAW pipe

Εικόνα 25. Σημεία σκληρομετρήσεων(67)

- a. Κέντρο ζώνης συγκόλλησης
- b. Η μεταξύ τους απόσταση πρέπει να είναι 0,75 mm
- c. 1 xt από τη γραμμή συγκόλλησης (t: πάχος τοιχώματος σωλήνα)
- d. 1,0mm απόσταση από την ορατή θερμικώς επηρεασμένη ζώνη (Θ.Ε.Ζ.)
- e. 0,16mm από την εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια

Συνήθως, οι μετρήσεις μπορεί να αποκλίνουν από την πραγματικότητα και αυτό οφείλεται σε πέντε κύριες αιτίες: στο μηχάνημα και στο χειρισμό του, στο περιβάλλον, στο δείγμα, στην προετοιμασία του δείγματος και στη βαθμονόμηση.

# Μέρος τρίτο Κεφάλαιο 5 – Αποτελέσματα

# 5.1. Αποτελέσματα οπτικού μικροσκοπίου

#### 5.1.1. Μικροδομές ζωνών συγκόλλησης

# Μέταλλο βάσης

Οι τέσσερις φωτογραφίες αντικατοπτρίζουν τη μικροδομή του μη θερμικώς επηρεασμένου βασικού μετάλλου της συγκόλλησης με 1000x μεγέθυνση. Η κάθε μία φωτογραφία αντιστοιχεί σε διαφορετική παραγωγή της LSAW.



Εικόνα 26. Μέταλλο βάσης παραγωγής Α HSLA (x1000)



Εικόνα 27. Μέταλλο βάσης παραγωγής Β HSLA (x1000)



Εικόνα 28. Μέταλλο βάσης παραγωγήςCHSLA (x1000)



Εικόνα 29.Μέταλλο βάσης παραγωγής DHSLA (x1000)

Η μικροδομή του μετάλλου βάσης των παραγωγών Α και Β είναι συνδυασμός μπαινιτικούφερρίτη (άσπρος BF) με καρβίδια (μαύροςC).Οι παραγωγές C και Dέχουν κοκκώδη μπαινίτη (μαύρος GF)με πολυγωνικό φερρίτη (άσπρος PF) ακόμη φαίνεται πως έχουν αρκετά μεγαλύτερους κόκκους συγκριτικά με τις άλλες δύο παραγωγές (A και B), με αποτέλεσμα να φαίνεται ευδιάκριτα η μικροδομή.

#### Ανάλυση μικροδομής θερμικά επηρεασμένης ζώνης

Οι τέσσερις φωτογραφίες αντικατοπτρίζουν τη μικροδομή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης της συγκόλλησης με 1000x μεγέθυνση. Οι φωτογραφίες αντιστοιχούν στις παραγωγές ίδιες παραγωγές.



Εικόνα 30. Θερμικά επηρεασμένη ζώνη παραγωγή Α HSLA (x1000)



Εικόνα 31. Θερμικά επηρεασμένη ζώνη παραγωγής Β HSLA (x1000)



Εικόνα 32. Θερμικά επηρεασμένη ζώνη παραγωγήςCHSLA (x1000)



Εικόνα 33. Θερμικά επηρεασμένη ζώνη DHSLA (x1000)

Η μικροδομή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης και των τεσσάρων παραγωγών είναι μπαινιτικού φερρίτη (άσπρος BF) με καρβίδια (μαύρος C) στα όρια των κόκκων.

Ανάλυση μικροδομής μετάλλου συγκόλλησης



Εικόνα 34. Μέταλλο συγκόλλησης παραγωγής Α HSLA (x1000)



Εικόνα 35. Μέταλλο συγκόλλησης παραγωγής Β HSLA (x1000)



Εικόνα 36. Μέταλλο συγκόλλησης παραγωγής C HSLA (x1000)



Εικόνα 37. Μέταλλο συγκόλλησης παραγωγής D HSLA (x1000)

Η μικροδομή του μετάλλου συγκόλλησης και των τεσσάρων παραγωγών είναι ένας συνδυασμός περικρυσταλλικού φερρίτη (GBF) με βελονοειδή φερρίτη (AF), με τον δεύτερο να υπερισχύει. Ανάμεσα στις τέσσερεις παραγωγές δεν παρατηρείται κάποια διαφορά στη συγκεκριμένη ζώνη.

#### 5.1.2. Διαστάσεις ρηγματώσεων

Οι παρακάτω φωτογραφίες απεικονίζουν τις διαστάσεις (μήκος, πλάτος) των ρηγματώσεων σε 50x μεγέθυνση εκτός από την πρώτη, η οποία έχει 200x. Ο υπολογισμός των διαστάσεων είναι απαραίτητος, προκειμένου να καταστεί δυνατός ο υπολογισμός των δεικτών των ρηγμάτων.

# L2: 179.03 µm L1: 2346.2 µm

Παραγωγή Β, δοκίμιο 1, τομή 2 (Β12)

Εικόνα 38. Ρηγμάτωση Β21 Μήκος: 2346,20mm

Πλάτος: 179,03mm

# Παραγωγή Β, δοκίμιο 1, τομή 3 (Β13)



Εικόνα 39. Ρηγμάτωση τομής Β13

Μήκος: 2618,60mm

Πλάτος: 504,73mm



Εικόνα 40. Ρηγμάτωση τομής Β13 (υπολειπόμενη) Μήκος: 1773,30mm

Άθροισμα μήκους: 4391,90mm

# Παραγωγή Β, δοκίμιο 2, τομή 1 (Β21)

# Ρηγμάτωση 1



Εικόνα 41. Ρηγμάτωση 1τομής Β21 Μήκος: 1332,60mm

Πλάτος: 48,07mm

# Ρηγμάτωση 2



Εικόνα 42. Ρηγμάτωση 2τομής Β21

Μήκος: 2421,60mm

Πλάτος: 144,21mm



Εικόνα 43. Ρηγμάτωση 2 τομής Β21 (υπολειπόμενη)

Μήκος: 2809,20mm

Άθροισμα μήκους: 5230,80mm

# Ρηγμάτωση 3



Εικόνα 44. Ρηγμάτωση τομής Β21

Μήκος: 1038,90mm

Πλάτος: 73,61mm

## Παραγωγή Β, δοκίμιο 3, τομή 2(Β32)



Εικόνα 45. Ρηγμάτωση τομής Β32

Μήκος: 2814,60mm

Πλάτος: 182,99mm

#### Παραγωγή Β, δοκίμιο 3, τομή 3 (Β33)



Εικόνα 46. Ρηγμάτωση τομής Β33

Μήκος: 1852,30mm

Πλάτος: 90,37mm

#### 5.1.3 Δείκτες ρηγματώσεων

Οι δείκεςCSR (crack sensitivity ratio), CLR (crack length ratio), CLR (crack thickness ratio)των ρηγματώσεων είναι απαραίτητο να υπολογιστούν, καθώς μέσω αυτών γίνεται αντιληπτή η έκταση και η σοβαρότητα του φαινομένου. (69)

CSR: δείκτης του ποσοστού της επιφάνειας που καταλαμβάνει η ρηγμάτωση στη συνολική επιφάνεια του δοκιμίου

CLR: δείκτης του ποσοστού του μήκους που καταλαμβάνει η ρηγμάτωση στο συνολικό μήκος του δοκιμίου

CTR: δείκτης του ποσοστού του πάχους που καταλαμβάνει η ρηγμάτωση στο συνολικό πάχος του δοκιμίου(66)

Πίνακας 3. Ανώτατα όρια δεικτών(68)

CLR	≤	15%
CTR	≤	5%
CSR	5	2%

Στις παραγωγές A,C και D δεν εμφανίστηκαν ρηγματώσεις, συνεπώς οι δείκτες των τομών και των δοκιμίων τους ισούνται με μηδέν. Στον παρακάτω πίνακα έχει καταγραφεί τα αποτελέσματα των δεικτών συνολικά για τα 3 δοκίμια της παραγωγής B, καθώς και για κάθε τομή ξεχωριστά του κάθε δοκιμίου. Έχουν κοκκινιστεί όσοι δείκτες υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια καταλληλότητας χρησιμοποίησης των υλικών σε όξινα περιβάλλοντα.

Παραγωγή Β						
Δοκίμιο 1	Σа μήκος (μm)	Σb πλάτος (μm)	Σημείο ρηγμάτωσης	CSR %	CLR %	CTR %
Τομή 1	0,00	0,00	Μέταλλο βάσης	0,000	0,000	0,000
Τομή 2	2346,20	179,03	Θ.E.Z.	0,059	7,332	0,799
Τομή 3	4391,90	504,73	Μέταλλο βάσης	0,471	20,914	2,253
Σύνολο 1	6738,10	683,76		0,149	8,529	1,018
Δοκίμιο 2	Σа μήκος (μm)	Σb πλάτος (μm)	Σημείο ρηγμάτωσης	CSR %	CLR %	CTR %
Τομή 1	11130,00	1188,49	Μέταλλο βάσης	0,182	34,556	1,187
Τομή 2	0,00	0,00	Θ.E.Z.	0,000	0,000	0,000
Τομή3	0,00	0,00	Μέταλλο βάσης	0,000	0,000	0,000
Σύνολο 2	11130,00	1188,49		0,004	9,503	0,396
Δοκίμιο 3	Σа μήκος (μm)	Σb πλάτος (μm)	Σημείο ρηγμάτωσης	CSR %	CLR %	CTR %
Τομή 1	0,00	0,00	Μέταλλο βάσης	0,000	0,000	0,000
Τομή 2	2814,60	182,99	Θ.E.Z.	0,070	8,529	0,817
Τομή 3	1852,30	90,37	Μέταλλο βάσης	0,032	8,053	0,403
Σύνολο 3	4666,90	273,36		0,036	5,556	0,407

Πίνακας 4. Δείκτες των τομών της παραγωγής Β

Στον παρακάτω πίνακα έχει καταγραφεί τα αποτελέσματα των δεικτών για κάθε μία παραγωγή ξεχωριστά (δεν έχει κοκκινιστεί κανένας δείκτης γιατί δεν υπερβαίνουν το ανώτατο όριο).

Πίνακας 5. Συνολικοί δείκτες των παραγωγών

Παραγωγή	CSR %	CLR %	CTR %
А	0,000	0,000	0,000
В	0,077	7,822	0,607
С	0,000	0,000	0,000
D	0,000	0,000	0,000

#### 5.1.4. Μικροδομέςρηγματώσεων

Οι παρακάτω φωτογραφίες (αριστερές) αντικατοπτρίζουν τις ρηγματώσεις και τη μικροδομή που υπάρχει γύρω από αυτές με 1000x μεγέθυνση. Οι δεξιές φωτογραφίες είναι μακροσκοπικές και έχουν σκοπό να δειχθεί το σημείο στο οποίο εμφανίστηκε η ρηγμάτωση στο εκάστοτε δοκίμιο. Στις κάτω δεξιές φωτογραφίες

δίπλα στο γράμμα R υπάρχει ένας κύκλος στην αριστερή φωτογραφία, όπου σε αυτό το σημείο υπάρχει μία ρωγμή, ενώ στις πάνω δεξιές (υπάρχουν μόνο στις ρηγματώσεις που έχουν αναπτυχθεί στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) το αντίστοιχο σημείο προσδιορίζεται από το βέλος.



Παραγωγή Β, δοκίμιο 1 ,τομή 2 (Β12), Θ.Ε.Ζ.

Εικόνα 47. Μικροδομή και σημείο ρηγμάτωσης R της τομής B12

Παραγωγή Β, δοκίμιο 1 ,τομή 3(Β13). Μέταλλο βάσης



Εικόνα 48. Μικροδομή και σημείο ρηγμάτωσης R της τομής B13
Παραγωγή Β, δοκίμιο 2, τομή 1 (Β21), Μέταλλο βάσης

Ρηγμάτωση 1 (R₁)



Εικόνα 49. Μικροδομή και σημείο ρηγμάτωσης R1 της τομής B21

# Ρηγμάτωση 2 (R<sub>2</sub>)



Εικόνα 50. Μικροδομή και σημείο της ρηγμάτωσης  $R_2$ της τομής B21

# Ρηγμάτωση 3 (R₃)



Εικόνα 51. Μικροδομή και σημείο ρηγμάτωσης R<sub>3</sub> της τομής B21



## Παραγωγή Β, δοκίμιο 3, τομή 2 (Β32), Θ.Ε.Ζ.

Εικόνα 52. Μικροδομή και σημείο ρηγμάτωσης Rτης τομής B32



Παραγωγή Β, δοκίμιο 3 ,τομή 3 (Β33), Μέταλλο βάσης

Εικόνα 53. Μικροδομή και σημείο ρηγμάτωσης Rτης τομής B33

Όλες οι παραπάνω ρηγματώσεις, βρίσκονται μέσα σε μπαινιτικού φερρίτη με καρβίδια στα όρια των κόκκων και έχουν αναπτυχθεί περίπου στο μέσο του πάχους του αγωγού, το οποίο γίνεται αντιληπτό από τις μακροσκοπικές φωτογραφίες (δεξιές). Οι ρηγματώσεις, οι οποίες έχουν αναπτυχθεί στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη της εσωτερικής συγκόλλησης (τομές B12 και B32) έχουν μεγαλύτερους κόκκους συγκριτικά με τις υπόλοιπες που έχουν αναπτυχθεί στο μέταλλο βάσης. Δε βρέθηκε καμία ρηγμάτωση στο μέταλλο τήξης.

# 5.2. Αποτελέσμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM)

Παραγωγή Β, δοκίμιο 1 ,τομή 2 (Β12), Θ.Ε.Ζ.

Περιοχή 1



Εικόνα 54. Ρηγμάτωση τομής Β12 περιοχή 1 SEM





Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 55. Χημική σύσταση τομής Β12 περιοχή 1 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίων και καρβιδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe, C και O<sub>2</sub>.

#### Περιοχή 2



Εικόνα 56. Ρηγμάτωση τομής B12 περιοχή 2 SEM





Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 57. Χημική σύσταση τομής Β12πειοχή 2 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο νιτριδίων και καρβιδίων των Nb, Mn, Ti και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Nb, Ti, Fe, Mn, C και N<sub>2</sub>.

### Παραγωγή Β, δοκίμιο 1 ,τομή 3 (Β13), Μέταλλο βάσης

Περιοχή 1



Εικόνα 58. Ρηγμάτωση τομής Β13 περιοχή 1 SEM

#### Σημείο 1



Εικόνα 59. Χημική σύσταση τομής Β13 περιοχή 1 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο νιτριδίων και καρβιδίων των Nb, Ti και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Nb, Ti, Fe, C και N<sub>2</sub>.



#### Σημείο 2

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 60. Χημική σύσταση τομής Β13 περιοχή 1 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο σουφιδίων και καρβιδίων των Mn και Ti, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Ti και S<sub>2</sub>.





Εικόνα 61. Χημική σύσταση τομής Β13 περιοχή 1 σημείο 3

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 3 υπάρχει ένα σύμπλοκο σουλφιδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe και S<sub>2</sub>.



#### Σημείο 4

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 62. Χημική σύσταση τομής Β13 περιοχή 1 σημείο 4

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 4 υπάρχει ένα σύμπλοκο καρβιδίων των Mn, Ti, Nb και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Ti, Nb, Fe και C.

## Σημείο 1



Εικόνα 63. Ρηγμάτωση τομής Β13 περιοχή 2 SEM



#### Σημείο 1

Lsec: 30.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 64. Χημική σύσταση τομής Β13 περιοχή 2 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίων και καρβιδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe, C και O<sub>2</sub>.

### Παραγωγή Β, δοκίμιο 2 ,τομή 1 (Β21), Μέταλλο βάσης

### Περιοχή 1



Εικόνα 65. Ρηγμάτωση τομής B21 περιοχή 1 SEM





Εικόνα 66. Χημική σύσταση τομής Β21 περιοχή 1 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο σουλφιδίων και καρβιδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe, Cκαι S<sub>2</sub>.



#### Σημείο 2

Εικόνα 67. Χημική σύσταση τομής Β21 περιοχή 1 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο του σουλφιδίων και καρβιδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe, Cκαι S<sub>2</sub>.

Σημείο 2	~
Σημείο 1	-
Acc.V Spot Magn Det WD ⊨ 5 μm 20.0 kV 3.0 4000x BSE 7.4 Metallography&Electron Optics	-

Εικόνα 68. Ρηγμάτωση τομής B21 περιοχή 2 SEM

## Σημείο 1



Lsec: 25.1 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 69. Χημική σύσταση τομής Β21 περιοχή 2 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίων και καρβιδίων των Nb και Ti, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε Nb, Ti, C και O<sub>2</sub>.



#### Σημείο 2

Lsec: 25.9 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 70. Χημική σύσταση τομής Β21 περιοχή 2 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα πως στο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίων και καρβιδίων των Fe και Mn, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Fe,Mn, C και O<sub>2</sub>.



Εικόνα 71. Ρηγμάτωση τομής B21 περιοχή 3 SEM





Εικόνα 72. Χημική σύστασητομής Β21 περιοχή 3 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο σουλφιδίων και καρβιδίων των Μηκαι Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe, C και S<sub>2</sub>.

Παραγωγή Β, δοκίμιο 3 ,τομή 2 (Β32), Θ.Ε.Ζ.

Περιοχή 1



Εικόνα 73. Ρηγμάτωση τομής Β32 περιοχή 1 SEM





Εικόνα 74. Χημική σύσταση τομής Β32 περιοχή 1 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίων και καρβιδίων των Fe και Mn, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε Fe, C και O<sub>2</sub>.



#### Σημείο 2

Lsec: 15.6 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 75. Χημική σύσταση τομής Β32 περιοχή 1 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα πως στο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο καρβιδίων και νιτριδίων των Τί και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε Ti, Fe, N<sub>2</sub>και C.



Εικόνα 76. Ρηγμάτωση τομής B32 περιοχή 2 SEM





Lsec: 3.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 77. Χημική σύσταση τομής B32 περιοχή 2 SEM

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένασύμπλοκοκαρβίδίωντων Nb, Fe και Ti, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Nb, Fe, Ti και C.

Σημείο 1			
	*		
	1.0	14	

Εικόνα 78. Ρηγμάτωση τομής B32 περιοχή 3 SEM

#### Σημείο 1



Lsec: 3.4 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 79. Χημική σύσταση τομής Β32 περιοχή 3 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο καρβίδίων των Nb, Fe, Mn και Ti, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Nb, Fe, Mn, Ti και C.



Εικόνα 80. Ρηγμάτωση τομής B32 περιοχή 4 SEM

#### Σημείο 1



Lsec: 5.8 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 81. Χημική σύσταση τομής Β32 περιοχή 4 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο καρβίδίων των Fe και Mn, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Fe, Mn και C.





Εικόνα 82. Χημική σύσταση τομήςΒ32 περιοχή 4 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο καρβίδίων των Fe και Mn, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Fe, Mn και C

### Παραγωγή Β, δοκίμιο 3 ,τομή 3 (Β33), Μέταλλο βάσης

### Περιοχή 1



Εικόνα 83. Ρηγμάτωση τομής Β33 περιοχή 1 SEM



### Σημείο 1

Εικόνα 84. Χημική σύσταση τομής Β33 περιοχή 1 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο σουλφιδίου και οξειδίου του Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Fe, Ο<sub>2</sub>και S<sub>2</sub>.

## Σημείο 2



Εικόνα 85. Χημική σύσταση τομής Β33 περιοχή 1 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίου του Fe και του Mn, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε Fe, Mn και O<sub>2</sub>.



Εικόνα 86. Ρηγμάτωση τομής B33 περιοχή 2 SEM

#### Σημείο 1



Lsec: 22.1 0 Cnts 0.000 keV Det: Apollo XF Det

Εικόνα 87. Χημική σύσταση τομής Β33 περιοχή 2 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο σουλφιδίων και οξειδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe, O<sub>2</sub> και S<sub>2</sub>.

## Σημείο 2



Εικόνα 88. Χημική σύσταση τομής Β33 περιοχή 2 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο σουλφιδίω και καρβιδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe και S<sub>2</sub>.



#### Περιοχή 3

Εικόνα 89. Ρηγμάτωση τομής B33 περιοχή 3 SEM





Εικόνα 90. Χημική σύσταση τομής Β33 περιοχή 3 σημείο 1

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πως στο σημείο 1 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίων των Mn και Fe, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Mn, Fe, και O<sub>2</sub>.



#### Σημείο 2

Εικόνα 91. Χημική σύσταση τομής Β33 περιοχή 3 σημείο 2

Από τα παραπάνω στοιχεία βγαίνει το συμπέρασμα, πωςστο σημείο 2 υπάρχει ένα σύμπλοκο οξειδίων και του σουλφιδίων του Fe και Mn,λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε Fe, Mn, S<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>.

## 5.3. Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων

Παρακάτω δίδονται σε πίνακα τα αποτελέσματα των μικροσκληρομετρήσεων για καθένα δοκίμιο. Ο κάθε πίνακας δείχνει τις 33 μετρήσεις που έλαβαν χώρα βάσει του προτύπου που ακολουθήθηκε (ISO 3183 – 2012).Τέλος, παρουσιάζεται ένα εποπτικό διάγραμμα σκληρομετρήσεων των τεσσάρων παραγωγών με τους μέσους όρους της αντίστοιχης θέσης.

Παραγωγή Α	M.B.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.T.	M.T.	M.T.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.B.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	197,6	192,0	197,6	222,9	222,9	237,4	222,9	222,9	162,7	181,4	176,4
2	192,0	216,1	222,9	209,7	222,9	222,9	222,9	216,1	186,5	192,0	203,5
3	192,0	209,7	203,5	209,7	216,1	216,1	229,9	209,7	203,5	209,7	192,0
M.O.	193,9	205,9	208,0	214,1	220,6	225,5	225,2	216,2	184,2	194,4	190,6

Πίνακας 6. Μικροσκληρομετρήσεις παραγωγής Α

#### Πίνακας 7. Μικροσκληρομετρήσεις παραγωγής Β

Παραγωγή Β	M.B.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.T.	M.T.	M.T.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.B.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	181,4	186,5	181,4	203,5	216,1	209,7	203,5	197,6	197,6	181,4	166,5
2	176,4	176,4	197,6	192,0	216,1	203,5	209,7	181,4	186,5	186,5	192,0
3	186,5	192,0	197,6	197,6	229,9	216,1	216,1	181,4	181,4	176,4	176,4
M.O.	181,4	185,0	192,2	197,7	220,7	209,8	209,8	186,8	188,5	181,4	178,3

#### Πίνακας 8. Μικροσκληρομετρήσεις παραγωγής C

Παραγωγή C	M.B.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.T.	M.T.	M.T.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.B.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	186,5	181,4	192,0	197,6	229,9	216,1	229,9	197,6	176,4	176,4	186,5
2	171,6	176,4	181,4	203,5	222,9	229,9	209,7	181,4	171,6	176,4	192,0
3	181,4	181,4	176,4	222,9	209,7	216,1	216,1	197,6	176,4	167,1	167,1
M.O.	179,8	179,7	183,3	208,0	220,8	220,7	218,6	192,2	174,8	173,3	181,9

Παραγωγή D	M.B.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.T.	M.T.	M.T.	Θ.Ε.Ζ.	Θ.Ε.Ζ.	Θ.Ε.Ζ.	M.B.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	181,4	185,0	192,2	197,7	220,7	209,8	209,8	186,8	188,5	181,4	178,3
2	181,4	162,7	186,5	197,6	197,6	209,7	209,7	181,4	176,4	176,4	186,5
3	176,4	167,1	176,4	209,7	197,6	192,0	216,1	216,1	176,4	181,4	186,4
M.O.	179,7	171,6	185,0	201,7	205,3	203,8	211,9	194,8	180,4	179,7	183,7

Πίνακας 9. Μικροσκληρομετρήσεις παραγωγής D

Πίνακας 10. Μέση όροι μικροσκληρομετρήσεων όλων των παραγωγών

Παραγ	γωγή	M.B.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.T.	M.T.	M.T.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	Θ.E.Z.	M.B.
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
А		193,9	205,9	208,0	214,1	220,6	225,5	225,2	216,2	184,2	194,4	190,6
В		181,4	186,5	181,4	203,5	216,1	209,7	203,5	197,6	197,6	181,4	166,5
C		179,8	179,7	183,3	208,0	220,8	220,7	218,6	192,2	174,8	173,3	181,9
D		181,4	185,0	192,2	197,7	220,7	209,8	209,8	186,8	188,5	181,4	178,3



Διάγραμμα 1. Μικροσκληρομετρήσεις

Το μέταλλο συγκόλλησης έχει τη μεγαλύτερη σκληρότητα από της άλλες ζώνες της συγκόλλησης σε όλες τις διαφορετικές παραγωγές, ακολουθεί η θερμικά επηρεασμένη ζώνη και τέλος το μέταλλο βάσης. Η παραγωγή Α έχει τη μεγαλύτερη σκληρότητα συγκριτικά με τις άλλες, οι οποίες κυμαίνονται στα ίδια περίπου μεγέθη.

# Μέρος τέταρτο

# Κεφάλαιο 6 – Σχολιασμός αποτελεσμάτων

#### 6.1. Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συμπυκνωμένα τα βασικά αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας.

			Μικροδομές			Ρηγματώσεις			Μικροσκληρότητα		
Παραγωγή	grade	WT/OD %	B.M.	Θ.E.Z.	Μ.Σ.	B.M.	Θ.E.Z.	Μ.Σ.	B.M.	Θ.Ε.Ζ.	Μ.Σ.
А	X80	2,46	BF-C	BF-C	AC-GBF	Όχι	Όχι	Όχι	192,25	203,81	223,78
В	X70	6,96	BF-C	BF-C	AC-GBF	Ναι	Ναι	Όχι	173,95	191,33	209,77
С	X65	2,50	GB-PF	BF-C	AC-GBF	Όχι	Όχι	Όχι	180,85	185,22	220,03
D	X70	1,72	GB-PF	BF-C	AC-GBF	Όχι	Όχι	Όχι	179,87	188,60	213,41

Πίνακας 11. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα παραγωγών HSLA

Η οπτική μικροσκοπία ανέδειξε μπαινιτικόφερρίτη με καρβίδια στα όρια των κόκκων για τις παραγωγές HSLA A και B, με υποψίες ότι η μικροδομή είναι ανώτερος μπαινίτης. Η μικροδομή του μετάλλου βάσης για τις παραγωγές HSLAC και D είναι κοκκώδης μπαινίτης με πολυγωνικός φερρίτης. Αυτή η διαφοροποίηση της μικροδομής θα μπορούσε να σχηματιστεί εάν η θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώθηκε η θερμομηχανική έλαση και ξεκίνησε η επιταχυνόμενη ψύξη ήταν λίγο πάνω από την Α3 για τις παραγωγές Α και Β, σε αντίθεση με τις Cκαι D για τις οποίες η αντίστοιχη θερμοκρασία ήταν κάτω από την Α<sub>3</sub>.Παρά το μικρό μέγεθος των κόκκων όλων των παραγωγών, το μέταλλο βάσης των παραγωγών Α και Β είναι αρκετά πιο λεπτόκοκκο (2-5 μm), συγκριτικά με τις C και περισσότερο τη D (7-12μm), το οποίο πιθανώς να οφείλεται σε υψηλότερο ρυθμό ψύξης των πρώτων δύο παραγωγών συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη όλες οι οι παραγωγές παρουσιάζουν παρόμοιες μικροδομές. Ο ρυθμός ψύξης της μετά τη συγκόλληση θα πρέπει να ήταν πιο αργός συγκριτικά με αυτόν του μετάλλου βάσης, καθώς η μικροδομή του μπαινιτικού φερρίτη με καρβίδια στα όρια των κόκκων (πιθανώς είναι ανώτερος μπαινίτης) διαθέτει μεγαλύτερους κόκκους (7-12) από το μέταλλο βάσης. Στο μέταλλο συγκόλλησης, στο οποίο φάνηκε συνδυασμός περικρυσταλλικού – αλλοτριόμορφου φερρίτη (GBF) με διακρυσταλλικό – βελονοειδή φερρίτη (AF), ο ρυθμός ψύξης του μετά τη συγκόλληση θα πρέπει να ήταν πιο αργός.

Ο εντοπισμός έγινε με 50χμεγέθυνση για λόγους ευκολίας, αλλά και για να προσδιοριστεί η κατεύθυνσή τους, η οποία είναι εγκάρσια με τις γραμμές της έλασης.

Αφού εξετάστηκαν και τα 36 δοκίμια (μικρά), τα οποία προέρχονται από τα αρχικά εμφανίστηκαν 8 ρηγματώσεις της μορφής ΗΙC μόλις σε 5 δοκίμια. Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι τα δοκίμια στα οποία παρουσιάστηκε το συγκεκριμένο φαινόμενο προέρχονται από την ίδια παραγωγή και συγκεκριμένα τη Β. Η παραγωγή Β έχει το μεγαλύτερο λόγο του πάχους με την εξωτερική διάμετρο του αγωγού. Η αύξηση του λόγου αυξάνει την εργοσκλήρωση κατά τον λυγισμό της πλάκας, κατά συνέπεια αυξάνεται η διάχυση του υδρογόνου στο εσωτερικό της. Η αύξηση της διάχυσης επιδρά στην μείωση της αντίστασης ανάπτυξης ΗΙC, συνεπώς ο συγκεκριμένος λόγος αποτελεί ένα από τα αίτια εμφάνισης ρηγμάτωσης στη παραγωγή Β. Επίσης, οι ρηγματώσεις αναπτύχθηκαν στο μέσο του πάχους του αγωγού, το οποίο σημαίνει πως πιθανότατα υπήρξε διαφορισμός κατά τη στερεοποίηση της πλάκας στο μέσο του πάχους της από εγκλείσματα (αν και δεν παρατηρήθηκε μέσω του οπτικού μικροσκοπίου). Στη συνέχεια, μετρήθηκαν το μήκος και το πλάτος των ρηγμάτων, προκειμένου να υπολογιστούν οι δείκτες CSR,CLRκαι CTR. Όπως είναι εύκολα κατανοητό, στις παραγωγές Α, C και D, οι δείκτες ισούνται με το μηδέν στο σύνολο των παραγωγών, στο σύνολο των δοκιμίων και στις επιμέρους τομές των δοκιμίων. Αντίθετα, στη παραγωγή Β, οι τιμές δεν είναι μηδενικές σε πολλές τομές και συνεπώς στα σύνολα των δοκιμίων και στο σύνολο της παραγωγής Β. Από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνεται κατανοητό πως μόνο δύο τομές (παραγωγής B) στον δείκτη CLR%έχουν υπερβεί τα ανώτατα όρια για όξινα περιβάλλοντα σύμφωνα με το πρότυπο ISO 15156(68), ενώ κανένα δοκίμιο (παραγωγή Β) δεν έχει υπερβεί τα όρια στο σύνολο των τομών του. Επίσης η παραγωγή Β συνολικά έχει επιτρεπτούς δείκτες για τη χρήση της σε όξινα περιβάλλοντα. Παρόλα αυτά, αφού υπάρχουν μεμονωμένες περιοχές στις οποίες η παραγωγή Β υπερβαίνει τις ανώτατες επιτρεπτές τιμές των δεικτών, συνεπάγεται πως η παραγωγή Β είναι ακατάλληλη για χρήση σε όξινα περιβάλλοντα σε αντίθεση με τις Α, C και D.

Πέρα από τους δείκτες των ρηγμάτων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της μικροδομής γύρω από αυτές με 1000x μεγέθυνση. Όλες οι ρηγματώσεις αναπτύχθηκαν μέσα σε μικροδομές μπαινιτικού φερρίτη με καρβίδια στα όρια των κόκκων, καθώς εμφανίστηκαν είτε στο μέταλλο βάσης είτε στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και συνεπώς καμία στη ζώνη τήξης. Γίνεται κατανοητό, πως η μικροδομή είχε καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη ή μη HIC. Το μέταλλο βάσης και η θερμικώς επηρεασμένη ζώνη (μπαινιτικός φερρίτης - καρβίδια)είναι επιρρεπή στην εμφάνισηΗΙCσε αντίθεση με το μέταλλο τήξης (αλλοτριόμορφο - βελονοειδή φερρίτη).

101

Συνεπώς η μικροδομή αποτελεί έναν από τους βασικούς λόγους εμφάνισης αυτού του φαινομένου.

Μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM / EDX)εντοπίστηκαν τα εγκλείσματα των ρηγματώσεωνκαι πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση τους, προκειμένου να αναγνωρισθούν. Στα 5 δοκίμια αναπτύχθηκαν 8 ρηγματώσεις, όπου σε αυτές αναλύθηκαν 24 διαφορετικά σημεία και προέκυψαν τα παρακάτω εγκλείσματα:

Πίνακας 12. Είδη εγκλεισμάτων

Οξείδια των:	Fe	Mn	Ti	Nb
Καρβίδια των:	Fe	Mn	Ti	Nb
Σουλφίδια των:	Fe	Mn	Ti	Nb
Νιτρίδια των:	Fe	Mn	Ti	Nb

Τα εγκλείσματα που εμφανίστηκαν με μήκος 1-8 μm, είχαν τη μορφή συμπλόκου, δηλαδή βρίσκονταν πολλά εγκλείσματα στο ίδιο σημείο. Κατά κύριο λόγο, εμφανίστηκαν σουλφίδια και οξείδια των Fe και Mn. Σε ορισμένες περιπτώσεις όπου εμφανίστηκε μεγάλη περιεκτικότητα σε Fe, πιθανώς να έχει επηρεαστεί το αποτέλεσμα από τη γύρω περιοχή και συνεπώς να μην έχει σχηματιστεί κάποιο έγκλεισμα του σιδήρου. Τα εγκλείσματα που εντοπίστηκαν αποτελούν τα σημεία έναρξης των ρηγματώσεων, καθώς σε αυτά συσσωρεύεται το υδρογόνο.

Στο τελευταίο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν οι μικροσκληρομετρήσεις. Το μέταλλο συγκόλλησης έχει τη μεγαλύτερη σκληρότητα από τις άλλες ζώνες της συγκόλλησης σε όλες τις διαφορετικές παραγωγές, καθώς η μικροδομή του αποτελείται από αλλοτριόμορφου φερρίτη (GBF) και βελονοειδή φερρίτη (AF). Η παραγωγή Α έχει τη μεγαλύτερη μικροσκληρότητα, λόγο του ότι διαθέτει τη πιο λεπόκοκκη μικροδομή.

#### 6.2. Συμπεράσματα

λήφθηκαν μικροσκληρομετρήσεις, Μέσω της ανάλυσης της οπτικής μικροσκοπίας, του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και των μικροσκληρομετρήσεων που λήφθηκαν, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

 Ο μεγάλος λόγος επί τοις εκατό του πάχους του αγωγού με την εξωτερική διάμετρό του συμβάλλει στην εμφάνιση HIC, καθώς ο συγκεκριμένος λόγος στη παραγωγή Β είναι πολύ μεγαλύτερος συγκριτικά με τις υπόλοιπες παραγωγές HSLA.

- 2. Οι μικροδομές μπαινιτικού φερρίτη με καρβίδια στα όρια των κόκκων είναι ευαίσθητες στην εμφάνιση ρηγματώσεων, το οποίο επιβεβαιώνεται από την παραγωγή Β (βρέθηκαν ρηγματώσεις) αλλά όχι από την Α, σε αντίθεση με τις μικροδομές του αλλοτριόμορφου με βελονοειδή φερρίτη.
- Το μέταλλο τήξης σε αγωγούς LSAW είναι ακίνδυνο στην ανάπτυξη HIC, καθώς δημιουργούνται σε αυτό μικοδομές (αλλοτριόμορφος με βελονοειδή φερρίτη) με υψηλή αντίσταση στην εμφάνιση HIC.
- 4. Η λεπτοκρυσταλλική μικροδομή σε συνδυασμό με τις μορφολογίες του αλλοτριόμορφου (GBF) και του βελονοειδούς φερρίτη (AF) έχουν μεγαλύτερη σκληρότητα από μικροδομές μπαινιτικού φερρίτη με καρβίδια στα όρια των κόκκων και κοκκώδη μπαινίτη με πολυγωνικό φερρίτη.
- 5. Η σκληρότητα δεν ασκεί μεγάλη επιρροή στην εμφάνιση HIC, καθώς στο μέταλλο συγκόλλησης (είναι η ζώνη με τη μεγαλύτερη σκληρότητα) και στη παραγωγή Α (είναι η παραγωγή με τη μεγαλύτερη σκληρότητα) δεν εμφανίστηκαν ρηγματώσεις. Ακόμη όποιος χάλυβας HSLA έχει σκληρότητα μικρότερη από 250 HV (όριο σκληρότητας όξινου περιβάλλοντος) δεν σημαίνει πως δεν υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης HIC
- Τα εγκλείσματα που εμφανίστηκαν στις ρηγματώσεις αποτελούν σημεία έναρξης ρηγματώσεων.

# 6.3. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Με τη χρήση του EBSD, θα μπορούσε να ερευνηθεί αν υπάρχει κάποια συσχέτιση της κατεύθυνση και του μεγέθους των κόκκων με την εκδήλωση HIC.
- Προσδιορισμός της ποσότητας του υδρογόνου που εισχώρησε και που παρέμεινε μέσα στον χάλυβα, κατά τη δοκιμή του HIC.
- Διερεύνηση της μικροδομής με τη χρήση του ΤΕΜ.

# Κεφάλαιο 7- Βιβλιογραφία

1. **Yang, Z.Z.***Mechanical properties of longitudinal submerged arc welded steel pipes used for gas pipeline of offshore oil.* Xi' an : Science direct, 2007.

2. Aggen, G.ASM Handbook. Ohio, USA : s.n., 1993.

3. **Chandel, Jai Dev.***Formation of X-120 M Line Pipe through J-C-O-E.* Vadodara, India : Ccientific research, 2011.

4. **Kathayat, T.S.***High wall thickness DLSAW pipes for sour sevice.* Welspun City, Survey : s.n., 2014.

5. Palmieri, I.Petrobas requirements for sour service. Rio de Janeiro : s.n., 2014.

6. **Bonab, Mohammad Ali Mohtadi.***Mechanism of failure by hydrogen induced cracking.* Saskatoon, Saskatchewan : s.n., 2015.

7. BROWN, A.Hydrogen Induced Cracking in. Newcastle : Nace, 1983.

8. **Nakai, Yoichi.***Development of steels resistant to hydrogen induced cracking in wet hydrogen sulfide environment.* s.l. : Transactions ISIJ, 1997.

9. **Beidokhti, B.***Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen induced cracking and sulfide stress cracking.* s.l. : Elsevier, 2008.

10. Jung, H.G.Recent development status of high strength linepipe steels for sour service. 2014.

11. McCormick, Andrew.Sour service high t/D UOE. 2009.

12. Alonso, N.Steels for sour service. 2014.

13. **Silva, R.***Development of high touphnessg API 5L X70MS pipe for offshore ultra deep water application.* Rio de Janeiro, : s.n., 2014.

14. **Wang, Pengyan.***Tensile and impact properties of X70 pipeline steel.* Beijing : Elsevier, 2015.

15. **Dong, C.F.***Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100.* Beijing : Elsevier, 2009.

16. **Elboujdaini, M.***Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen induced cracking (HIC).* 2009.

17. Kalwa, C.Europipe's experience and developments on pipe material for sour service applications. 2014.

18. **N., Ishikawa.***Material design of high strength/ heavy gauge linepipes for sour service.* Fukuyama, Japan : s.n., 2014. 19. **Shi, Xianbo.***Novel Cu-bearing high-strength pipeline steels with excellent resistance.* Beijing : Elsevier, 2015.

20. Παπαδημητρίου, Γ.Δ.Γενικήμεταλλογνωσία 2. s.l. : Ε.Μ.Π., 1993.

21. **Γρηγόρης, Χαϊδεμενόπουλος.** *Φυσική μεταλλουργία*. s.l. : Τζιόλα, 1993.

22. Skobir, Danijela A. High strength low alloys (HSLA) steels. Ljubljana, Slovenia : s.n., 2011.

23. Παπαδημητρίου, Γ.Δ.Φυσικήμεταλλουργίασιδήρουκαιχάλυβα. s.l. : Ε.Μ.Π., 2000.

24. Flecher, E.E.High strength low alloy steels. s.l. : Batelle press, 1979.

25. **Γρηγόρης, Χαίδεμενόπουλος.** *Εισαγωγή στις συγκολλήσεις.* s.l. : Τζιόλα, 2010.

26. Bhadeshia, Harry. Steels Microstructure and properties.

27. **George, Krauss.***Steels processing, structure and performance.* s.l. : ASM International, 2015.

28. **Bhadeshia, H.K.D.H.***Modelling the evolution of microstructure in the steel weld metal.* 1993.

29. —. Diffusional formation of ferrite in iron and its alloys. 1985.

30. https://bainite.wordpress.com/tag/polygonal-ferrite/., Grain Boundary Allotriomorphic Ferrite and Polygonal Ferrite. [Ηλεκτρονικό] 2012.

31. **Zhao, Su.***Effect of cooling rate on phase transformation and microstructure of NBTi microalloyed steel.* 2014. Tóµ. 55.

32. Aaronson, H.I.J. Metallurgy. σσ. 1216-23.

33. Ricks, R.A.J. Material. σσ. 732-40. Τόμ. 17.

34. Menon, E. Satra Kumar-. Acta Metal. 1987. σσ. 549-63. Τόμ. 35.

35. Bhadeshia, S.S. Baku and H.K.D.H. 1992.

36. Barbaro, F.J.Advances in welding science and technology. Ohio : ASM, 1987.

37. Bhadeshia, H.D.K.H.Bainite in steels. London : s.n., 2001.

38. I. Madariaga, I. Gutierrez. 2001. Τόμ. 32A.

39. https://www.corrosionpedia.com/definition/137/bainite, [Ηλεκτρονικό].

40. Winston, Revie Robert. *Oil and gas pipelines integrity and safety handbook*. 2015.

41. **Oskuie, A.A.***Failure of pipeline expander segments due to undesirable EDM*. Tehran : Elsevier, 2012.

42. S., Kyriakidis. Corona pipe and manufacturing process. s.l. : Elsevier, 2007.

43. Heinz, Karl. Steel tube and manufactoring process. Dusseldorf : s.n.

44. **Henryk, M.D.***Efects on the UOE/UOC pipe manufacturing processes on pipe collapse pressure.* 2007.

45. M., Kolbe. Mechanical pipe expander. 2001.

46. **Kim, Wan Keun.***Relationship between hydrogen-induced cracking and type I sulfide.* 2009.

47. Anezi, M.A. Al-. Corrosion 55. 1999.

48. **comitee**, **Nace**.*Review of published literature on wet H2S cracking of steels through 1989*. 2003.

49. Kane, R.D.Roles of H2S in behaviours of engineering alloys. 1985.

50. ZHAO, MING-CHUN. Role of Microstructure on Sulfide Stress Cracking of Oil.

51. Palmer, Andrew C.Subsea pipeline engineering. 2008.

52. **Haq, A.J.***Effect of microstrucrure and comosition on hydrogen - permeation in X70 pipeline steels.* 2013.

53. M., Elboujdaini. Peformance of pipeline steels in sour service. Calgary : s.n., 1998.

54. Bruno, T.V. Welding structure for sour service.

55. **Moon, J.***Role of Ca treatment in hydrogen induced cracking of hot rolled API pipeline steel in acid sour media.* 2013.

56. Revie, R.W.Do you have the right steel for this sour servic pipeline? Ontario : s.n., 2014.

57. **Hulka, K.***Metallurgical Concept and Full Scale Testing of a High Toughness, H2S Resistant* 0.03%C– 0.10%Nb Steel. Sao Paolo : s.n., 1990.

58. **Liou, H- Y.***Roles of microalloying elements in hydrogen induced cracking resistant property of HSLA steels.* 1993.

59. Jarvis, A.R.The Effect of Nickel Content on the Environmental Assisted Cracking (EAC) Behaviour of Low Alloy Steels in Sour Environments--A Review. 1991.

60. **Stallybrass, C.***Alloy design for UOE linepipe material for standard and non- standard HIC conditions.* Duisburg : s.n., 2014.

61. **Takeushi, I.***Development of high strength line pipe for sour service and full ring evaluation in sour environment.* 

62. Gray, J.M.Low manganese sour sour service linepipe steel. 2014.

63. **Nishioka, Kiyoshi.***Progress in thermomichanical control of steel plates and their commercialization.* 2012.

64. Imai, S.General Properties of TMCP Steels. 2002.

65. **Steffen, Martin.***Sour service with a smile.* 2004.

66. **NACE, NACE INTERNATIONAL.***TMO284-2016. Test method: Evaluation of pipelines and pressure vessel steels for resistance to hydrogen – induced cracking.* 2016.

67. Standards, UK : BSI./SO 3183. 2013.

68. —. *ISO 15156-2.* 2015.