



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

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ

ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

**ΑΓΓΕΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ**

**Επιβλέπων Καθηγητής:** Γεώργιος Φούρλαρης,

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2017



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

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ

ΝΙΚΕΛΙΟΥ Waspaloy

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

**ΑΓΓΕΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ**

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:**

Γεώργιος Φούρλαρης, Καθηγητής ΕΜΠ

Σπυρίδων Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Ηλιάνα Χαλικά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2017

Copyright © 2017, Αγγέλου Γεώργιος, 2017

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ 'ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της διαβρωτικής συμπεριφοράς συγκολλημένου υπερκράματος νικελίου Waspaloy.

Για την αποτίμηση της διάβρωσης μελετήθηκε η συμπεριφορά συγκολλημένων με τη μέθοδο GTAW δοκιμίων υπερκράματος νικελίου Waspaloy, τα οποία είχαν υποβληθεί και σε θερμική μετακατεργασία ομογενοποίησης και γήρανσης. Συγκεκριμένα, δοκίμια από την περιοχή του μετάλλου βάσης και της ζώνης συγκόλλησης (ζώνη τήξης και θερμικά επηρεασμένη ζώνη), καθώς και δοκίμια σε ανοπτημένη κατάσταση (as annealed) υπεβλήθησαν σε ηλεκτροχημικά πειράματα ανοιχτού κυκλώματος. Οι δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολύτη  $H_2SO_4$ , τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (30%, 60%, 90% v/v) και σε δύο θερμοκρασίες 25°C και 50°C. Μελετήθηκε τόσο η μικροδομή του υλικού, όσο και η επίδραση της διάβρωσης σε αυτό, μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), ενώ τα προϊόντα της διάβρωσης ταυτοποιήθηκαν μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD). Κατά την αξιολόγηση της συμπεριφοράς του εκάστοτε δοκιμίου υπό την επίδραση των έντονων συνθηκών διάβρωσης, δόθηκε έμφαση στη μικροδομή του υλικού, ιδιαίτερα όπως αυτή είχε προκύψει έπειτα από τη θερμική κατεργασία της ανόπτησης, αλλά και έπειτα από τη συγκόλληση και τη θερμική κατεργασία ομογενοποίησης και γήρανσης που ακολούθησε.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Φούρλαρη Γεώργιο, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος καθώς και για τις καθοριστικές συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Αλεξανδράτου Αναστασία για την αμέριστη συμπαράσταση που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα, καθώς και για τη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Ευχαριστώ, επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα Δελιγιάννη Σταύρο για τις χρήσιμες υποδείξεις του σε καίρια σημεία της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος, ευχαριστώ τον Δρ. Τσακιρίδη Πέτρο για τη βοήθειά του κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης καθώς και για τη χρήση του Περιθλασίμετρου Ακτίνων-Χ.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα υπερκράματα νικελίου είναι μεταλλικά υλικά υψηλών επιδόσεων, τα οποία συνδυάζουν αυξημένη μηχανική αντοχή, αντοχή σε ερπυσμό και κόπωση και αντίσταση στη διάβρωση σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες. Βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στον τομέα της αεροναυπηγικής, της πυρηνικής, της χημικής και πετροχημικής βιομηχανίας. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της απόκρισης δοκιμίων ενός εμπορικού τύπου υπερκράματος νικελίου (Waspaloy) σε απαιτητικές συνθήκες διάβρωσης.

Το Waspaloy αποτελεί ένα πολυκρυσταλλικό υπερκράμα νικελίου, σκληρυνόμενο μέσω κατακρήμνισης της ενδομεταλλικής φάσης  $\gamma'$  το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή μηχανική αντοχή, συνδυασμένη αντοχή έναντι ερπυσμού και κόπωσης σε δυσμενείς συνθήκες λειτουργίας και υψηλή αντίσταση σε διάβρωση και οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών. Τα υπό εξέταση δοκίμια υποβλήθηκαν σε συγκόλληση με τη μέθοδο GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) και στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κατάλληλη θερμική κατεργασία ομογενοποίησης και γήρανσης (Post Weld Heat Treatment), βάσει προδιαγραφών της αεροναυπηγικής βιομηχανίας. Επιπρόσθετα, μελετήθηκαν δοκίμια σε ανοπτημένη κατάσταση (as annealed).

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης επιχειρείται αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων του Waspaloy σε υδατικό διάλυμα  $H_2SO_4$ , υπό την επιβολή μεταβαλλόμενων συνθηκών συγκέντρωσης (30%, 60%, 90% v/v) και θερμοκρασίας (25°C και 50°C) μέσω δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Ο χαρακτηρισμός της αναπτυσσόμενης μικροδομής στις τρεις διακριτές ζώνες συγκόλλησης των δοκιμίων, καθώς και ο προσδιορισμός της επίδρασης της διάβρωσης σε κάθε μία από αυτές (μηχανισμοί και προϊόντα διάβρωσης, μορφολογικά χαρακτηριστικά) πραγματοποιούνται μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Η ταυτοποίηση των συμμετεχουσών φάσεων και των προϊόντων διάβρωσης καθίσταται δυνατή μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (XRD).

**Λέξεις - Κλειδιά:** *Waspaloy, GTAW, διάβρωση, ποτενσιοδυναμική πόλωση, SEM*

# ABSTRACT

Nickel-based superalloys are metallic high-performance materials which combine excellent mechanical strength, creep, fatigue and corrosion resistance at elevated temperatures. They are widely used in aerospace, nuclear, chemical and petrochemical industry. The objective of this work is to study the response of a commercial type of a nickel-based superalloy, namely Waspaloy, under demanding corrosive conditions.

Waspaloy is a polycrystalline nickel-based superalloy, strengthened by the precipitation of the intermetallic phase  $\gamma'$  that exhibits high mechanical strength, creep and fatigue resistance under severe operating conditions. The examined samples were welded using the GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) process and were post weld heat treated (solution, stabilization, ageing), according to SAE Aerospace Material Specification. Samples of Waspaloy in the as annealed condition were also studied.

This thesis aims to evaluate the behavior of Waspaloy in sulfuric acid solution, in varying concentrations (30%, 60%, 90% v/v) and temperature conditions (25°C και 50°C) via potentiodynamic polarization. The microstructural characterization of the three welding zones of the samples, as well as the determination of corrosion mechanisms and products, including morphological features, are performed using Scanning Electron Microscopy (SEM). The intermetallic phases, as well as the corrosion products are identified using X-Ray Diffraction analysis (XRD).

**Keywords:** *Corrosion, Waspaloy, GTAW, potentiodynamic polarization, SEM*

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	ii
ABSTRACT.....	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	xvii
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	1
1.1 Υπερκράματα .....	1
1.2 Κατηγορίες Υπερκραμάτων .....	4
1.2.1 Υπερκράματα Σιδήρου-Νικελίου (Fe-Ni Based Superalloys) .....	4
1.2.2 Υπερκράματα Κοβαλτίου (Co-based Superalloys).....	4
1.2.3 Υπερκράματα Νικελίου (Ni-based Superalloys) .....	5
1.3 Πεδίο Εφαρμογών Υπερκραμάτων .....	6
1.4 Μικροδομή Υπερκραμάτων Ni.....	8
1.4.1 Μητρική Φάση $\gamma$ .....	8
1.4.2 Φάση $\gamma'$ .....	8
1.4.3 Φάση $\gamma''$ .....	10
1.4.4 Καρβίδια .....	10
1.4.5 Φάσεις TCP (Topologically Closed Packed) .....	13
1.5 Waspaloy.....	15
1.6 Τεχνολογία Συγκολλήσεων.....	17
1.6.1 Συγκόλληση με Ηλεκτρόδιο Βολφραμίου και Προστασία Αερίου.....	20
1.7 Διάβρωση.....	24

1.7.1	Ορισμός και Γενικά Χαρακτηριστικά.....	24
1.7.2	Ηλεκτροχημεία της Διάβρωσης .....	24
1.7.3	Μορφές Διάβρωσης .....	27
1.7.3.1	Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση (Uniform or General Corrosion) .....	29
1.7.3.2	Διάβρωση με Βελονισμούς (Pitting Corrosion) .....	30
1.7.3.3	Διάβρωση Χαραγής .....	32
1.7.3.4	Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion) .....	33
1.7.3.5	Διάβρωση υπό Καταπόνηση (SCC: Stress Corrosion Cracking).....	36
1.7.4	Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι για τη Μελέτη του Μηχανισμού της Διάβρωσης .....	38
1.7.4.1	Ποτενσιοδυναμική Πόλωση.....	39
1.7.5	Διάβρωση των Συγκολλήσεων των Υπερκραμάτων Ni.....	43
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	52
2.1	Περιγραφή Υλικού.....	52
2.2	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	54
2.2.1	Μέθοδος Συγκόλλησης GTAW .....	57
2.2.2	Θερμική Κατεργασία μετά τη Συγκόλληση (Post Weld Heat Treatment).....	58
2.2.3	Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις.....	60
2.2.3.1	Πειραματική Διάταξη Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων .....	62
2.3	Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δοκιμίων .....	64
2.4	Τεχνικές Εξέτασης Μικροδομής.....	65
2.4.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	65
2.4.2	Περιθλασιμετρία Ακτίνων – Χ (X-Ray Diffraction, XRD) .....	68
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	71
3.1	Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός-Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης.....	71
3.1.1	Waspaloy σε 30%, 60% και 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , στους 25°C .....	71
3.1.2	Waspaloy σε 30%, 60% και 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50°C.....	77
3.2	Χαρακτηρισμός Μικροδομής.....	84
3.2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	84
3.2.1.1	Waspaloy, As Annealed.....	84

3.2.1.2	Waspaloy, GTAW και PWHT .....	86
3.2.1.3	Waspaloy, διάβρωση σε 30% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 25°C .....	92
3.2.1.4	Waspaloy, διάβρωση σε 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 25°C .....	101
3.2.1.5	Waspaloy, διάβρωση σε 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 25°C.....	109
3.2.1.6	Waspaloy, διάβρωση σε 30% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50°C .....	118
3.2.1.7	Waspaloy, διάβρωση σε 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50°C .....	127
3.2.1.8	Waspaloy, διάβρωση σε 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50°C .....	136
3.2.2	Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X .....	145
3.2.2.1	Waspaloy σε 30%, 60%, 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 25 °C.....	146
3.2.2.2	Waspaloy σε 30%, 60%, 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50 °C.....	149
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	152
4.1	Ποτενσιοδυναμική Πόλωση.....	153
4.2	Χαρακτηρισμός Μικροδομής.....	157
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	159

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Περιοδικός πίνακας στοιχείων, όπου διακρίνονται τα κραματικά στοιχεία που απαντώνται στα υπερκράματα, καθώς και ο ρόλος που διαδραματίζουν τα κυριότερα εξ' αυτών [1].....	2
Εικόνα 2. Σχηματική παρουσίαση της μικροδομής των υπερκρμαμάτων νικελίου [2].....	6
Εικόνα 3. Βασικά μέρη του στροβιλοκινητήρα [15] .....	7
Εικόνα 4. Ηλεκτρονική μικρογραφία διερχόμενης δέσμης που απεικονίζει μεγάλο κλάσμα όγκου γ' φάσης εντός της μητρικής δομής γ σε κράμα της ακόλουθης σύστασης Ni-9.7Al-1.7Ti-17.1Cr-6.3Co-2.3W at. % [15].....	9
Εικόνα 5. Κατακρημνισμένα καρβίδια τύπου $M_{23}C_6$ στα όρια των κόκκων [18] .....	11
Εικόνα 6. Τυπικές μορφολογίες καρβιδίων σε υπερκράματα νικελίου: a <sub>1</sub> ) Τυπικό MC καρβίδιο, a <sub>2</sub> ) και a <sub>3</sub> ) μορφολογία blocky και συστοιχίες, b <sub>1</sub> ) ασυνεχή μπλοκ σωματιδίων, b <sub>2</sub> ) πλακίδια, b <sub>3</sub> ) κυτταροειδούς μορφολογίας καρβίδια, c <sub>1</sub> ) blocky $M_6C$ καρβιδίων, c <sub>2</sub> ) μορφολογία Widmanstätten [21].....	13
Εικόνα 7. (α). Δίσκος αεροστροβίλου από κινητήρα αεροσκάφους, (β). αστοχία πτερυγίων αεροστρόβιλου του κινητήρα CFM56 της General Electric [10].....	16
Εικόνα 8. Διάγραμμα που απεικονίζει την τάση του υπερκράματος Waspaloy για ρωγμάτωση κατά τη θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση (PWH crackling), ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας της γήρανσης [10] .....	17
Εικόνα 9. Απεικόνιση μίας τυπικής συγκόλλησης [28].....	18
Εικόνα 10. Διαδικασία χειρωνακτικής συγκόλλησης GTAW με τη χρήση μετάλλου προσθήκη [28].....	21
Εικόνα 11. (α). Πολικότητα συνεχούς ρεύματος ηλεκτροδίου αρνητικού (ορθή πολικότητα), (β). Πολικότητα συνεχούς ρεύματος ηλεκτροδίου θετικού (ανάστροφη πολικότητα) [28].....	22
Εικόνα 12. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση ψευδαργύρου σε απαερωμένο διάλυμα HCl [37].....	25
Εικόνα 13. Σχηματική απεικόνιση των διάφορων μορφών διάβρωσης, με βάση τη μορφολογία της διαβρωμένης επιφάνειας. Είδη διάβρωσης που εντοπίζονται μέσω (α) οπτικής επιθεώρησης, (β) ειδικών εργαλείων και (γ) μικροσκοπικής εξέτασης [33].....	28
Εικόνα 14. Ομοιόμορφη διάβρωση [37].....	30

Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση οπής σε σχέση με τη μέση διείσδυση στο μέταλλο και τον παράγοντα βελονισμού (Pitting factor) [44].....	31
Εικόνα 16. Μικρογραφίες SEM υπερκράματος νικελίου Inconel 718, ύστερα από δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε ρυθμιστικό διάλυμα (0.5 M HCl, pH 6) και σε θερμοκρασία δωματίου. Αριστερά απεικονίζεται περιοχή που έχει υποστεί διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) και δεξιά παρατηρείται κάποιο προϊόν διάβρωσης [43].....	32
Εικόνα 17. Διάβρωση Χαραγής α). αρχικό, β). επόμενο στάδιο .....	33
Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ευαισθητοποίησης [32] .....	35
Εικόνα 19. Μικρογραφίες SEM της ζώνης τήξης συγκολλημένου υπερκράματος Ni 690, το οποίο έχει υποβληθεί σε διάβρωση σε διάλυμα 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και 0.0001M KSCN. (b) IGC (c) Ήπιας μορφής IGC [46].....	36
Εικόνα 20. Ρωγμάτωση από μηχανική καταπόνηση σε U-bend δείγματα υπερκράματων νικελίου, μετά από εμβάπτιση σε 20 wt % υδροθροϊκό οξύ στους 79°C (175°F) για 240 ώρες. (a) C-22, (b) C-276 [48].....	37
Εικόνα 21. Διάγραμμα Tafel.-Ανοδική και καθοδική δράση [50] .....	40
Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων: όπου 1) ηλεκτρόδιο εργασίας, 2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο και 3) ηλεκτρόδιο αναφοράς [50].....	43
Εικόνα 23. Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (a) μεγέθυνσης x75, (b) μεγέθυνσης x375, που παρουσιάζουν προσβολή λόγω διάβρωσης από κατακρήμνιση καρβιδίων στα όρια των κόκκων της ΘΕΖ σε υπερκράμα νικελίου Hastelloy C-276. Πρόκειται για δείγμα σωλήνα που εκτέθηκε για 18 μήνες σε περιβάλλον ατμών υδροχλωρικού και οξαλικού οξέος σε χημικό εργοστάσιο [33]. .....	47
Εικόνα 24. Μικρογραφία δοκιμίου υπερκράματος B-42 (UNS N10665) σε κάθετη τομή (μεγέθυνση x75). Παρατηρείται προτιμητέα προσβολή της ΖΤ, ύστερα από έκθεση σε περιβάλλον χημικών αποβλήτων για περίπου 1 χρόνο [33].....	48
Εικόνα 25. Μικρογραφίες σε κάθετη τομή διαβρωμένης συγκολλημένης επιφάνειας υπερκράματος B-42, έπειτα από δοκιμή σε αυτόκλειστο στους 150°C για 96 ώρες σε 20% v/v HCl. (a) Μέταλλο προσθήκης Ni-28Mo (x375). Η προσβολή φαίνεται να είναι πιο επιθετική στους πυρήνες των δενδριτών, όπου η περιεκτικότητα σε Mo είναι περιορισμένη. (b) Μέταλλο προσθήκης Ni-42Mo (x375). Παρατηρείται περιορισμένη επίδραση της διάβρωσης [55].....	49
Εικόνα 26. Προτιμητέα διάβρωση συγκολλήσεων GTAW υπερκράματος νικελίου B-2 εκτεθειμένες σε 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και 8% v/v HCl [13].....	51

Εικόνα 27. Κύκλος θερμικής κατεργασίας μετά τη συγκόλληση (PWHT) που επιβλήθηκε στα συγκολλημένα με τη μέθοδο GTAW τεμάχια Waspaloy [10].....	59
Εικόνα 28. Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης [35] .....	60
Εικόνα 29. Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης. Απαρτίζεται από το ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο έχει τοποθετηθεί πάνω σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα που επιτρέπει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη (hotplate stirrer), τον ποτενσιοστάτη και έναν υπολογιστή για την καταγραφή των διαγραμμάτων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.....	63
Εικόνα 30. Αριστερά: Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με το υπό εξέταση δοκίμιο, Δεξιά: Διάταξη ενός SEM [10], [58].....	68
Εικόνα 31. Αριστερά: Απεικόνιση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-X στα κρυσταλλικά επίπεδα, Δεξιά: Σχέση κίνησης πηγής και ανιχνευτή ακτίνων X [59].....	69
Εικόνα 32. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 30% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 25°C.....	72
Εικόνα 33. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 25°C.....	74
Εικόνα 34. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 25°C.....	76
Εικόνα 35. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 30% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50°C.....	78
Εικόνα 36. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50°C.....	80
Εικόνα 37. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> στους 50°C.....	82
Εικόνα 38. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Παρατηρείται διευρυμένη κατανομή μέσου μεγέθους κρυσταλλογραφικής ανάπτυξης της ωστενιτικής μητρικής δομής, Ευδιάκριτη είναι η παρουσία διδυμίων και η συστοιχία ανάπτυξης καρβιδίων τύπου M <sub>6</sub> C και MC, ενδοκρυσταλλικά ή περικρυσταλλικά με τάση ανάπτυξης προς το εσωτερικό των κόκκων. ....	84
Εικόνα 39. Διακρίνεται περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική ανάπτυξη καρβιδίων τύπου MC και M <sub>6</sub> C, με τάση ανάπτυξης προς το εσωτερικό των κόκκων. Το καρβίδιο τύπου M <sub>6</sub> C περιέχει υψηλά ποσοστά Ti και Mo. Το καρβίδιο τύπου MC είναι πλούσιο σε Ti και χαρακτηρίζεται από κυβοειδή μορφολογία. ....	85



- Εικόνα 40. Παρατηρείται διευρυμένη κατανομή μέσου μεγέθους κρυσταλλογραφικής ανάπτυξης της ωστενιτικής μητρικής δομής, η οποία επιτυγχάνεται στοχευμένα μέσω του κύκλου θερμικών κατεργασιών και αποσκοπεί στη συνδυασμένη βελτιστοποιημένη αποκρισιμότητα σε ερπυσμό και κόπωση. Ευδιάκριτη είναι η παρουσία διδυμών και η συστοιχία ανάπτυξης καρβιδίων τύπου  $M_6C$  και  $MC$ , ενδοκρυσταλλικά ή περικρυσταλλικά με τάση ανάπτυξης προς το εσωτερικό των κόκκων. Από τη γενικευμένη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η μητρική δομή είναι εμπλουτισμένη σε Ni, Cr, Co και σε μικρότερο ποσοστό περιέχει Mo, Ti, Al, Fe. .... 86
- Εικόνα 41. Ανάπτυξη ψαθυροποιητικής επιμήκουσ φάσης, καρβίδιο τύπου  $M_6C$ , εμπλουτισμένο σε Ti και Mo. Η χημική ανάλυση κατέδειξε επίσης την παρουσία Ni, Cr, Co σε μικρότερα ποσοστά. .... 87
- Εικόνα 42. Απεικόνιση της διαζωνικής ανάπτυξης των περιοχών της συγκόλλησης (μέταλλο βάσης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη και ζώνη τήξης). Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη χαρακτηρίζεται από διευρυμένη μεγέθυνση κόκκων..... 88
- Εικόνα 43. Ανάπτυξη ψαθυροποιητικής επιμήκουσ φάσης καρβιδίου, πιθανότατα  $M_6C$ , εμπλουτισμένης σε Ti (περιοχές σκουρόχρωμης αντίθεσης πεδίου) και Mo (περιοχές ανοιχτόχρωμης αντίθεσης πεδίου). Η χημική ανάλυση κατέδειξε επίσης την παρουσία Ni, Cr.. 89
- Εικόνα 44. Μικροδομή της ζώνης τήξης, αποτελούμενη από διαφορετικές γενιές δενδριτών γ φάσης, έντονης και ανομοιόμορφης κατευθυντικότητας. Το μικρό πάχος των δενδριτών υποδηλώνει ταχείς ρυθμούς απόψυξης. Παρατηρείται ότι η διαδενδριτική απόσταση δεν παραμένει σταθερή, λόγω των πολλαπλών θέσεων φύτρωσης και ανάπτυξης των δενδριτών.... 90
- Εικόνα 45. Μικροδομή της ζώνης τήξης. Από τη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η ζώνη τήξης τόσο ενδοδενδριτικά όσο και περιδενδριτικά είναι πιο εμπλουτισμένη σε Ti, Cr και Co. Διακρίνονται καρβίδια, κατακρημνισμένα σε ενδοδενδριτικές και περιδενδριτικές θέσεις, και εμπλουτισμένα σε Ti ( 23 wt. %) και Mo (6 wt. %). .... 91
- Εικόνα 46. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου σε ανοπτημένη κατάσταση. Παρατηρείται ενδοκρυσταλλική και περικρυσταλλική διάβρωση (έντονο ανάγλυφο ορίων κόκκων), που αποδίδεται στην ύπαρξη O, S με βάση τη χημική ανάλυση. Έντονη είναι η παρουσία καρβιδίων τύπου  $MC$ ,  $M_6C$  ενδο- και περικρυσταλλικά. .... 92
- Εικόνα 47. Παρατηρείται περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική παρουσία καρβιδίων τύπου  $MC$  και  $M_6C$ , τα οποία φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από το διαβρωτικό περιβάλλον (διαρωματωμένη μορφολογία). Παρατηρούνται σημεία στην επιφάνεια του υλικού, όπου έχει αποτυπωθεί η παρουσία φυσαλίδων θεικού οξέος (στίγματα). Εμφανής είναι επίσης και η περικρυσταλλική διάβρωση. .... 93

Εικόνα 48. Διακρίνεται περικρυσταλλική ανάπτυξη καρβιδίου τύπου  $M_6C$  που έχει υποστεί διάβρωση (47 wt.% O, 9% wt.% S), γεγονός που καταδεικνύει την επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο υλικό. Εμφανής είναι η διαρωγματωμένη επιφάνεια των καρβιδίων, καθώς και η περικρυσταλλική διάβρωση. Η μορφολογία του καρβιδίου χαρακτηρίζεται ως zipperlike, καθώς παρατηρείται εναλλαγή περιοχών σκουρόχρωμης και ανοιχτόχρωμης αντίθεσης πεδίου. Από την παρατήρηση του δοκιμίου μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και από την πραγματοποίηση τοπικών στοιχειακών αναλύσεων, έχει αποδειχθεί ότι οι περιοχές σκουρόχρωμης αντίθεσης πεδίου είναι εμπλουτισμένες σε Ti, ενώ οι περιοχές ανοιχτόχρωμης αντίθεσης σε Mo..... 94

Εικόνα 49. Μικρογραφία όπου παρατηρείται η έντονα διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου BM (παρουσία O σύμφωνα με τη χημική ανάλυση), με εμφανή την περικρυσταλλική διάβρωση (έντονο ανάγλυφο ορίων κόκκων). Σε ορισμένα σημεία της μικροδομής η επίδραση της διάβρωσης φαίνεται να είναι πιο έντονη, καθώς δε διαγράφονται τα όρια των κόκκων. Η ωστενιτική μήτρα εμφανίζεται απεμπλουτισμένη από χρώμιο (13 wt.% Cr), γεγονός που οφείλεται στο φαινόμενο της ευαισθητοποίησης και επομένως στην εκδήλωση περικρυσταλλικής διάβρωσης. .... 95

Εικόνα 50. Παρατηρείται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Η χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων επιτρέπει τον εντοπισμό περικρυσταλλικού τοπογραφικού αναγλύφου. Το έντονο ανάγλυφο των ορίων των κόκκων οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στην περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων εμπλουτισμένων σε Cr (καρβίδια τύπου  $M_{23}C_6$ ), η οποία συνδέεται με το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης. Έτσι, παρατηρείται απογύμνωση της μήτρας από κραματικά στοιχεία που προσδίδουν υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία (Cr), λόγω της δέσμευσής τους από τις καρβιδιογόνες φάσεις. Εμφανής είναι επίσης η επίδραση του έντονα διαβρωτικού μέσου στη μορφολογία των καρβιδίων, τα οποία φαίνονται διαρωγματωμένα. .... 96

Εικόνα 51. Περικρυσταλλική ανάπτυξη καρβιδίου τύπου  $M_6C$  (39 wt. % Ti, 15 wt. % Mo) που έχει υποστεί διάβρωση σύμφωνα με τη χημική ανάλυση (ύπαρξη O και S). Παρατηρείται έντονο περικρυσταλλικό ανάγλυφο που αποδίδεται στην κατακρήμνιση καρβιδίων  $M_{23}C_6$ ..... 97

Εικόνα 52. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων, όπου απεικονίζεται η διαβρωμένη επιφάνεια της ζώνης τήξης, αποτελούμενη από ανομοιόμορφης κατευθυντικότητας δενδρίτες. Από τη γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση της ζώνης τήξης αποδεικνύεται η υψηλή περιεκτικότητα σε O και S, και η αισθητά μικρότερη περιεκτικότητα σε Cr. .... 98

Εικόνα 53. Παρατηρείται περικρυσταλλική διάβρωση. Επίσης, είναι εμφανής η ύπαρξη προϊόντων διάβρωσης, ένδο- και περιδενδριτικά. Από την τοπική στοιχειακή ανάλυση προκύπτει ότι πρόκειται για καρβίδια (εμπλουτισμένα σε Ti), τα οποία έχουν διαβρωθεί (47 wt.% O και 27 wt. % S)..... 99

Εικόνα 54. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης της έντονα διαβρωμένης επιφάνειας της ζώνης τήξης. Παρατηρείται η ρωγμάτωση της επιφάνειας του δοκιμίου σε περιδενδριτικές περιοχές κυρίως. Υποδεικνύεται πιθανόν κάποιο προϊόν διάβρωσης, με βάση τη χημική ανάλυση..... 100

Εικόνα 55. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας του AA δοκιμίου σε 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	101
Εικόνα 56. Παρατηρείται περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίων που φαίνεται από τη μορφολογία τους να έχουν επηρεαστεί έντονα από το διαβρωτικό μέσο. Παρατηρούνται επίσης στίγματα από τις φυσαλίδες του θεικού οξέος. ....	102
Εικόνα 57. Περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίου τύπου M <sub>6</sub> C (64 wt.% Ti, 28 wt. % Mo). Η ύπαρξη του S στη στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνει την επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο συγκεκριμένο καρβίδιο. Επίσης, λόγω διάβρωσης φαίνεται να έχει αποσχιστεί μέρος του καρβιδίου. Διακρίνεται και περικρυσταλλική διάβρωση. ....	103
Εικόνα 58. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου από την περιοχή του μετάλλου βάσης. Στο δεξιό μέρος της μικρογραφίας απεικονίζεται και τμήμα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (εμφανείς οι μεγεθυμένοι κόκκοι της μητρικής δομής). Παρατηρείται ρωγμάτωση των καρβιδίων που έχουν κατακρημνιστεί σε ενδο- και περικρυσταλλικές θέσεις φύτρωσης. ....	104
Εικόνα 59. Παρατηρείται το έντονο ανάγλυφο των ορίων των κόκκων, τα οποία έχουν προσβληθεί λόγω επίδρασης του θεικού οξέος. Πιθανολογείται η περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων τύπου M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> . Εμφανής είναι η παρουσία διαβρωμένων καρβιδίων τύπου M <sub>6</sub> C, τα οποία με βάση τη μορφολογία τους, έχουν υποστεί αποκολλήσεις / αποσχίσεις λόγω της επίδρασης του διάβρωσης, που καταδεικνύεται από την ύπαρξη O, S βάση της χημικής ανάλυσης. ....	105
Εικόνα 60. Παρατηρείται διαβρωμένο καρβίδιο εμπλουτισμένο σε Ti, Mo. Η παρουσία καρβιδίων και προϊόντων διάβρωσης είναι ιδιαίτερα έντονη. ....	106
Εικόνα 61. Απεικόνιση της διαζωνικής ανάπτυξης των περιοχών της συγκόλλησης (ζώνη τήξης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη), κατά την οποία η θερμικά επηρεασμένη ζώνη χαρακτηρίζεται από διευρυμένη μεγέθυνση κόκκων. Η γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της ζώνης τήξης καταδεικνύει την επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο δοκίμιο. ....	107
Εικόνα 62. Παρατηρείται η έντονα διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου από τη ζώνη τήξης. Υποδεικνύεται και χαρακτηριστικό προϊόν διάβρωσης εντός αυτής, ενώ παρατίθεται και η στοιχειακή του ανάλυση (περιεκτικότητα σε O και S). ....	108
Εικόνα 63. Έντονα διαβρωμένη μήτρα (παρουσία O). Τα όρια των κόκκων δεν είναι πλέον ευδιάκριτα, σε αντίθεση με τις μικρογραφίες As Annealed σε 30% ,60% v/v, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του διαβρωτικού μέσου (πυκνό θεικό οξύ). ....	109
Εικόνα 64. Διακρίνεται η ένταση του φαινομένου της διάβρωσης (γενική διάβρωση). Η επιφάνεια του δοκιμίου είναι έντονα διαρωγματωμένη. ....	110

Εικόνα 65. Έντονα διαβρωμένη περιοχή (υψηλά ποσοστά O, S) λόγω του πυκνού διαβρωτικού διαλύματος (90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). Παρατηρείται επίσης καρβίδιο υψηλής περιεκτικότητας σε Ti (34 wt.%), Mo (19 wt. %). Η ύπαρξη του O στη σύσταση του καρβιδίου επιβεβαιώνει την επίδραση της διάβρωσης.....	111
Εικόνα 66. Διακρίνεται η ένταση του φαινομένου της διάβρωσης καθώς και αποσχίσεις στην επιφάνεια του υπό μελέτη δοκιμίου.....	112
Εικόνα 67. Απεικονιζόμενη διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου BM. Η ύπαρξη O,S σε συνδυασμό με την μικρογραφία καταδεικνύουν την επιθετικότητα του περιβάλλοντος. Παρατηρείται σύμφωνα με τη χημική ανάλυση καρβίδιο (59 wt. % Ti) που έχει υποστεί διάβρωση.....	113
Εικόνα 68. Ομοιόμορφη διάβρωση του μετάλλου βάσης λόγω της επιθετικότητας του περιβάλλοντος (πυκνό H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). Παρατηρούνται ρωγματώσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου. Απεικονίζεται προϊόν διάβρωσης, πιθανώς πρόκειται για πρώην καρβίδιο, μιας και η στοιχειακή ανάλυση υποδεικνύει την υψηλή περιεκτικότητα σε υψηλό Ti.....	114
Εικόνα 69. Παρατηρείται κορύφωση του φαινομένου της διάβρωσης στη ζώνη συγκόλλησης του υλικού. Το φαινόμενο της διάβρωσης εκδηλώνεται με μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τις συνθήκες 30% v/v και 60 % v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Τα όρια των κόκκων δε διακρίνονται. ....	115
Εικόνα 70. Παρατηρούνται ρωγματώσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου. Περιοχή με υψηλή περιεκτικότητα σε Mo που καταδεικνύει πιθανώς την ύπαρξη κάποιου καρβιδίου που έχει απομακρυνθεί (αποκολληθεί ή διαβρωθεί) λόγω της εμβάπτισης του δοκιμίου στο έντονα διαβρωτικό μέσο. ....	116
Εικόνα 71. Απεικονιζόμενο προϊόν διάβρωσης. Η ύπαρξη στοιχείων όπως το O και το S καταδεικνύει τη διάβρωση της περιοχής. Με βάση χημική ανάλυση της απεικονιζόμενης περιοχής, παρατηρείται απεμπλουτισμός της μήτρας από Cr (μόλις 4 wt. %) που πιθανόν να αποδίδεται στην ύπαρξη καρβιδίου M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> . ....	117
Εικόνα 72. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας δοκιμίου.....	118
Εικόνα 73. Παρατηρείται έντονη περικρυσταλλική διάβρωση (παρουσία O,S) καθώς και διασπορά φυσαλίδων H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Διακρίνεται περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων. Με βάση τη χημική ανάλυση, παρατηρείται απεμπλουτισμός της απεικονιζόμενης περιοχής από Cr ( 12 wt. %) που πιθανόν αποδίδεται στην περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίων M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> . ...	119
Εικόνα 74. Ενδοκρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίου τύπου M <sub>6</sub> C (υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή Ti, Mo), χαρακτηριστικής μορφολογίας zipperlike, το οποίο φαίνεται να έχει επηρεαστεί από το διαβρωτικό περιβάλλον (η στοιχειακή ανάλυση καταδεικνύει την ύπαρξη O	

και S). Διακρίνεται περικρυσταλλική ρωγμάτωση, καθώς και περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίων, τα οποία είναι επιρρεπή στη διάβρωση.....	120
Εικόνα 75. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της επιφάνειας του διαβρωμένου δοκιμίου BM. Είναι εμφανής η περικρυσταλλική διάβρωση, καθώς και η ομοιόμορφη διασπορά καρβιδίων εντός της μητρικής δομής, αλλά και σε περικρυσταλλικές θέσεις. Τα καρβίδια φαίνεται να είναι επιρρεπή στην επίδραση του διαβρωτικού μέσου, μιας και φαίνεται να έχουν υποστεί ρωγμάτωση και σε ορισμένες περιπτώσεις αποκόλληση.....	121
Εικόνα 76. Περικρυσταλλική διάβρωση. Παρατηρείται το έντονο ανάγλυφο των ορίων των κόκκων σε συνδυασμό με την ανάπτυξη καρβιδίων ενδοκρυσταλλικά και περικρυσταλλικά. Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε σημείο στο εσωτερικό του κόκκου επιβεβαιώνει την έντονη επίδραση της διάβρωσης (ύπαρξη O και S, χαμηλή ποσοστιαία συμμετοχή Cr, μόλις 4 wt.%).	122
Εικόνα 77. Παρατηρείται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Η χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων επιτρέπει τον εντοπισμό έντονου περικρυσταλλικού τοπογραφικού αναγλύφου, το οποίο οφείλεται στην περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων εμπλουτισμένων σε Cr, η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης. Ο απεμπλουτισμός της απεικονιζόμενης περιοχής από Cr ( 6.5 wt. %) συμβάλλει στην εκδήλωση του φαινομένου. Απεικονίζεται περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίου, σύστασης 47 wt.% Ti, 33 wt. % Mo, το οποίο έχει υποστεί διάβρωση.....	123
Εικόνα 78. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου WZ. Διακρίνεται η δενδριτική ανάπτυξη της ζώνης τήξης με ανομοιόμορφη κατευθυντικότητα δενδριτών. ....	124
Εικόνα 79. Απεικονίζεται η διαβρωμένη επιφάνεια της ζώνης τήξης. ....	125
Εικόνα 80. Περικρυσταλλική διάβρωση της ζώνης συγκόλλησης. Διακρίνονται ψαθυροποιητικές φάσεις που εμφανίζουν σημαντική περιεκτικότητα σε Zr, οι οποίες συχνά αποτελούν σημεία έναρξης ρωγματώσεων. ....	126
Εικόνα 81. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας δοκιμίου AA. ....	127
Εικόνα 82. Απεικονιζόμενη διαβρωμένη επιφάνεια με ισχυρή παρουσία καρβιδίων. Παρατηρείται περικρυσταλλική ρωγμάτωση.....	128
Εικόνα 83. Διακρίνεται διαβρωμένο καρβίδιο τύπου $M_6C$ (υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή Ti, Mo).Φαίνεται να έχει αποκολληθεί μέρος του καρβιδίου, καθώς είναι ευδιάκριτο το αποτύπωμα του.....	129

Εικόνα 84. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων σάρωσης διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου ΒΜ. Διακρίνεται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης. ..	130
Εικόνα 85. Έντονα διαβρωμένη (περικρυσταλλικά κυρίως) επιφάνεια του μετάλλου βάσης, που αποδίδεται στην ύπαρξη Ο, με βάση τη χημική ανάλυση. ....	131
Εικόνα 86. Παρουσία καρβιδίου τύπου ΜC (υψηλό ποσοστό Ti), κυβοειδούς μορφολογίας, το οποίο έχει επηρεαστεί από το διαβρωτικό περιβάλλον. ....	132
Εικόνα 87. Μικρογραφία της ζώνης τήξης του δοκιμίου WZ, έπειτα από την έκθεσή του σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον. Παρατηρείται ανομοιόμορφης κατευθυντικότητας ανάπτυξη δενδριτών. ....	133
Εικόνα 88. Αποσχίσεις στη ζώνη τήξης του δοκιμίου WZ. Παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης, με βάση τη χημική ανάλυση (παρουσία Ο, S) που καταδεικνύουν την επίδραση της διάβρωσης. ....	134
Εικόνα 89. Περιδενδριτική διάβρωση που πιθανόν οφείλεται στην παρουσία καρβιδίων $M_{23}C_6$ στα όρια των δενδριτών. Παρατηρείται ενδοδενδριτική και περιδενδριτική κατακρήμνιση καρβιδίων. ....	135
Εικόνα 90. Γενική διάβρωση της απεικονιζόμενης επιφάνειας, όπου παρατηρούνται αποσχίσεις. Επίσης, διακρίνονται μερικά προϊόντα διάβρωσης καθώς και καρβίδια μορφολογίας zipperlike. Τα όρια των κόκκων έχουν εξαλειφθεί, λόγω του ιδιαίτερα επιθετικού περιβάλλοντος. ....	136
Εικόνα 91. Γενικευμένη μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων σάρωσης έντονα διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου ΑΑ.....	137
Εικόνα 92. Καρβίδιο, εμπλουτισμένο σε Ti, το οποίο φαίνεται να έχει αποκολληθεί / αποσχιστεί εξαιτίας αφενός της έντονης ψαθυρής φύσης του και αφετέρου λόγω του έντονα διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	138
Εικόνα 93. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου ΒΜ. Η επιθετικότητα του περιβάλλοντος είναι μεγάλη, λόγος για τον οποίο τα όρια των κόκκων έχουν σχεδόν εξαλειφθεί. ....	139
Εικόνα 94. Διακρίνεται έντονα διαβρωμένη επιφάνεια μετάλλου βάσης και παρουσία καρβιδίων, τόσο ενδοκρυσταλλικά, όσο και περικρυσταλλικά. Τα όρια των κόκκων διακρίνονται δύσκολα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του θειικού οξέος, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία. ....	140
Εικόνα 95. Διαβρωμένο καρβίδιο ( 52 % wt Ti, 29 % wt Mo). Φαίνεται να έχει παραμορφωθεί σε σχέση με την αρχική του δομή.....	141

Εικόνα 96. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων, όπου διακρίνεται η ανάπτυξη ανομοιομορφων και διαβρωμένων δενδριτών (παρουσία O βάση της χημικής ανάλυσης) στη ζώνη τήξης. ....	142
Εικόνα 97. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου WZ. ....	143
Εικόνα 98. Ηλεκτρονική μικρογραφία από την περιοχή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης. Διακρίνεται σημείο ένωσης τριών κόκκων (triple junction), όπου το ποσοστό του Cr είναι σχετικά υψηλό. Αυτό καταδεικνύει την απογύμνωση της γειτονικής μητρικής περιοχής από Cr και την εμφάνιση του φαινομένου της ευαισθητοποίησης και της περικρυσταλλικής διάβρωσης. ....	144
Εικόνα 99. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 30% v/v, σε θερμοκρασία 25°C.....	146
Εικόνα 100. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 60% v/v, σε θερμοκρασία 25°C . ....	147
Εικόνα 101. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 90% v/v, σε θερμοκρασία 25°C. ....	148
Εικόνα 102. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 30% v/v, σε θερμοκρασία 50°C. ....	149
Εικόνα 103. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 60% v/v, σε θερμοκρασία 50°C. ....	150
Εικόνα 104. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 90% v/v, σε θερμοκρασία.....	151

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Εύρος περιεκτικότητας και επίδραση κραματικών στοιχείων στα υπερκράματα [6] .	3
Πίνακας 2. Τυπική χημική σύσταση υπερκράματος Waspaloy [59] .....	53
Πίνακας 3. Παράμετροι συγκόλλησης GTAW των δοκιμίων Waspaloy. ....	57
Πίνακας 4. Παράμετροι ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων Waspaloy .....	63
Πίνακας 5. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 30 % v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και στους 25° .....	73
Πίνακας 6. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και στους 25°C .....	75
Πίνακας 7. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και στους 25°C .....	77
Πίνακας 8. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 30% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και στους 50°C .....	79
Πίνακας 9. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 60% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και στους 50°C .....	81
Πίνακας 10. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 90% v/v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και στους 50°C .....	83



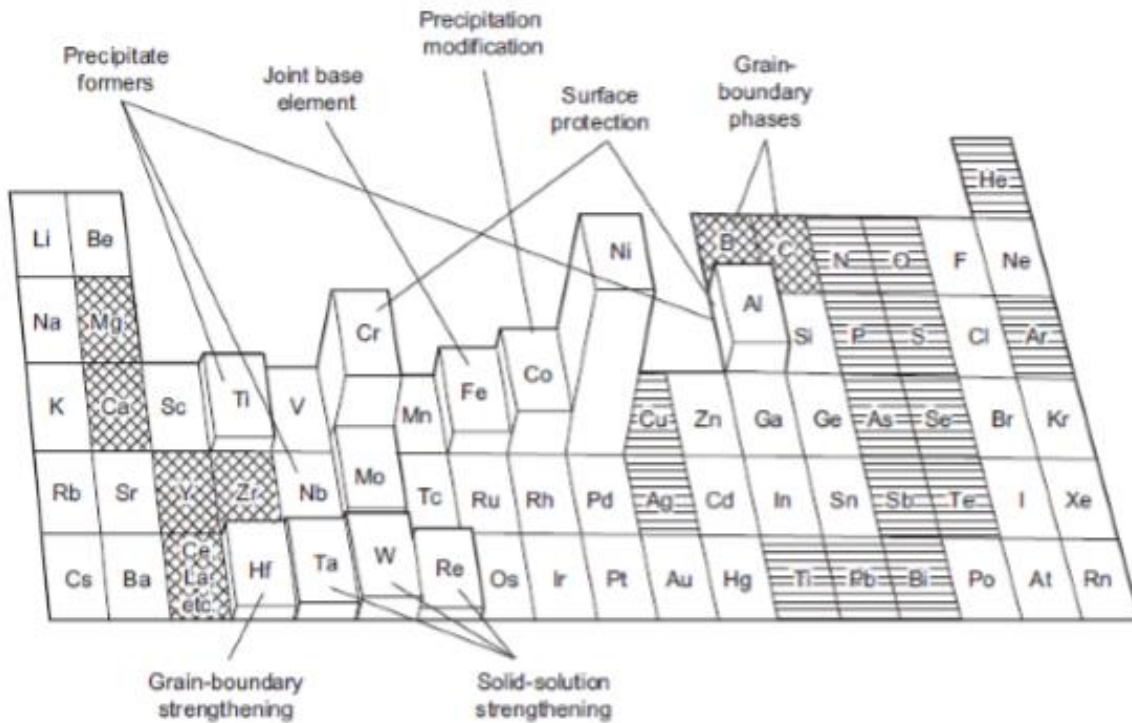
## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Υπερκράματα

Τα υπερκράματα αντιπροσωπεύουν μια κατηγορία κραμάτων η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες. Πρόκειται για τα πιο πολύπλοκα κράματα που σχεδιάστηκαν ποτέ από τον άνθρωπο, τόσο από άποψη χημικής σύστασης, όσο και μικροδομής. Ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται τα συγκεκριμένα κράματα, πραγματοποιούνται προσθήκες κραματικών στοιχείων με σκοπό την ενίσχυση ή/και την πρόσδοση επιπλέον ιδιοτήτων. Τα κράματα αυτά σχεδιάστηκαν αρχικά για να χρησιμοποιηθούν ως υλικό κατασκευής των δομικών μερών των στροβιλοκινητήρων των αεροσκαφών. Σταδιακά όμως και λόγω της υψηλής αντοχής τους σε οξειδωτικά και διαβρωτικά περιβάλλοντα, άρχισαν να χρησιμοποιούνται πιο ευρέως, σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, σε χημικά και πετροχημικά εργοστάσια, καθώς και σε πιο απαιτητικές εφαρμογές στον τομέα της αεροναυπηγικής βιομηχανίας [1], [2], [3].

Το 1951 σχεδιάζονται για πρώτη φορά τα υπερκράματα και ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με το κυρίαρχο κραματικό στοιχείο. Έτσι, δημιουργήθηκαν τα υπερκράματα με βάση το Ni και τον Fe (ισόποση συμμετοχή των δύο στοιχείων), τα υπερκράματα με βάση το Co, και αυτά με βάση το Ni [1]. Τα στοιχεία Fe, Co και Ni είναι στοιχεία μετάπτωσης και κατέχουν διαδοχικές θέσεις στον περιοδικό πίνακα (**Εικόνα 1**).

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



*Εικόνα 1. Περιοδικός πίνακας στοιχείων, όπου διακρίνονται τα κραματικά στοιχεία που απαντώνται στα υπερκράματα, καθώς και ο ρόλος που διαδραματίζουν τα κυριότερα εξ' αυτών [1]*

Τα πρώτα υπερκράματα αποτελούνταν αρχικά μόνο από Fe και Ni, καθώς και από επαρκείς προσθήκες Cr, το οποίο είχε γίνει ήδη γνωστό για τη συνεισφορά του στην αντίσταση έναντι της διάβρωσης και της οξειδωσης υψηλών θερμοκρασιών. Με το πέρασμα του χρόνου άρχισαν να προστίθενται και άλλα στοιχεία όπως το Al, το Ti και το Nb. Τα στοιχεία αυτά (κυρίως το Al και το Ti) συνέβαλαν στη δημιουργία της συνεκτικής ως προς την ωστενιτική μήτρα ενδομεταλλικής φάσης  $\gamma' \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ , προσδίδοντας στα κράματα αυτά μεγάλη μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα τέλη της δεκαετίας του 1940, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη κραματικών στοιχείων όπως το Mo και το W (υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή) προσδίδει αντοχή σε ερπυσμό, λόγω της περιορισμένης διαχυσιμότητάς τους εντός της μητρικής δομής, ενώ σε συνδυασμό με το Ta και το Nb συμμετέχουν στη δημιουργία στερεού διαλύματος αντικατάστασης. Τα προαναφερθέντα κραματικά στοιχεία είναι επίσης καρβιδιογόνα και συμμετέχουν στο σχηματισμό καρβιδίων εντός της μητρικής δομής. Στοιχεία όπως το Zr και το B (χαμηλή ποσοστιαία

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

συμμετοχή) επιταχύνουν την σκλήρωση, παρεμποδίζοντας την ολίσθηση των ορίων των κόκκων και αυξάνουν την αντοχή των υπερκραμάτων σε ερυσμό. Η περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων οφείλεται στην προσθήκη έως 0.2 wt. % C και συνεισφέρει στην ενίσχυση της μηχανικής αντοχής, της αντοχής σε ερυσμό και στη σκλήρωση των υπερκραμάτων [2], [4], [5].

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται συνοπτικά η επίδραση συνήθων κραματικών στοιχείων, καθώς και οι περιεκτικότητες αυτών.

*Πίνακας 1. Εύρος περιεκτικότητας και επίδραση κραματικών στοιχείων στα υπερκράματα [6]*

<b>Κραματικό στοιχείο</b>	<b>wt. %</b>	<b>Επίδραση</b>
<b>Cr</b>	5-25	Καρβιδιογόνο, αντίσταση σε διάβρωση, σκλήρωση μητρικής δομής
<b>Mo, W</b>	0-12	Καρβιδιογόνα, σκλήρωση μητρικής δομής
<b>Al</b>	0-12	Σκλήρωση μέσω κατακρήμνισης, αντίσταση σε διάβρωση, σχηματισμός γ'
<b>Ti</b>	0-6	Σκλήρωση μέσω κατακρήμνισης, καρβιδιογόνο, σχηματισμός γ'
<b>Co</b>	0-20	Σκλήρωση μητρικής δομής
<b>Ni</b>	0-100	Σταθεροποίηση γ'
<b>Nb</b>	0-5	Καρβιδιογόνο, σκλήρωση μητρικής δομής, σχηματισμός γ'
<b>Ta</b>	0-12	Καρβιδιογόνο, σκλήρωση μητρικής δομής, αντίσταση σε διάβρωση, σχηματισμός γ'
<b>C</b>	0-0,2	Σκλήρωση μέσω περικρυσταλλικής κατακρήμνισης καρβιδίων

## 1.2 Κατηγορίες Υπερκραμάτων

### 1.2.1 Υπερκράματα Σιδήρου-Νικελίου (Fe-Ni Based Superalloys)

Η σημαντικότερη κατηγορία των υπερκραμάτων σιδήρου–νικελίου αφορά σε εκείνα τα κράματα τα οποία σκληραίνουν μέσω κατακρήμνισης ενδομεταλλικών φάσεων, εντός της μητρικής εδροκεντρωμένης κυβικής δομής  $\gamma$ . Η ενδομεταλλική φάση σκλήρωσης που απαντάται συχνότερα είναι η  $\gamma'$   $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ , π.χ. στο κράμα Incoloy 901, ενώ με μικρότερη συχνότητα απαντάται και η φάση  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Τα υπερκράματα αυτά περιέχουν τουλάχιστον 25 wt.% Ni και 10 – 15 wt. % Cr, ενώ απαραίτητη θεωρείται και η συνδυασμένη προσθήκη Al και Ti σε ποσοστό περίπου 6 wt. %. Το Cr είναι αυτό που προσδίδει στο υλικό υψηλή αντοχή στη διάβρωση, γεγονός που επιτυγχάνεται μέσω του φαινομένου της παθητικοποίησης, όταν μετά την αντίδραση του Cr με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, δημιουργείται ένα συνεκτικό στρώμα  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (χρωμιά) στην επιφάνεια του μετάλλου, το οποίο το προστατεύει από φαινόμενα διάβρωσης [1].

### 1.2.2 Υπερκράματα Κοβαλτίου (Co-based Superalloys)

Στα υπερκράματα με βάση το κοβάλτιο, η σκλήρωση επιτυγχάνεται μέσω κατακρήμνισης καρβιδίων και δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης. Τα υπερκράματα αυτά χαρακτηρίζονται από εδροκεντρωμένη κυβική μητρική δομή, θερμοδυναμικά σταθερή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα κύρια στοιχεία προσθήκης είναι το Cr (20 – 30 wt. %), το W (5–15 wt. %) και το Ni (έως 22 wt. %), τα οποία συμμετέχουν στο σχηματισμό στερεού διαλύματος αντικατάστασης και στον οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο η αυξημένη αντοχή σε ερπυσμό. Η παρουσία άνθρακα, σε ποσοστά έως 0.2 wt. % οδηγεί είτε στην ενδοκρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση μετακίνησης των διαταραχών, συμβάλλοντας στην αύξηση της μηχανικής αντοχής, είτε στην περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων (κατά

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

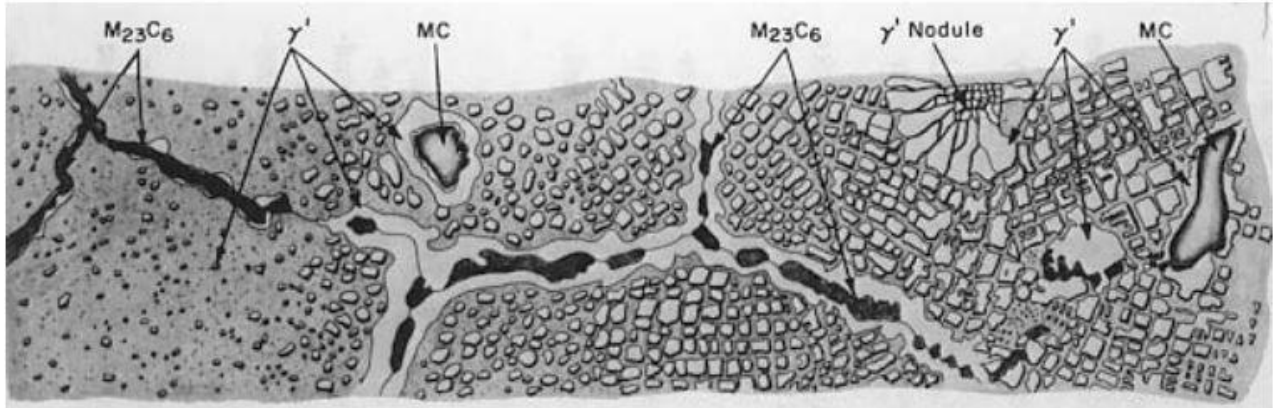
προτίμηση ασυνεχής) με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση ολίσθησης των ορίων των κόκκων, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση αντοχής έναντι ερπυσμού [7].

### **1.2.3 Υπερκράματα Νικελίου (Ni-based Superalloys)**

Τα υπερκράματα νικελίου απαντώνται σε μια πληθώρα εφαρμογών, καλύπτοντας τις ανάγκες της αεροναυπηγικής βιομηχανίας για υλικά υψηλής απόδοσης. Χαρακτηρίζονται από μια πλήρως ωστενιτική μητρική δομή  $\gamma$  (FCC) που έχει την ιδιότητα να διατηρεί υψηλή μηχανική αντοχή, δυσθραυστότητα και αντίσταση σε ερπυσμό σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι τρεις υποκατηγορίες στις οποίες κατατάσσονται τα υπερκράματα Ni ανάλογα με το μηχανισμό σκλήρωσης της μητρικής δομής  $\gamma$ , είναι: α) σκληρυνόμενα μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης, β) μέσω κατακρήμνισης ενδομεταλλικών φάσεων και καρβιδίων και γ) μέσω διασποράς οξειδίων. Η δημιουργία στερεού διαλύματος αντικατάστασης, με σκοπό την παρεμπόδιση της μετακίνησης των διαταραχών, επιτυγχάνεται μέσω της προσθήκης Cr, Mo, W, Co. Τα υπερκράματα Ni σκληρυνόμενα με αυτό τον τρόπο εμφανίζουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση, αλλά περιορισμένη μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Η πιο σημαντική κατηγορία των υπερκραμάτων Ni είναι τα σκληρυνόμενα μέσω κατακρήμνισης, της ενδομεταλλικής φάσης  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ ) λόγω της προσθήκης Al και Ti. Αποτελούν την κατηγορία υπερκραμάτων με την υψηλότερη μηχανική αντοχή, καθώς περιέχουν άνθρακα από 0.02–0.1 wt. % στη παρουσία του οποίου οφείλεται η κατακρήμνιση καρβιδίων ( $\text{MC}$ ,  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ), τόσο ενδοκρυσταλλικά όσο και περικρυσταλλικά. Η δημιουργία των ασυνεχών καρβιδίων στα όρια κόκκων παρεμποδίζει την ολίσθηση αυτών κατά τον ερπυσμό και μετατρέπει το μηχανισμό από διαχυσιακό (diffusional creep) σε ελεγχόμενο από τα όρια κόκκων (grain boundary control creep). Σε υπερκράματα Ni με περιεκτικότητα σε Nb μεγαλύτερη από 4 wt. % παρατηρείται κατακρήμνιση της ενδομεταλλικής φάσης  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Σε υπερκράματα Ni που περιέχουν Nb, Ti, καθώς και Al κατακρημνίζεται τόσο η  $\gamma'$ , όσο και η  $\gamma''$ . Τα υπερκράματα που σκληραίνονται μέσω διασποράς οξειδίων αποτελούν την τρίτη υποκατηγορία και είναι

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

αποτέλεσμα της ανάμιξης μεταλλικής σκόνης με σκόνη οξειδίων (π.χ.  $Y_2O_3$ ) και της σύνδεσής τους μέσω διάχυσης. Τα σωματίδια των οξειδίων είναι πολύ σκληρά και σταθερά, και λόγω του λεπτοδιαμερισμού τους εντός της μητρικής δομής, συμβάλλουν στην ενίσχυση αυτής, παρεμποδίζοντας τη μετακίνηση των διαταραχών [8], [9], [10].



*Εικόνα 2. Σχηματική παρουσίαση της μικροδομής των υπερκραμάτων νικελίου [2]*

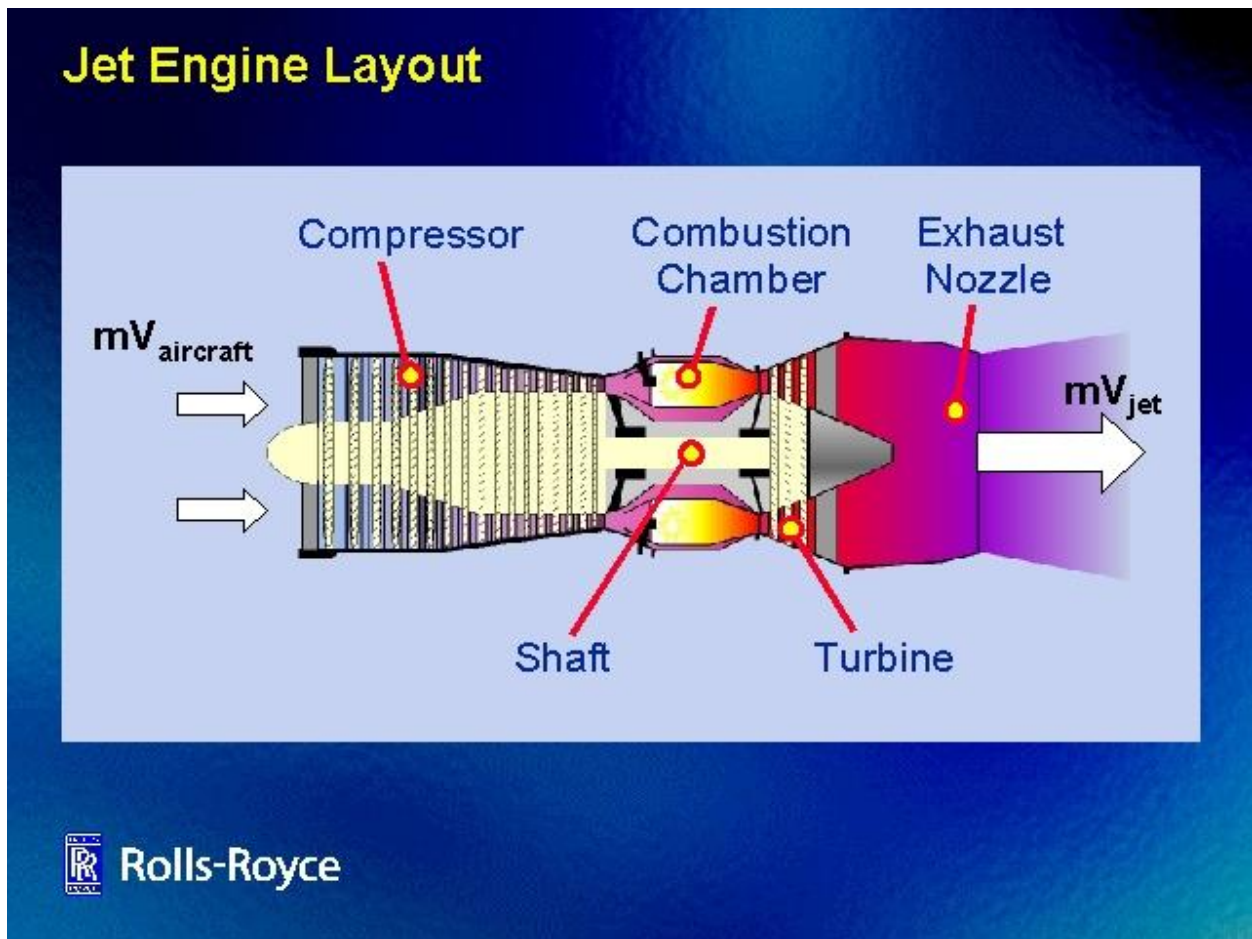
Στην **Εικόνα 2** παρουσιάζεται σχηματικά η μικροδομή ενός υπερκράματος Ni, όπου διαπιστώνεται η πολυπλοκότητά της, στην οποία οφείλεται ο εξαιρετικός συνδυασμός των ιδιοτήτων του κράματος [2], [11].

### **1.3 Πεδίο Εφαρμογών Υπερκραμάτων**

Τα υπερκράματα, και κυρίως αυτά με βάση το νικέλιο, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στο πεδίο της αεροναυπηγικής βιομηχανίας, ως υλικό κατασκευής των δομικών μερών των στροβιλοκινητήρων. Ενδεικτικά, τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε πτερύγια στροβίλων, σε στροβιλοφόρους άξονες, σε τμήματα μετάδοσης, σε υψηλής απόδοσης άξονες και ρουλεμάν, σε φυσητήρες, ελατήρια, δίσκους συμπίεστων, μπουλόνια, λεπίδες, συστήματα καύσης και αεριοθούμενες μηχανές [11], [12], [13].

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Ένα από τα μέρη ενός στροβιλοκινητήρα (Εικόνα 3) που αναπτύσσει τις υψηλότερες θερμοκρασίες είναι ο θάλαμος καύσης. Ο θάλαμος καύσης δεν επιδέχεται υψηλές καταπονήσεις από μηχανικής άποψης, αλλά έχει μεγάλες απαιτήσεις όσον αφορά την αντοχή στον ερπυσμό και στην οξείδωση λόγω των πολύ υψηλών θερμοκρασιών. Επίσης, λόγω του πολύπλοκου σχήματός του, επιβάλλεται το υλικό κατασκευής του να χαρακτηρίζεται από πολύ καλή διαμορφωσιμότητα και συγκολλησιμότητα (π.χ. Nimonic 75, Hastelloy X, Haynes 188 και Inconel 600) [14].



Εικόνα 3. Βασικά μέρη του στροβιλοκινητήρα [15]

Άλλα πεδία εφαρμογών των υπερκραμάτων αφορούν στη χημική βιομηχανία, σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντοχή σε οξείδωση και διάβρωση. Επίσης, χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε τουρμπίνες παραγωγής ηλεκτρισμού.

## 1.4 Μικροδομή Υπερκραμάτων Ni

Η μικροδομή των υπερκραμάτων Ni χαρακτηρίζεται από υψηλή πολυπλοκότητα, καθώς αποτελείται από πλήθος ενδομεταλλικών φάσεων και καρβιδίων, διεσπαρμένων κατάλληλα εντός της μητρικής δομής γ. Το γεγονός αυτό, καθιστά τα υπερκράματα Ni από τα πλέον πολυφασικά συστήματα, κατάλληλα για απαιτητικές εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Η πολύπλοκη μικροδομή τους οφείλεται στην πολλαπλότητα της επίδρασης της πληθώρας των κραματικών στοιχείων που περιέχουν τα υπερκράματα Ni (10-12 κύρια κραματικά στοιχεία) [14].

### 1.4.1 Μητρική Φάση γ

Η μητρική φάση γ των υπερκραμάτων Ni χαρακτηρίζεται από ωστενιτική δομή η οποία είναι ιδανική για την ανάπτυξη ανθεκτικών μικροδομών, διότι το Ni που αποτελεί το κυρίαρχο στοιχείο δεν παρουσιάζει αλλοτροπικό μετασχηματισμό σε υψηλά θερμοκρασιακά πεδία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας θερμοδυναμικά σταθερής μητρικής δομής, η οποία εμφανίζει ικανοποιητική μηχανική αντοχή και καλή ολκιμότητα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των συγκεκριμένων κραμάτων [10].

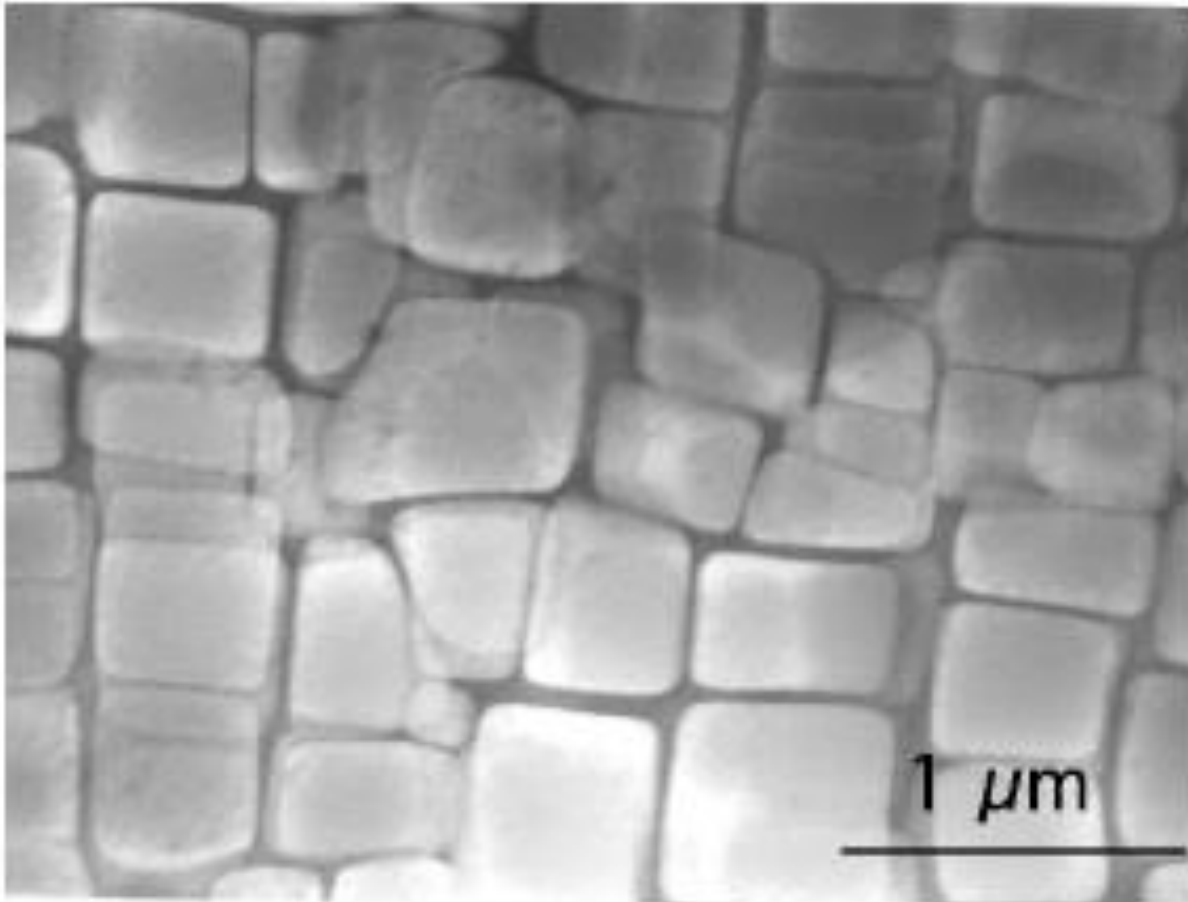
### 1.4.2 Φάση γ'

Η φάση γ' (**Εικόνα 4**), με στοιχειομετρικό τύπο  $Ni_3(Al,Ti)$ , δημιουργείται ύστερα από κατάλληλη θερμική κατεργασία γήρανσης. Η κρυσταλλική δομή της φάσης γ' είναι η εδροκεντρωμένη κυβική δομή της ομάδας  $L1_2$  (ordered fcc). Εντοπίζεται διεσπαρμένη σε όλη τη μητρική φάση, αλλά και υπό τη μορφή υμενίων στα όρια των κόκκων. Φυτρώνει ως ένα συνεχές κατακρήμνισμα, με τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό της ιδανικά διευθετημένο ως προς αυτόν της μητρικής φάσης γ και αναπτύσσεται με τη μορφή λεπτοκρυσταλλικών και ομοιόμορφα διεσπαρμένων σωματιδίων,



## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

ποικίλης μορφολογίας, η οποία καθορίζεται από το βαθμό της συνεκτικότητας της  $\gamma'$  με την  $\gamma$ . Τα κυρίαρχα στοιχεία που συμμετέχουν στο σχηματισμό της φάσης  $\gamma'$  είναι το Ni, το Al και το Ti ενώ το σημείο διαλυτοποίησής της εντοπίζεται στους 1140°C [10], [14].



*Εικόνα 4. Ηλεκτρονική μικρογραφία διερχόμενης δέσμης που απεικονίζει μεγάλο κλάσμα όγκου  $\gamma'$  φάσης εντός της μητρικής δομής  $\gamma$  σε κράμα της ακόλουθης σύστασης Ni-9.7Al-1.7Ti-17.1Cr-6.3Co-2.3W at. % [15]*

Όταν η φάση  $\gamma'$  περιέχει υψηλά ποσοστά Ti, μετασχηματίζεται εντός του θερμοκρασιακού εύρους 700°C – 900°C, στη θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση  $\eta$ , η οποία χαρακτηρίζεται από εξαγωνική δομή υψηλής πυκνότητας (hcp) και έχει το στοιχειομετρικό τύπο  $Ni_3Ti$ . Ο μετασχηματισμός από την φάση  $\gamma'$  στην  $\eta$  ( $\gamma' + M_{23}C_6 \rightarrow \eta + M_6C$ ) επιταχύνεται με την επιβολή μηχανικού έργου και τη μείωση του λόγου Al/Ti, οδηγώντας σε μεγάλη αναντιστοιχία πλέγματος (μικρή έως μηδενική

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

συνεκτικότητα με τη μητρική φάση  $\gamma$ ) και απώλεια της μεταλλουργικής σταθερότητας του κράματος [6].

### 1.4.3 Φάση $\gamma''$

Η  $\gamma''$  φάση φυτρώνει υπό τη μορφή συνεκτικών ως προς τη μήτρα κατακρήμνισμάτων χωροκεντρωμένης τετραγωνικής δομής (bct). Η μορφολογία της είναι δισκοειδής, φυτρώνει περικρυσταλλικά και σε ατέλειες της κρυσταλλικής δομής (π.χ. σημεία συσσώρευσης σφαλμάτων), και αναπτύσσεται σε κράματα που περιέχουν τουλάχιστον 4 wt.% Nb.

Ένα βασικό μειονέκτημα της  $\gamma''$  φάσης, συγκριτικά με την  $\gamma'$ , είναι ότι έχει χαμηλότερη θερμοκρασία solvus. Έτσι, υπερκράματα Ni που σκληραίνουν μέσω κατακρήμνισης της  $\gamma''$  φάσης, χάνουν την αντοχή τους μετά τους 650°C, λόγω του μετασχηματισμού ( $\gamma'' + M_7C_3 \rightarrow \delta + M_6C$ ) της  $\gamma''$  στη  $\delta$  φάση  $(Ni,Co)_3Nb$ , με χαρακτηριστική ορθορομβική δομή. Αυτός είναι ο λόγος που κράματα σκλήρωσης μέσω κατακρήμνισης  $\gamma''$  χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται υψηλή αντοχή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [14], [16].

### 1.4.4 Καρβίδια

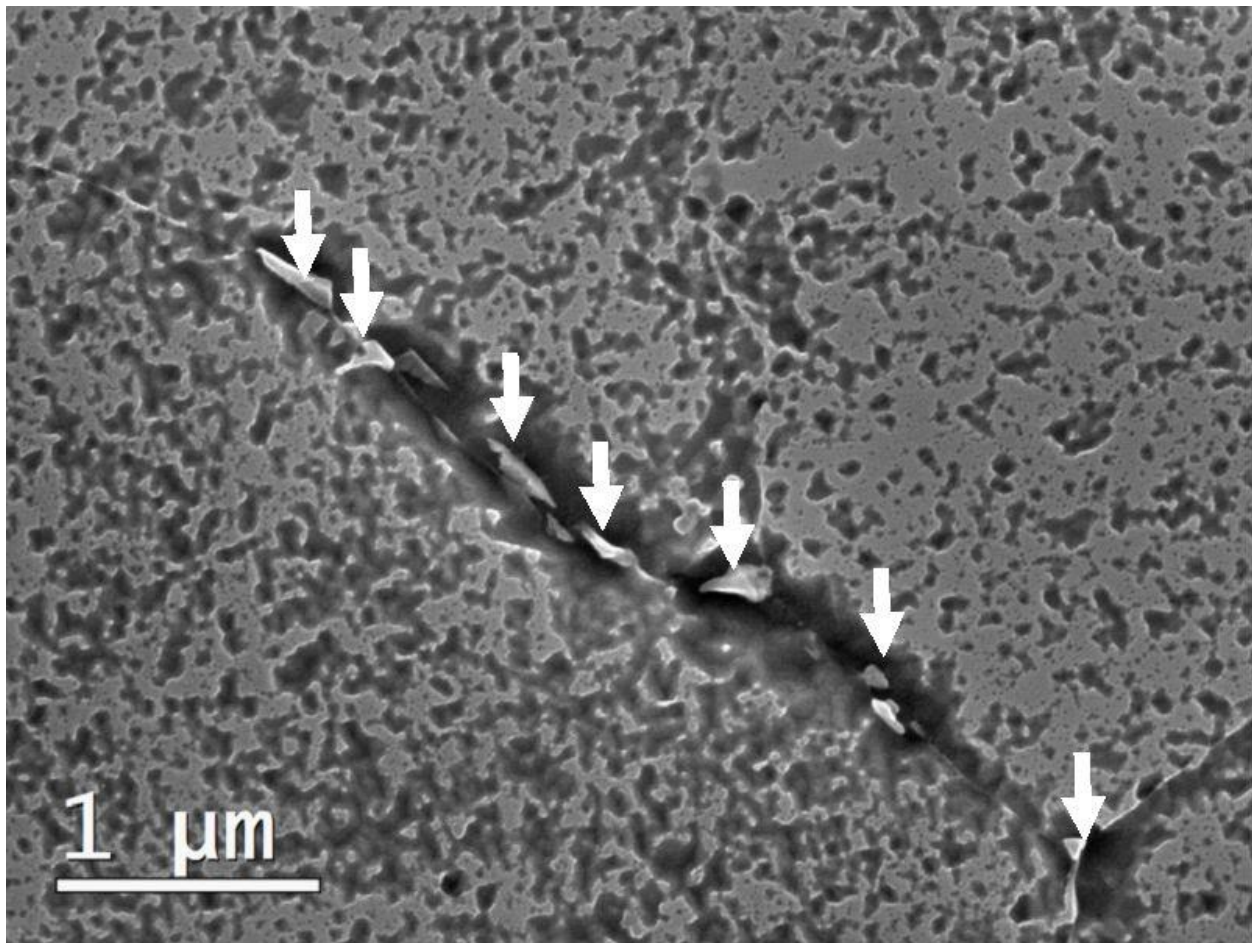
Η επίδραση των καρβιδίων στα υπερκράματα Ni εξαρτάται από τη θέση, την σύσταση, τη μορφολογία και τη διασπορά τους εντός της μητρικής δομής. Στα υπερκράματα ο περιεχόμενος C συνδυάζεται με ισχυρά καρβιδιογόνα στοιχεία όπως το Nb, το Ti, το Ta, το Hf ή με λιγότερο δραστικά στοιχεία όπως το Mo και το W.

Έπειτα από παρατεταμένη έκθεση των υπερκράματων σε υψηλές θερμοκρασίες, τα πρωτογενή (primary) καρβίδια τύπου MC τείνουν να διασπαστούν και να οδηγήσουν στο σχηματισμό δευτερογενών καρβιδίων τύπου  $M_{23}C_6$  ( $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ ) ή/και  $M_6C$  ( $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$ ),

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

τα οποία κατακρημνίζονται προτιμητέα στα όρια των κόκκων. Πιο σπάνια απαντώνται και καρβίδια τύπου  $M_7C$  πλούσια σε χρώμιο. Τα δευτερογενή (secondary) καρβίδια τύπου  $M_{23}C_6$  και  $M_7C$  εμφανίζονται στα όρια των κόκκων υπό την μορφή ασυνεχών κατακρημνισμάτων. Έχουν ωστόσο παρατηρηθεί και υπό τη μορφή πλακοειδών σχηματισμών [14].

Τα καρβίδια  $M_{23}C_6$  σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ό τι τα  $M_6C$ , γύρω στους  $760 - 980$  °C και συνήθως, παρατηρούνται στα όρια των κόκκων αλλά και κατά μήκος των ορίων των διδύμων, σχηματίζοντας επιμήκη πλακίδια παράλληλα σε αυτά ή σχηματισμούς “zipperlike” (Εικόνα 5). Έχει παρατηρηθεί επίσης η φύτρωση τους σε θέσεις συσσώρευσης σφαλμάτων [17].



Εικόνα 5. Κατακρημνισμένα καρβίδια τύπου  $M_{23}C_6$  στα όρια των κόκκων [18]

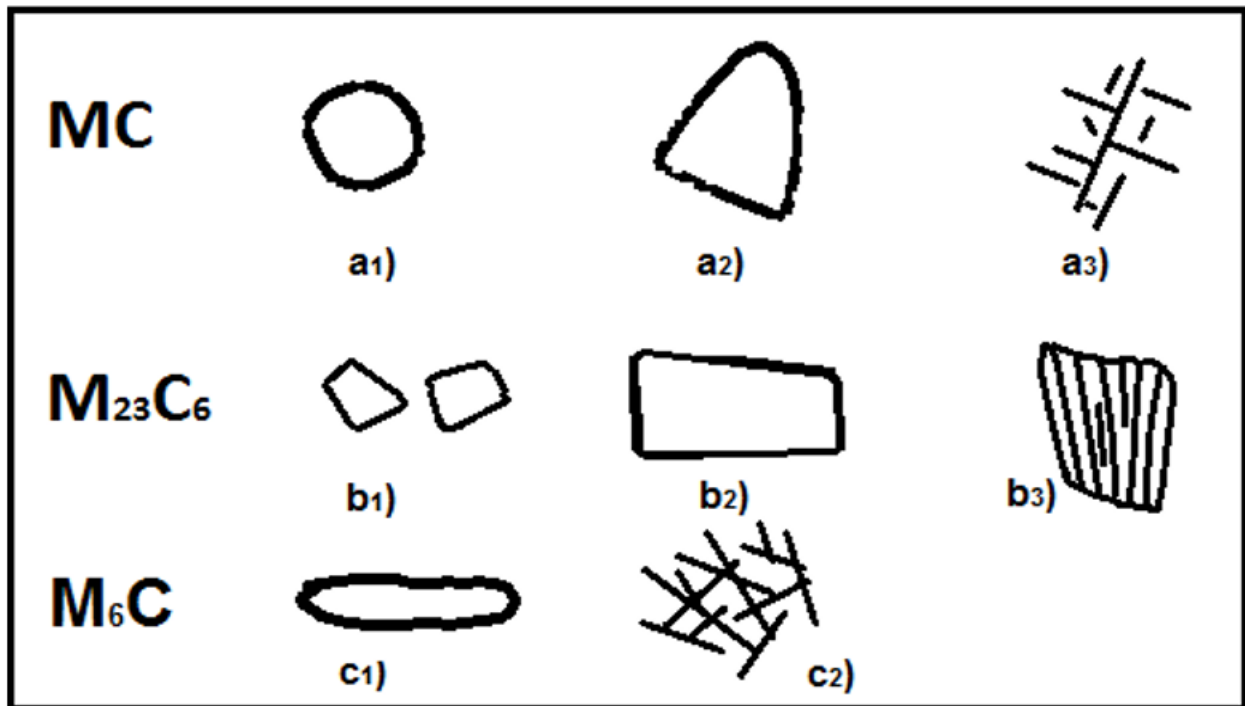
## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Τα καρβίδια τύπου  $M_{23}C_6$  απαντώνται σε κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε Cr και παρουσιάζουν περίπλοκη κυβική δομή, παρόμοια με αυτή της ψαθυροποιητικής φάσης σ. Κατ' επέκταση πλακοειδούς μορφολογίας σ φάση μπορεί να φυτρώσει στα όρια καρβιδίων τύπου  $M_{23}C_6$ . Η θέση αυτών των καρβιδίων στα όρια των κόκκων είναι πολύ σημαντική και μπορεί να προσδώσει αξιοσημείωτη αύξηση στην αντοχή του υπερκράματος σε τασικά πεδία και σε εύρος υψηλών θερμοκρασιών [19].

Τα καρβίδια τύπου  $M_6C$  είναι επίσης κυβικής δομής, αλλά κατακρημνίζονται σε ελαφρώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες (815 – 980 °C) από ότι τα  $M_{23}C_6$ . Είναι πλούσια σε καρβιδιογόνα στοιχεία όπως W και Mo, και παρόλο που έχουν παρόμοια δομή με τα  $M_{23}C_6$ , απαραίτητη για την κατακρήμνισή τους είναι η ύπαρξη μεγαλύτερων ποσοστών W και Mo, 6 – 8 wt. % στα υπερκράματα Ni. Μπορούν να σχηματιστούν και σε υπερκράματα Ni με μικρότερες περιεκτικότητες W, Mo μέσω της διάσπασης των καρβιδίων τύπου MC ( $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma$ ). Κατά τη διάσπασή τους αυτά τα καρβίδια δημιουργούν ζώνες πλούσιες σε W με αποτέλεσμα την κατάλυση της φύτρωσης καρβιδίων τύπου  $M_6C$  [14].

Λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας σχηματισμού τους τα  $M_6C$  καρβίδια θεωρούνται πιο ευεργετικά και προτιμώνται όσον αφορά τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων κατά την κατεργασία των υπερκρμάτων.

Τα καρβίδια τύπου MC συνεισφέρουν με έμμεσο τρόπο στις ιδιότητες του εκάστοτε υπερκράματος Ni, παρέχοντας μια σταθερή πηγή άνθρακα για το σχηματισμό των δευτερογενών καρβιδίων. Έτσι στα περισσότερα υπερκράματα είναι τα δευτερογενή καρβίδια τα οποία συνεισφέρουν στην αύξηση της μηχανικής αντοχής μέσω της σταθεροποίησης των ορίων των κόκκων [20].



*Εικόνα 6. Τυπικές μορφολογίες καρβιδίων σε υπερκράματα νικελίου: a<sub>1</sub>) Τυπικό MC καρβίδιο, a<sub>2</sub>) και a<sub>3</sub>) μορφολογία blocky και συστοιχίες, b<sub>1</sub>) ασυνεχή μπλοκ σωματιδίων, b<sub>2</sub>) πλακίδια, b<sub>3</sub>) κυτταροειδούς μορφολογίας καρβίδια, c<sub>1</sub>) blocky M<sub>6</sub>C καρβιδίων, c<sub>2</sub>) μορφολογία Widmanstätten [21]*

Αξίζει να σημειωθεί ότι, για να είναι θετική η επίδραση των καρβιδίων, θα πρέπει να ελέγχεται με μεγάλη προσοχή η μορφολογία και η ποσότητα τους. Η ύπαρξη συνεχών καρβιδίων στα όρια των κόκκων, μπορεί να συνεισφέρει στην ολίσθηση των ορίων των κόκκων, ενώ η ασυνεχής κατακρήμνιση να επιφέρει τα βέλτιστα αποτελέσματα (αντοχή σε ερπυσμό), σταθεροποιώντας τα όρια των κόκκων και παρεμποδίζοντας την ολίσθηση τους. Έχει παρατηρηθεί, επίσης, ότι τα κυτταροειδούς (cellular) μορφολογίας M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> και τα Widmanstätten μορφολογίας M<sub>6</sub>C καρβίδια τείνουν να μειώσουν την ολκιμότητα και την αντοχή σε θραύση [6].

#### 1.4.5 Φάσεις TCP (Topologically Closed Packed)

Οι φάσεις TCP θεωρούνται επιζήμιες όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες των υπερκραμάτων Ni και συνήθως αποφεύγονται συνδυασμοί χημικής σύστασης που ευνοούν τον σχηματισμό τους.

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Απαντώνται υπό τη μορφή πλακοειδών και βελονοειδών κατακρημνισμάτων. Οι συνηθέστερες TCP φάσεις είναι οι  $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $\chi$ ,  $\rho$  και Laves [14], [22].

Πρόκειται για σκληρές και ψαθυρές φάσεις, οι οποίες κατακρημνίζονται υπό τη μορφή βελόνων (Widmanstätten) ή/και πλακών, περικρυσταλλικά, σε διεπιφάνειες επαφής με άλλες καρβιδιογόνες φάσεις, καθώς και σε ατέλειες της κρυσταλλικής δομής (διδυμίες, σφάλματα επιστοίβασης). Η κατακρήμνισή τους αποτελεί το λόγο έναρξης ρωγματώσεων και επομένως ψαθυροποίησης, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής και της ολκιμότητας των υπερκραμάτων. Έχει παρατηρηθεί, επίσης, ότι η κρυσταλλική δομή των  $M_{23}C_6$  είναι παραπλήσια με αυτή της  $\sigma$ , ενώ του  $M_6C$  με αυτή της  $\mu$  σε υπερκράματα Ni που περιέχουν W και Mo [14].

Η  $\sigma$  αποτελεί μια ενδομεταλλική φάση που εσωκλείει στοιχεία μετάπτωσης και χαρακτηρίζεται από χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή. Κατακρημνίζεται περικρυσταλλικά υπό τη μορφή πλακιδίων ή βελόνων, ενώ μπορεί να εμφανιστεί στα όρια διδύμων ή/και στις διεπιφάνειες επαφής με βορίδια ή καρβίδια. Ο σχηματισμός της φάσης  $\sigma$  επιφέρει μείωση του ποσοστού Cr που περιέχεται στη φάση  $\gamma$  με αποτέλεσμα την ελάττωση της αντοχής του υλικού σε διάβρωση. Στα υπερκράματα νικελίου, έχει παρατηρηθεί ότι κατακρημνίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 650 – 925°C υπό την επιβολή πεδίου τάσεων [6].

Η φάση Laves κατακρημνίζεται στα υπερκράματα Ni υπό τη μορφή επιμηκών εναλλασσόμενων πλακιδίων στα όρια κόκκων. Χαρακτηρίζεται από εξαγωνική δομή. Η ύπαρξή της σχετίζεται με την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω ψαθυροποίησης [23].

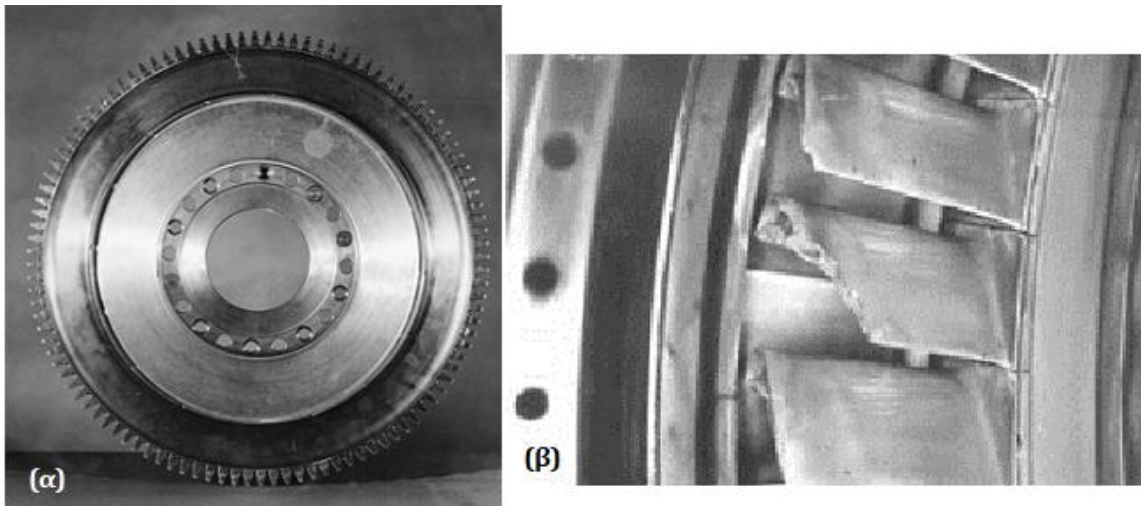
Οι φάσεις TCP περιέχουν υψηλό ποσοστό πυρίμαχων στοιχείων, τα οποία τα αντλούν απ' τη μήτρα, προκαλώντας απεμπλουτισμό αυτής και υποβάθμιση των μηχανικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των υπερκραμάτων. Στα υπερκράματα νικελίου έχει παρατηρηθεί ότι με την προσθήκη πυρίμαχων στοιχείων όπως το ρουθίνιο (Ru), το ρήνιο (Re) και το ρόδιο (Rh), αυξάνεται η αντοχή σε ερπυσμό και η μεταλλουργική σταθερότητα της μικροδομής, ωστόσο προωθείται ο σχηματισμός των επιβλαβών φάσεων TCP. Η δυσμενής επίδραση αυτών εντοπίζεται στην απεμπλουτισμό της ωστενιτικής μήτρας από στοιχεία που συμμετέχουν στη δημιουργία στερεού διαλύματος αντικατάστασης, καθώς και στην ίδια την ψαθυρή τους φύση [6].

## 1.5 Waspaloy

Το Waspaloy είναι ένα πολυκρυσταλλικό υπερκράμα νικελίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από εξαιρετική μηχανική αντοχή και καλή αντίσταση στην οξειδωση και τη διάβρωση, κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως στους 650 - 850 °C. Οι βασικοί μηχανισμοί μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η σκλήρωση του κράματος είναι η κατακρήμνιση της ενδομεταλλικής φάσης  $\gamma'$  και η κατακρήμνιση καρβιδίων τύπου MC,  $M_6C$  και  $M_{23}C_6$ . Σε θερμοκρασία υψηλότερη των 900 °C η σκλήρωση της μεταλλικής μήτρας, μέσω κατακρήμνισης δεν αποδίδει, με αποτέλεσμα η μηχανική αντοχή να περιορίζεται. Κραματικά στοιχεία όπως το Co, το Mo και το Cr συμβάλλουν επίσης στην ενίσχυση της μηχανικής αντοχής του υπερκράματος, μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης [24], [25], [10].

Σημαντικό πλεονέκτημα του Waspaloy, έναντι άλλων υπερκραμάτων, τα οποία είναι σκληρυνόμενα μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος (π.χ. Hastelloy), είναι η υψηλότερη μηχανική αντοχή και αντίσταση στη διάβρωση, σε υψηλές θερμοκρασίες. Κύριο πεδίο εφαρμογής του είναι η αεροναυπηγική βιομηχανία, όπου οι συνθήκες λειτουργίας είναι ιδιαίτερα απαιτητικές. Χρησιμοποιείται στα θερμά τμήματα των στροβιλοφόρων κινητήρων, ως υλικό κατασκευής σε άξονες, συνδέσμους και κυρίως σε δίσκους και πτερύγια αεριοστροβίλων, όπου ο συνδυασμός υψηλής μηχανικής αντοχής, υψηλής αντοχής σε ερπυσμό και κόπωση και αντίστασης στην οξειδωση υψηλών θερμοκρασιών είναι καθοριστικής σημασίας (**Εικόνα 7**).

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

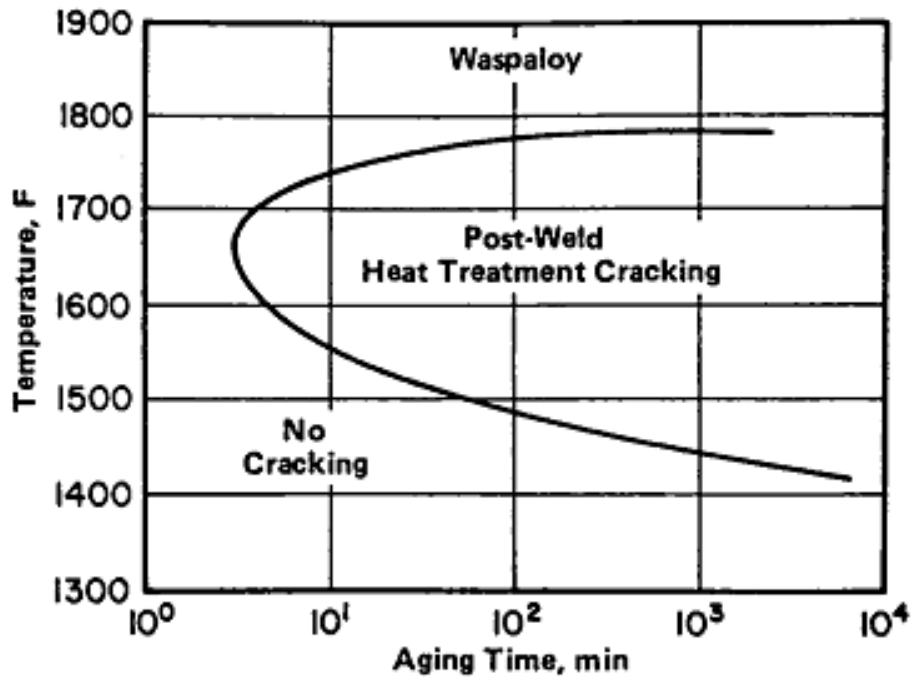


*Εικόνα 7. (α). Δίσκος αεροστροβίλου από κινητήρα αεροσκάφους, (β). αστοχία πτερυγίων αεροστροβίλου του κινητήρα CFM56 της General Electric [10]*

Το Waspaloy παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς αναφορικά με τη συγκολλησιμότητα του και απαιτεί ειδικές και ελεγχόμενες συνθήκες συγκόλλησης. Η μέθοδος συγκόλλησης που χρησιμοποιείται είναι η συγκόλληση με ηλεκτρόδιο βολφραμίου και προστασία αερίου (Gas Tungsten Arc Welding, GTAW), κατά την οποία το μέταλλο προσθήκης είναι παρόμοιας χημικής σύστασης με το μέταλλο βάσης. Το Waspaloy εμφανίζει επιδεκτικότητα σε ρωγμάτωση κατά τη στερεοποίηση (solidification cracking) και κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας μετά τη συγκόλληση (strain age cracking) (Εικόνα 8). Για την αποφυγή των προαναφερθέντων, προτείνεται επιβολή θερμικής κατεργασίας ανόπτησης ή ομογενοποίησης πριν τη συγκόλληση (Pre Weld Heat Treatment), καθώς και επιβολή θερμικής κατεργασίας μετά από αυτή (Post Weld Heat Treatment). Για την ενίσχυση της μηχανικής αντοχής και της εξάλειψης των εσωτερικών τάσεων, το Waspaloy, επιβάλλεται σε θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση, η οποία αποτελείται από τρία στάδια: την ομογενοποίηση, τη σταθεροποίηση και τη γήρανση [10].



## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



*Εικόνα 8. Διάγραμμα που απεικονίζει την τάση του υπερκράματος Waspaloy για ρωγμάτωση κατά τη θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση (PWHT cracking), ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας της γήρανσης [10]*

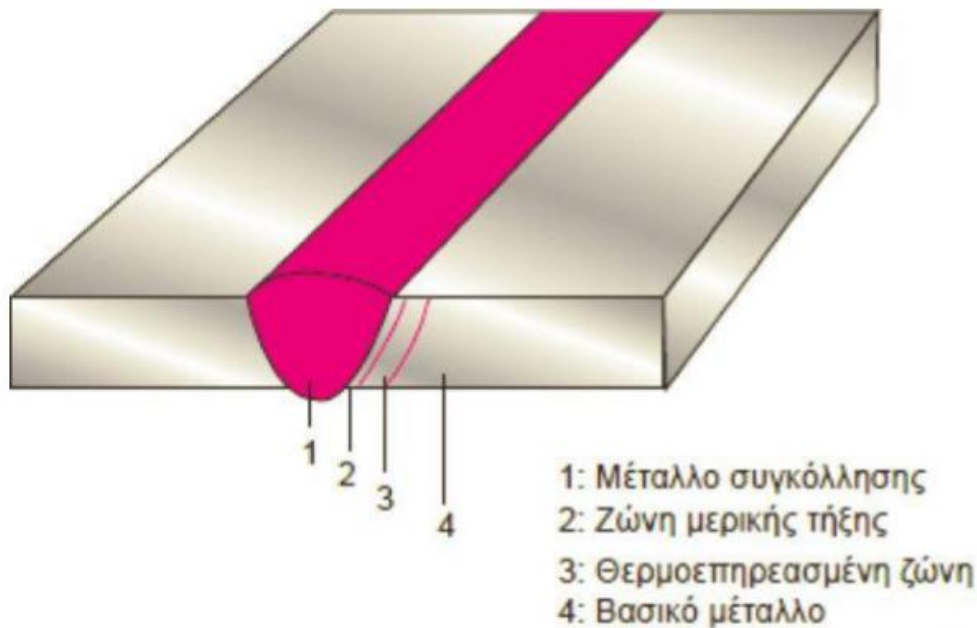
### 1.6 Τεχνολογία Συγκολλήσεων

Βασικό κριτήριο για τη συμμετοχή πολλών υλικών στην κατασκευή τουρμπινών στον τομέα της αεροναυπηγικής βιομηχανίας αποτελεί η συγκολλησιμότητα τους. Έτσι λοιπόν η συγκολλησιμότητα ενός υλικού πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην κατασκευή, το σχεδιασμό και τη λειτουργία του εξαρτήματος για το οποίο προορίζεται. Τις περασμένες δεκαετίες αναπτύχθηκαν υπερκράματα με εξαιρετική μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και αντίσταση στην οξείδωση και τη διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών, των οποίων όμως η χρήση περιορίστηκε λόγω της μειωμένης συγκολλησιμότητας. Παρ' όλες τις αστοχίες που μπορεί να προκύψουν κατά τη συγκόλληση των υπερκραμάτων, η τεχνική της συγκόλλησης αποτελεί μέχρι σήμερα τον

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

οικονομικότερο τρόπο σύνδεσης, προσφέροντας ελάχιστη προσαύξηση βάρους και αύξηση ορίων λειτουργικότητας των κατασκευών. Οι τεχνικές συγκόλλησης βασισμένες στη διάχυση περιλαμβάνουν την τήξη και επαναστερεοποίηση του μετάλλου στη σύνδεση, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα πρόκλησης αστοχίας στη ζώνη συγκόλλησης [26], [27], [28].

Μέσω μακροσκοπικής παρατήρησης, μια ραφή συγκόλλησης χαρακτηρίζεται από τις εξής τέσσερις ζώνες (**Εικόνα 9**):



*Εικόνα 9. Απεικόνιση μίας τυπικής συγκόλλησης [28]*

### 1. Το μέταλλο συγκόλλησης ή Ζώνη τήξης (ZT)

Πρόκειται για την περιοχή της συγκόλλησης η οποία έχει υποστεί τήξη και έχει επανασταθεροποιηθεί. Αποτελείται από μικρού μεγέθους και έντονα προσανατολισμένους δενδρίτες που αναπτύσσονται λόγω ταχείας στερεοποίησης από την υγρή φάση. Γενικά, η χημική σύσταση της ζώνης τήξης επηρεάζεται από τη σύσταση του συγκολλητικού υλικού (καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου), από το είδος του προστατευτικού αερίου, από την καθαρότητα των ελασμάτων πριν τη συγκόλληση, καθώς και από τη σύσταση της επένδυσης του ηλεκτροδίου.

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Η μικροδομή της ζώνης τήξης επηρεάζεται από την ταχύτητα της στερεοποίησης, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από τις συνθήκες συγκόλλησης. Οι βασικότερες συνέπειες της στερεοποίησης στη ζώνη τήξης είναι:

- Ο μικροδιαφορισμός των κραματικών στοιχείων, με αποτέλεσμα η χημική σύσταση στη ζώνη τήξης δεν είναι ομοιόμορφη.
- Ο σχηματισμός πορώδους, λόγω εγκλωβισμού αερίων στο λουτρό συγκόλλησης κατά τη στερεοποίηση.

Στις περισσότερες περιπτώσεις συγκόλλησης, όπως και στη συγκόλληση του υλικού που μελετάται στη συγκεκριμένη εργασία, επιδιώκεται η χρήση μετάλλου προσθήκης παρόμοιας χημικής σύστασης με αυτή του μετάλλου βάσης. Αυτό αποσκοπεί στην επίτευξη μεγάλης αντοχής έναντι της διάβρωσης, αφού αποφεύγονται διαφοροποιήσεις στη χημική σύσταση, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει γαλβανικά στοιχεία. Επιπρόσθετα, επιτυγχάνονται ομοιόμορφες ιδιότητες στο μέταλλο συγκόλλησης και στο μέταλλο βάσης [27], [28].

### 2. Η ζώνη μερικής τήξης (ZMT) ή ζώνη σύνδεσης

Είναι η περιοχή της συγκόλλησης μεταξύ της ζώνης τήξης (ZT) και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (ΘΕΖ). Στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα μερική τήξη κυρίως στα όρια των κόκκων αλλά συχνά και στο εσωτερικό αυτών [28].

### 3. Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ)

Η ΘΕΖ είναι η περιοχή της συγκόλλησης η οποία δεν τήκεται, αλλά επηρεάζεται από τη θερμότητα της συγκόλλησης. Εντοπίζεται μεταξύ της ZMT και του μετάλλου βάσης, το οποίο παραμένει ανεπηρέαστο από το θερμικό φορτίο. Στη ΘΕΖ αναπτύσσονται θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε να προκαλούν μετασχηματισμούς φάσεων, αλλά ταυτόχρονα και αρκετά χαμηλές ώστε να μην προκαλούν τήξη [28].

Ανάλογα με το κράμα, τη μέγιστη θερμοκρασία και το ρυθμό ψύξης, στη ΘΕΖ μπορούν να λάβουν χώρα φαινόμενα που επηρεάζουν τη μικροδομή του υλικού, όπως:

- Ανόπτηση και ανακρυστάλλωση

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

- Μεγέθυνση των κόκκων
- Διαλυτοποίηση και κατακρήμνιση δευτερευουσών φάσεων

Τα φαινόμενα αυτά επιφέρουν μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες του εκάστοτε κράματος, όπως:

- Μείωση της μηχανικής αντοχής του υλικού
- Ψαθυροποίηση λόγω σχηματισμού ενδομεταλλικών φάσεων

Στη ΘΕΖ παρατηρούνται επίσης φαινόμενα ρωγμάτωσης, όπως το φαινόμενο ψυχρής ρωγμάτωσης (cold cracking) και το φαινόμενο της ψαθυροποίησης λόγω υδρογόνου (hydrogen embrittlement). Οι ατέλειες αυτές επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα των συγκολλήσεων και απαιτούνται ειδικές διαδικασίες συγκόλλησης για την αποφυγή τους, μεταξύ των οποίων είναι η προθέρμανση για τη μείωση του ρυθμού ψύξης και η χρήση ηλεκτροδίων χαμηλού υδρογόνου [29].

### 4. Το μέταλλο βάσης (MB)

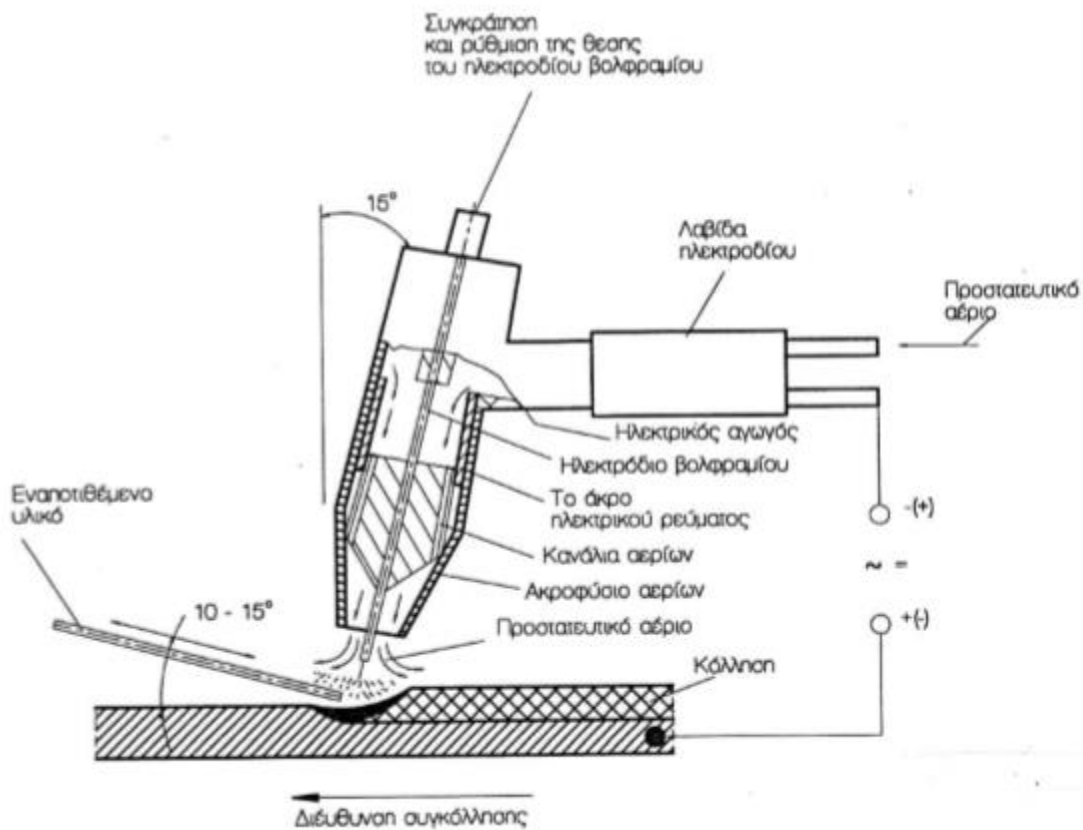
Πρόκειται για τη ζώνη όπου το υλικό δεν έχει υποστεί καμία φυσικοχημική αλλαγή και κανένα μεταλλουργικό μετασχηματισμό από τη διεργασία της συγκόλλησης. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, το μέταλλο βάσης μπορεί να φέρει παραμορφώσεις και εγκάρσιες παραμένουσες τάσεις, ανάλογα με το βαθμό συγκράτησης των μερών της συγκόλλησης [28].

#### **1.6.1 Συγκόλληση με Ηλεκτρόδιο Βολφραμίου και Προστασία Αερίου**

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η μέθοδος συγκόλλησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η TIG/GTAW. Η συγκόλληση GTAW (Gas Tungsten Arc Welding), δηλαδή η συγκόλληση τόξου με χρήση μη καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου (ηλεκτρόδιο βολφραμίου) υπό την ατμόσφαιρα προστατευτικού αερίου, χρησιμοποιείται ευρέως σε κραματωμένους και ειδικούς χάλυβες, σε υπερκράματα νικελίου, αλουμινίου, μαγνησίου, και τιτανίου. Μπορεί να διενεργηθεί με συνεχές ή εναλλασσόμενο ρεύμα, χειρωνακτικά, ημιαυτόματα και αυτόματα.

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Κατά τη διαδικασία συγκόλλησης GTAW υπό την προστατευτική ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (Ar, He, μίγματα Ar με He, N<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>), η τήξη επιτυγχάνεται μέσω της τήξης των προς συγκόλληση τεμαχίων και του εναποτιθέμενου υλικού. Σημειώνεται ότι η συγκόλληση GTAW μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς μέταλλο προσθήκης (για λεπτά τεμάχια) ή με πρόσθετο τηκόμενο υλικό (**Εικόνα 10**). Η διέλευση του ρεύματος και η διατήρηση του τόξου γίνεται μέσω του ιονισμένου αερίου, ενώ οι κύριοι μεταφορείς του ρεύματος είναι τα εκπεμπόμενα από τα άτομα του προστατευτικού αερίου ηλεκτρόνια [27].

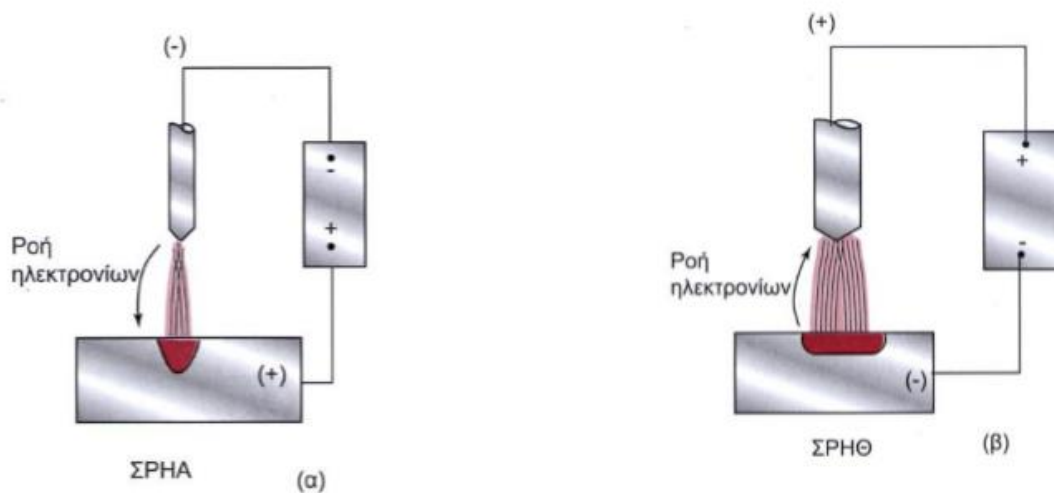


**Εικόνα 10.** Διαδικασία χειρωνακτικής συγκόλλησης GTAW με τη χρήση μετάλλου προσθήκης [28]

Οι βασικές παράμετροι συγκόλλησης με τη μέθοδο GTAW είναι:

1. Η πηγή του ρεύματος

Παρέχει είτε συνεχές ρεύμα, ορθής ή ανάστροφης πολικότητας (**Εικόνα 11**), είτε εναλλασσόμενο. Στην ορθή πολικότητα το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας του τόξου κατανέμεται στο μέταλλο βάσης, ενώ στην ανάστροφη κατανέμεται στο ηλεκτρόδιο.



*Εικόνα 11. (α). Πολικότητα συνεχούς ρεύματος ηλεκτροδίου αρνητικού (ορθή πολικότητα), (β). Πολικότητα συνεχούς ρεύματος ηλεκτροδίου θετικού (ανάστροφη πολικότητα) [28].*

2. Η ένταση του ρεύματος

Η ένταση ρεύματος είναι καθοριστική για το βάθος διείσδυσης και το πλάτος της ζώνης τήξης, αλλά συγχρόνως επιδρά και στη θερμοκρασία του άκρου του μη τηκόμενου ηλεκτροδίου. Η υψηλή ένταση του ρεύματος προκαλεί στο ηλεκτρόδιο βολφραμίου μερική τήξη, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταλλικών εγκλεισμάτων στη ζώνη τήξης. Όσο μικρότερη είναι η ένταση του ρεύματος από την άλλη, τόσο λιγότερη είναι η θερμότητα που προσδίδεται στο προς συγκόλληση τεμάχιο και κατά συνέπεια, τόσο μικρότερο το βάθος διείσδυσης και το εύρος της ζώνης τήξης που επιτυγχάνονται. Επιπρόσθετα, κατά αντίστοιχο τρόπο επηρεάζεται και το εύρος της θερμικά

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

επηρεασμένης ζώνης, ενώ περιορίζονται φαινόμενα ανακρυστάλλωσης και μεγέθυνσης των κόκκων [30].

### 3. Η τάση του τόξου

Η τάση του τόξου, ανάλογα με το είδος του προστατευτικού αερίου, είναι καθοριστικής σημασίας για το είδος του τόξου καθώς και για τη μορφή της κόλλησης. Η αύξηση της τάσης του τόξου διευρύνει το πλάτος του μετώπου της ζώνης τήξης, μειώνει το βάθος διείσδυσης και έτσι, δυσχεραίνονται οι συνθήκες προστασίας του τόξου και του λουτρού της συγκόλλησης [28].

### 4. Η ταχύτητα συγκόλλησης

Μεταβάλλοντας την ταχύτητα προχώρησης είναι δυνατό να ρυθμιστεί το μέγεθος κατανομής των τάσεων και παραμορφώσεων της συγκόλλησης. Η ταχύτητα προχώρησης επιδρά επίσης στο βάθος της διείσδυσης και στο πλάτος της συγκόλλησης. Τέλος, η συγκεκριμένη παράμετρος είναι σημαντική και από άποψη κόστους [28].

### 5. Το είδος του ηλεκτροδίου

Τα μη καταναλισκόμενα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο GTAW κατασκευάζονται από καθαρό βολφράμιο ή από κράματα βολφραμίου με προσθήκες θορίου (Th), ζirkονίου (Zr), λανθανίου (La), δημητρίου (Ce). Στη σύσταση των κραματομένων ηλεκτροδίων βολφραμίου εισάγονται συνήθως από 0.2 μέχρι 2% οξειδία των προαναφερθέντων στοιχείων και συγκεκριμένα:  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  [13].

## 1.7 Διάβρωση

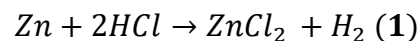
### 1.7.1 Ορισμός και Γενικά Χαρακτηριστικά

Η διάβρωση ορίζεται με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, αλλά η συνήθης ερμηνεία του όρου είναι: “η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του” (ISO 8044, 2015) [31].

Διάβρωση εν γένει θεωρείται η καταστροφική δράση που υφίσταται ένα μέταλλο από το περιβάλλον του, μέσω κάποιας ηλεκτροχημικής ή χημικής αντίδρασης. Η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων τους είναι εντονότερη και ταχύτερη και οδηγεί σε μεγαλύτερες οικονομικές επιπτώσεις, συγκριτικά με τη διάβρωση άλλων υλικών (π.χ. ξύλο, πέτρα, μάρμαρο, πλαστικό). Στα μεταλλικά υλικά η εκδήλωση της διάβρωσης δεν απαιτεί, σύμφωνα με την αυστηρή ηλεκτροχημική επεξήγηση του ορισμού της, δηλαδή την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από την μεταλλική επιφάνεια, άμεση επαφή του μετάλλου με το διαβρωτικό περιβάλλον [32], [33], [34], [35].

### 1.7.2 Ηλεκτροχημεία της Διάβρωσης

Η φύση της διάβρωσης είναι κατ’ εξοχήν ηλεκτροχημική, δηλαδή εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων. Όταν ένα μέταλλο (Zn) εμβαπτιστεί σε ένα διάλυμα (διάλυμα HCl), λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση [36]:



Η αντίδραση αυτή ανάγεται σε δύο απλούστερες, μια αντίδραση οξειδωσης (ανοδική) και μία αντίδραση αναγωγής (καθοδική).

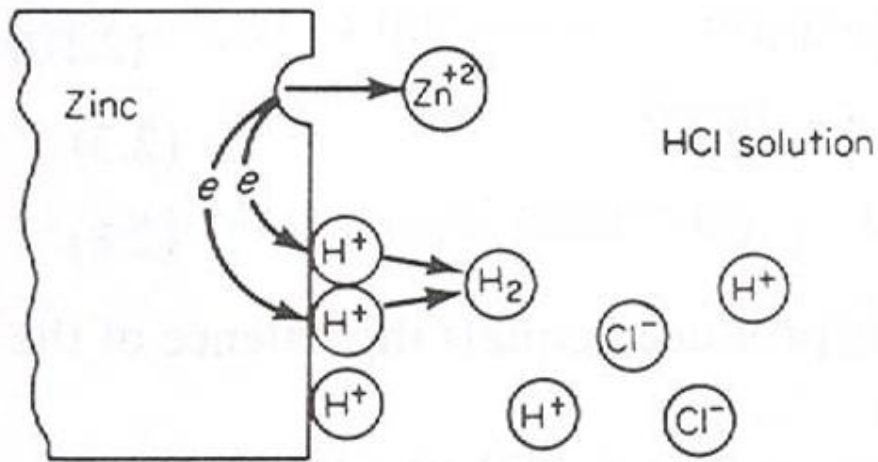


## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Οξείδωση (Ανοδική αντίδραση):  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  (2)

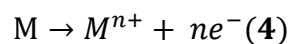
Αναγωγή (Καθοδική αντίδραση):  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (3)

Ο ψευδάργυρος στο διάλυμα HCl οξειδώνεται προς ιόντα ψευδαργύρου  $Zn^{2+}$  και τα ιόντα  $H^+$  ανάγονται προς αέριο υδρογόνο. Η οξείδωση ή ανοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από αύξηση του φορτίου (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει αναγωγή ή καθοδική αντίδραση. Οι αντιδράσεις (2) και (3) συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μια από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης: κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός της οξείδωσης ισούται με το ρυθμό της αναγωγής (με όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων). Η ανωτέρω αρχή παρουσιάζεται σχηματικά στην **Εικόνα 12**. Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της οξείδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες είναι εντοπισμένη [32].



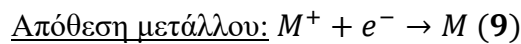
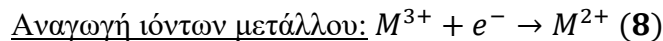
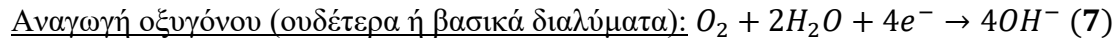
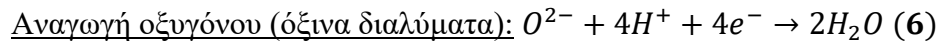
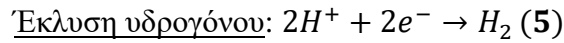
**Εικόνα 12.** Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση ψευδαργύρου σε απαερωμένο διάλυμα HCl [37]

Η ανοδική αντίδραση σε κάθε διαβρωτικό περιβάλλον, είναι η οξείδωση του μετάλλου προς τα ιόντα του:



## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

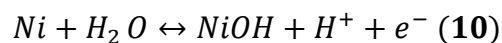
Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο των ιόντων του μετάλλου (κατιόντων). Ωστόσο, οι καθοδικές αντιδράσεις μπορούν να ποικίλουν, με τις συνηθέστερες των οποίων να είναι οι εξής:



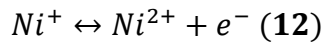
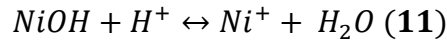
Η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου σε όξινα περιβάλλοντα αποτελεί την πιο απλή και πιο συχνή καθοδική αντίδραση. Η αναγωγή του οξυγόνου είναι συνήθης, αφού κάθε υδατικό διάλυμα σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα μπορεί να παράξει αυτήν την αντίδραση. Οι αντιδράσεις της αναγωγής ιόντων του μετάλλου καθώς και της απόθεσής τους δε συμβαίνουν πολύ συχνά, αλλά αποτελούν μέρος χημικών διεργασιών. Όλες οι ανωτέρω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με δαπάνη ηλεκτρονίων, και βάση αυτές ερμηνεύονται ουσιαστικά όλα τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα της διάβρωσης [36].

Γενικότερα, κατά τη διάβρωση μπορούν να συμβούν περισσότερες από μία αντιδράσεις αναγωγής ή/και οξειδωσης. Όταν διαβρώνεται ένα κράμα, ιόντα του κράματος περνούν στο διάλυμα με τη μορφή των αντίστοιχων ιόντων. Επίσης, περισσότερες από μία καθοδικές αντιδράσεις μπορεί να συμβούν κατά τη διάβρωση (όξινο διάλυμα που περιέχει  $O_2$ , αντίδραση 6) με αποτέλεσμα μεγαλύτερη δαπάνη ηλεκτρονίων και άρα, αύξηση του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου. Συνεπώς, όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλελυμένο οξυγόνο είναι περισσότερο διαβρωτικά από εκείνα που δεν περιέχουν.

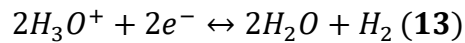
Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του νικελίου, η κινητική της ανοδικής αντίδρασης, όταν αυτό εκτίθεται σε οξειδωτικό περιβάλλον, περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις [33], [38], [39]:



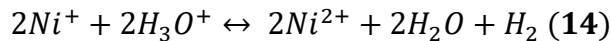
## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Η κινητική της καθοδικής αντίδρασης (αναγωγή των  $H_3O^+$ ) περιγράφεται από την αντίδραση 13:



Η συνολική αντίδραση από τις 12 και 13 είναι:



### 1.7.3 Μορφές Διάβρωσης

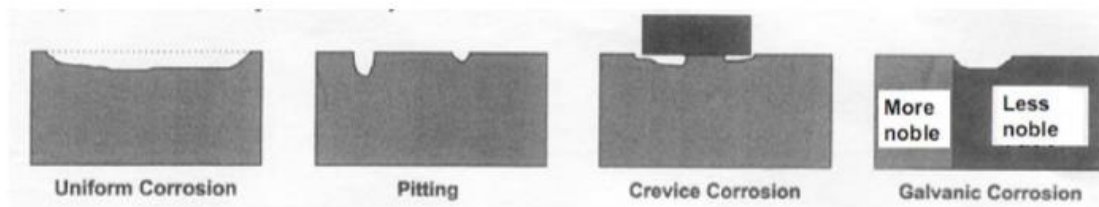
Η διάβρωση απαντάται στη φύση σε διαφορετικές μορφές. Οι μορφές της διάβρωσης ταξινομούνται βάσει των παρακάτω παραγόντων:

- 1. Τη φύση του διαβρωτικού μέσου:** Η διάβρωση μπορεί να λάβει χώρα είτε παρουσία υδατικού διαλύματος ή υγρασίας (υγρή διάβρωση) είτε να λάβει χώρα απουσία υγρού στοιχείου, υπό την έκλυση ατμών και αερίων συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες (ξηρή διάβρωση).
- 2. Το μηχανισμό της διάβρωσης:** Αυτός περιλαμβάνει ηλεκτροχημικές, χημικές, βιολογικές ή μικροβιολογικές αντιδράσεις.
- 3. Τη μορφολογία της διαβρωμένης επιφάνειας:** Η διάβρωση είναι είτε ομοιόμορφη και το μέταλλο διαβρώνεται στον ίδιο βαθμό σε όλη την επιφάνειά του είτε είναι τοπική και επηρεάζει μεμονωμένα μια περιοχή

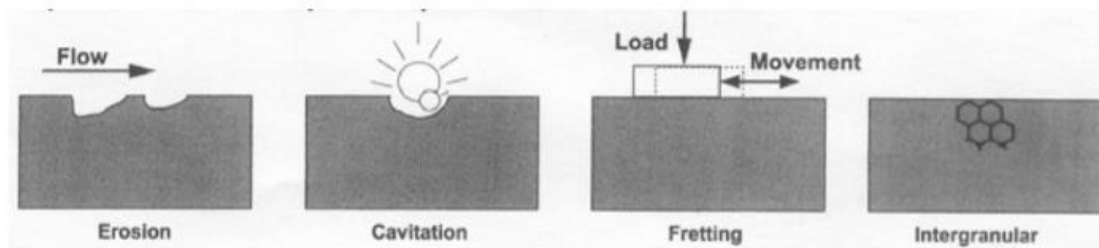
## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Η ταξινόμηση με βάση την μορφολογία της επιφάνειας χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στις περιπτώσεις μελετών αστοχίας και βασίζεται στην αναγνώριση του είδους της διάβρωσης μέσω είτε οπτικής επιθεώρησης, είτε ειδικών εργαλείων, είτε μικροσκοπικής εξέτασης (**Εικόνα 13**). Η μορφολογία της επιφάνειας είναι το κύριο χαρακτηριστικό της ταξινόμησης.

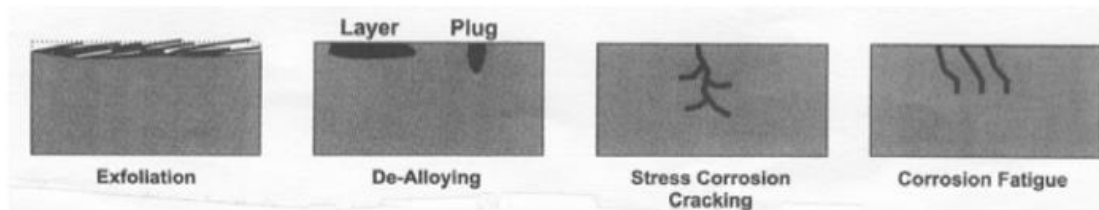
α.



β.



γ.



**Εικόνα 13.** Σχηματική απεικόνιση των διάφορων μορφών διάβρωσης, με βάση τη μορφολογία της διαβρωμένης επιφάνειας. Είδη διάβρωσης που εντοπίζονται μέσω (α) οπτικής επιθεώρησης, (β) ειδικών εργαλείων και (γ) μικροσκοπικής εξέτασης [33]

Υπάρχουν οκτώ (8) βασικές μορφές διάβρωσης σε συνθήκες υγρασίας που απεικονίζονται στην (**Εικόνα 13**) και μπορούν να αναγνωριστούν από την μορφολογία τους. Αυτές είναι:

- Η ομοιόμορφη ή αλλιώς γενική διάβρωση (Uniform Corrosion)
- Η διάβρωση με βελονισμούς (οπές) (Pitting Corrosion)
- Η διάβρωση με ρωγμές (Crevice Corrosion), η οποία συμπεριλαμβάνει και την διάβρωση που συμβαίνει κάτω από εσοχές ή επικαθίσεις και την νηματοειδή διάβρωση

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

- Η διάβρωση λόγω γαλβανικών κελιών (Galvanic Corrosion)
- Η διάβρωση που οφείλεται σε ροή ρευστού (Erosion-Corrosion) και η οποία περιλαμβάνει τη σπηλαιώδη διάβρωση (Cavitation Corrosion) και τη διάβρωση τύπου “fretting”.
- Την περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular Corrosion), η οποία περιλαμβάνει τη διάβρωση λόγω ευαισθητοποίησης
- Την αποκραμάτωση λόγω διάβρωσης, η οποία περιλαμβάνει την αποψευδαργύρωση και την γραφιτική.
- Την εμφάνιση ρωγμών λόγω συγκεκριμένων περιβαλλοντικών συνθηκών, η οποία περιλαμβάνει τη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση ή αλλιώς εργοδιάβρωση (Stress Corrosion Cracking), την διάβρωση λόγω κόπωσης και τα προβλήματα που προκαλεί το υδρογόνο (ευθραυστοποίηση υδρογόνου, εμφάνιση φυσαλίδων, σχηματισμός υδροξειδίων κ.ά.) [40], [41], [42].

Στη συνέχεια, γίνεται λεπτομερής αναφορά, στα σημαντικότερα είδη διάβρωσης που απαντώνται στα υπερκράματα νικελίου:

### **1.7.3.1 Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση (Uniform or General Corrosion)**

Η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση καταλήγει σε μία σχεδόν ομοιόμορφη διείδυση (ή μείωση του πάχους) καθ’ όλη την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου ή στο μεγαλύτερο μέρος αυτής. Η ομοιόμορφη επίθεση επέρχεται από τοπική δράση γαλβανικού κελιού, δηλαδή πολλαπλές άνοδοι και κάθοδοι λειτουργούν πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Η θέση των ανοδικών και των καθοδικών περιοχών μετακινείται πάνω στην επιφάνεια, προκαλώντας ομοιόμορφη διάβρωση. Η ομοιόμορφη διάβρωση αντιπροσωπεύει τη σοβαρότερη καταστροφή που μπορεί να υποστεί ένα μέταλλο. Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης συνήθως προκύπτει από την έκθεση στην ατμόσφαιρα (ειδικά σε επιβαρυμένα, με έντονη ρύπανση περιβάλλοντα), σε νερά γλυκά, στάσιμα και θαλασσινά ή σε απόβλητα και χημικά. Όλα τα μεταλλικά υλικά επηρεάζονται από την ομοιόμορφη διάβρωση, αν και υλικά που παθητικοποιούνται όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας ή τα

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (*Waspaloy*)

κράματα νικελίου–χρωμίου συνήθως υπόκεινται σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Κατά την παθητικοποίηση των συγκεκριμένων μετάλλων, λεπτά σχετικά προστατευτικά φιλμ δημιουργούνται και η επιφάνεια του μετάλλου παραμένει λεία [32].



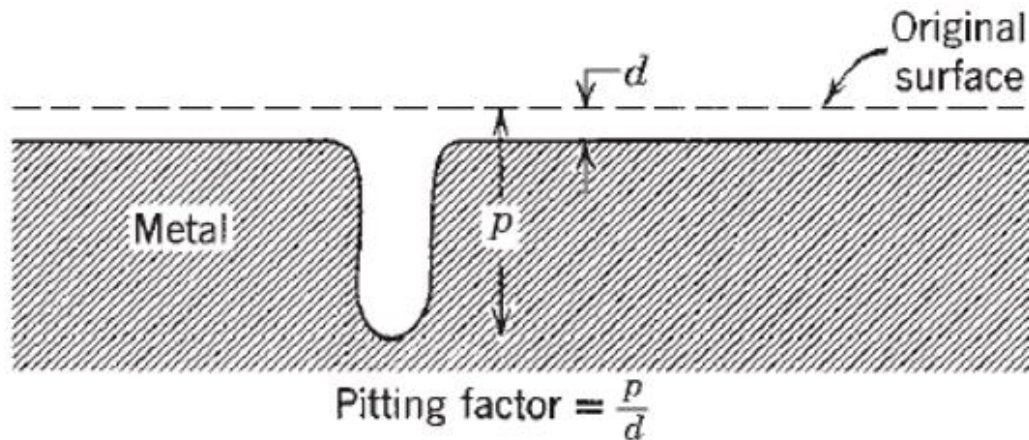
*Εικόνα 14. Ομοιόμορφη διάβρωση [37]*

### **1.7.3.2 Διάβρωση με Βελονισμούς (*Pitting Corrosion*)**

Πρόκειται για ένα είδος τοπικής διάβρωσης, όπου ο ρυθμός της διάβρωσης είναι μεγαλύτερος σε κάποιες περιοχές από ό,τι σε άλλες. Εάν η επίθεση περιορίζεται σε μικρή περιοχή του μετάλλου, η οποία λειτουργεί ως άνοδος, οι προκύπτουσες οπές είναι βαθιές. Εάν η περιοχή της επίθεσης είναι σχετικά μεγαλύτερη και όχι τόσο βαθιά, οι οπές είναι ρηχές. Το βάθος των οπών μερικές φορές εκφράζεται από τον παράγοντα των οπών (*pitting factor*), δηλαδή το λόγο της βαθύτερης

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

διείσδυσης των οπών προς τη μέση διείσδυση, όπως αυτή καθορίζεται από την απώλεια μάζας του υλικού (Εικόνα 15) [43].

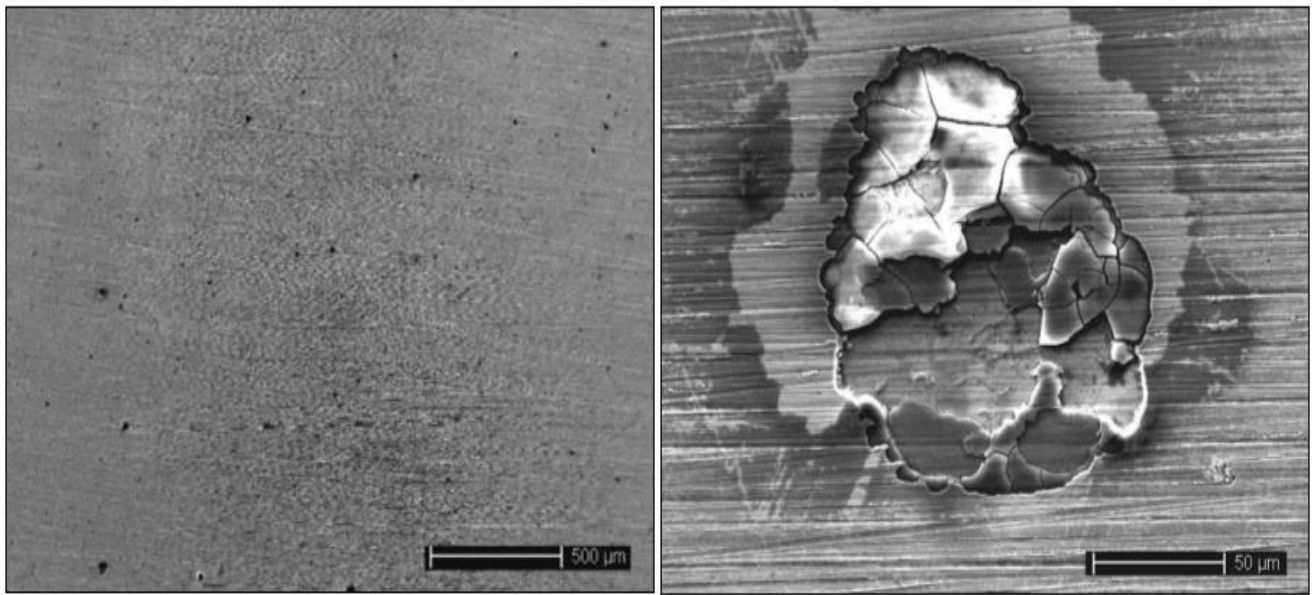


*Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση οπής σε σχέση με τη μέση διείσδυση στο μέταλλο και τον παράγοντα βελονισμού (Pitting factor) [44]*

Οι πιο συνηθισμένες αιτίες της διάβρωσης τύπου pitting είναι οι τοπικές ανομοιογένειες στην επιφάνεια του μετάλλου, η τοπική θραύση των προστατευτικών στρωμάτων οξειδίων διαφόρων μετάλλων, η γαλβανική διάβρωση λόγω κάποιας σχετικά απομακρυσμένης καθόδου, η δημιουργία κελιού συγκέντρωσης μεταλλικού ιόντος ή οξυγόνου κάτω από επικαθίσεις και η παρουσία μικροοργανισμών. Ο βαθμός της διάβρωσης τύπου pitting εξαρτάται από την ισχύ του διαβρωτικού μέσου στο σημείο της διάβρωσης και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος, στο οποίο περιέχεται το διαβρωτικό μέσο [41], [42], [43].

Η διάβρωση τύπου pitting κυρίως στους ανοξειδωτους χάλυβες αλλά και στα υπερκράματα Ni, εμφανίζεται σχηματίζοντας πολύ βαθιές οπές (Εικόνα 16) και ιδιαίτερα όταν αυτά έρχονται σε επαφή με υδροχλωρικό οξύ [45].





*Εικόνα 16. Μικρογραφίες SEM υπερκράματος νικελίου Inconel 718, ύστερα από δοκιμή ποτενσιodynamικής πόλωσης σε ρυθμιστικό διάλυμα (0.5 M HCl, pH 6) και σε θερμοκρασία δωματίου. Αριστερά απεικονίζεται περιοχή που έχει υποστεί διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) και δεξιά παρατηρείται κάποιο προϊόν διάβρωσης [43].*

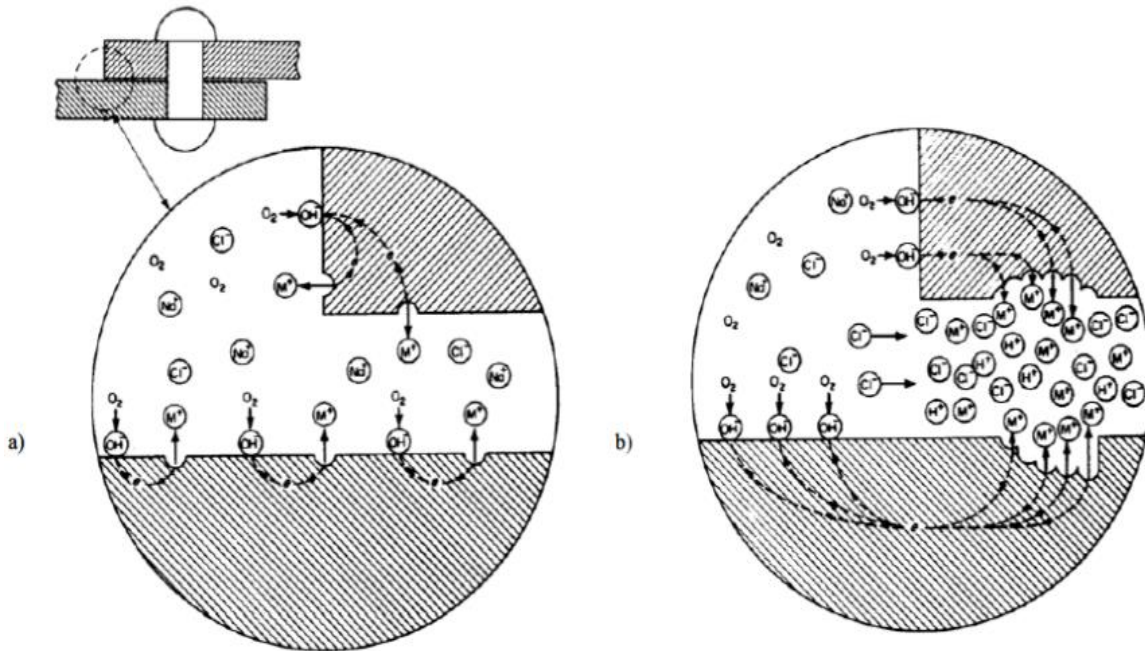
### 1.7.3.3 Διάβρωση Χαραγής

Η διάβρωση χαραγής αποτελεί και αυτή μια τοπική μορφή διάβρωσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε ρωγμές όπου το μέγεθος τους είναι αρκετά ευρύ, ώστε να επιτρέπει στο διαβρωτικό μέσο να εισχωρεί μέσα στη ρωγμή, αλλά και αρκετά στενό, ώστε να είναι στάσιμο. Είναι αποτέλεσμα διαφοράς συγκεντρώσεων σε οξυγόνο, σε συνδέσεις, σε κοχλίες και γενικά εκεί όπου ευνοείται η συγκέντρωση και η στασιμότητα των υγρών. Η διάβρωση χαραγής μπορεί να εμφανιστεί σε οποιοδήποτε περιβάλλον και μέταλλο. Ωστόσο, πλέον επιρρεπή σε αυτού του τύπου τη διάβρωση είναι τα μέταλλα που έχουν προπαθητικοποιηθεί ή που έχουν την τάση να παθητικοποιούνται (αλουμίνιο, νικέλιο, ανοξείδωτοι χάλυβες, μη κραματωμένοι ή μικροκραματωμένοι χάλυβες σε λιγότερο αλκαλικά περιβάλλοντα). Όταν αυτά εκτίθενται σε διαβρωτικά μέσα όπως το χλώριο, το προστατευτικό στρώμα μπορεί να καταστραφεί, με αποτέλεσμα το υγρό περιβάλλον να εισχωρήσει μέσα στη ρωγμή και να έρθει σε απευθείας επαφή με το μέταλλο. Το κενό που ορίζει



## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

μία ρωγμή είναι αρκετά μεγάλο για την είσοδο του νερού αλλά αρκετά μικρό ώστε να επιτραπεί η ροή του. Το πλάτος είναι συνήθως της τάξεως μερικών χιλιοστών του εκατοστού, αλλά δεν ξεπερνά τα 3.18mm. Η πρόληψη για τη διάβρωση χαραγής περιλαμβάνει κατάλληλο σχεδιασμό και διαδικασίες λειτουργίας [37].



Εικόνα 17. Διάβρωση Χαραγής α). αρχικό, β). επόμενο στάδιο

### 1.7.3.4 Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion)

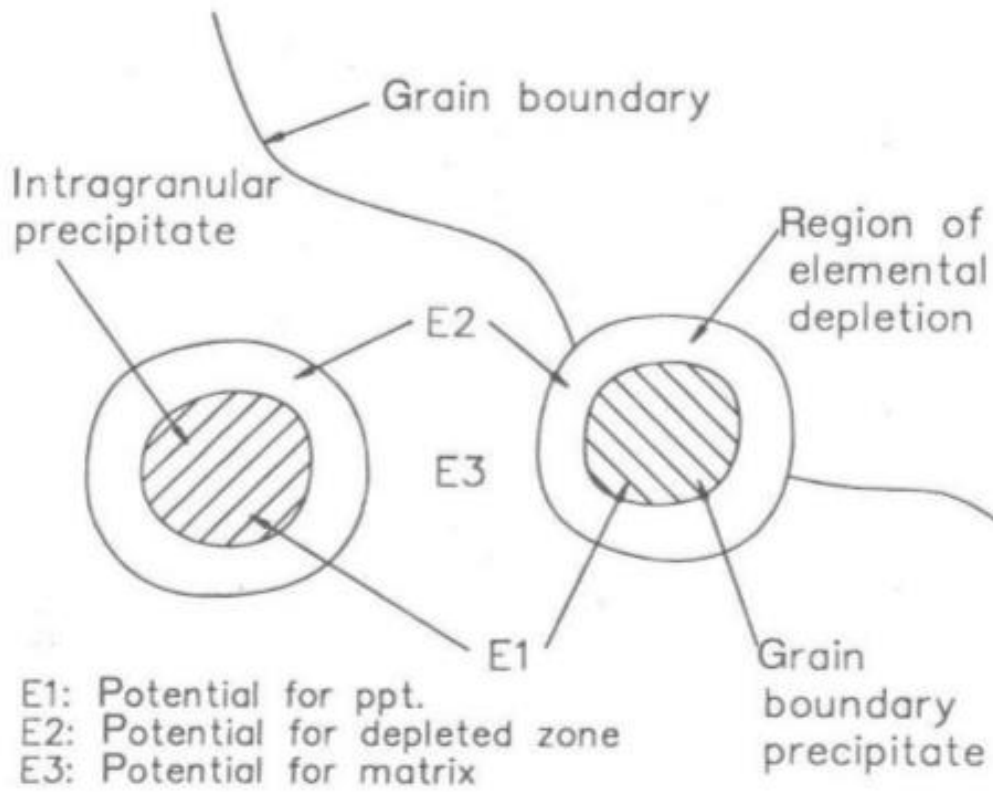
Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μία επιλεκτική μορφή επίθεσης στα όρια των κόκκων ή στις παρακείμενες σε αυτά ζώνες. Αποτελεί επικίνδυνη μορφή διάβρωσης, επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των κόκκων μπορεί να είναι πολύ μικρές για να ανθίστανται στις εφελκυστικές τάσεις, με αποτέλεσμα η σκληρότητα του υλικού να ελαττώνεται σε μεγάλο βαθμό και η θραύση να συμβαίνει απότομα, χωρίς προειδοποίηση. Έτσι, επέρχεται απώλεια μηχανικής αντοχής και ολκιμότητας. Η επίθεση είναι συνήθως ταχεία και η διείδυση γίνεται σε βάθος προκαλώντας

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

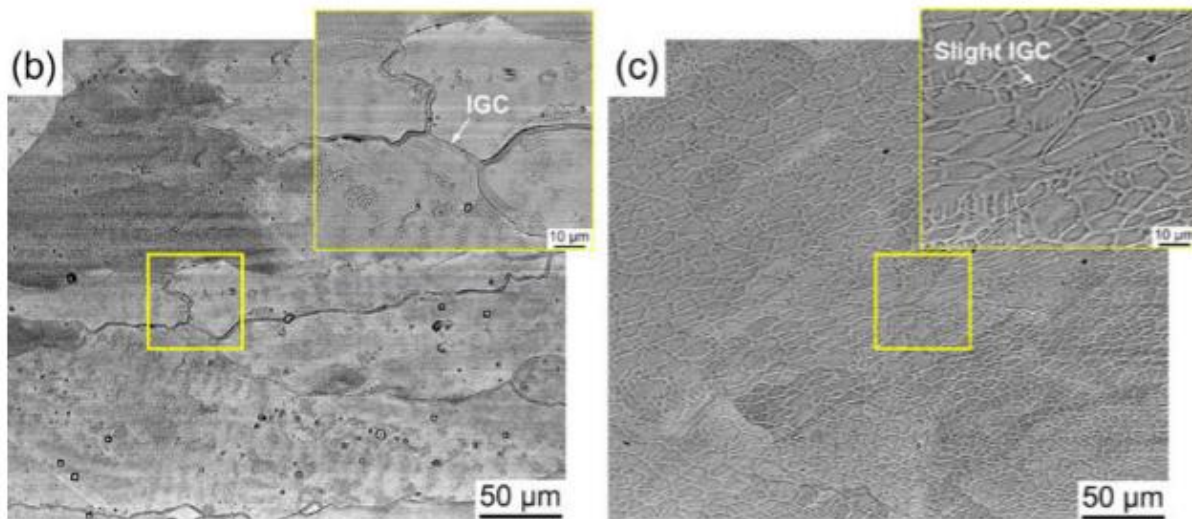
αστοχία. Ο μηχανισμός που οδηγεί σε αυτό το είδος διάβρωσης, βασίζεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων, εξαιτίας της διαφορετικής σύστασης της ζώνης που βρίσκεται ακριβώς στα όρια των κόκκων και της αμέσως παρακείμενης περιοχής, γεγονός που οδηγεί σε διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε αυτές τις δύο περιοχές. Οι ακαθαρσίες ή διάφορα κραματικά στοιχεία που διαφορίζονται στα όρια των κόκκων αλλά και στο εσωτερικό αυτών, συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών κελιών. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, υπάρχει μία ζώνη ενός λιγότερου ευγενούς υλικού στα όρια των κόκκων, η οποία λειτουργεί ως άνοδος, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία της επιφάνειας σχηματίζουν την κάθοδο. Ο λόγος των επιφανειών ανόδου – καθόδου είναι μεγάλος και επομένως η ένταση της διάβρωσης είναι υψηλή. Η επιδεκτικότητα σε περικρυσταλλική διάβρωση ενός υλικού εξαρτάται από το διαβρωτικό διάλυμα αλλά και το βαθμό της κατακρήμνισης στα όρια των κόκκων, ο οποίος εξαρτάται από τη σύσταση του κράματος, την παραγωγή του και τις παραμέτρους των θερμικών κατεργασιών στις οποίες υπόκεινται. Η περικρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται συνήθως σε ανοξειδωτους χάλυβες και σε κράματα με βάση το νικέλιο, το αλουμίνιο, το χρώμιο, το χαλκό και τον ψευδάργυρο [33], [44], [41].

Η περικρυσταλλική διάβρωση αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους μηχανισμούς διάβρωσης (intergranular attack-IGA) των υπερκράματων νικελίου και το σχετικό φαινόμενο αστοχίας είναι γνωστό ως ρωγμάτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης υπό τάση (IGSCC) (**Εικόνα 19**). Αυτή η μορφή επίθεσης απαντάται περισσότερο στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη συγκολλημένων υπερκράματων νικελίου και αποδίδεται στο φαινόμενο της ευαισθητοποίησης [33], [46].

Η ευαισθητοποίηση συμβαίνει όταν η κατακρήμνιση καρβιδίων πλούσιων σε χρώμιο ( $M_{23}C_6$ ) στα όρια των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα τον απεμπλουτισμό της γειτονικής μητρικής δομής σε χρώμιο, κι επομένως τη δημιουργία μικροδομής ευαίσθητης σε διάβρωση (εάν το ποσοστό του χρωμίου είναι μικρότερο από 12 wt %). Η κατακρήμνιση καρβιδίων η οποία οδηγεί σε ευαισθητοποίηση συμβαίνει σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 600°C έως 800°C. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία τα καρβίδια διαλυτοποιούνται και η ζώνη της συγκόλλησης (μέταλλο βάσης και θερμικά επηρεασμένη ζώνη) είναι σχετικά ελεύθερη καρβιδίων [47].



*Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ευαισθητοποίησης [32]*



*Εικόνα 19. Μικρογραφίες SEM της ζώνης τήξης συγκολλημένου υπερκράματος Ni 690, το οποίο έχει υποβληθεί σε διάβρωση σε διάλυμα 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 0.0001M KSCN. (b) IGC (c) Ήπιας μορφής IGC [46]*

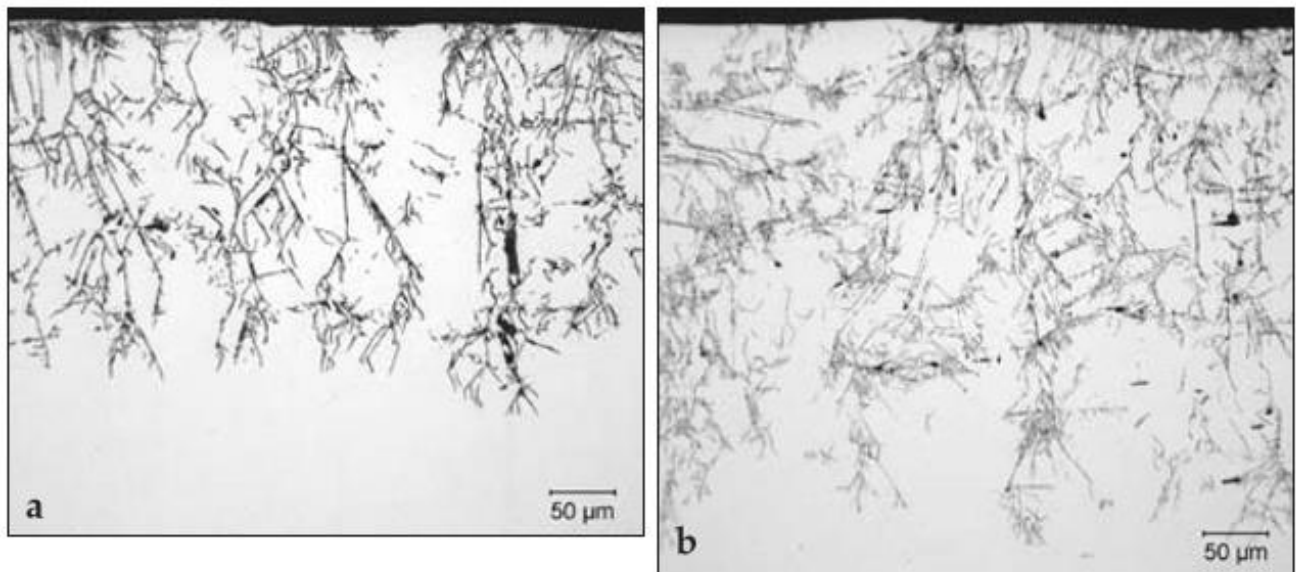
#### **1.7.3.5 Διάβρωση υπό Καταπόνηση (SCC: Stress Corrosion Cracking)**

Η διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση ορίζεται ως η καθυστερημένη αστοχία των κραμάτων λόγω εμφάνισης ρωγμών όταν αυτά εκτίθενται σε συγκεκριμένο περιβάλλον υπό την παρουσία στατικών εφελκυστικών τάσεων. Τα επίπεδα των τάσεων στα οποία συμβαίνει η αστοχία είναι αρκετά πιο χαμηλά από αυτά στα οποία θα συνέβαινε η ρωγμάτωση, απουσία διάβρωσης. Η χαμηλότερη τάση, κάτω από την οποία εμφανίζεται η SCC ονομάζεται τάση κατωφλίου και σε μερικά συστήματα μπορεί να είναι και μόλις το 10% του ορίου διαρροής. Συνήθως, το μέταλλο ή το κράμα επιφανειακά φαίνονται να είναι ανεπηρέαστα από τη διάβρωση, όμως σχηματίζονται ρωγμές στο εσωτερικό του σε εκείνα τα σημεία. Ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού μέσου, η ρωγμάτωση μπορεί να είναι περικρυσταλλική (intergranular) ή ενδοκρυσταλλική (transgranular). Ο ρυθμός της διάδοσης ρωγμών μπορεί να ποικίλει αρκετά και επηρεάζεται από τα επίπεδα των τάσεων, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαβρωτικού μέσου. Όλα τα μέταλλα είναι πιθανό να υποστούν SCC. Οι απαραίτητες συνθήκες για αυτού του είδους τη διάβρωση είναι οι ακόλουθες:

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

1. Το κατάλληλο διαβρωτικό περιβάλλον
2. Οι εφελκυστικές τάσεις
3. Το ευπαθές μέταλλο
4. Η κατάλληλη θερμοκρασία και το pH [44]

Τα υπερκράματα νικελίου παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση σε διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση για ευρεία κλίμακα συγκέντρωσης και θερμοκρασίας και είναι επομένως κατάλληλα για πολλούς τύπους εξοπλισμού που εμπλέκονται σε κατασκευές που είναι επιρρεπείς στη συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης. Περιβάλλοντα τα οποία μπορεί να δημιουργήσουν SCC σε υπερκράματα Ni (**Εικόνα 20**) περιλαμβάνουν καυστικά διαλύματα, νερό υψηλής θερμοκρασίας καθώς και διάλυμα υδροφθορικού οξέος. Όταν τα υπερκράματα Ni εκτίθενται σε υδροφθορικό οξύ λαμβάνεται μέριμνα για την αποφυγή εφαρμοζόμενων ή υπολειπόμενων τάσεων με σκοπό την αποφυγή εκδήλωσης SCC [38], [48].



**Εικόνα 20.** Ρωγμάτωση από μηχανική καταπόνηση σε U-bend δείγματα υπερκραμάτων νικελίου, μετά από εμβάπτιση σε 20 wt % υδροφθορικό οξύ στους 79°C (175°F) για 240 ώρες. (a) C-22, (b) C-276 [48]

#### **1.7.4 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι για τη Μελέτη του Μηχανισμού της Διάβρωσης**

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης έχουν ως σκοπό τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Οι μέθοδοι αυτές είναι είτε απλές είτε πιο σύνθετες. Η πλειοψηφία των ηλεκτροχημικών μεθόδων στηρίζεται στη μετατόπιση ενός ηλεκτροδιακού συστήματος από την ισορροπία του και στην καταγραφή της απόκρισης αυτής της μετατόπισης. Αυτό κυρίως επιτυγχάνεται μέσω της πόλωσης του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού μεταξύ των άκρων του δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό τη δημιουργία ανόδου ή/και καθόδου, ανάλογα με το προς μελέτη φαινόμενο κάθε φορά. Έτσι, λαμβάνονται καμπύλες πόλωσης μέσω ποτενσιοδυναμικών (επιβολή ενός συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος) ή μέσω εντασιοδυναμικών (επιβολή μιας συνεχώς μεταβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος και μέτρηση του δυναμικού) ή μέσω χρονοδυναμοστατικών και χρονοεντασιοστατικών (επιβάλλεται δυναμικό ή πυκνότητα ρεύματος και λαμβάνονται οι καμπύλες σε συνάρτηση με το χρόνο) μεθόδων [49].

Οι κυριότερες ηλεκτροχημικές μέθοδοι είναι οι ακόλουθες:

##### Μεταβατικές καμπύλες πόλωσης:

- Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης
  - Γραμμικής πόλωσης
  - Προεκβολής των ευθειών Tafel
- Σύνθετης (μιγαδικής) αντίστασης
- Κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

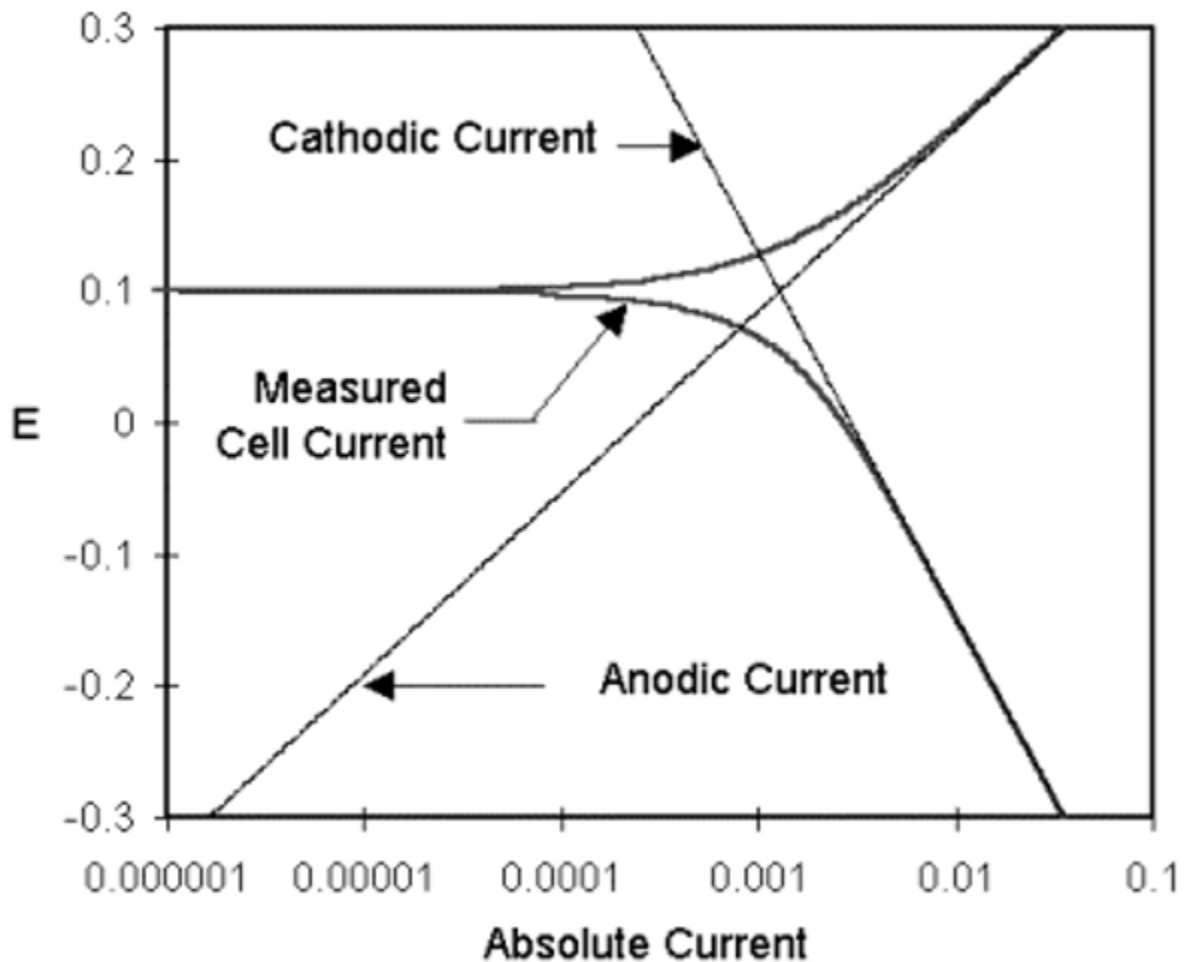
Καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης:

- Γαλβανοστατικές δοκιμές
- Ποτενσιοστατικές δοκιμές

### *1.7.4.1 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση*

Η διάβρωση γίνεται με ρυθμό ο οποίος καθορίζεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές είναι η ανοδική δράση, κατά την οποία το μέταλλο οξειδώνεται και απελευθερώνει ηλεκτρόνια και η καθοδική δράση, κατά την οποία τα ιόντα του διαλύματος προσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια του μετάλλου. Όταν οι δύο αυτές δράσεις γίνονται με τον ίδιο ρυθμό, η ροή ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο αντιδράσεων εξισορροπείται [50].

Στην **Εικόνα 21**, απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Tafel Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης. Στον άξονα Y καταγράφεται το δυναμικό και στον άξονα X ο λογάριθμος της απόλυτης τιμής του ρεύματος. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται δεδομένα μετρήσεων ανοδικής και καθοδικής πόλωσης [51], [50].



*Εικόνα 21. Διάγραμμα Tafel.-Ανοδική και καθοδική δράση [50]*

Οι ευθείες γραμμές προσδιορίζουν την θεωρητική τιμή του ρεύματος για την ανοδική και την καθοδική περιοχή. Η καμπύλη γραμμή προσδιορίζει το συνολικό ρεύμα, δηλαδή το άθροισμα του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος το οποίο υπολογίζεται όταν γίνεται η σάρωση του δυναμικού με τον ποτενσιοστάτη. Στο σημείο στο οποίο η αντίδραση περνάει από την καθοδική στην ανοδική περιοχή (ή αντίστροφα) δημιουργείται μια «κορυφή» στην καμπύλη λόγω του λογαριθμικού άξονα του ρεύματος. Η λογαρίθμηση του άξονα είναι απαραίτητη εξαιτίας του μεγάλου εύρους στις τιμές του ρεύματος που μετράται κατά τη διάρκεια του πειράματος της



## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

διάβρωσης. Το δυναμικό του μετάλλου είναι ο λόγος που η ανοδική και η καθοδική δράση γίνονται με τον ίδιο ρυθμό. Αν κατά την ανοδική δράση απελευθερωθούν πολλά ηλεκτρόνια, η περίσσεια ηλεκτρονίων θα μετατοπίσει το δυναμικό του μετάλλου σε ηλεκτραρνητικότερες τιμές, κάτι που θα επιβραδύνει την ανοδική δράση και θα επιταχύνει την καθοδική. Έτσι, θα αντισταθμιστεί η αρχική αναταραχή του συστήματος [50].

Εάν το μέταλλο αφεθεί να ισορροπήσει στον ηλεκτρολύτη χωρίς να γίνει καμία σύνδεση με τον ποτενσιοστάτη, θα αποκτήσει μια σταθερή τιμή δυναμικού, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (*Open Circuit Potential, OCP*). Η τιμή του *OCP* αρχικά μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρειάζεται ορισμένο χρόνο προκειμένου να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα του δοκιμίου που είχε σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούργιο, που να ανταποκρίνεται στις καινούργιες απαιτήσεις. Η τομή του ανοδικού με το καθοδικό ρεύμα αποτελεί την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης  $i_{corr}$  και εκφράζεται είτε ως το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, είτε ως πυκνότητα ρεύματος. Το δυναμικό που αντιστοιχεί σε αυτό το σημείο αποτελεί το  $E_{corr}$  και συνήθως ταυτίζεται με το *OCP*. Σε όλα τα συστήματα διάβρωσης το  $i_{corr}$  και ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνάρτηση πολλών μεταβλητών του συστήματος όπως το είδος του μετάλλου, η σύνθεση του διαλύματος, η θερμοκρασία, η επιφάνεια του μετάλλου κ.α. [50], [35].

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

$$i_{measur.} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \quad (15)$$

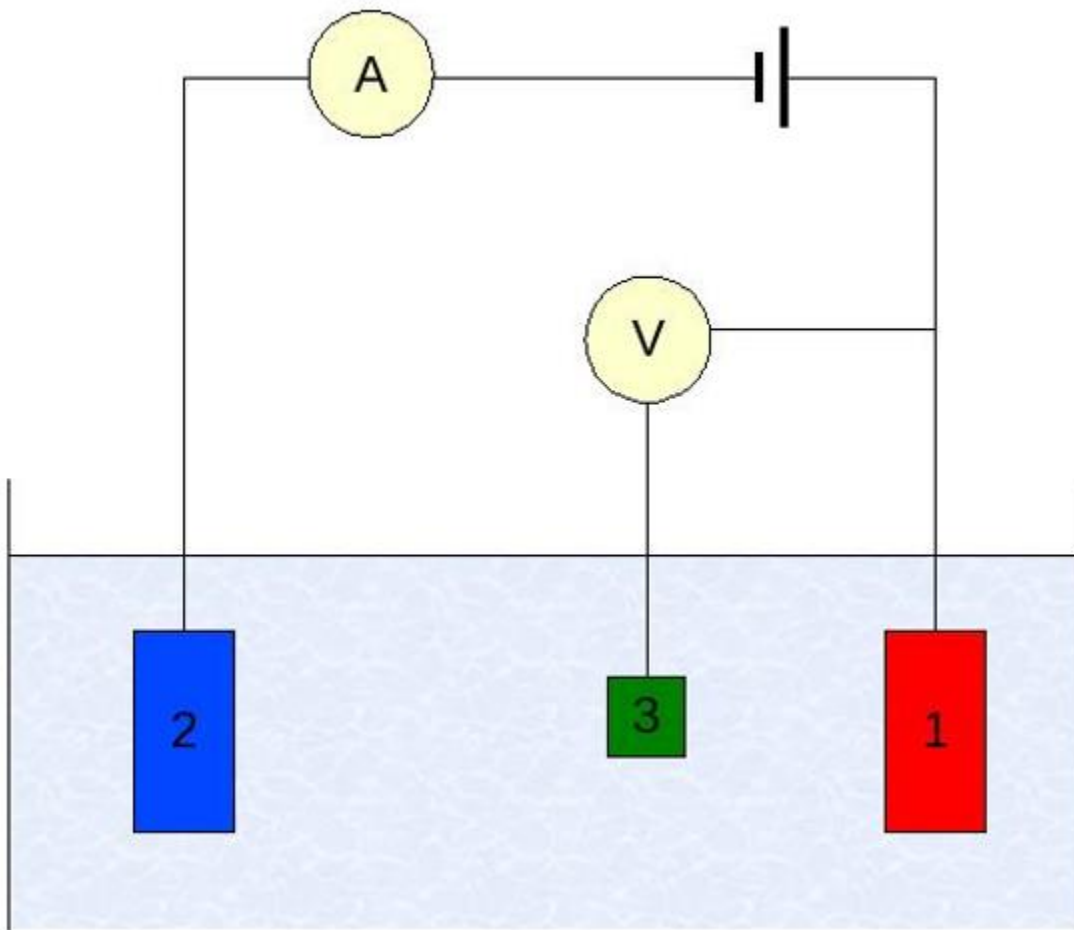
όπου,

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

$i_{O,M}$ : ρεύμα οξείδωσης

$i_{R,Z}$ : ρεύμα αναγωγής

Ιδανική για τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης είναι η ηλεκτροχημική τεχνική της Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ένα μικρό μέρος της επιφάνειας του μετάλλου αφήνεται να έρθει σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα το οποίο προσομοιάζει το περιβάλλον της εφαρμογής που μελετάται. Αφού τοποθετηθούν και τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια στο διάλυμα, συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη, ο οποίος επιβάλει αρχικά ένα δυναμικό και στη συνέχεια μεταβάλλει το δυναμικό με σταθερό ρυθμό και καταγράφει την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Η σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων, στο οποίο πραγματοποιείται η ποτενσιοδυναμική δοκιμή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 22** [50].



*Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων: όπου 1) ηλεκτρόδιο εργασίας, 2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο και 3) ηλεκτρόδιο αναφοράς [50]*

### 1.7.5 Διάβρωση των Συγκολλήσεων των Υπερκραμάτων Ni

Τα υπερκράματα τα οποία είναι σκληρυνόμενα μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος αντικατάστασης συγκολλώνται ευκολότερα, συγκριτικά με τα υπερκράματα που σκληραίνουν μέσω κατακρήμνισης δευτερευουσών φάσεων ή/και καρβιδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα σκληρυνόμενα μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος είναι συγκολλησίμα σε ανοπτημένη κατάσταση, ενώ δεν είναι απαραίτητη κάποια θερμική κατεργασία μετά τη συγκόλληση (Post

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Weld Heat Treatment), ώστε να βελτιωθεί η αντοχή σε διάβρωση. Αντίθετα, τα σκληρυνόμενα μέσω κατακρήμνισης υπερκράματα, ιδιαίτερα όσα χαρακτηρίζονται από υψηλό κλάσμα όγκου της φάσης γ' όπως το Waspaloy, είναι προτιμότερο να συγκολλώνται χωρίς μέταλλο προσθήκης και εφόσον έχει προηγηθεί κάποια θερμική κατεργασία ομογενοποίησης (Pre Weld Heat Treatment). Κατά τη συγκόλληση των υπερκραμάτων Ni το μέταλλο προσθήκης ενδέχεται να έχει ελαφρά τροποποιημένη σύσταση από το μέταλλο βάσης, ιδιαίτερα όταν στην περιοχή της συγκόλλησης αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες ή όταν το επιβαλλόμενο ρεύμα είναι υψηλό. Με αυτό τον τρόπο, αποφεύγεται η πρόκληση πορώδους ή θερμής ρωγμάτωσης εντός της ζώνης τήξης. Η χρήση μετάλλου προσθήκης ενδείκνυται για συγκολλήσεις υπερκραμάτων, τα οποία σκληραίνουν μέσω στερεού διαλύματος αντικατάστασης [13], [22], [52], [53].

Τα υλικά που αποτελούνται από υπερκράματα και κατά συνέπεια τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για τη συγκόλληση τους, επιλέγονται με βάση την επαρκή αντοχή τους στη διάβρωση ανάλογα με εφαρμογή τους [33].

Υπάρχουν δύο βασικές ομάδες εμπορικών τύπων υπερκραμάτων νικελίου. Η πρώτη ομάδα σχεδιάστηκε για να αντέχει σε διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών (high temperature corrosion), ενώ η άλλη για να αντέχει σε υγρή διάβρωση χαμηλών θερμοκρασιών (low temperature aqueous corrosion). Τα υπερκράματα νικελίου που χρησιμοποιούνται για υγρή διάβρωση χαμηλών θερμοκρασιών αναφέρονται ως κράματα ανθεκτικά στη διάβρωση (Corrosion-resistant Alloys, CRAs), και τα κράματα νικελίου που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών είναι γνωστά ως κράματα υψηλής θερμοκρασίας (Heat-resistant Alloys, HTAs). Πρακτικά, το όριο που θέτει η βιομηχανία μεταξύ υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας είναι περίπου 500°C. Τα περισσότερα από τα κράματα νικελίου είναι αποκλειστικά CRAs ή HRAs, και λίγα κράματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τις δύο εφαρμογές (π.χ. Inconel 625) [33].

Η επιλογή των υπερκραμάτων Ni για τις συγκεκριμένες εφαρμογές βασίζεται στη χημική τους σύσταση. Υπερκράματα νικελίου με μεγάλη περιεκτικότητα σε χρώμιο μπορούν να

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

χρησιμοποιηθούν σε πολύ όξινες συνθήκες, ενώ υπερκράματα με υψηλά ποσοστά μολυβδαινίου βρίσκουν εφαρμογή σε έντονα αναγωγικά περιβάλλοντα [33], [38].

Έχουν σχεδιαστεί για να αντιστέκονται σε συνθήκες υγρής διάβρωσης και συνεπώς βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη χημική και πετροχημική βιομηχανία. Εμφανίζουν εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση με βελονισμούς, στη διάβρωση χαραγής και στη διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση. Παρ' όλα αυτά, για κάθε κράμα με μοναδική χημική σύσταση, η διαβρωτική συμπεριφορά βασίζεται στις εκάστοτε μικρογραφικές και μεταλλουργικές ιδιότητες του μητρικού υλικού. Ένα τυπικό παράδειγμα αποτελεί η συμπεριφορά μη αυτογενώς<sup>1</sup> συγκολλημένων σωλήνων σε βιομηχανικά-διαβρωτικά περιβάλλοντα. Το μέταλλο προσθήκης που χρησιμοποιείται πρέπει να διαθέτει παρόμοια χημική σύσταση με το μέταλλο βάσης, όσον αφορά συγκεκριμένα κραματικά στοιχεία όπως είναι το χρώμιο και το μολυβδαίνιο, έτσι ώστε να διασφαλίζονται οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του κράματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μάλιστα, η περιεκτικότητα του μετάλλου προσθήκης σε αυτά τα κραματικά στοιχεία είναι μεγαλύτερη από αυτή του μετάλλου βάσης. Ο θερμικός κύκλος της συγκόλλησης επηρεάζει και τροποποιεί τη μικροδομή και πολλές φορές και τη χημική σύσταση της ζώνης τήξης, της θερμικά επηρεασμένης ζώνης και του μετάλλου βάσης. Συνεπώς, η αντοχή στη διάβρωση αυτογενών συγκολλήσεων και συγκολλήσεων που γίνονται με χρήση μετάλλου προσθήκης, ενδέχεται να είναι χαμηλότερη από εκείνη του μετάλλου βάσης σε ανοπτημένη κατάσταση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στους παράγοντες που παρατίθενται στη συνέχεια: [33], [38]

Ανακρυστάλλωση και μεγέθυνση των κόκκων στη ΘΕΖ

- Απεμπλουτισμό του λουτρού συγκόλλησης από κραματικά στοιχεία
- Μόλυνση του λουτρού συγκόλλησης
- Μικροδιαφορισμός
- Κατακρήμνιση δευτερευουσών φάσεων και καρβιδίων

---

<sup>1</sup> Αυτογενείς συγκολλήσεις ονομάζονται οι συγκολλήσεις που πραγματοποιούνται χωρίς τη χρήση μετάλλου προσθήκης

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

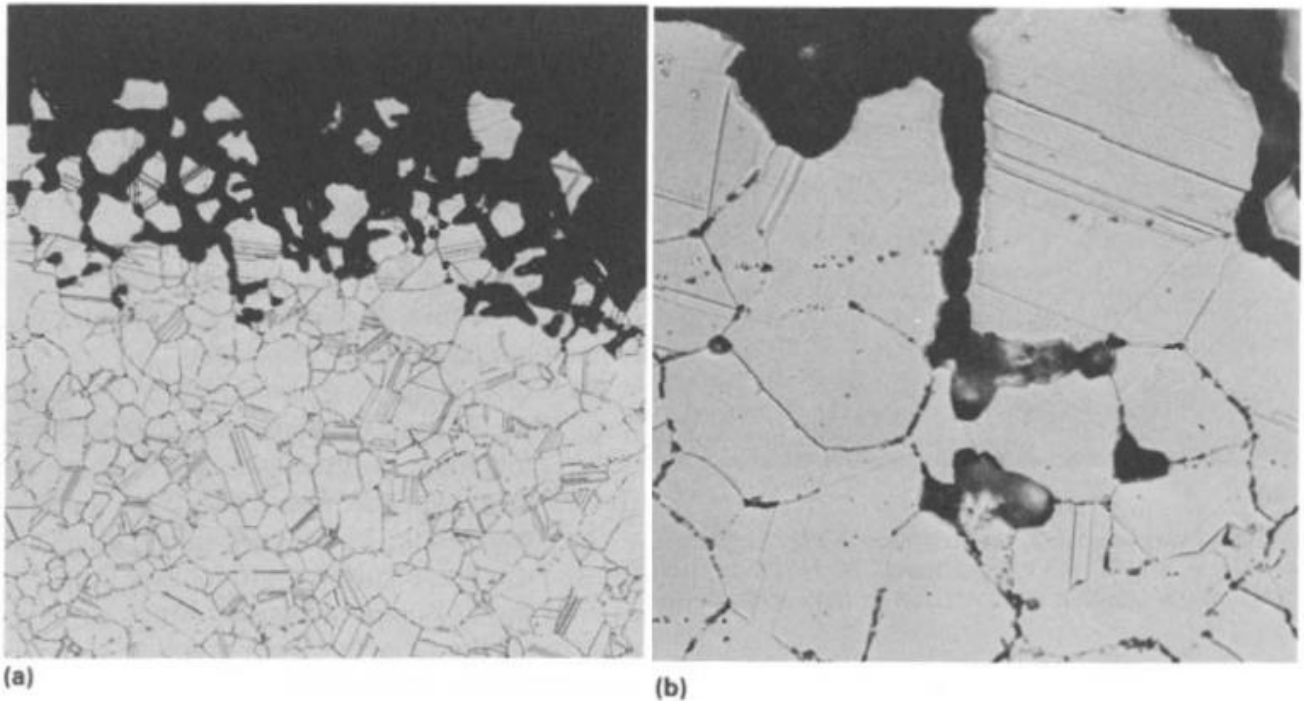
Τόσο οι ενδομεταλλικές φάσεις  $\sigma$ ,  $\mu$  όσο και τα καρβίδια  $M_6C$  και  $M_{23}C_6$  είναι πλούσια σε μολυβδαίνιο, βολφράμιο και χρώμιο με αποτέλεσμα οι γειτνιάζουσες στα καρβίδια και τις ενδομεταλλικές φάσεις περιοχές της μητρικής δομής να απεμπλουτίζονται από κραματικά στοιχεία, τα οποία προσδίδουν στα υπερκράματα Ni την αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Για να μειωθεί η ευαισθησία των συγκεκριμένων κραμάτων στην κατακρήμνιση καρβιδίων και της ενδομεταλλικής φάσης  $\sigma$  και να διατηρηθεί η αντοχή της συγκόλλησης, κατά τη διάρκεια της τήξης, πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η περιεκτικότητα σε C και Si, στοιχεία που προάγουν το σχηματισμό καρβιδίων και την κατακρήμνιση ενδομεταλλικών φάσεων, αντίστοιχα [54].

Κατά το θερμικό κύκλο της συγκόλλησης στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (ΘΕΖ) αναπτύσσονται θερμοκρασίες τόσο υψηλές, ώστε να ευνοούνται η διαλυτοποίηση και η κατακρήμνιση δευτερευουσών φάσεων. Επιπλέον, στη ζώνη τήξης (ZT), όπου έχουν λάβει χώρα η τήξη και η επαναστερεοποίηση, παρατηρείται μικροδιαφορισμός κραματικών στοιχείων.

- **Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη (ΘΕΖ)**

Κατά τη συγκόλληση υπερκραμάτων νικελίου χαμηλής περιεκτικότητας σε C, η κατακρήμνιση καρβιδίων στα όρια των κόκκων της ΘΕΖ είναι πιθανή. Το μέγεθος και η ένταση της κατακρήμνισης εξαρτάται από το ρυθμό απόψυξης σε ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται από τους 600°C έως τους 1000°C. Οι δυσμενείς επιδράσεις της περιορισμένης κατακρήμνισης στα όρια των κόκκων ποικίλουν ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον.

Η μεταλλογραφική εξέταση του διαβρωμένου τμήματος ενός συγκολλημένου δοκιμίου αποκαλύπτει συνήθως την κατακρήμνιση καρβιδίων στα όρια των κόκκων της ΘΕΖ (grain boundary precipitation in HAZ) όπως φαίνεται στην **Εικόνα 23**. Εκτός από την πιθανότητα μεγέθυνσης των κόκκων, δεν εντοπίζονται άλλα μεταλλουργικά προβλήματα στη ΘΕΖ των υπερκραμάτων Ni [33], [35], [54].



**Εικόνα 23.** Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (a) μεγέθυνσης x75, (b) μεγέθυνσης x375, που παρουσιάζουν προσβολή λόγω διάβρωσης από κατακρήμνιση καρβιδίων στα όρια των κόκκων της ΘΕΖ σε υπερκράμα νικελίου Hastelloy C-276. Πρόκειται για δείγμα σωλήνα που εκτέθηκε για 18 μήνες σε περιβάλλον ατμών υδροχλωρικού και οξαλικού οξέος σε χημικό εργοστάσιο [33].

- **Ζώνη Τήξης (ZT)**

Από την οπτική της διάβρωσης, κυρίαρχο ζήτημα που αφορά στη ζώνη τήξης συγκολλημένων υπερκραμάτων νικελίου είναι η επίδραση του διαφορισμού των χημικών στοιχείων του μετάλλου προσθήκης στην αντίσταση σε διάβρωση. Λόγω του διαφορισμού των διαλελυμένων στοιχείων κατά τη στερεοποίηση (κυρίως του Mo που διαφορίζεται στα δενδριτικά όρια της ZT), η αντοχή στη διάβρωση της ZT είναι οριακά μικρότερη από αυτή του ανοπτημένου μετάλλου βάσης. Διαφοροποιήσεις στην απόδοση ως προς τη διάβρωση, ωστόσο, βασίζονται κυρίως στην ένταση του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Σε ήπια διαβρωτικά περιβάλλοντα, παρατηρείται ελάχιστη

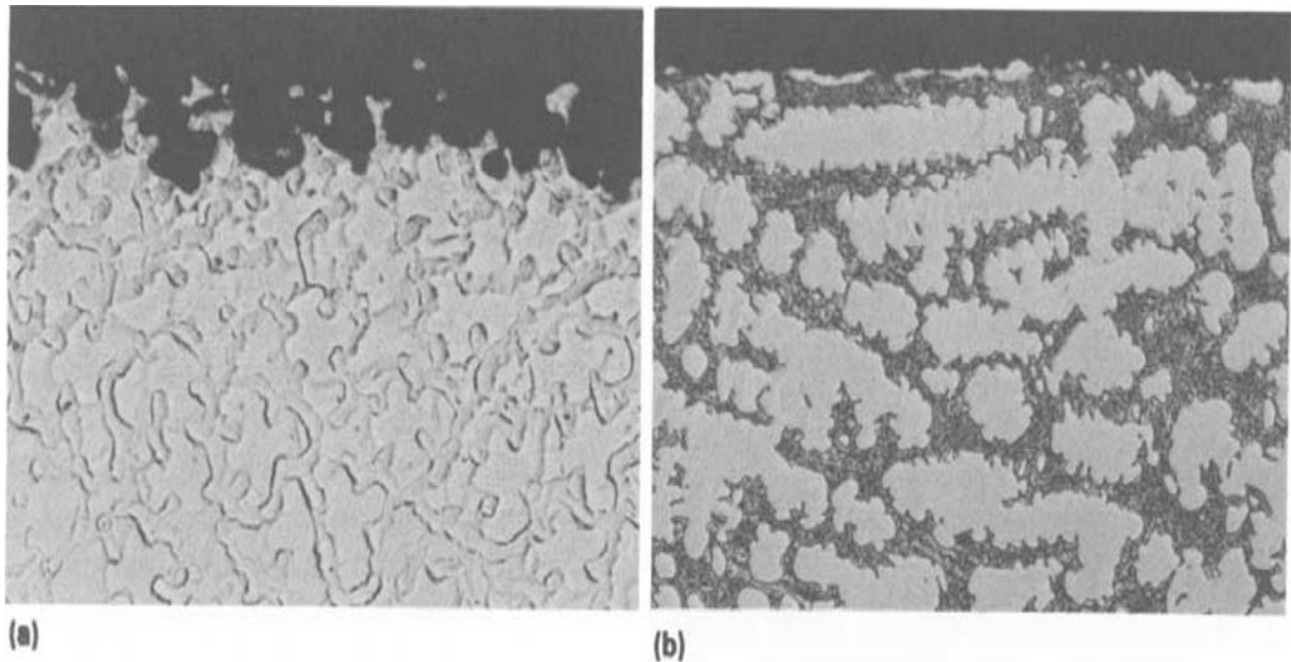
## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

διαφοροποίηση μεταξύ ΖΤ και μετάλλου βάσης. Σε έντονα όξινα περιβάλλοντα, η ΖΤ μπορεί να προσβληθεί προτιμητέα, όπως απεικονίζεται στις παρακάτω μικρογραφίες [38].



**Εικόνα 24.** Μικρογραφία δοκιμίου υπερκράματος B-42 (UNS N10665) σε κάθετη τομή (μεγέθυνση x75). Παρατηρείται προτιμητέα προσβολή της ΖΤ, ύστερα από έκθεση σε περιβάλλον χημικών αποβλήτων για περίπου 1 χρόνο [33].





**Εικόνα 25.** Μικρογραφίες σε κάθετη τομή διαβρωμένης συγκολλημένης επιφάνειας υπερκράματος B-42, έπειτα από δοκιμή σε αυτόκλειστο στους 150°C για 96 ώρες σε 20% v/v HCl. (a) Μέταλλο προσθήκης Ni-28Mo (x375). Η προσβολή φαίνεται να είναι πιο επιθετική στους πυρήνες των δενδριτών, όπου η περιεκτικότητα σε Mo είναι περιορισμένη. (b) Μέταλλο προσθήκης Ni-42Mo (x375). Παρατηρείται περιορισμένη επίδραση της διάβρωσης [55].

## Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων στην αντοχή σε διάβρωση των υπερκράματων

### 1. Νικέλιο

Το νικέλιο αποτελεί ιδανικό στοιχείο μητρικής φάσης, διότι όχι μόνο διαθέτει ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση από μόνο του, αλλά μπορεί επίσης να κραματωθεί με σημαντικές ποσότητες χαλκού, μολυβδαινίου, χρωμίου, σιδήρου και βολφραμίου, διατηρώντας ταυτόχρονα την όλκιμη ωστενιτική του μικροδομή. Ορισμένες εγγενείς ιδιότητες που προσδίδονται από το νικέλιο στα κράματά του είναι η αντίσταση στη διάβρωση λόγω μηχανικής καταπόνησης (Stress Corrosion Cracking), η αντοχή σε καυστικές ενώσεις, καθώς και η αντίσταση σε διάβρωση παρουσία υδροφθορικού οξέος. Το νικέλιο χαρακτηρίζεται επίσης από πολύ καλή αντίσταση σε υγρή διάβρωση. Τα κράματα νικελίου βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε έντονα διαβρωτικά

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

περιβάλλοντα μεταξύ των οποίων είναι το καυστικό νάτριο, το νερό, οξέα, διαλύματα αλκαλικών αλάτων, το υδροχλώριο και τετηγμένα άλατα [33].

### **2. Χαλκός**

Η προσθήκη χαλκού σε υπερκράματα νικελίου προσδίδει αντίσταση σε αναγωγικά/όξινα διαλύματα και συγκεκριμένα στο υδροφθορικό οξύ. Ο χαλκός ακόμα και σε ποσοστά 1.5 - 2 wt. %, είναι πολύ αποδοτικός όσον αφορά την αντίσταση των υπερκραμάτων Ni στη διάβρωση, σε περιβάλλον θειικού οξέος [33].

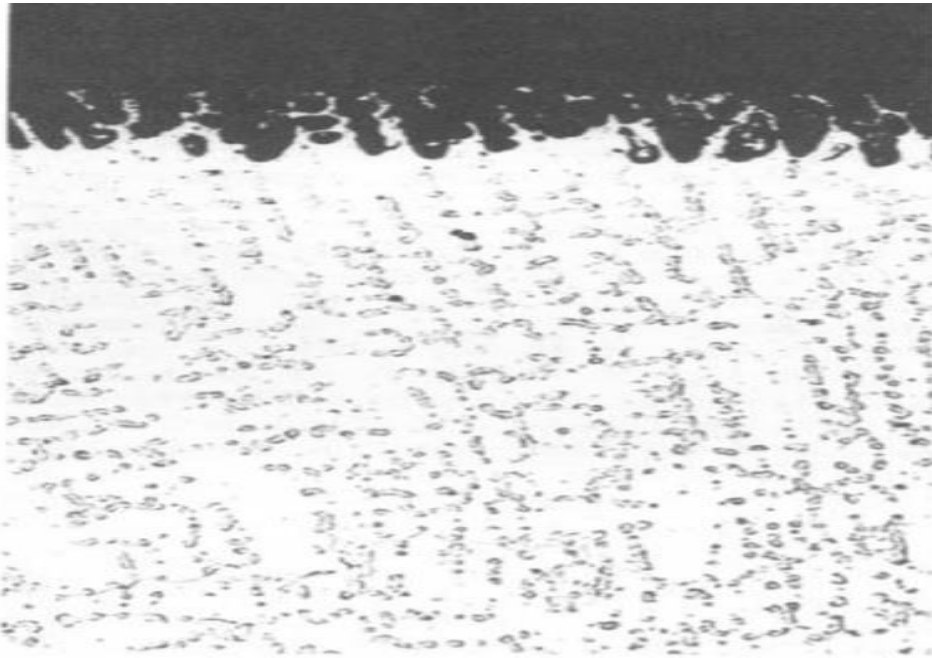
### **3. Χρώμιο**

Ο ρόλος του χρωμίου στα κράματα νικελίου είναι παρόμοιος με αυτόν στους ανοξείδωτους χάλυβες. Συμβάλλει δηλαδή, στη δημιουργία ενός παθητικού στρώματος χρωμίας ( $Cr_2O_3$ ), ιδιαίτερα συνεκτικού με το υπόστρωμα, το οποίο προσφέρει προστασία σε ένα μεγάλο εύρος έντονα όξινων συνθηκών.

### **4. Μολυβδαίνιο**

Η προσθήκη μολυβδαινίου σε κράματα νικελίου ενισχύει αρκετά τη συμπεριφορά τους σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, προσφέρει υψηλή αντίσταση σε αναγωγικά διαλύματα (π.χ. υδροχλωρικό οξύ). Επιπλέον, προσδίδει στο κράμα ψευδοπαθητική συμπεριφορά σε μη οξειδωτικά οξέα (non oxidizing acids), προσφέροντας εν τέλει αντίσταση στη διάβρωση. Σε συνδυασμό με το χρώμιο συμμετέχει στο σχεδιασμό κραμάτων που είναι ταυτόχρονα ανθεκτικά τόσο σε όξινα όσο και σε αναγωγικά διαλύματα και χαρακτηρίζονται από υψηλή αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς, λόγω της διεϊσδυσης  $Cl^-$ , και στη διάβρωση χαραγής [33].

Ο διαφορισμός του Mo στη ZT μπορεί να αποβεί επιζήμιος για την αντίσταση σε διάβρωση σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Στην περίπτωση διαλυμάτων υδροχλωρικού οξέος σε συνθήκες βρασμού, η ζώνη τήξης δε διαβρώνεται προτιμητέα. Παρ' όλ' αυτά, στην περίπτωση μιγμάτων θειικού και υδροχλωρικού οξέος, καθώς και μιγμάτων θειικού και φωσφορικού οξέος παρατηρείται προτιμητέα διάβρωση της ζώνης τήξης (**Εικόνα 26**).



*Εικόνα 26. Προτιμητέα διάβρωση συγκολλήσεων GTAW υπερκράματος νικελίου B-2 εκτεθειμένες σε 60% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 8% v/v HCl [13]*

## **5. Βολφράμιο**

Το W συμπεριφέρεται κατά βάση όπως το Mo και στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται μαζί με το Mo.

## **6. Σίδηρος**

Ο κύριος σκοπός προσθήκης σιδήρου στα κράματα νικελίου είναι η μείωση του κόστους παραγωγής τους. Εντούτοις, ενισχύει την αντίσταση σε διάβρωση σε διαλύματα θεικού και νιτρικού οξέος υψηλής συγκέντρωσης, κυρίως διότι συμμετέχει στο σχηματισμό παθητικού στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου.

## **2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **2.1 Περιγραφή Υλικού**

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετώνται δοκίμια υπερκράματος Waspaloy, τα οποία παρελήφθησαν υπό τη μορφή ελάσματος, διαστάσεων 200 (μήκος) x 152 (πλάτος) x 2.22 (πάχος) mm<sup>3</sup>, σε ανοπτημένη κατάσταση (As Annealed).

Η τυπική χημική σύσταση του υπό μελέτη υλικού, βάσει του προτύπου AMS (Aerospace Material Specification) 5544J της SAE είναι η ακόλουθη:

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

*Πίνακας 2. Τυπική χημική σύσταση υπερκράματος Waspaloy [59]*

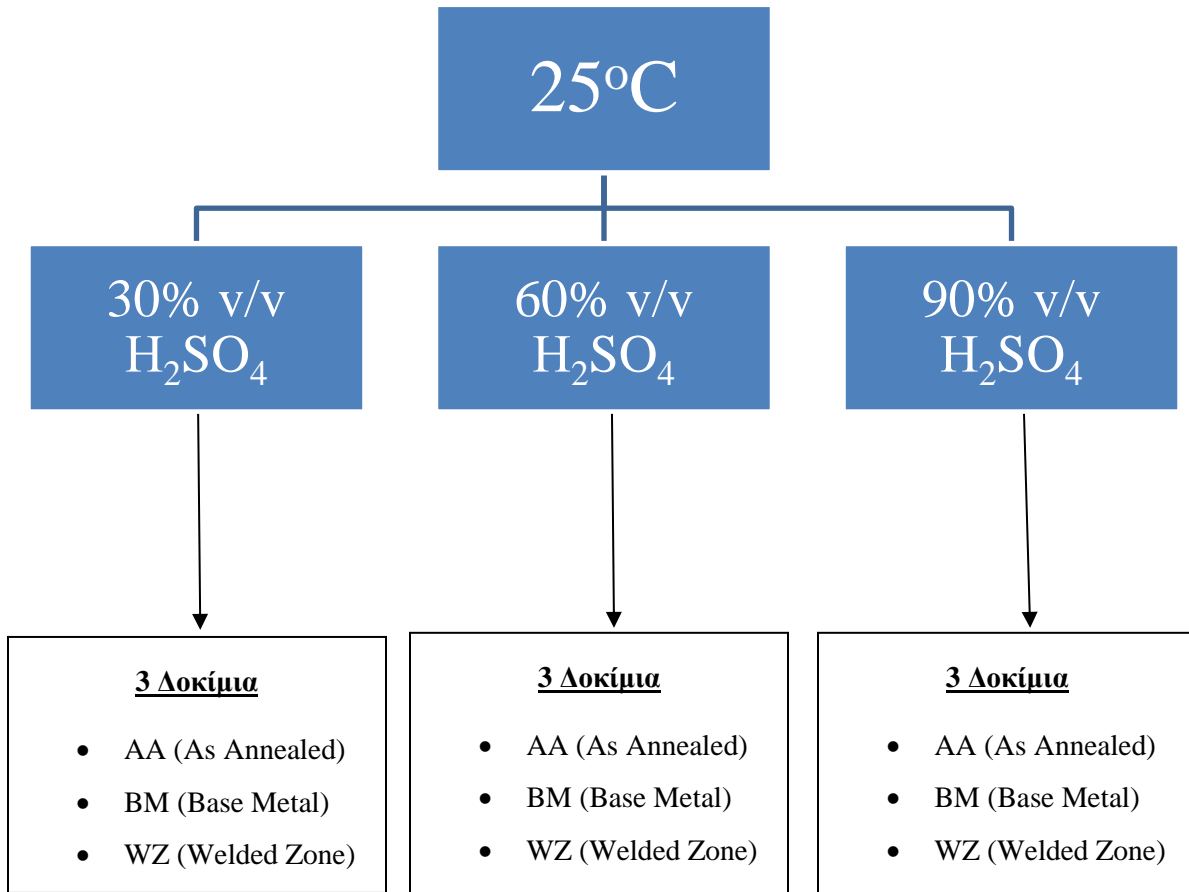
<b>Κραματικό στοιχείο</b>	<b>wt. %, min</b>	<b>wt. %, max</b>
<b>C</b>	0.02	0.10
<b>Mn</b>	-	0.10
<b>Si</b>	-	0.15
<b>P</b>	-	0.015
<b>S</b>	-	0.015
<b>Cr</b>	18	21
<b>Co</b>	12	15
<b>Mo</b>	3.5	5
<b>Ti</b>	2.75	3.25
<b>Al</b>	1.2	1.6
<b>Zr</b>	0.02	0.08
<b>B</b>	0.003	0.01
<b>Fe</b>	-	2
<b>Cu</b>	-	0.1
<b>Ni</b>	Balance	

## 2.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

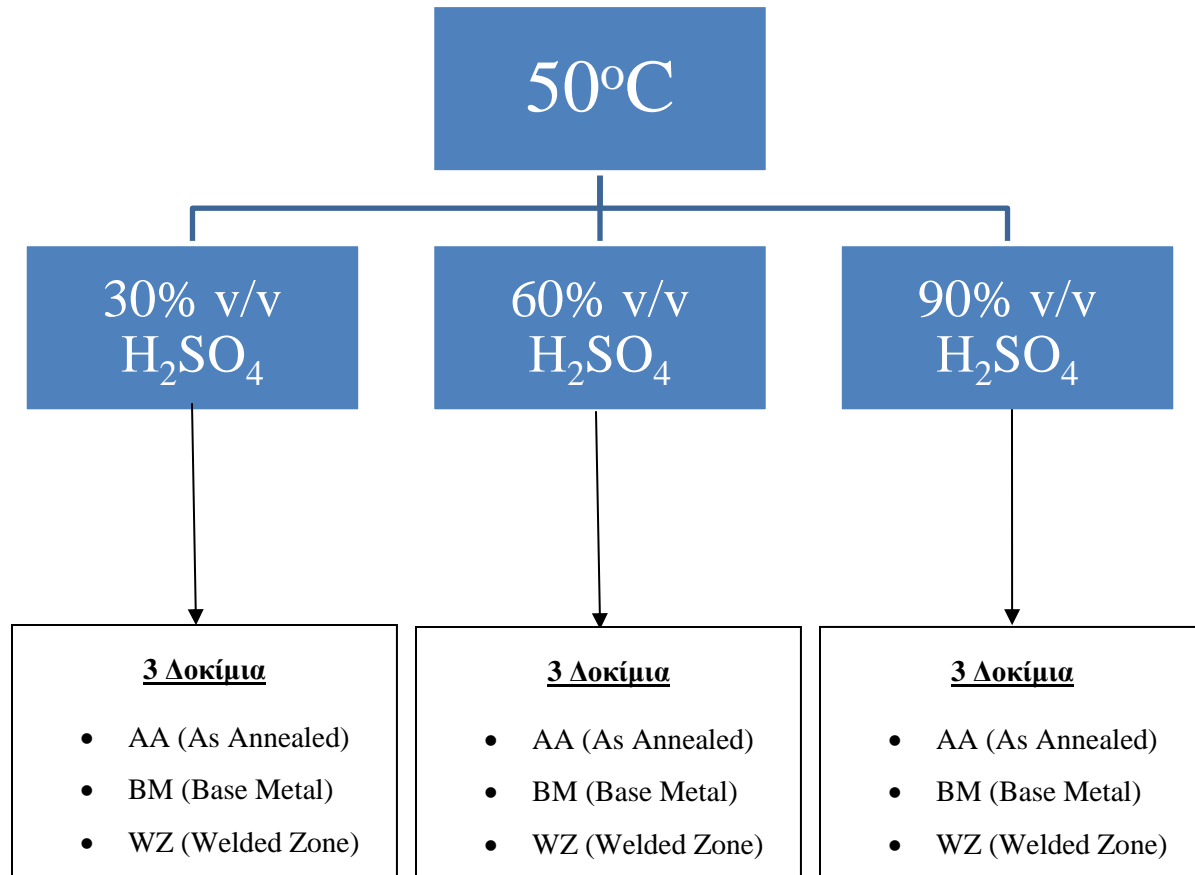
Στο αρχικό έλασμα υπερκράματος Waspaloy πραγματοποιήθηκε τομή κάθετα στη διεύθυνση της έλασης, ώστε να προκύψουν δύο τεμάχια διαστάσεων  $100 \times 152 \times 2.22 \text{ mm}^3$ , το καθένα. Στη συνέχεια, τα δύο τεμάχια συγκολλήθηκαν με τη μέθοδο GTAW, με τη διεύθυνση της συγκόλλησης να είναι κάθετη στη διεύθυνση της έλασης και υποβλήθηκαν σε κατάλληλη θερμική κατεργασία ομογενοποίησης και γήρανσης (Post Weld Heat Treatment), βάσει του προτύπου AMS 5544J της SAE.

Για την αποτίμηση της συμπεριφοράς στη διάβρωση του υπερκράματος Waspaloy μελετήθηκαν 18 δοκίμια, τα οποία προέκυψαν από το αρχικό έλασμα, έπειτα από τη συγκόλληση και τη θερμική μετακατεργασία. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δοκίμια από το μέταλλο βάσης (**Base Metal, BM**), τη ζώνη συγκόλλησης, η οποία περιλαμβάνει περιοχή από τη ζώνη τήξης και τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (**Welded Zone, WZ**), καθώς και δοκίμια σε ανοπτημένη κατάσταση (**As Annealed, AA**). Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (Potentiodynamic Polarization), σε υδατικό διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (30% v/v, 60% v/v και 90% v/v) και σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ( $25^\circ\text{C}$  και  $50^\circ\text{C}$ ), όπως απεικονίζεται στη συνέχεια.

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφική μελέτη των δοκιμίων, τόσο στην ανοπτημένη κατάσταση, όσο και στην κατάσταση μετά τη συγκόλληση και τη θερμική κατεργασία ομογενοποίησης και γήρανσης, καθώς και μελέτη της επίδρασης της διάβρωσης (προϊόντα και μορφολογικά χαρακτηριστικά), μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τα προϊόντα της διάβρωσης ταυτοποιήθηκαν και μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD).

Σκοπός της μελέτης είναι η αξιολόγηση της συμπεριφοράς κάθε συγκολλημένου και θερμικώς κατεργασμένου δοκιμίου υπερκράματος νικελίου Waspaloy ως προς τη διάβρωση, με βάση



## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

χαρακτηριστικά της μικροδομής. Τέλος, επιχειρείται συσχέτιση των αποτελεσμάτων της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης με εκείνα της μεταλλογραφικής μελέτης των δοκιμίων, με σκοπό την αξιολόγηση της αντιδιαβρωτικής τους συμπεριφοράς στις προαναφερθείσες συνθήκες διάβρωσης.

### **2.2.1 Μέθοδος Συγκόλλησης GTAW**

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τη μετωπική συγκόλληση GTAW σε τεμάχια υπερκράματος Waspaloy, διαστάσεων 100mm x 152mm x 2.22mm (πάχος), με χρήση προστατευτικού αερίου Ar και μετάλλου προσθήκης, ίδιας χημικής σύστασης με το μέταλλο βάσης, όπως καθορίζεται από το πρότυπο AMS 5828 της SAE. Η μέθοδος συγκόλλησης GTAW που εφαρμόστηκε είναι αυτοματοποιημένη και προσαρμοσμένη σε κατάλληλες προδιαγραφές για εφαρμογή σε τμήματα των κινητήρων των αεροσκαφών, όπου αναπτύσσονται υψηλές τάσεις και θερμοκρασίες. Οι συνθήκες της συγκόλλησης GTAW αναγράφονται στον **Πίνακα 3**. Σημειώνεται ότι μετά το πέρας της συγκόλλησης πραγματοποιήθηκε μη καταστρεπτικός έλεγχος του συγκολλημένου δοκιμίου, με τη μέθοδο της ραδιογραφίας, χωρίς να εντοπιστούν ατέλειες στη συγκόλληση (π.χ. ρωγμές, πορώδες, εγκλείσματα κ.λπ.) [10], [56].

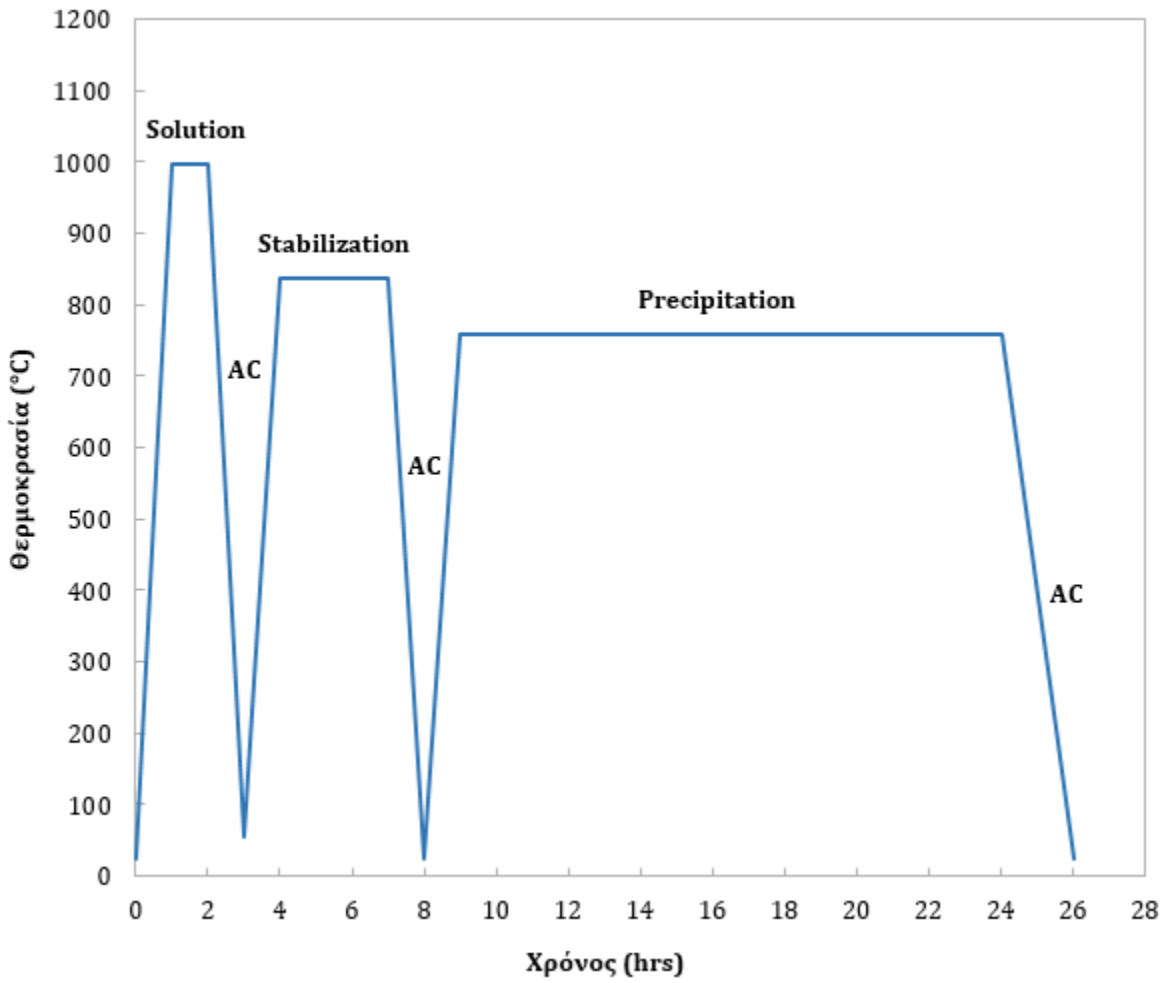
*Πίνακας 3. Παράμετροι συγκόλλησης GTAW των δοκιμίων Waspaloy.*

<b>Ένταση ρεύματος</b>	80 A
<b>Τάση ρεύματος</b>	14V
<b>Ηλεκτρόδιο</b>	W + 2% Th (EWTh-2), διαμέτρου 1.6 mm
<b>Σύρμα συγκόλλησης</b>	Waspaloy, διαμέτρου 1.2 mm

### **2.2.2 Θερμική Κατεργασία μετά τη Συγκόλληση (Post Weld Heat Treatment)**

Τα συγκολλημένα τεμάχια Waspaloy μετά τη συγκόλληση GTAW, υποβλήθηκαν σε κατάλληλη θερμική κατεργασία (Post Weld Heat Treatment, PWHT) τριών σταδίων, όπως ορίζει το πρότυπο AMS 5544J της SAE. Κατά το πρώτο στάδιο της θερμικής κατεργασίας μετά τη συγκόλληση πραγματοποιήθηκε ομογενοποίηση (solution heat treatment) στους  $996^{\circ}\text{C} \pm 14$  για 2 ώρες και ακολούθησε απόψυξη στον αέρα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία σταθεροποίησης (stabilization heat treatment) στους  $843^{\circ}\text{C} \pm 8$  για 4 ώρες και απόψυξη στον αέρα και τέλος, γήρανση (precipitation heat treatment) στους  $760^{\circ}\text{C} \pm 8$  για 16 ώρες και απόψυξη στον αέρα (**Εικόνα 27**). Ο ανωτέρω κύκλος θερμικών κατεργασιών έλαβε χώρα εντός καμίνου υπό συνθήκες κενού και η μέτρηση της θερμοκρασίας σε κάθε στάδιο έγινε με θερμοζεύγη [10].

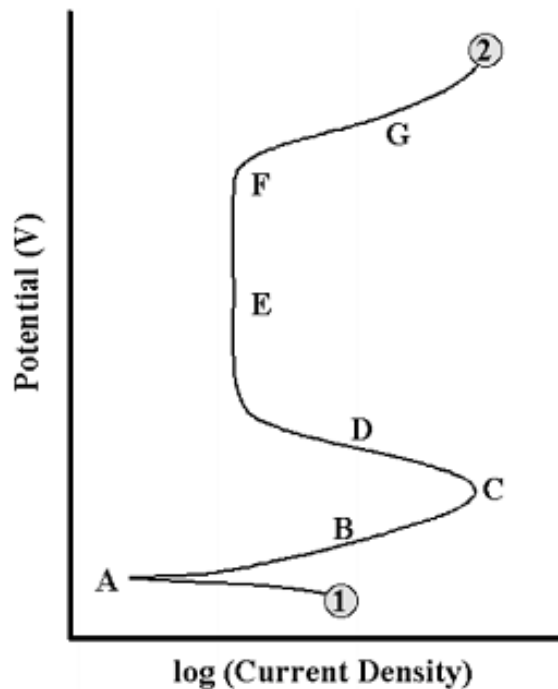
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



*Εικόνα 27. Κύκλος θερμικής κατεργασίας μετά τη συγκόλληση (PWHT) που επιβλήθηκε στα συγκολλημένα με τη μέθοδο GTAW τεμάχια Waspaloy [10]*

### 2.2.3 Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις

Στην ποτενσιοδυναμική καμπύλη πόλωσης το ρεύμα αναπαριστά το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης στην άνοδο ή αναγωγής στην κάθοδο και εκφράζεται είτε ως το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, είτε ως πυκνότητα ρεύματος. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 28** η διαδικασία ξεκινά από το σημείο 1 και ολοκληρώνεται στο σημείο 2.



*Εικόνα 28. Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης [35]*

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Τα χαρακτηριστικά σημεία στην καμπύλη είναι:

- **Το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP):** βρίσκεται στο σημείο A. Σε αυτό το δυναμικό το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική ουδετερότητα και συνεπώς το ρεύμα διάβρωσης είναι κοντά στο μηδέν.
- **Το καθοδικό τμήμα,** η καμπύλη για δυναμικά μικρότερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις περιοχές δυναμικού το προς διάβρωση δοκίμιο είναι αρνητικά φορτισμένο και πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής. Ακόμη γίνεται εισδοχή κατιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) σε αυτό.
- **Το ανοδικό τμήμα:** είναι η καμπύλη για δυναμικά μεγαλύτερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις περιοχές του δυναμικού, το προς διάβρωση δοκίμιο είναι θετικά φορτισμένο και πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου. Στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης μπορούμε να διακρίνουμε:
- **Την περιοχή AB:** σε αυτήν την περιοχή η τιμή του ρεύματος αυξάνει απότομα για μικρή αύξηση της τιμής του δυναμικού. Συνεπώς, λαμβάνει χώρα έντονη διάβρωση του μετάλλου.
- **Το σημείο C:** το σημείο αυτό είναι γνωστό ως **δυναμικό παθητικοποίησης ( $E_{passivation}$ )** και καθώς το δυναμικό αυξάνεται, η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται
- **Το σημείο D:** μέχρι να φτάσει το δυναμικό σε μια χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος
- **Την παθητική περιοχή – περιοχή E:** το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, φτάνει σε πολύ υψηλές τιμές με αποτέλεσμα να δημιουργείται στην επιφάνεια του μετάλλου ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης (οξειδίων), το οποίο

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση του μετάλλου και έτσι το μέταλλο παθητικοποιείται. Αν το στρώμα αυτό καταστραφεί, τότε η διάβρωση του μετάλλου συνεχίζεται.

- **Το σημείο F:** Μόλις το δυναμικό φτάσει το σημείο F, το οποίο ονομάζεται και **δυναμικό διάσπασης ( $E_{\text{breakdown}}$ )**, το εφαρμοζόμενο ρεύμα αυξάνεται ραγδαία (περιοχή G). Αυτή η αύξηση μπορεί να οφείλεται στην τοπική ή και ολική διάσπαση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου, που ως εκείνο το σημείο δρούσαν προστατευτικά.

### *2.2.3.1 Πειραματική Διάταξη Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων*

Η μελέτη της συμπεριφοράς στη διάβρωση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτροχημικού κελιού στο οποίο εμβαπτίστηκαν τα υπό εξέταση δοκίμια. Σύμφωνα με τη θεωρία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση γίνεται με βάση το δυναμικό του δοκιμίου και το διαρρέον ρεύμα. Η διάταξη του ηλεκτροχημικού κελιού (**Εικόνα 29**) αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη, εντός του οποίου εμβαπτίζεται το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) που θα αποτελέσει την άνοδο (δοκίμιο που πρόκειται να διαβρωθεί), το βοηθητικό ηλεκτρόδιο που θα αποτελέσει την κάθοδο και χρησιμοποιείται για να επιταχύνει τη διάβρωση και για να κλείσει το κύκλωμα (auxiliary electrode, AE) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE), το οποίο είναι ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα, (Saturated Calomel Electrode, SCE), ως προς το οποίο ορίζεται η τιμή του δυναμικού. Η ένταση του ρεύματος που προκύπτει από την επιβολή δυναμικού, καταγράφεται στο σύστημα, παρέχοντας με αυτό τον τρόπο τα διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Μέρος της διάταξης αποτελεί και ο ποτενσιοστάτης, με τη βοήθεια του οποίου καταγράφεται η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς και το ρεύμα που δημιουργείται λόγω διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας είναι ο Potentiostat/Galvanostat Model 263A (EG&G, Princeton Applied Research, ακρίβειας  $\pm 5$  nA).

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



*Εικόνα 29. Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης. Απαρτίζεται από το ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο έχει τοποθετηθεί πάνω σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα που επιτρέπει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη (hotplate stirrer), τον ποτενσιοστάτη και έναν υπολογιστή για την καταγραφή των διαγραμμάτων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.*

**Πίνακας 4.** Παράμετροι ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων Waspaloy

<i>Ηλεκτρόδιο εργασίας (Άνοδος)</i>	Waspaloy
<i>Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Κάθοδος)</i>	Pb
<i>Ρυθμός σάρωσης ποτενσιοστάτη</i>	1 mV/s
<i>Εκτεθειμένη επιφάνεια μετάλλου προς διάβρωση</i>	0.5 cm <sup>2</sup>
<i>Ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλινα (SCE)</i>	KCl

### **2.3 Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δοκιμίων**

Η προετοιμασία των δοκιμίων που προορίζονταν για διάβρωση και εν συνεχεία για μελέτη της διαβρωμένης επιφάνειας στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, περιλαμβάνει τα στάδια της κοπής, της λείανσης και της στίλβωσης. Ύστερα από την κοπή με τη χρήση δισκοτόμου τύπου Struers Discotom, προέκυψαν 18 τεμάχια Waspaloy, τα οποία αφού εγκιβωτίστηκαν σε καλούπια με τη χρήση ρητίνης της εταιρείας Met Prep και σκληρυντή, υποβλήθηκαν σε λείανση σε οριζόντιο, περιστρεφόμενο και υδρόψυκτο δίσκο με χρήση κατάλληλων χαρτιών λείανσης, αποτελούμενων από SiC, πυκνότητας κόκκων 220, 400, 800, 1200 και 2000 gritt (κόκκοι SiC/in<sup>2</sup>), με σκοπό την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας. Ακολούθησε έκπλυση της επιφάνειας των δοκιμίων με ακετόνη. Κατά την ολοκλήρωση του κάθε σταδίου λείανσης, και με την αλλαγή του λειαντικού χαρτιού, άλλαζε και ο προσανατολισμός των δοκιμίων κατά 90°, έτσι ώστε να απαλείφονται οι γραμμές λείανσης του προηγούμενου σταδίου. Ακολούθησε μόνωση με μονωτική ταινία για να περιοριστεί η επιφάνεια του δοκιμίου, που θα υποβληθεί σε διάβρωση, στο 1 cm<sup>2</sup>.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία μη διαβρωμένων δοκιμίων, ενός συγκολλημένου και ενός σε ανοπτημένη κατάσταση. Η προετοιμασία περιλαμβάνει τα στάδια της κοπής, της λείανσης, της στίλβωσης και της χημικής προσβολής, με σκοπό την παρατήρηση της μικροδομής στις τρεις διακριτές ζώνες της συγκόλλησης, αλλά και της μικροδομής του υλικού σε ανοπτημένη κατάσταση.

Τα δύο δοκίμια αφότου εγκιβωτίστηκαν σε καλούπια με ρητίνη και σκληρυντή, υποβλήθηκαν σε λείανση και στίλβωση, με στόχο την εξάλειψη των γεωμετρικών ανωμαλιών της εξεταζόμενης επιφάνειας, καθώς και την απομάκρυνση των επιφανειακών στρωμάτων του υλικού, που ενδεχομένως να είχαν παραμορφωθεί ή αλλοιωθεί κατά την κοπή. Η λείανση ολοκληρώθηκε σε τέσσερα στάδια, με χρήση κατάλληλων χαρτιών από κόκκους SiC, πυκνότητας κόκκων 220, 800, 1200 και 2000 gritt. Η στίλβωση ολοκληρώθηκε σε δύο στάδια, με χρήση ειδικών βελούδινων υφασμάτων και αδαμαντόπαστας, μεγέθους σωματιδίων 6 μm και 1μm. Ακολούθησε καθαρισμός



## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

των δοκιμίων με νερό, αιθανόλη, και ξήρανση σε ρεύμα θερμού αέρα. Τέλος, πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή, με στόχο την αποκάλυψη της μικροδομής των δοκιμίων, μέσω της εκλεκτικής διάλυσης των διαφορετικών μικρογραφικών συστατικών από το αντιδραστήριο. Τα δοκίμια υπερκράματος Waspaloy εμβαπτίστηκαν στο αντιδραστήριο Kalling's No 2 (5 g CuCl<sub>2</sub>, 100mL αιθανόλης, 100mL HCl) για 30-40 s. Μετά την προσβολή ακολούθησε καθαρισμός των δοκιμίων με νερό και αιθανόλη, και ξήρανση σε ρεύμα θερμού αέρα.

### **2.4 Τεχνικές Εξέτασης Μικροδομής**

#### **2.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)**

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων.

Το SEM αποτελείται κυρίως από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το θάλαμο που τοποθετείται το δείγμα, την αντλία κενού και το σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης. Η δέσμη των ηλεκτρονίων η οποία παράγεται από νήμα βολφραμίου, και επιταχύνεται μέσω της επιβολής τάσης από μία τάση της τάξης των 20kV και, προσπίπτει στο δείγμα. Μετά την πρόσπτωση, η ακτινοβολία ανακλάται και το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την επιφάνεια του δείγματος εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι [57]:

#### ❖ Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE)

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προκύπτουν από την ανελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα που βρίσκονται στα επιφανειακά στρώματα του δοκιμίου

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

(συγκεκριμένα σε βάθος 10nm από την επιφάνεια). Έχουν ενέργεια 50eV και δίνουν πληροφορίες κυρίως για την τοπογραφία της επιφάνειας του δοκιμίου. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις επιφανειακές ανωμαλίες του δείγματος. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας του δοκιμίου. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις επιφανειακές ανωμαλίες του δείγματος.

### ❖ Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons, BE)

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν ενέργεια από 5 έως 50 keV. Προκύπτουν από την ελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων του δοκιμίου, που βρίσκονται σε βάθος 100nm. Η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων. Δίνουν μία εικόνα κατανομής των στοιχείων (οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε στοιχεία υψηλού ατομικού αριθμού ενώ οι πιο σκουρόχρωμες σε στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού).

### ❖ Ηλεκτρόνια Auger (Auger Electrons, AE)

Τα ηλεκτρόνια Auger προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων (σε βάθος έως και 1nm). Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

### ❖ Ακτίνες-X

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X, παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Όταν ένα ηλεκτρόνιο εγκαταλείπει την εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα άλλο ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό, μεταπίπτοντας σε μια χαμηλότερη ενεργειακά στοιβάδα και εκπέμποντας τη διαφορά

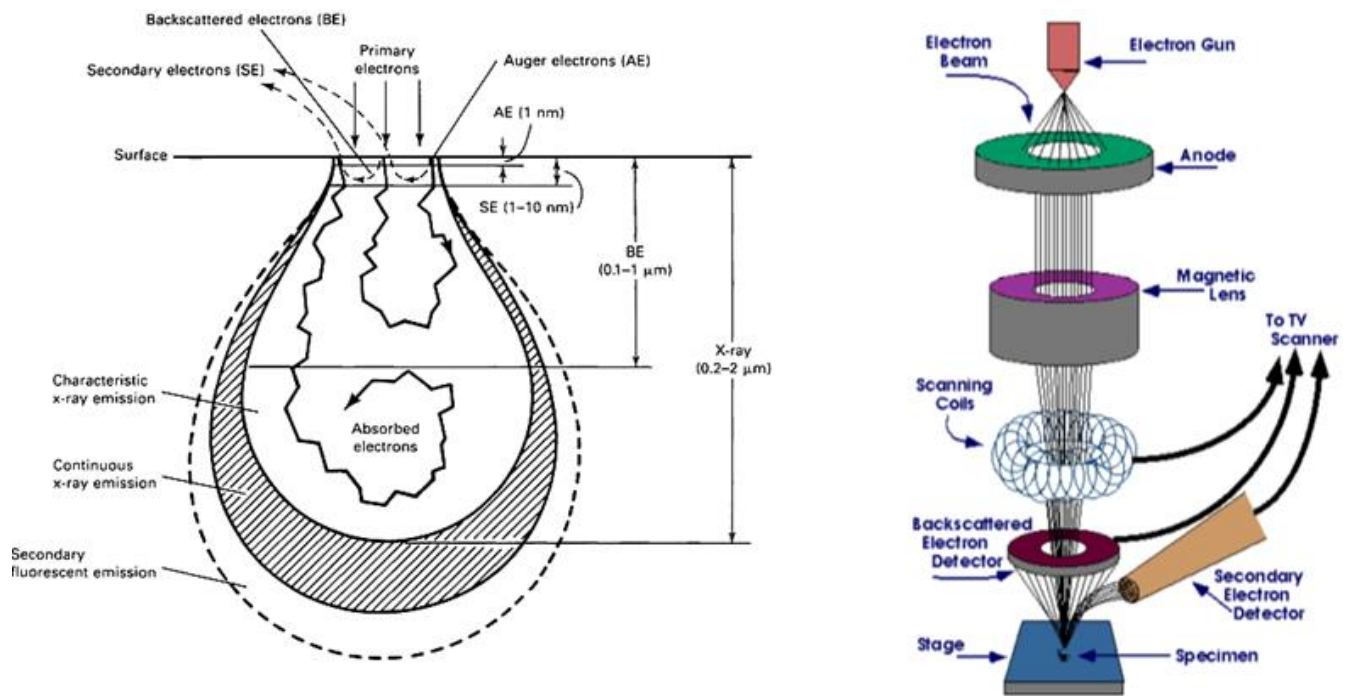
## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

ενεργείας υπό τη μορφή ακτίνων X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η ταυτοποίησή του.

Τα σήματα των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και δημιουργούν ένα οπτικό σήμα. Έτσι είναι δυνατή η μεγεθυμένη απεικόνιση σε μία οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων [57].

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της μικροδομής ήταν το JEOL JSM-6380 LV, επιταχυνόμενης τάσης 20kV, με προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης INCA X-Sight της Oxford Instruments. Ο θάλαμος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου λειτουργεί υπό κενό της τάξης  $10^{-6}$  atm και το σύστημα έχει ονομαστική μεγέθυνση από 10 μέχρι 300.000 φορές για την μορφολογική παρατήρηση των δοκιμίων. Επιπλέον, ήταν εφικτός ο ημιποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που περιέχονταν στις ενδομεταλλικές φάσεις που κατακρημνίστηκαν καθώς και στα προϊόντα διάβρωσης που προέκυψαν, με χρήση του συστήματος μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy).

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

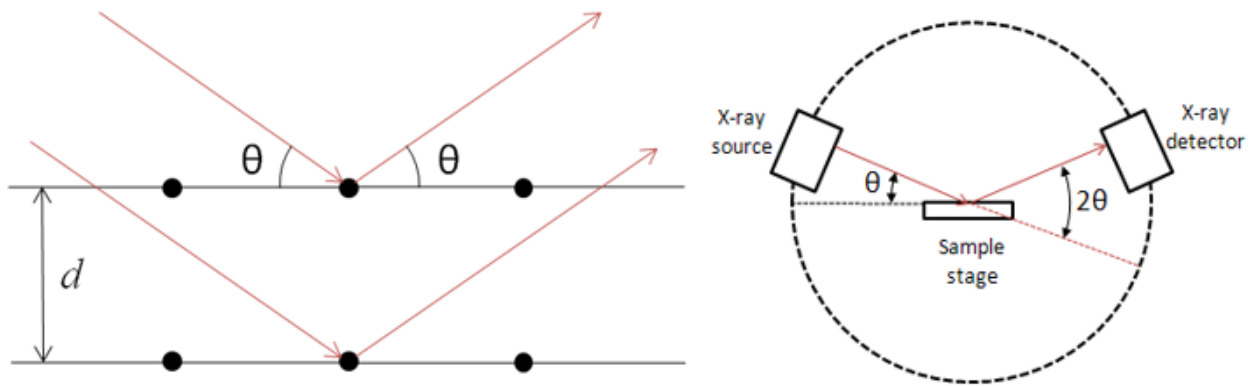


*Εικόνα 30. Αριστερά: Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με το υπό εξέταση δοκίμιο, Δεξιά: Διάταξη ενός SEM [10], [58]*

### 2.4.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων – X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η μέθοδος XRD είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών καθώς επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων και την ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας  $\theta$ , των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων σύμφωνα με το νόμο του Bragg :  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ , όπου  $n$  η τάξη περίθλασης.

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



**Εικόνα 31.** Αριστερά: Απεικόνιση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-Χ στα κρυσταλλικά επίπεδα, Δεξιά: Σχέση κίνησης πηγής και ανιχνευτή ακτίνων Χ [59]

Τα προσδιορισθέντα  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία  $\theta$ .

Στο διάγραμμα περίθλασης που λαμβάνεται, ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί σε γωνία  $2\theta$ . Σε κάθε μέγιστο του διαγράμματος αντιστοιχεί μία γωνία του Bragg, από την οποία υπολογίζεται η πλεγματική απόσταση του επιπέδου ( $hkl$ ) που περιθλάται, με τη βοήθεια της σχέσης:

$$d_{hkl} = n \cdot A / 2 \sin \theta$$

Οι κορυφές του διαγράμματος δηλώνουν την κρυσταλλική δομή και μόνο σε αυτές έχουμε ανάκλαση της ακτινοβολίας. Όσο πιο οξεία είναι η κορυφή τόσο πιο κρυσταλλική είναι η ένωση. Από το εύρος των κορυφών μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων [59].

Η ταυτοποίηση των συμμετεχουσών φάσεων και των προϊόντων διάβρωσης σε όλα δοκίμια του Waspaloy πραγματοποιήθηκε μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία  $2\theta$  από  $30^\circ$  -  $100^\circ$  με βήμα  $0.03^\circ \text{ sec}^{-1}$ . Το μήκος κύματος ήταν

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

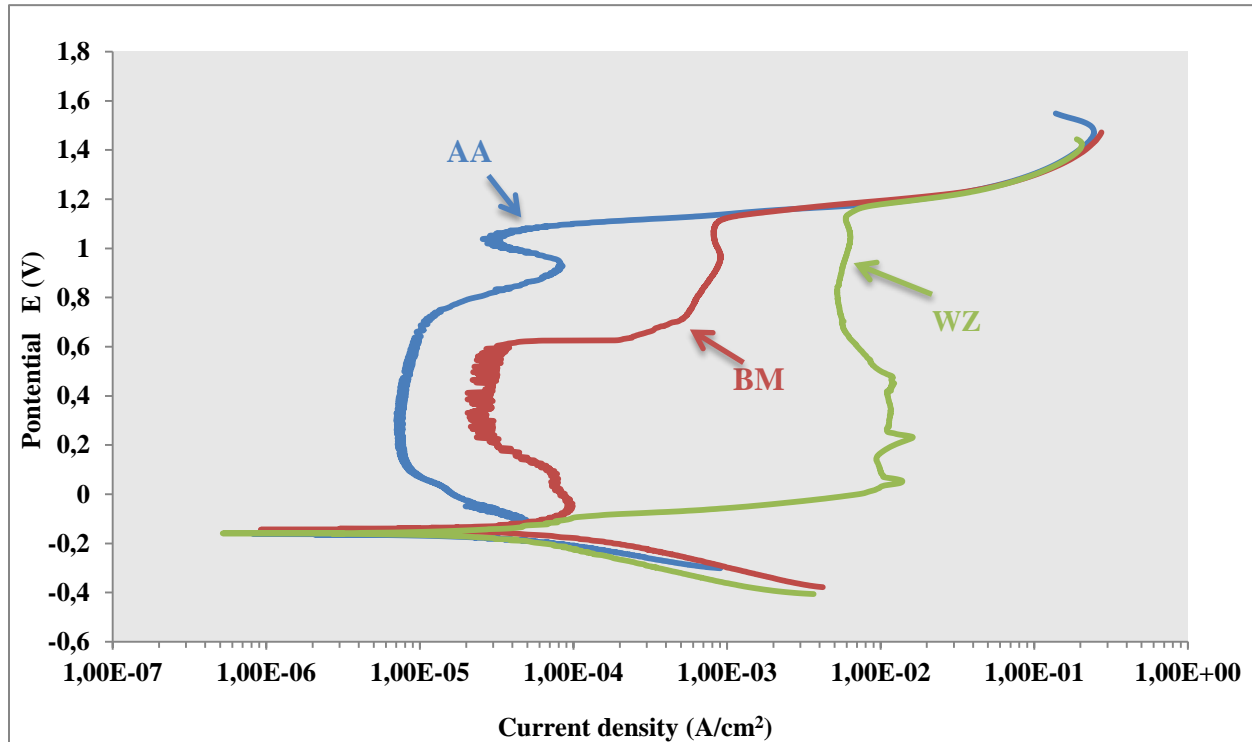
$\lambda=1.5406\text{\AA}$ ., η εφαρμοζόμενη τάση 40kV και η ένταση 40mA. Το XRD που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Bruker D8 Focus και έφερε λάμπα χαλκού με φίλτρο νικελίου (Cu-K<sub>α</sub>)

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 3.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός-Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης

##### 3.1.1 Waspaloy σε 30%, 60% και 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, στους 25°C

Στην **Εικόνα 32** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AA (σε ανοπτημένη κατάσταση), WZ (ζώνη συγκόλλησης: περιοχή από τη ζώνη τήξης και τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) και BM (μέταλλο βάσης), σε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συγκέντρωσης 30% v/v, στους 25°C. Στον **Πίνακα 5** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr}$ ), στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ( $i_{corr}$ ), στο δυναμικό παθητικοποίησης ( $E_{passivation}$ ) και στο δυναμικό διάσπασης ( $E_{breakdown}$ ), όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel και με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit.



**Εικόνα 32.** Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 30% v/v  $H_2SO_4$  στους 25°C.

Το δοκίμιο AA εμφανίζει ελαφρώς μικρότερο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr} = -162$  mV), σε σχέση με το BM και το WZ. Το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζεται στην επιφάνεια του δοκιμίου AA χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με εκείνα των δοκιμίων WZ και BM. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του συγκολλημένου δοκιμίου WZ είναι εμφανής η ασυνέχεια της παθητικής περιοχής (ανοδικά τμήματα της καμπύλης παρεμβάλλονται στο ευθύγραμμο τμήμα της παθητικής περιοχής), γεγονός που αποδίδεται στην τοπική διάσπαση των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης, τα οποία δρουν προστατευτικά για το υπόστρωμα και απέτρεπαν την περαιτέρω διάβρωση αυτού. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη περισσότερων καρβιδίων τύπου  $M_{23}C_6$  και  $M_6C$  στα δοκίμια που έχουν συγκολληθεί και έχουν υποστεί θερμική μετακατεργασία ομογενοποίησης και γήρανσης (WZ και BM). Ο σχηματισμός των προαναφερθέντων καρβιδίων προϋποθέτει τη δέσμευση συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων (Cr, Mo) και τον απεμπλουτισμό της μήτρας από αυτά, με άμεση συνέπεια την υποβάθμιση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του υλικού. Το τέλος της παθητικής περιοχής



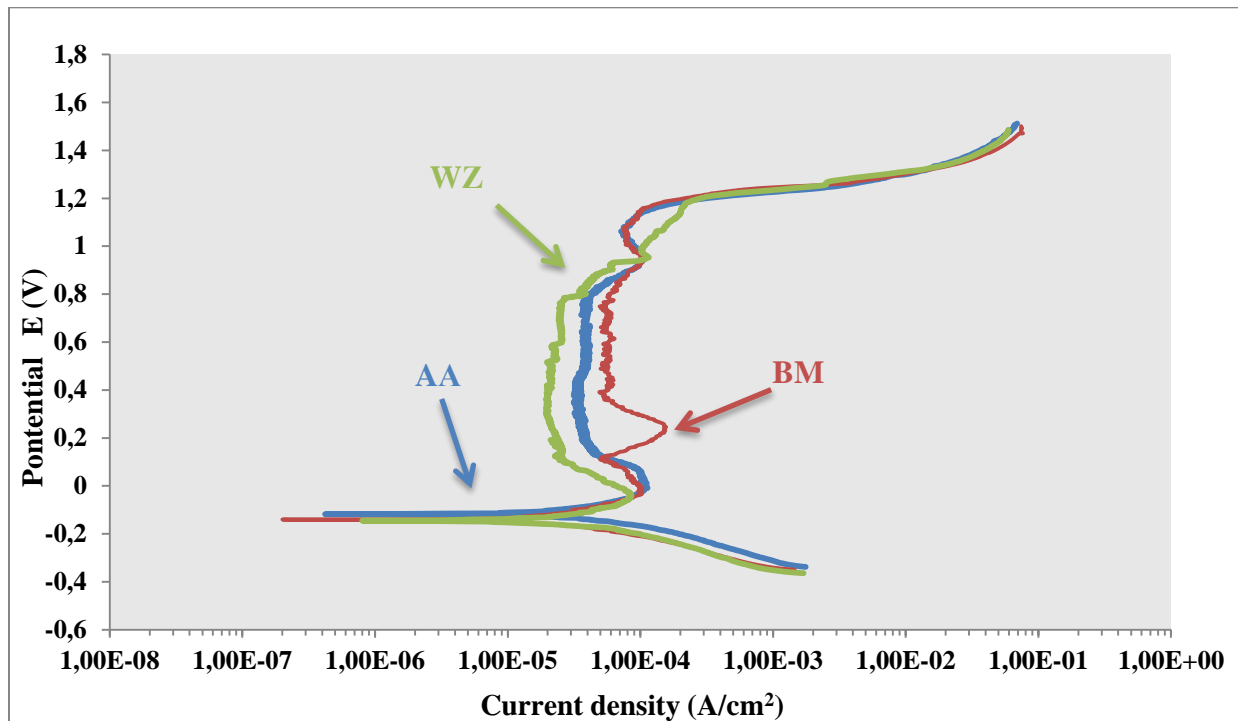
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

επισημαίνεται στο διάγραμμα με το δυναμικό διάσπασης  $E_{breakdown}$ , σημείο όπου το ρεύμα αυξάνεται και προκαλεί τη διάσπαση (ρωγμάτωση) του παθητικού στρώματος με συνέπεια τη συνέχιση της διάβρωσης. Όσο μεγαλύτερο είναι αυτό το δυναμικό τόσο περισσότερο καθυστερεί να επέλθει η καταστροφή του παθητικού στρώματος και συνεπώς, τόσο καλύτερη η αντίσταση στη διάβρωση. Το υψηλότερο δυναμικό διάσπασης το εμφανίζει το δοκίμιο WZ. Όσον αφορά στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ( $i_{corr}$ ), παρατηρείται μικρή διαφορά για τα τρία δοκίμια, με τα AA και WZ να χαρακτηρίζονται από μικρότερο ρεύμα διάβρωσης και άρα καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Συμπερασματικά, το συγκολλημένο και θερμικώς κατεργασμένο (PWHT) δοκίμιο WZ χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (η καμπύλη είναι πιο αριστερά μετατοπισμένη) και τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή (50 έως 1116 mV), η οποία ωστόσο εμφανίζει σε ορισμένα σημεία ασυνέχεια, γεγονός που υποδηλώνει την αστάθεια του παθητικού στρώματος που είχε σχηματιστεί. Όσον αφορά στο ηλεκτροχημικό μέγεθος του δυναμικού διάβρωσης η διαφορά στις τιμές για τα τρία δοκίμια είναι μικρή, ωστόσο το θετικότερο δυναμικό το παρουσιάζει το δοκίμιο BM.

*Πίνακας 5. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιodynamικής πόλωσης σε 30 % v/v  $H_2SO_4$  και στους 25°C.*

Δοκίμιο	$E_{corr.}$ (mV/SCE)	$i_{corr.}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{passivation}$ (mV/SCE)	$E_{breakdown}$ (mV/ SCE)
BM	-144	0.914	-38	622
WZ	-159	0.514	50	1116
AA	-162	0.815	-88	911

Στην **Εικόνα 33** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιodynamικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AA (σε ανοπτημένη κατάσταση), WZ (ζώνη συγκόλλησης: περιοχή από τη ζώνη τήξης και τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) και BM (μέταλλο βάσης), σε υδατικό διάλυμα  $H_2SO_4$ , συγκέντρωσης 60% v/v, στους 25°C. Στον **Πίνακα 6** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr}$ ), στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ( $i_{corr}$ ), στο δυναμικό παθητικοποίησης ( $E_{passivation}$ ) και στο δυναμικό διάσπασης ( $E_{breakdown}$ ), όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel και με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit.



**Εικόνα 33.** Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 60% v/v  $H_2SO_4$  στους 25°C.

Το δοκίμιο AA χαρακτηρίζεται από καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, καθώς εμφανίζει το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{\text{corr}} = -118\text{mV}$ ) και τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος ( $i_{\text{corr}} = 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια. Αντιθέτως, το δοκίμιο WZ παρουσιάζει μικρή αντίσταση στη διάβρωση μιας και χαρακτηρίζεται από το αρνητικότερο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{\text{corr}} = -145\text{mV}$ ) και το μεγαλύτερο ρεύμα ( $i_{\text{corr}} = 0.796 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Το δοκίμιο AA παρουσιάζει τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή (-21 έως 900 mV) σε σχέση με το BM και το WZ. Το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζεται στην επιφάνεια του δοκιμίου AA χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με εκείνα των δοκιμίων WZ και BM. Σταθερότερο προστατευτικό στρώμα από τα προϊόντα της διάβρωσης φαίνεται να αναπτύσσεται στο AA δοκίμιο (το δυναμικό διάσπασης  $E_{\text{breakdown}} = 900 \text{mV}$ , είναι το μεγαλύτερο σε σχέση με εκείνο των άλλων δοκιμίων). Αντίθετα, στο δοκίμιο BM αναπτύσσεται ένα ιδιαίτερα ασταθές παθητικό στρώμα ( $E_{\text{breakdown}} = 112\text{mV}$ ).

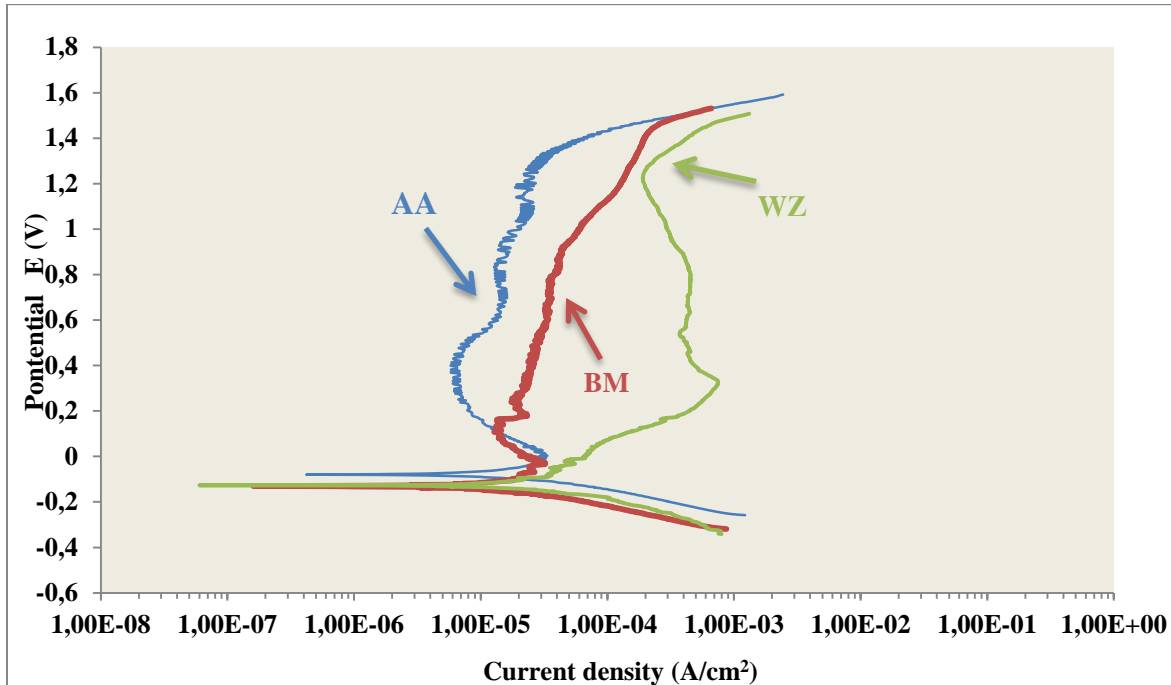
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Το δοκίμιο από το μέταλλο βάσης (BM) φαίνεται να παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά συγκριτικά με το δοκίμιο WZ, καθώς χαρακτηρίζεται από μικρότερο ρεύμα διάβρωσης, ενώ οι διαφοροποιήσεις στις τιμές του δυναμικού διάβρωσης είναι μικρές. Συμπερασματικά, η καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του AA δοκιμίου πιθανώς να σχετίζεται με την κατακρήμνιση καρβιδίων, τα οποία δεσμεύουν στοιχεία, όπως το Cr και το Mo, από τη μήτρα. Αυτό αποτελεί ως ένα βαθμό υπόθεση, στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης, μιας και τα συγκεκριμένα καρβίδια είναι νανοσκοπικού μεγέθους και επομένως, παρατηρήσιμα μόνο μέσω TEM (Transmission Electron Microscopy, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης). Ωστόσο, η ύπαρξη των συγκεκριμένων καρβιδίων είναι γνωστή και αναμενόμενη, λόγω της πραγματοποίησης του θερμικού κύκλου ομογενοποίησης και γήρανσης, και συνεπώς, ο απεμπλουτισμός του μητρικού υλικού από στοιχεία που προσδίδουν αντοχή σε διαβρωτικές συνθήκες αποτελεί τον πιο σημαντικό λόγο για την αυξημένη επιδεκτικότητα του υλικού σε διάβρωση.

*Πίνακας 6. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιodynamικής πόλωσης σε 60% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και στους 25°C*

Δοκίμιο	E <sub>corr.</sub> (mV/SCE)	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>passivation</sub> (mV/SCE)	E <sub>breakdown</sub> (mV/SCE)
BM	-140	0.418	-38	112
WZ	-145	0.796	-40	529
AA	-118	0.200	21	900

Στην **Εικόνα 34** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιodynamικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AA (σε ανοπτημένη κατάσταση), WZ (ζώνη συγκόλλησης: περιοχή από τη ζώνη τήξης και τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) και BM (μέταλλο βάσης), σε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συγκέντρωσης 90% v/v, στους 25°C. Στον **Πίνακα 7** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο δυναμικό διάβρωσης (E<sub>corr</sub>), στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (i<sub>corr</sub>), στο δυναμικό παθητικοποίησης (E<sub>passivation</sub>) και στο δυναμικό διάσπασης (E<sub>breakdown</sub>), όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel και με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit.



*Εικόνα 34. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 25°C*

Το δοκίμιο AA διαθέτει το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{\text{corr}} = -80\text{mV}$ ) σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια. Το δυναμικό διάβρωσης του WZ και του BM δε διαφέρει αισθητά. Ωστόσο, το WZ εμφανίζει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος ( $i_{\text{corr}} = 1.589 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια. Το μεγαλύτερο δυναμικό διάσπασης εμφανίζει το WZ (1308 mV), γεγονός που υποδεικνύει ότι το παθητικό στρώμα που σχηματίζεται στην επιφάνεια των άλλων δοκιμίων, είναι ασταθές και δεν χαρακτηρίζεται από μεγάλη συνεκτικότητα με το υπόστρωμα. Το δυναμικό διάσπασης του δοκιμίου AA (551 mV) είναι μεγαλύτερο από εκείνο του BM (162 mV). Συμπερασματικά, το δοκίμιο AA παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά λόγω του θετικότερου δυναμικού διάβρωσης και τη σχετικά μικρή πυκνότητα ρεύματος ( $i_{\text{corr}} = 0.418 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), που δε διαφοροποιείται αισθητά συγκριτικά με αυτήν του BM ( $i_{\text{corr}} = 0.159 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

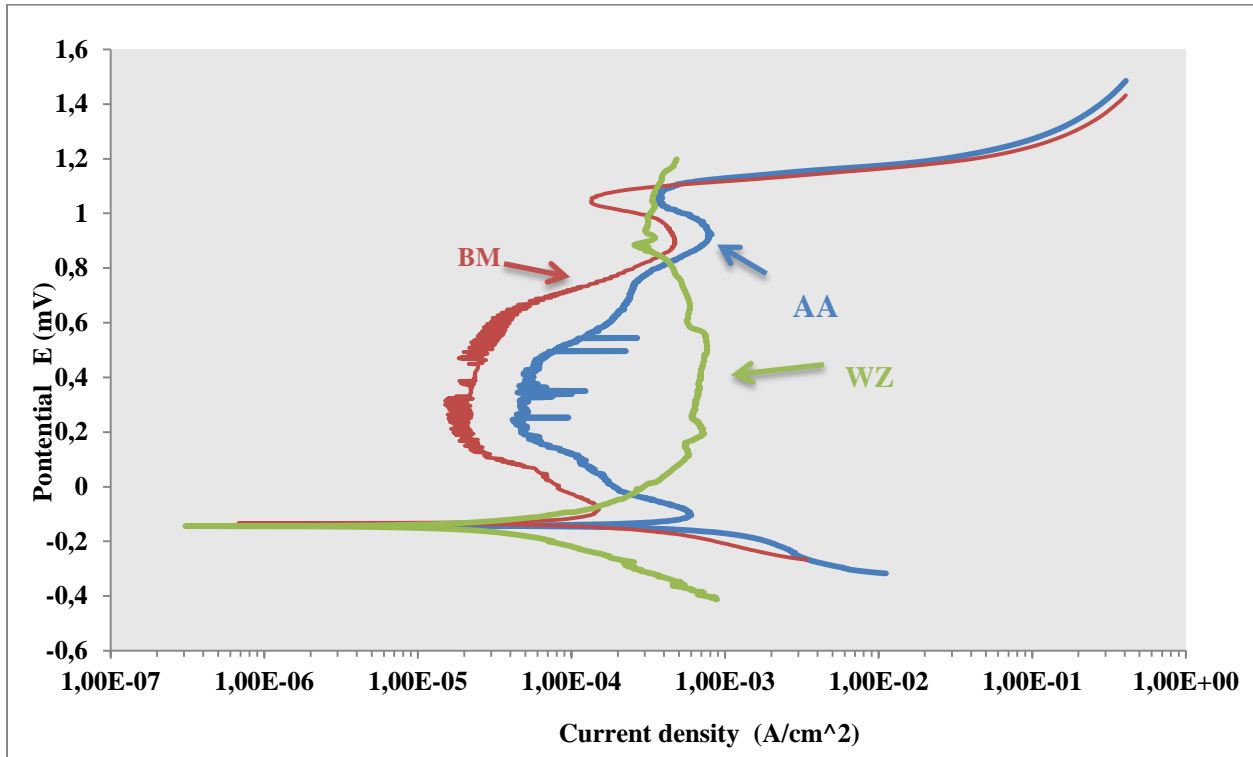
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

*Πίνακας 7. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιodynamικής πόλωσης σε 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και στους 25°C.*

Δοκίμιο	E <sub>corr.</sub> (mV/SCE)	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>passivation</sub> (mV/SCE)	E <sub>breakdown</sub> (mV/SCE)
BM	-130	0.159	-31	162
WZ	-128	1.589	328	1308
AA	-80	0.418	13	551

### 3.1.2 Waspaloy σε 30%, 60% και 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 50°C

Στην **Εικόνα 35** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιodynamικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AA (σε ανοπτημένη κατάσταση), WZ (ζώνη συγκόλλησης: περιοχή από τη ζώνη τήξης και τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) και BM (μέταλλο βάσης), σε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συγκέντρωσης 90% v/v, στους 50°C. Στον **Πίνακα 8** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο δυναμικό διάβρωσης (E<sub>corr</sub>), στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (i<sub>corr</sub>), στο δυναμικό παθητικοποίησης (E<sub>passivation</sub>) και στο δυναμικό διάσπασης (E<sub>breakdown</sub>), όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel και με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit.



*Εικόνα 35. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 30% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 50°C*

Το δοκίμιο AA διαθέτει τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή (-100 έως 457 mV). Το δυναμικό διάσπασης του AA και του BM σχεδόν ταυτίζονται, ενώ το υψηλότερο δυναμικό διάσπασης εμφανίζει το WZ (576 mV), γεγονός που καταδεικνύει την καθυστέρηση της διάσπασης του προστατευτικού στρώματος και συνεπώς την καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. Οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης ( $E_{corr}$ ) των τριών δοκιμίων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, ωστόσο το δοκίμιο BM χαρακτηρίζεται από το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr} = -133$  mV). Αναφορικά με την πυκνότητα ρεύματος το WZ διαθέτει το χαμηλότερο ρεύμα διάβρωσης ( $i_{corr} = 0.300$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), με αποτέλεσμα να εμφανίζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Το δοκίμιο AA εμφανίζει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος ( $i_{corr}$ ), με αποτέλεσμα να διαβρώνεται εντονότερα. Το γεγονός αυτό πιθανόν αποδίδεται στην ύπαρξη περισσότερων καρβιδίων τύπου  $M_{23}C_6$  και  $M_6C$  στο δοκίμιο AA. Ο σχηματισμός των προαναφερθέντων καρβιδίων προϋποθέτει τη δέσμευση συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων

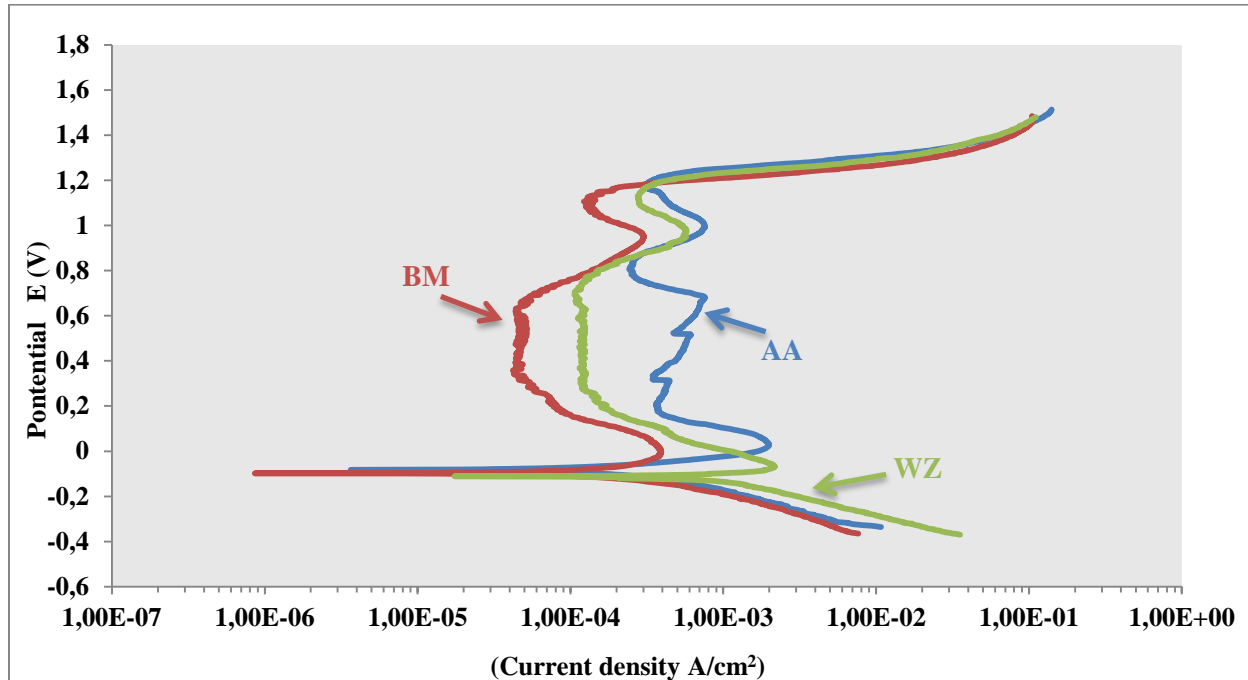
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

(Cr, Mo) και τον απεμπλουτισμό της μήτρας από αυτά, με άμεση συνέπεια την υποβάθμιση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του υλικού.

*Πίνακας 8. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιodynamικής πόλωσης σε 30% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και στους 50°C*

Δοκίμιο	E <sub>corr.</sub> (mV/SCE)	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>passivation</sub> (mV/SCE)	E <sub>breakdown</sub> (mV/SCE)
BM	-133	0.678	-87	459
WZ	-144	0.300	274	576
AA	-143	6.780	-100	457

Στην **Εικόνα 36** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιodynamικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AA (σε ανοπτημένη κατάσταση), WZ (ζώνη συγκόλλησης: περιοχή από τη ζώνη τήξης και τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) και BM (μέταλλο βάσης), σε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συγκέντρωσης 60% v/v, στους 50°C. Στον **Πίνακα 9** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο δυναμικό διάβρωσης (E<sub>corr</sub>), στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (i<sub>corr</sub>), στο δυναμικό παθητικοποίησης (E<sub>passivation</sub>) και στο δυναμικό διάσπασης (E<sub>breakdown</sub>), όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel και με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit.



*Εικόνα 36. Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 60% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 50°C*

Το δοκίμιο AA ( $E_{\text{corr}} = -83 \text{ mV}$ ) παρουσιάζει, συγκριτικά με το BM ( $E_{\text{corr}} = -98 \text{ mV}$ ) και το WZ ( $E_{\text{corr}} = -111 \text{ mV}$ ), το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης. Αναφορικά με την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης, το δοκίμιο WZ φαίνεται να διαβρώνεται ευκολότερα, συγκριτικά με τα άλλα δύο δοκίμια, καθώς παρουσιάζει το μεγαλύτερο ρεύμα διάβρωσης,  $i_{\text{corr}} = 17.40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Σημειώνεται ότι η καμπύλη του BM είναι μετατοπισμένη αριστερά (χαμηλότερο  $i_{\text{corr}}$ ), αντιστοιχεί, δηλαδή, σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στο μεγαλύτερο εύρος της, επιδεικνύοντας πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Επιπρόσθετα και αναφορικά με την παθητικοποίηση των δοκιμίων υπό την επίδραση των συγκεκριμένων συνθηκών διάβρωσης, το δοκίμιο WZ χαρακτηρίζεται από το μεγαλύτερο δυναμικό διάσπασης ( $E_{\text{breakdown}} = 750 \text{ mV}$ ), γεγονός που υποδηλώνει ότι το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης που αναπτύσσεται στην επιφάνειά του είναι ιδιαίτερα σταθερό και συνεκτικό με το μεταλλικό υπόστρωμα, σε αντίθεση με το παθητικό στρώμα που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του AA δοκιμίου ( $E_{\text{breakdown}} = 212 \text{ mV}$ ). Τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή εμφανίζει το δοκίμιο WZ (-65 έως 750 mV) συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια.



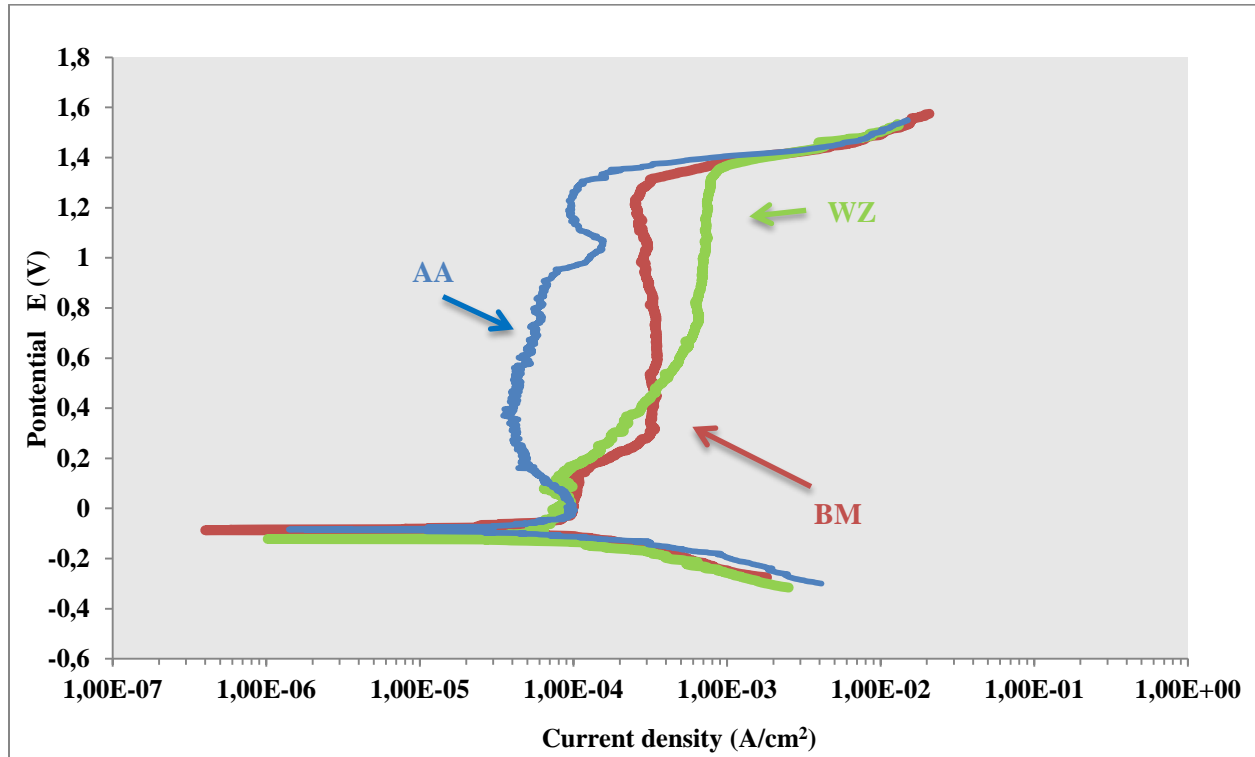
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του AA δοκιμίου, είναι εμφανής η ασυνέχεια της παθητικής περιοχής (ανοδικά τμήματα της καμπύλης παρεμβάλλονται στο ευθύγραμμο τμήμα της παθητικής περιοχής), γεγονός που αποδίδεται στην τοπική διάσπαση των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης, τα οποία δρούσαν προστατευτικά για το υπόστρωμα και απέτρεπαν την περαιτέρω διάβρωση αυτού.

*Πίνακας 9. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 60% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και στους 50°C.*

Δοκίμιο	E <sub>corr.</sub> (mV/SCE)	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>passivation</sub> (mV/SCE)	E <sub>breakdown</sub> (mV/SCE)
BM	-98	0.853	-14	699
WZ	-111	17.400	-65	750
AA	-83	3.639	28	212

Στην **Εικόνα 37** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων του Waspaloy, AA (σε ανοπτημένη κατάσταση), WZ (ζώνη συγκόλλησης: περιοχή από τη ζώνη τήξης και τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη) και BM (μέταλλο βάσης), σε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συγκέντρωσης 90% v/v, στους 50°C. Στον **Πίνακα 10** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο δυναμικό διάβρωσης (E<sub>corr</sub>), στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (i<sub>corr</sub>), στο δυναμικό παθητικοποίησης (E<sub>passivation</sub>) και στο δυναμικό διάσπασης (E<sub>breakdown</sub>), όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel και με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit.



**Εικόνα 37.** Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων Waspaloy AA, BM και WZ, σε υδατικό διάλυμα 90% v/v  $H_2SO_4$  στους 50°C.

Το δοκίμιο BM χαρακτηρίζεται από το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης ( $i_{corr.} = 0.400 \mu A/cm^2$ ) και από σχετικά υψηλό δυναμικό διάβρωσης, το οποίο διαφοροποιείται ελάχιστα από εκείνο του AA. Σαφέστατα αρνητικότερο δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr.} = -122 \text{ mV}$ ) εμφανίζει το συγκολλημένο δοκίμιο WZ. Τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή (802 έως 1400 mV) εμφανίζει το δοκίμιο WZ. Μεγαλύτερη σταθερότητα παρουσιάζει το παθητικό στρώμα που έχει αναπτυχθεί στην επιφάνεια του συγκολλημένου δοκιμίου WZ, καθώς το δυναμικό που απαιτείται για τη διάσπασή του είναι σαφέστατα μεγαλύτερο από εκείνα των δοκιμίων AA και BM. Πιο αριστερά μετατοπισμένη είναι η καμπύλη που αντιστοιχεί στο δοκίμιο BM, για αυτό το λόγο χαρακτηρίζεται και από το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης και συνεπώς από την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, μιας και οι διαφοροποιήσεις στις τιμές του δυναμικού διάβρωσης είναι μικρές για τα τρία δοκίμια. Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι στην επιφάνεια του δοκιμίου BM αναπτύσσεται ένα ιδιαίτερα ασταθές και μη συνεκτικό παθητικό στρώμα, το οποίο καταστρέφεται με την επιβολή δυναμικού μεγαλύτερου από 122mV, επιτρέποντας έτσι την περαιτέρω διάβρωση του υποστρώματος.

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

*Πίνακας 10. Ηλεκτροχημικά μεγέθη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και στους 50°C.*

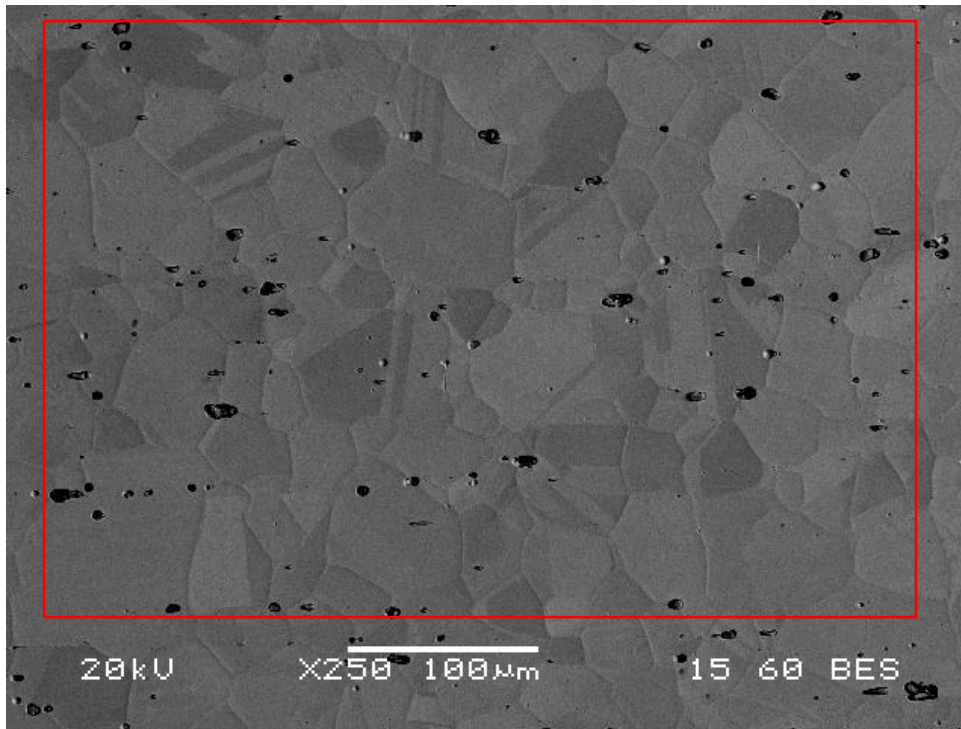
<b>Δοκίμιο</b>	<b>E<sub>corr.</sub> (mV/SCE)</b>	<b>i<sub>corr.</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>E<sub>passivation</sub> (mV/SCE)</b>	<b>E<sub>breakdown</sub> (mV/SCE)</b>
<b>BM</b>	-87	0.400	-10	122
<b>WZ</b>	-122	1.030	802	1400
<b>AA</b>	-84	1.420	5	572

## 3.2 Χαρακτηρισμός Μικροδομής

### 3.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφική μελέτη μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης του Waspaloy, σε κατάσταση As Annealed, καθώς και σε κατάσταση GTAW και PWHT, με σκοπό τον πλήρη χαρακτηρισμό της μικροδομής, προτού το υλικό υποβληθεί σε διάβρωση. Ενδεικτικές μικρογραφίες καθώς και στοιχειακές χημικές αναλύσεις παρατίθενται ακολούθως.

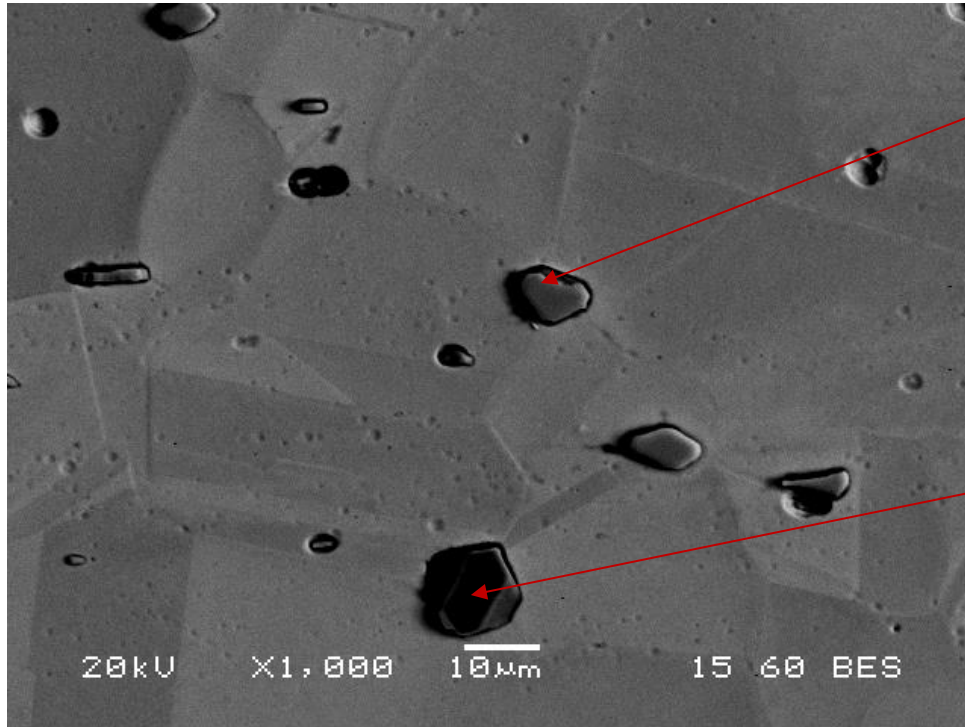
#### 3.2.1.1 Waspaloy, As Annealed



Element	Weight%
Al K	1.27
Ti K	3.40
Cr K	18.96
Fe K	1.23
Co K	13.90
Ni K	55.97
Mo L	5.26
Totals	100.00

**Εικόνα 38.** Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Παρατηρείται διευρυνμένη κατανομή μέσου μεγέθους κρυσταλλογραφικής ανάπτυξης της ωστενιτικής μητρικής δομής. Ευδιάκριτη είναι η παρουσία διδυμιών και η συστοιχία ανάπτυξης καρβιδίων τύπου  $M_6C$  και  $MC$ , ενδοκρυσταλλικά ή περικρυσταλλικά με τάση ανάπτυξης προς το εσωτερικό των κόκκων.

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
Ti K	60.27
Cr K	1.88
Zr L	2.61
Mo L	35.23
Totals	100.00

Element	Weight%
Ti K	100.00
Totals	100.00

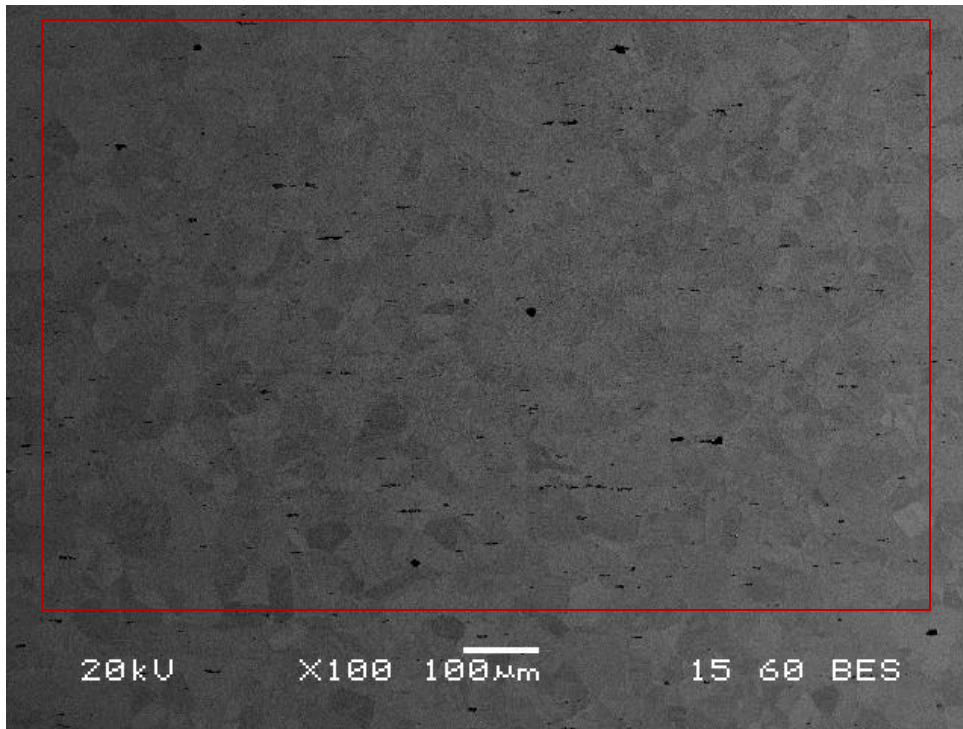
**Εικόνα 39.** Διακρίνεται περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική ανάπτυξη καρβιδίων τύπου MC και  $M_6C$ , με τάση ανάπτυξης προς το εσωτερικό των κόκκων. Το καρβίδιο τύπου  $M_6C$  περιέχει υψηλά ποσοστά Ti και Mo. Το καρβίδιο τύπου MC είναι πλούσιο σε Ti και χαρακτηρίζεται από κυβοειδή μορφολογία.

Το Waspaloy σε ανοπτημένη κατάσταση χαρακτηρίζεται από ωστενιτική μητρική δομή, με διευρυμένη κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων. Η μητρική δομή είναι εμπλουτισμένη σε Ni, Cr, Co και σε μικρότερο ποσοστό περιέχει Al, Ti, Mo και Fe. Επιπρόσθετα, η μικροδομή παρουσιάζει υψηλό κλάσμα όγκου συμμετοχής καρβιδίων, τύπου MC και  $M_6C$ , τα οποία έχουν κατακρημνιστεί τόσο περικρυσταλλικά, όσο και ενδοκρυσταλλικά.

Στη συνέχεια παρατίθενται ενδεικτικές μικρογραφίες του συγκολλημένου με GTAW και θερμικά κατεργασμένου Waspaloy, με σκοπό τον χαρακτηρισμό της μικροδομής στις τρεις διακριτές ζώνες της συγκόλλησης, πριν τις δοκιμές της διάβρωσης.

### 3.2.1.2 Waspaloy, GTAW και PWHT

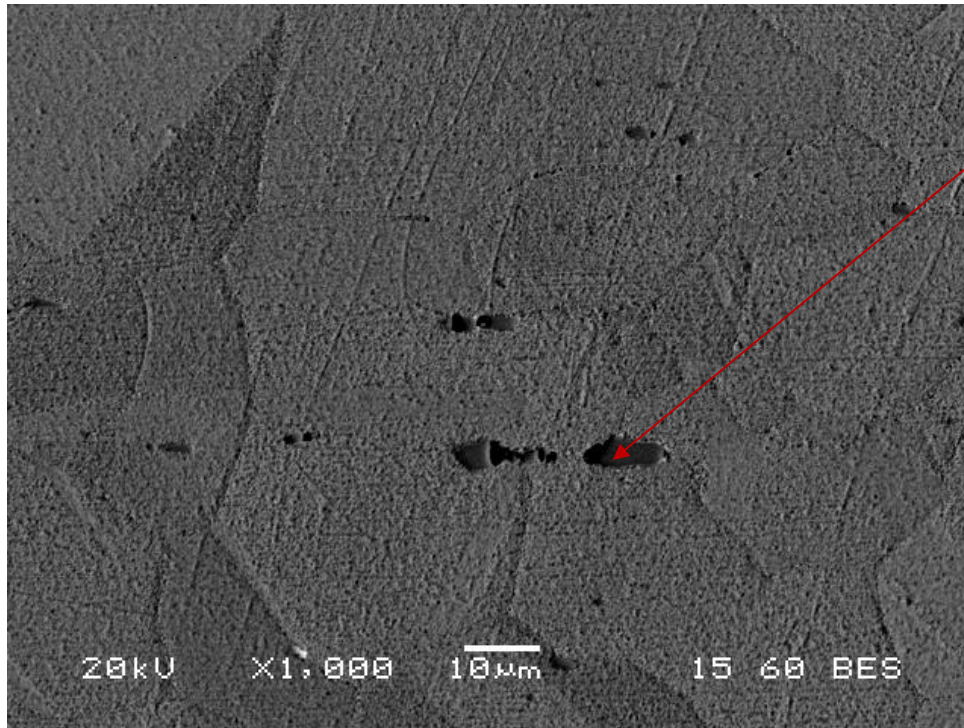
- **Μέταλλο Βάσης**



Element	Weight%
Al K	1.27
Ti K	2.99
Cr K	19.39
Fe K	1.21
Co K	13.25
Ni K	56.98
Mo L	4.91
Totals	100.00

**Εικόνα 40.** Παρατηρείται διευρυμένη κατανομή μέσου μεγέθους κρυσταλλογραφικής ανάπτυξης της ωστενιτικής μητρικής δομής, η οποία επιτυγχάνεται στοχευμένα μέσω του κύκλου θερμικών κατεργασιών και αποσκοπεί στη συνδυασμένη βελτιστοποιημένη αποκρισσιμότητα σε ερπυσμό και κόπωση. Ευδιάκριτη είναι η παρουσία διδυμιών και η συστοιχία ανάπτυξης καρβιδίων τύπου  $M_6C$  και  $MC$ , ενδοκρυσταλλικά ή περικρυσταλλικά με τάση ανάπτυξης προς το εσωτερικό των κόκκων. Από τη γενικευμένη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η μητρική δομή είναι εμπλουτισμένη σε Ni, Cr, Co και σε μικρότερο ποσοστό περιέχει Mo, Ti, Al, Fe.





Element	Weight%
Ti K	56.74
Cr K	4.18
Co K	1.70
Ni K	7.05
Mo L	30.33
Totals	100.00

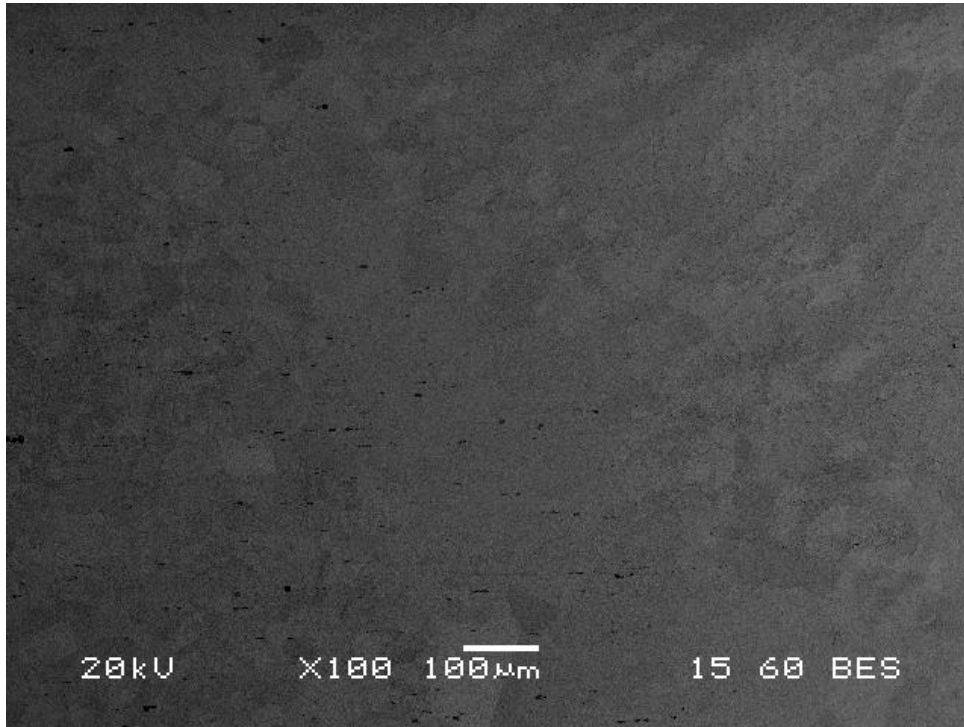
**Εικόνα 41.** Ανάπτυξη ψαθυροποιητικής επιμήκους φάσης, καρβίδιο τύπου  $M_6C$ , εμπλουτισμένο σε Ti και Mo. Η χημική ανάλυση κατέδειξε επίσης την παρουσία Ni, Cr, Co σε μικρότερα ποσοστά.

Συμπερασματικά, το μέταλλο βάσης του συγκολλημένου με GTAW και θερμικά κατεργασμένου δοκιμίου Waspaloy χαρακτηρίζεται από ωστενιτική μητρική δομή, με ανομοιόμορφη κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων, οι οποίοι στη γειτνιάζουσα με τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη περιοχή εμφανίζονται ελαφρώς μεγεθυμένοι, λόγω της τοπογραφικής θερμικής διαβάθμισης που επιτυγχάνεται κατά το θερμικό κύκλο της συγκόλλησης. Η μητρική δομή είναι εμπλουτισμένη σε Ni, Cr, Co και σε μικρότερο ποσοστό περιέχει Al, Ti, Mo και Fe. Επιπρόσθετα, η μικροδομή παρουσιάζει υψηλό κλάσμα όγκου συμμετοχής καρβιδίων, τύπου MC και  $M_6C$ , τα οποία έχουν κατακρημνιστεί τόσο περικρυσταλλικά, όσο και ενδοκρυσταλλικά. Οι ομάδες καρβιδίων MC σχηματίζονται σε υψηλά θερμοκρασιακά εύρη κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης. Τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν σκουρόχρωμη αντίθεση πεδίου, λόγω συμμετοχής στοιχείων

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

με χαμηλό μέσο ατομικό αριθμό (κυρίως Ti) και έχουν κυβοειδή μορφολογία. Τα καρβίδια τύπου  $M_6C$  αποτελούν προϊόν διάσπασης των καρβιδίων MC ( $MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$ ) και η χημική τους σύσταση χαρακτηρίζεται κυρίως από υψηλή περιεκτικότητα σε Ti και Mo.

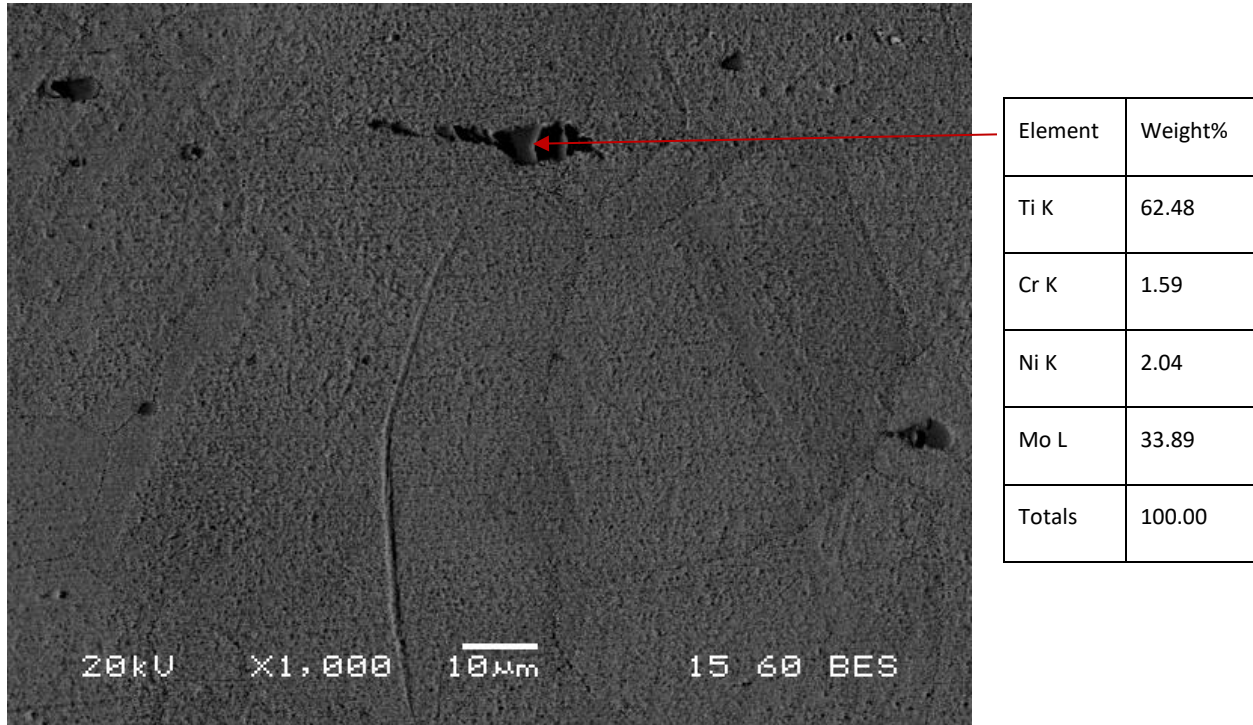
- **Θερμικά Επηρεασμένη Ζώνη**



*Εικόνα 42. Απεικόνιση της διαζωνικής ανάπτυξης των περιοχών της συγκόλλησης (μέταλλο βάσης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη και ζώνη τήξης). Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη χαρακτηρίζεται από διευρυμένη μεγέθυνση κόκκων.*



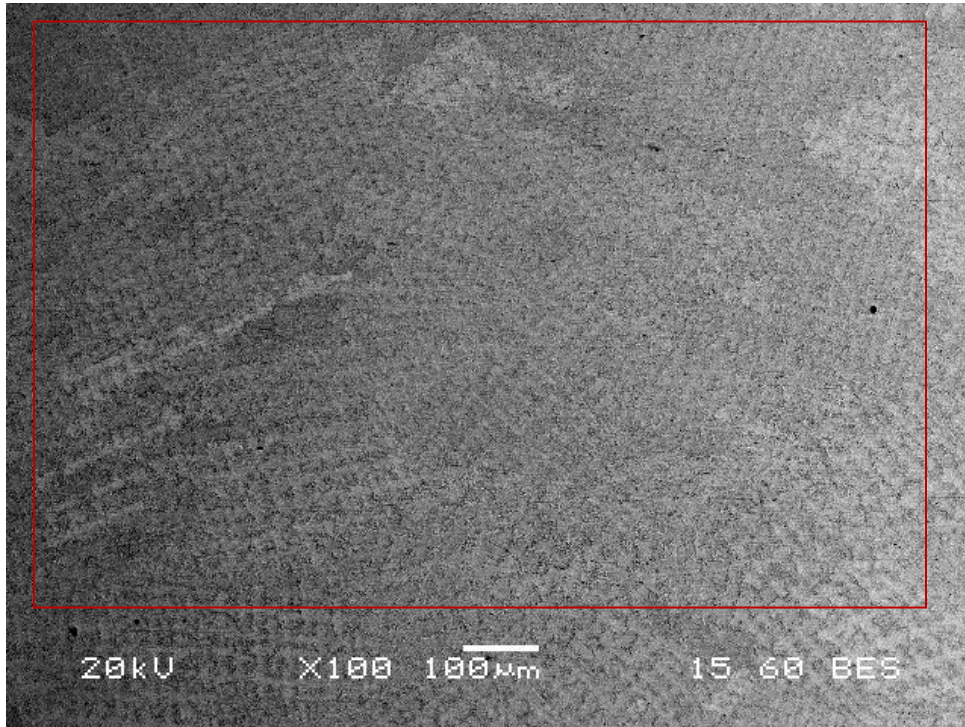
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



**Εικόνα 43.** Ανάπτυξη ψαθυροποιητικής επιμήκους φάσης καρβιδίου, πιθανότατα  $M_6C$ , εμπλουτισμένης σε Ti (περιοχές σκουρόχρωμης αντίθεσης πεδίου) και Mo (περιοχές ανοιχτόχρωμης αντίθεσης πεδίου). Η χημική ανάλυση κατέδειξε επίσης την παρουσία Ni, Cr.

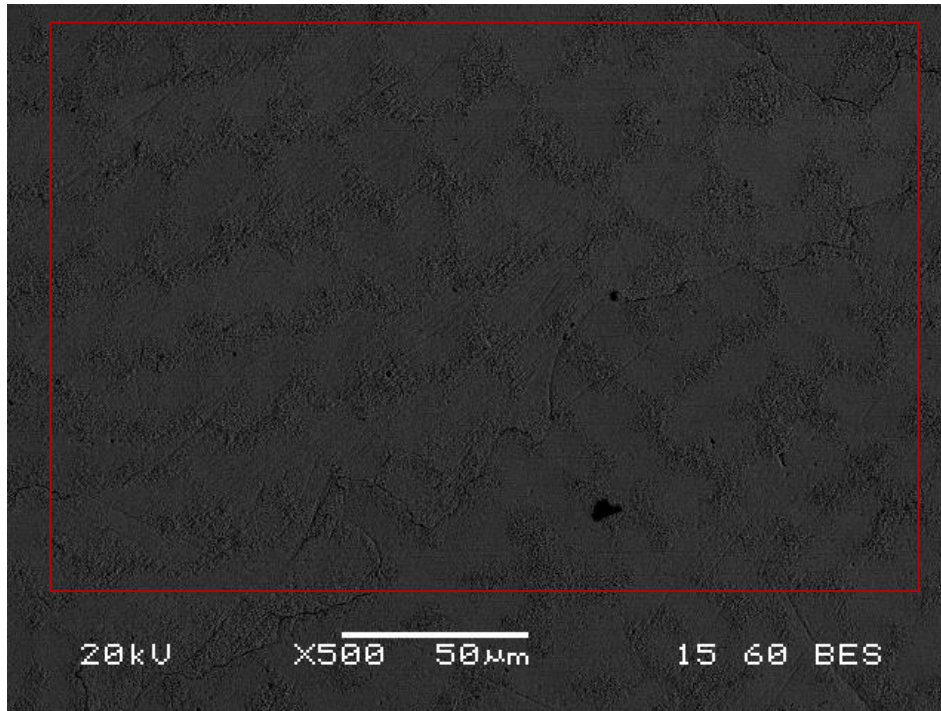
Η θερμικά επηρεασμένη ζώνη του συγκολλημένου με GTAW και θερμικά κατεργασμένου δοκιμίου Waspaloy χαρακτηρίζεται από οστενιτική μητρική δομή αποτελούμενη από μεγεθυμένους κόκκους, ανομοιόμορφου μεγέθους, πολυγωνικής μορφολογίας και πολυκατευθυντικής ανάπτυξης. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στη χημική σύσταση του μετάλλου βάσης και της θερμικά επηρεασμένης ζώνης. Το εύρος της θερμικά επηρεασμένης ζώνης υπολογίζεται ότι είναι περίπου ίσο με 400µm.

- Ζώνη Τήξης



Element	Weight%
Al K	1.45
Ti K	2.85
Cr K	19.04
Fe K	0.97
Co K	13.36
Ni K	57.52
Mo L	4.81
Totals	100.00

**Εικόνα 44.** Μικροδομή της ζώνης τήξης, αποτελούμενη από διαφορετικές γενιές δενδριτών γ φάσης, έντονης και ανομοιόμορφης κατευθυντικότητας. Το μικρό πάχος των δενδριτών υποδηλώνει ταχείς ρυθμούς απόψυξης. Παρατηρείται ότι η διαδενδριτική απόσταση δεν παραμένει σταθερή, λόγω των πολλαπλών θέσεων φύτρωσης και ανάπτυξης των δενδριτών.



Element	Weight%
Al K	1.35
Ti K	22.76
Cr K	15.19
Co K	10.42
Ni K	44.21
Mo L	6.07
Totals	100.00

**Εικόνα 45.** Μικροδομή της ζώνης τήξης. Από τη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η ζώνη τήξης τόσο ενδοδενδριτικά όσο και περιδενδριτικά είναι πιο εμπλουτισμένη σε Ti, Cr και Co. Διακρίνονται καρβίδια, κατακρημνισμένα σε ενδοδενδριτικές και περιδενδριτικές θέσεις, και εμπλουτισμένα σε Ti ( 23 wt. %) και Mo (6 wt. %).

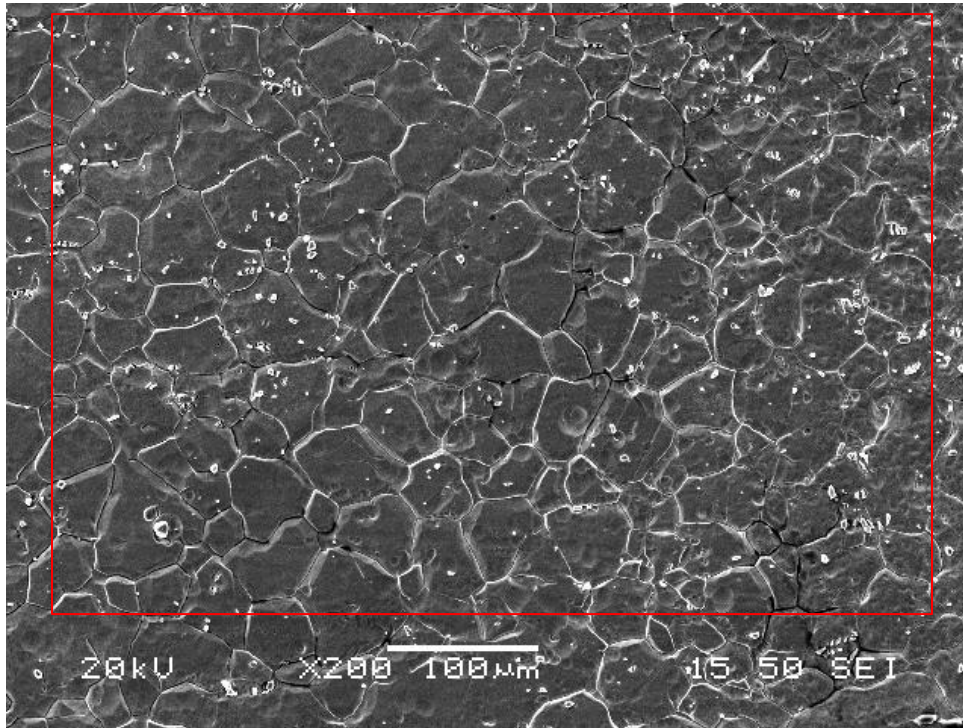
Η ζώνη τήξης του συγκολλημένου με GTAW και θερμικά κατεργασμένου δοκιμίου Waspaloy παρουσιάζει μικροδομή αποτελούμενη από διαφορετικού πάχους και διαφορετικής μορφολογίας ωστενιτικού τύπου δενδρίτες, ιδιαίτερα έντονης και ανομοιόμορφης κατευθυντικότητας, η οποία αποδίδεται σε γρήγορους ρυθμούς απόψυξης. Η χημική σύσταση της ζώνης τήξης που αναπτύσσεται με τη μέθοδο GTAW, συνήθως διαφοροποιείται μεταξύ των διαδενδριτικών περιοχών, γεγονός που σχετίζεται με υψηλή τάση για μικροδιαφορισμό. Από τη γενικευμένη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η ζώνη τήξης είναι εμπλουτισμένη σε Ti, Mo και Fe και οι ενδοδενδριτικές και περιδενδριτικές περιοχές χαρακτηρίζονται από παρόμοια χημική σύσταση. Κατά τη μελέτη της μικροδομής με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρατηρήθηκε ανάπτυξη καρβιδίων, τύπου MC και M<sub>6</sub>C.



Στη συνέχεια παρατίθενται ενδεικτικές μικρογραφίες και στοιχειακές αναλύσεις των δοκιμίων του Waspaloy (δοκίμια AA, BM, WZ) μετά την έκθεση τους σε 30% v/v, 60% v/v, 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, στους 25°C και 50°C, με σκοπό την παρατήρηση και το χαρακτηρισμό της διαβρωμένης επιφάνειας, καθώς και τον εντοπισμό των προϊόντων διάβρωσης.

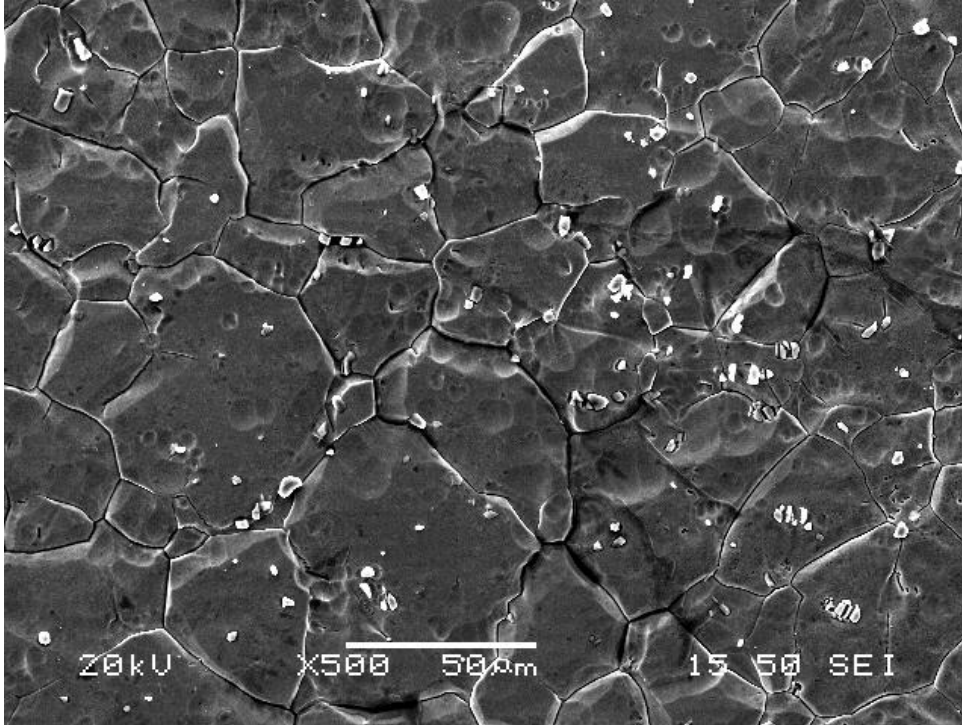
### 3.2.1.3 Waspaloy, διάβρωση σε 30% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 25°C

- As Annealed (AA)

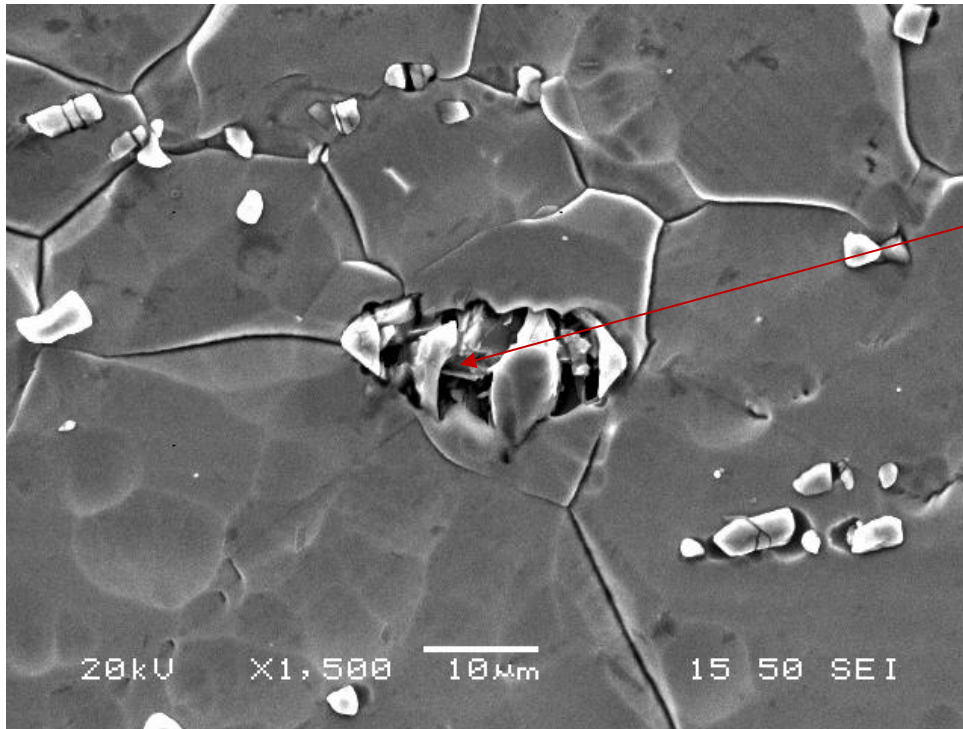


Element	Weight%
O K	4.81
Al K	3.86
S K	1.22
Ti K	7.04
Cr K	10.56
Co K	7.35
Ni K	65.15
Totals	100.00

**Εικόνα 46.** Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου σε ανοπτημένη κατάσταση. Παρατηρείται ενδοκρυσταλλική και περικρυσταλλική διάβρωση (έντονο ανάγλυφο ορίων κόκκων), που αποδίδεται στην ύπαρξη O, S με βάση τη χημική ανάλυση. Έντονη είναι η παρουσία καρβιδίων τύπου MC, M<sub>6</sub>C ενδο- και περικρυσταλλικά.



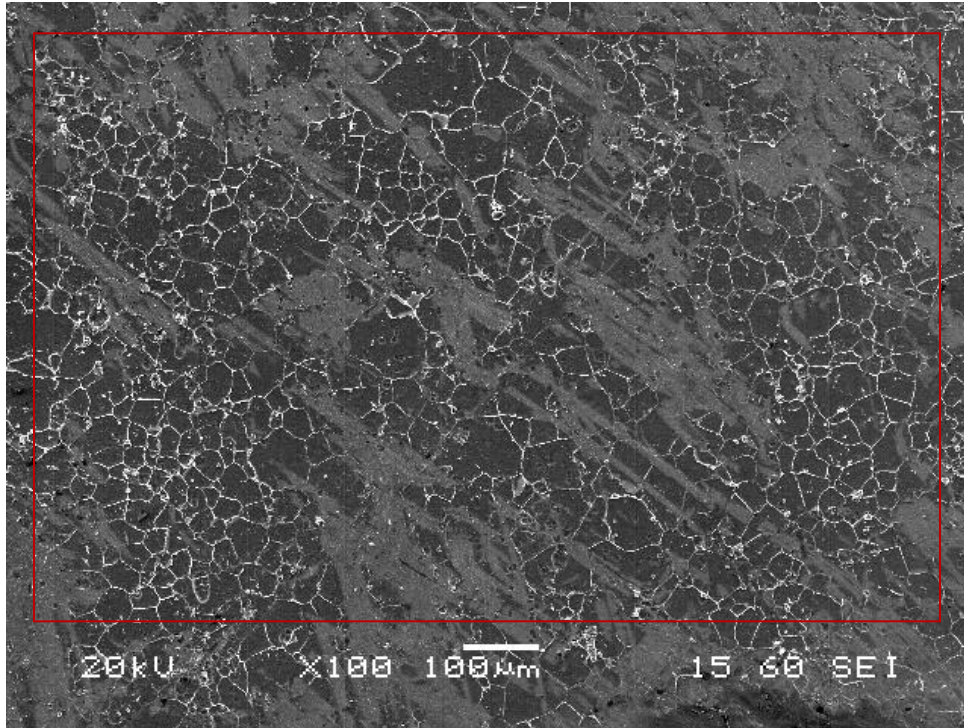
**Εικόνα 47.** Παρατηρείται περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική παρουσία καρβιδίων τύπου  $MC$  και  $M_6C$ , τα οποία φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από το διαβρωτικό περιβάλλον (διαρωγματομένη μορφολογία). Παρατηρούνται σημεία στην επιφάνεια του υλικού, όπου έχει αποτυπωθεί η παρουσία φουσαλίδων θειικού οξέος (στίγματα). Εμφανής είναι επίσης και η περικρυσταλλική διάβρωση.



Element	Weight%
O K	47.49
S K	8.95
Ti K	41.49
Cr K	1.97
Totals	100.00

**Εικόνα 48.** Διακρίνεται περικρυσταλλική ανάπτυξη καρβιδίου τύπου  $M_6C$  που έχει υποστεί διάβρωση (47 wt.% O, 9% wt.% S), γεγονός που καταδεικνύει την επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο υλικό. Εμφανής είναι η διαρωγματομένη επιφάνεια των καρβιδίων, καθώς και η περικρυσταλλική διάβρωση. Η μορφολογία του καρβιδίου χαρακτηρίζεται ως zirperlike, καθώς παρατηρείται εναλλαγή περιοχών σκουρόχρωμης και ανοιχτόχρωμης αντίθεσης πεδίου. Από την παρατήρηση του δοκιμίου μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και από την πραγματοποίηση τοπικών στοιχειακών αναλύσεων, έχει αποδειχθεί ότι οι περιοχές σκουρόχρωμης αντίθεσης πεδίου είναι εμπλουτισμένες σε Ti, ενώ οι περιοχές ανοιχτόχρωμης αντίθεσης σε Mo.

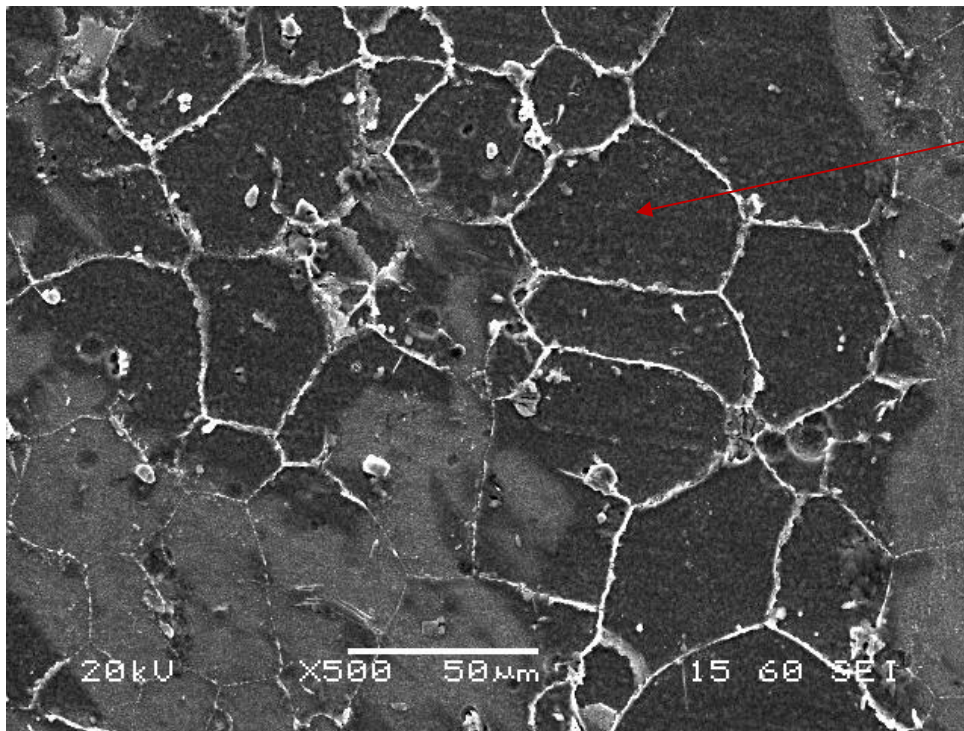
- **Base Metal (BM)**



Element	Weight%
O K	4.39
Al K	3.31
Ti K	5.38
Cr K	13.43
Fe K	0.89
Co K	9.17
Ni K	58.75
Mo L	4.68
Totals	100.00

**Εικόνα 49.** Μικρογραφία όπου παρατηρείται η έντονα διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου BM (παρουσία O σύμφωνα με τη χημική ανάλυση), με εμφανή την περικρυσταλλική διάβρωση (έντονο ανάγλυφο ορίων κόκκων). Σε ορισμένα σημεία της μικροδομής η επίδραση της διάβρωσης φαίνεται να είναι πιο έντονη, καθώς δε διαγράφονται τα όρια των κόκκων. Η ωστενιτική μήτρα εμφανίζεται απεμπλουτισμένη από χρώμιο (13 wt.% Cr), γεγονός που οφείλεται στο φαινόμενο της ευαισθητοποίησης και επομένως στην εκδήλωση περικρυσταλλικής διάβρωσης.



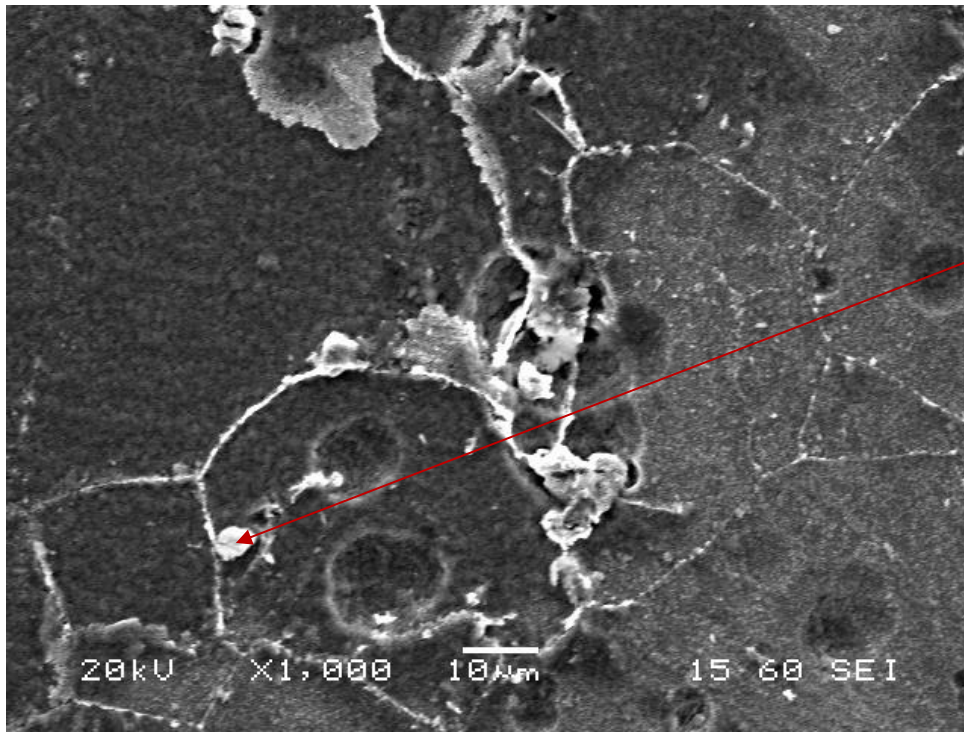


Element	Weight%
O K	4.81
Al K	3.86
S K	1.22
Ti K	7.04
Cr K	10.56
Co K	7.35
Ni K	65.15
Totals	100.00

**Εικόνα 50.** Παρατηρείται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Η χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων επιτρέπει τον εντοπισμό περικρυσταλλικού τοπογραφικού αναγλύφου. Το έντονο ανάγλυφο των ορίων των κόκκων οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στην περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων εμπλουτισμένων σε Cr (καρβίδια τύπου  $M_{23}C_6$ ), η οποία συνδέεται με το φαινόμενο της εναισθητοποίησης. Έτσι, παρατηρείται απογύμνωση της μήτρας από κραματικά στοιχεία που προσδίδουν υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία (Cr), λόγω της δέσμευσής τους από τις καρβιδιογόνες φάσεις. Εμφανής είναι επίσης η επίδραση του έντονα διαβρωτικού μέσου στη μορφολογία των καρβιδίων, τα οποία φαίνονται διαρωματωμένα.



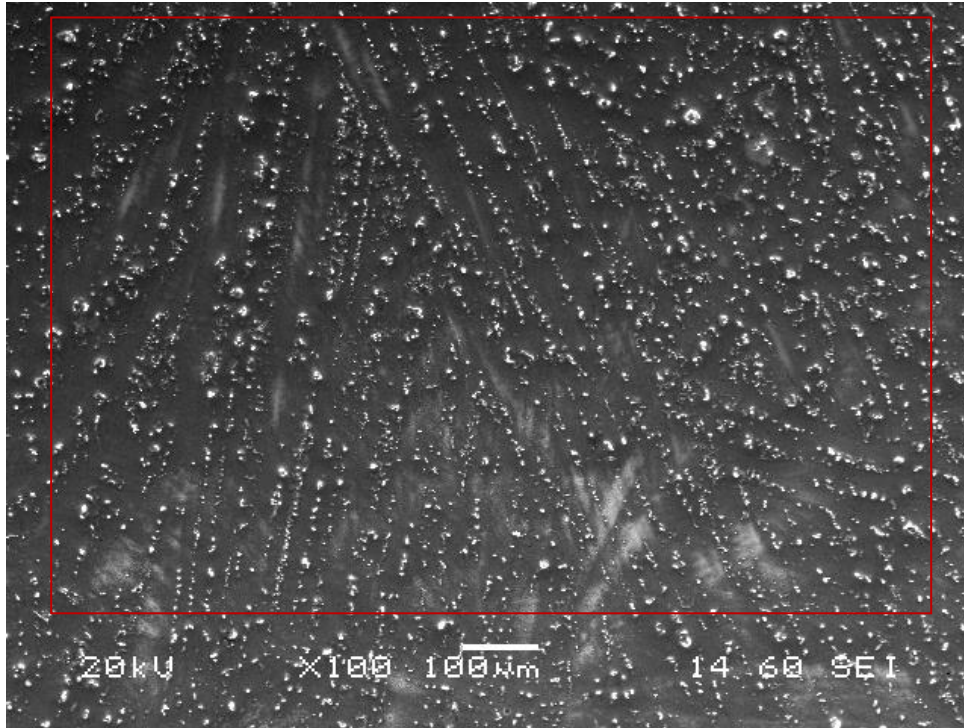
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	8.97
Al K	2.03
S K	1.74
Ti K	39.07
Cr K	3.47
Co K	1.74
Ni K	28.01
Mo L	14.98
Totals	100.00

**Εικόνα 51.** Περικρυσταλλική ανάπτυξη καρβιδίου τύπου  $M_6C$  (39 wt. % Ti, 15 wt. % Mo) που έχει υποστεί διάβρωση σύμφωνα με τη χημική ανάλυση (ύπαρξη O και S). Παρατηρείται έντονο περικρυσταλλικό ανάγλυφο που αποδίδεται στην κατακρήμνιση καρβιδίων  $M_{23}C_6$ .

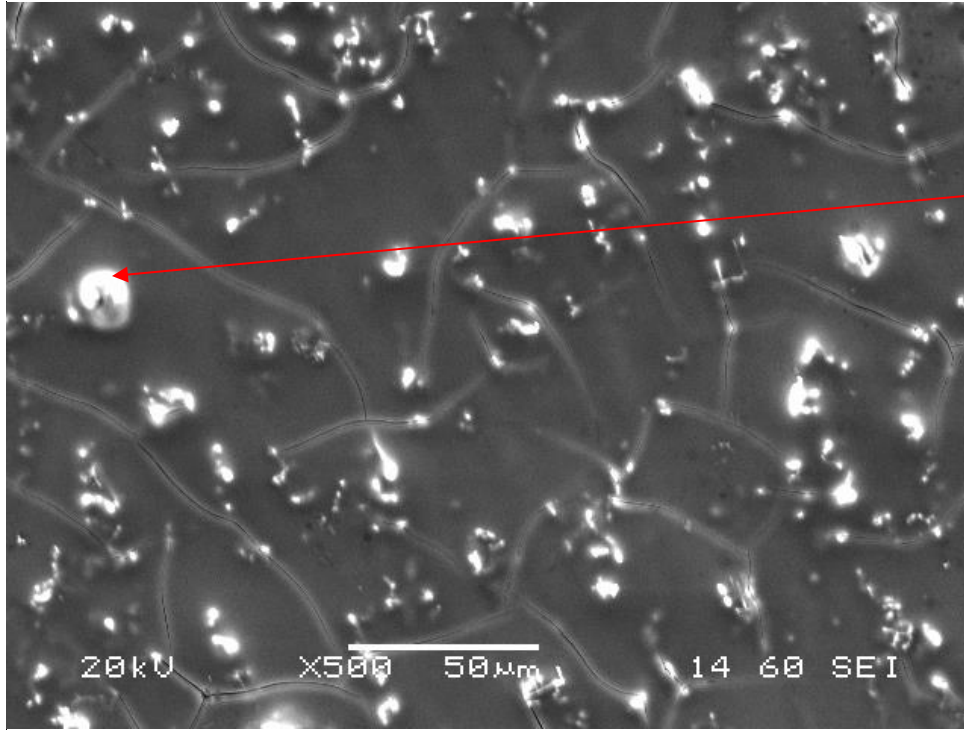
- **Welded Zone (WZ)**



Element	Weight%
O K	55.42
Al K	0.88
S K	24.40
Ti K	2.67
Cr K	2.75
Ni K	13.89
Totals	100.00

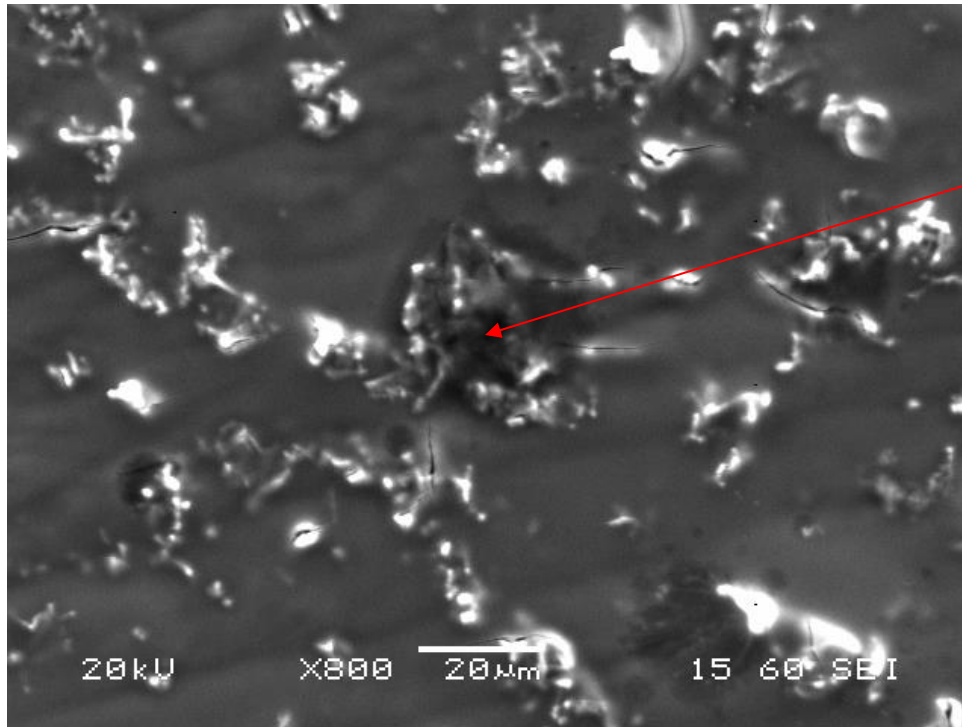
**Εικόνα 52.** Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων, όπου απεικονίζεται η διαβρωμένη επιφάνεια της ζώνης τήξης, αποτελούμενη από ανομοιόμορφης κατευθυντικότητας δενδρίτες. Από τη γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση της ζώνης τήξης αποδεικνύεται η υψηλή περιεκτικότητα σε O και S, και η αισθητά μικρότερη περιεκτικότητα σε Cr.

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	47.16
S K	27.20
Ti K	13.78
Cr K	2.11
Ni K	9.74
Totals	100.00

**Εικόνα 53.** Παρατηρείται περικρυσταλλική διάβρωση. Επίσης, είναι εμφανής η ύπαρξη προϊόντων διάβρωσης, ένδο- και περιδενδριτικά. Από την τοπική στοιχειακή ανάλυση προκύπτει ότι πρόκειται για καρβίδια (εμπλουτισμένα σε Ti), τα οποία έχουν διαβρωθεί (47 wt.% O και 27 wt. % S).



Element	Weight%
O K	25.11
S K	32.10
Ti K	9.33
Cr K	8.56
Co K	3.42
Ni K	21.48
Totals	100.00

*Εικόνα 54. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης της έντονα διαβρωμένης επιφάνειας της ζώνης τήξης. Παρατηρείται η ρωγμάτωση της επιφάνειας του δοκιμίου σε περιδενδριτικές περιοχές κυρίως. Υποδεικνύεται πιθανόν κάποιο προϊόν διάβρωσης, με βάση τη χημική ανάλυση.*

Μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων (AA, BM, WZ) σε 30 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρατηρείται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Αυτό αποδεικνύεται από το έντονο ανάγλυφο των ορίων κόκκων και από την παρουσία O, S όπως προκύπτει από την στοιχειακή ανάλυση με τη χρήση EDS. Με βάση τις ηλεκτρονικές μικρογραφίες σάρωσης (Εικόνες 51, 53, 54) είναι ευδιάκριτη η παρουσία καρβιδίων MC, M<sub>6</sub>C και προϊόντων διάβρωσης. Τα καρβίδια τύπου M<sub>6</sub>C δεσμεύουν σημαντικά ποσοστά Ti, Mo. Το Mo συνεισφέρει στην αντίσταση σε διάβρωση και επομένως όταν δεσμεύεται από τα καρβίδια η αντίσταση του υλικού στη διάβρωση ελαττώνεται. Επιπλέον, πιθανολογείται η ύπαρξη καρβιδίων τύπου M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Τα καρβίδια αυτά είναι νανοσκοπικά και αυτό που υποδεικνύει την ύπαρξή τους σε περικρυσταλλικά σημεία, είναι η παρατήρηση του έντονου αναγλύφου των ορίων των κόκκων στο

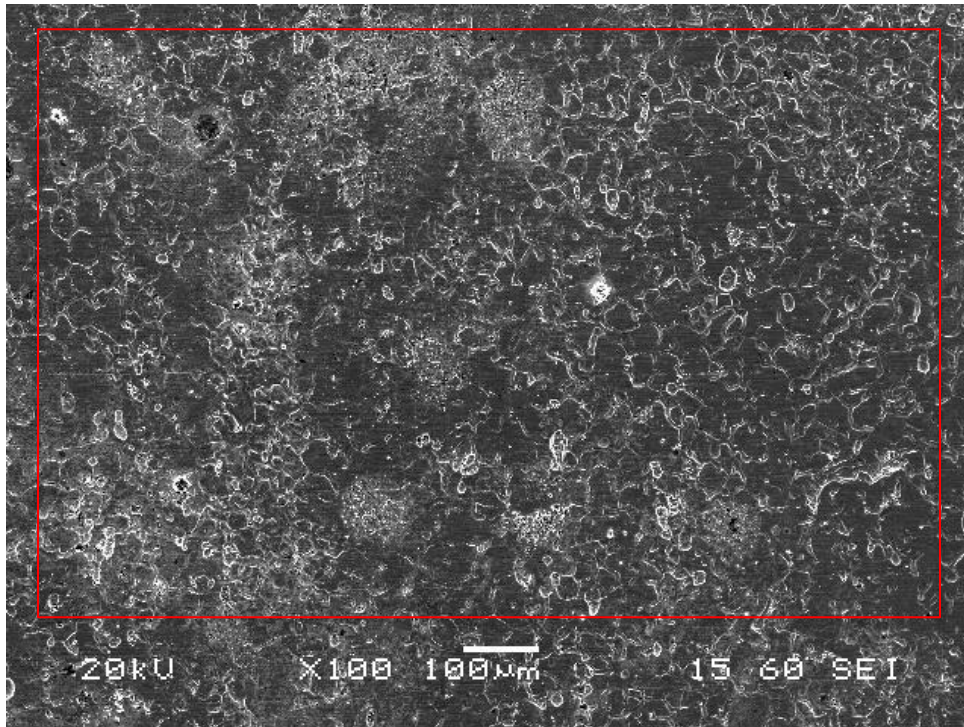


## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

SEM. Γενικά, από άλλες μελέτες έχει παρατηρηθεί υψηλό κλάσμα όγκου καρβιδίων  $M_{23}C_6$ , εμπλουτισμένα σε χρώμιο, σε περικρυσταλλικές θέσεις φύτρωσης τα οποία δεσμεύουν μεγάλο ποσοστό Cr που ενισχύει την αντοχή του κράματος σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον απεμπλουτισμό του μητρικού υλικού από Cr, στις γειτνιάζουσες με τα όρια των κόκκων περιοχές και συνεπώς, την εκδήλωση του φαινομένου της ευαισθητοποίησης, το οποίο οδηγεί σε περικρυσταλλική διάβρωση και ρωγμάτωση.

### 3.2.1.4 Waspaloy, διάβρωση σε 60% v/v $H_2SO_4$ στους 25°C

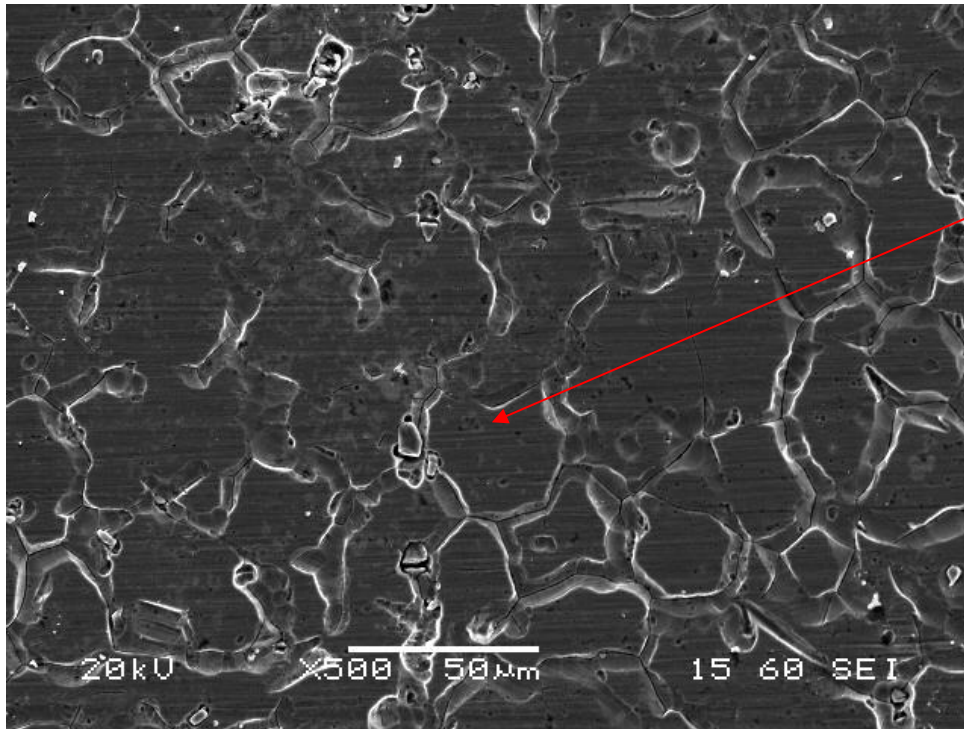
- As Annealed (AA)



Element	Weight%
O K	3.59
Al K	1.25
S K	0.69
Ti K	2.98
Cr K	18.04
Fe K	1.05
Co K	12.48
Ni K	55.38
Mo L	4.54
Totals	100.00

**Εικόνα 55.** Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας του AA δοκιμίου σε 60% v/v  $H_2SO_4$ .

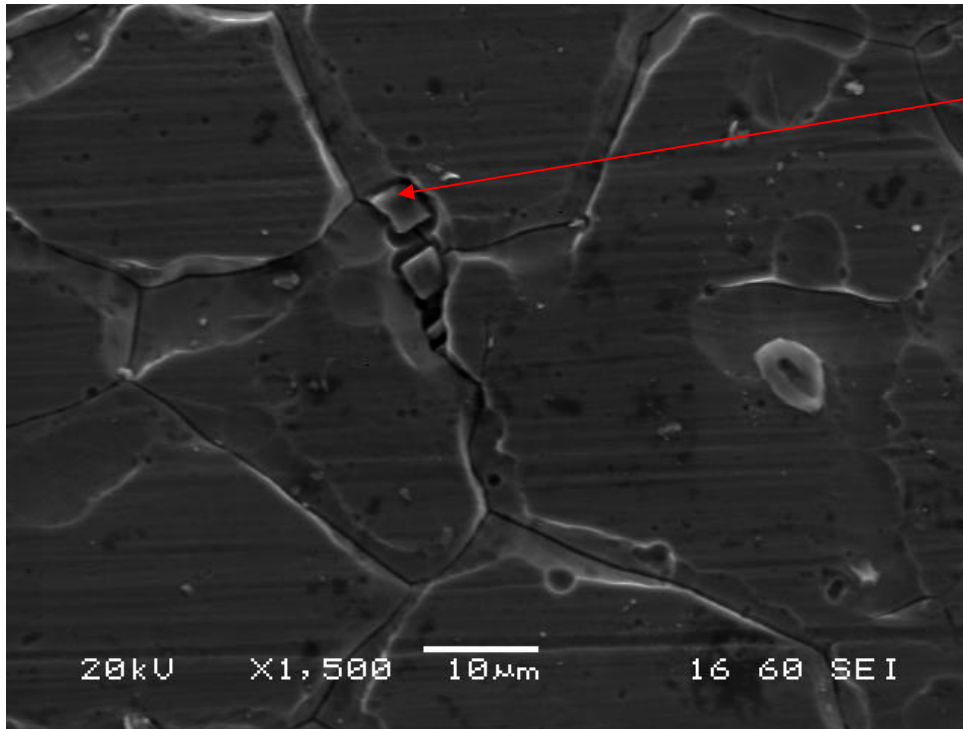
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
Al K	1.36
Ti K	2.73
Cr K	19.17
Fe K	1.18
Co K	13.91
Ni K	56.39
Mo L	5.26
Totals	100.00

*Εικόνα 56. Παρατηρείται περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίων που φαίνεται από τη μορφολογία τους να έχουν επηρεαστεί έντονα από το διαβρωτικό μέσο. Παρατηρούνται επίσης στίγματα από τις φυσαλίδες του θειικού οξέος.*

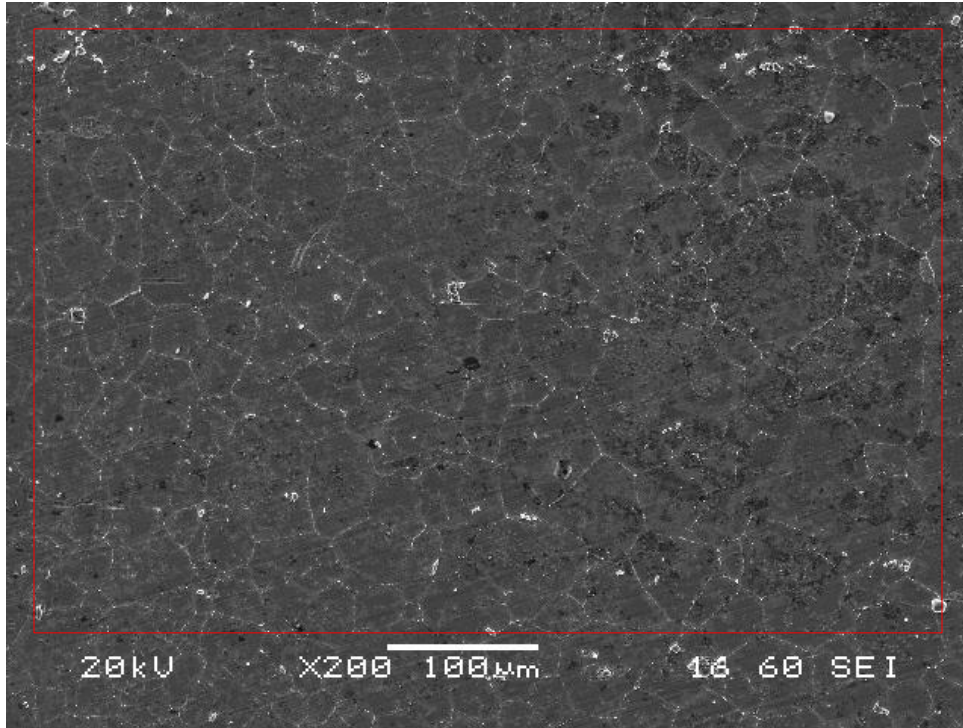
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
S K	1.90
Ti K	64.28
Cr K	3.10
Ni K	2.81
Mo L	27.91
Totals	100.00

**Εικόνα 57.** Περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίου τύπου  $M_6C$  (64 wt.% Ti, 28 wt. % Mo). Η ύπαρξη του S στη στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνει την επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο συγκεκριμένο καρβίδιο. Επίσης, λόγω διάβρωσης φαίνεται να έχει αποσχιστεί μέρος του καρβιδίου. Διακρίνεται και περικρυσταλλική διάβρωση.

- **Base Metal (BM)**

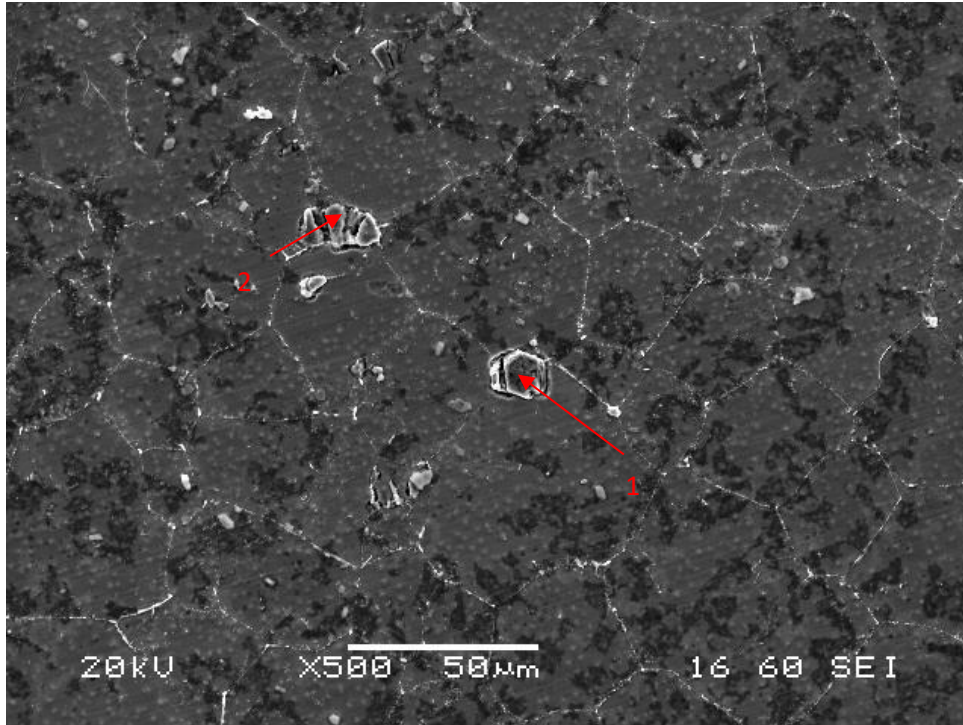


Element	Weight%
O K	1.48
Al K	1.22
S K	0.52
Ti K	2.73
Cr K	19.99
Fe K	0.88
Co K	13.18
Ni K	55.96
Mo L	4.04
Totals	100.00

*Εικόνα 58. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου από την περιοχή του μετάλλου βάσης. Στο δεξιό μέρος της μικρογραφίας απεικονίζεται και τμήμα της θερμικά επηρεασμένης ζώνης (εμφανείς οι μεγεθυμένοι κόκκοι της μητρικής δομής). Παρατηρείται ρωγμάτωση των καρβιδίων που έχουν κατακρημνιστεί σε ενδο- και περικρυσταλλικές θέσεις φύτρωσης.*



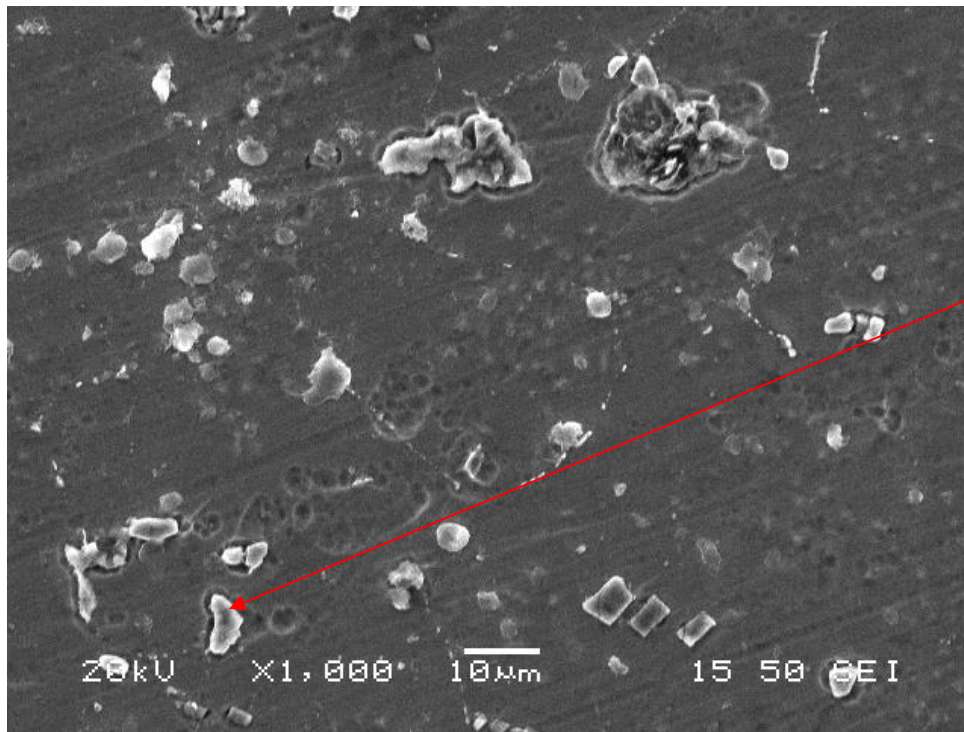
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



**Εικόνα 59.** Παρατηρείται το έντονο ανάγλυφο των ορίων των κόκκων, τα οποία έχουν προσβληθεί λόγω επίδρασης του θειικού οξέος. Πιθανολογείται η περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων τύπου  $M_{23}C_6$ . Εμφανής είναι η παρουσία διαβρωμένων καρβιδίων τύπου  $M_6C$ , τα οποία με βάση τη μορφολογία τους, έχουν υποστεί αποκολλήσεις / αποσχίσεις λόγω της επίδρασης του διάβρωσης, που καταδεικνύεται από την ύπαρξη O, S βάση της χημικής ανάλυσης.

Spectrum 1		Spectrum 2	
Element	Weight %	Element	Weight %
O K	20.82	O K	10.11
Al K	3.64	Al K	2.45
S K	2.76	S K	5.40
Ti K	3.37	Ti K	4.66
Cr K	15.23	Cr K	16.25
Co K	9.04	Co K	10.68
Ni K	38.42	Ni K	50.46
Mo L	6.72	Totals	100.00
Totals	100.00		

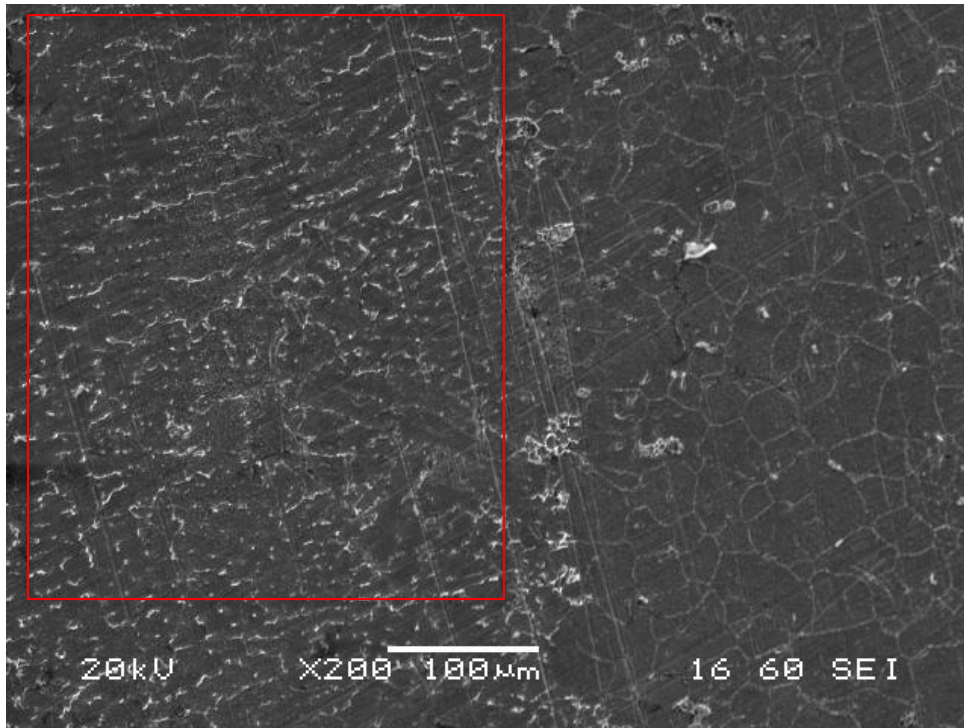
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
S K	4.56
Ti K	63.27
Mo L	32.17
Totals	100.00

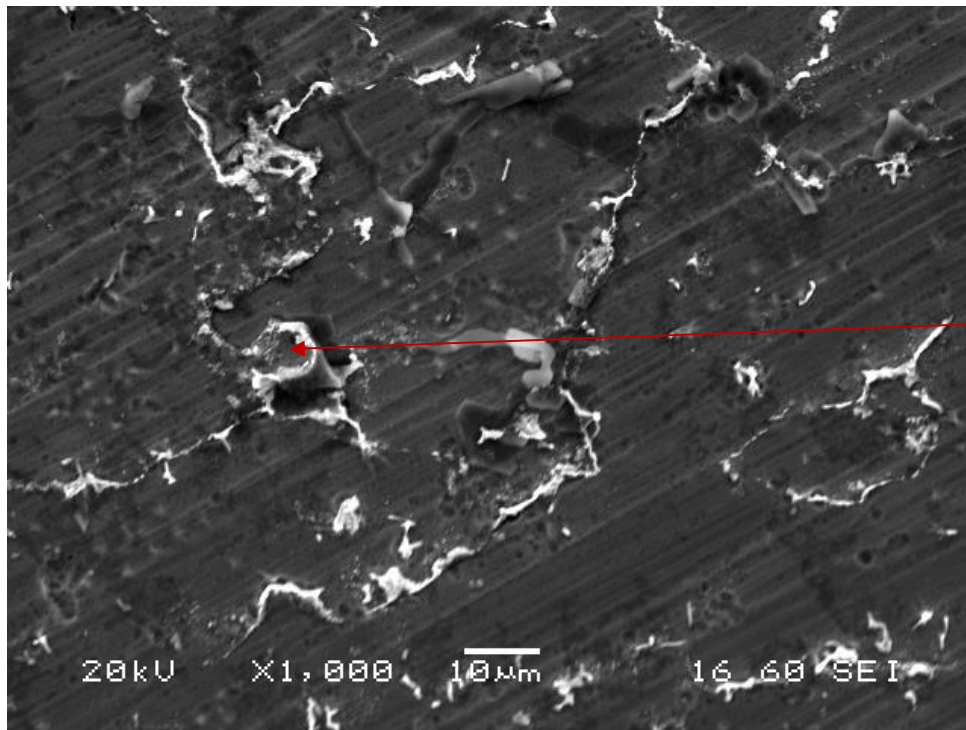
**Εικόνα 60.** Παρατηρείται διαβρωμένο καρβίδιο εμπλουτισμένο σε Ti, Mo. Η παρουσία καρβιδίων και προϊόντων διάβρωσης είναι ιδιαίτερα έντονη.

- **Welded Zone (WZ)**



Element	Weight%
O K	2.86
Al K	1.57
Ti K	2.98
Cr K	19.07
Fe K	0.98
Co K	12.30
Ni K	53.71
Mo L	6.53
Totals	100.00

**Εικόνα 61.** Απεικόνιση της διαζωνικής ανάπτυξης των περιοχών της συγκόλλησης (ζώνη τήξης, θερμικά επηρεασμένη ζώνη), κατά την οποία η θερμικά επηρεασμένη ζώνη χαρακτηρίζεται από διευρυμένη μεγέθυνση κόκκων. Η γενικευμένη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της ζώνης τήξης καταδεικνύει την επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο δοκίμιο.



Element	Weight%
O K	15.19
S K	6.47
Ti K	2.43
Cr K	23.95
Fe K	0.89
Co K	9.94
Ni K	41.13
Totals	100.00

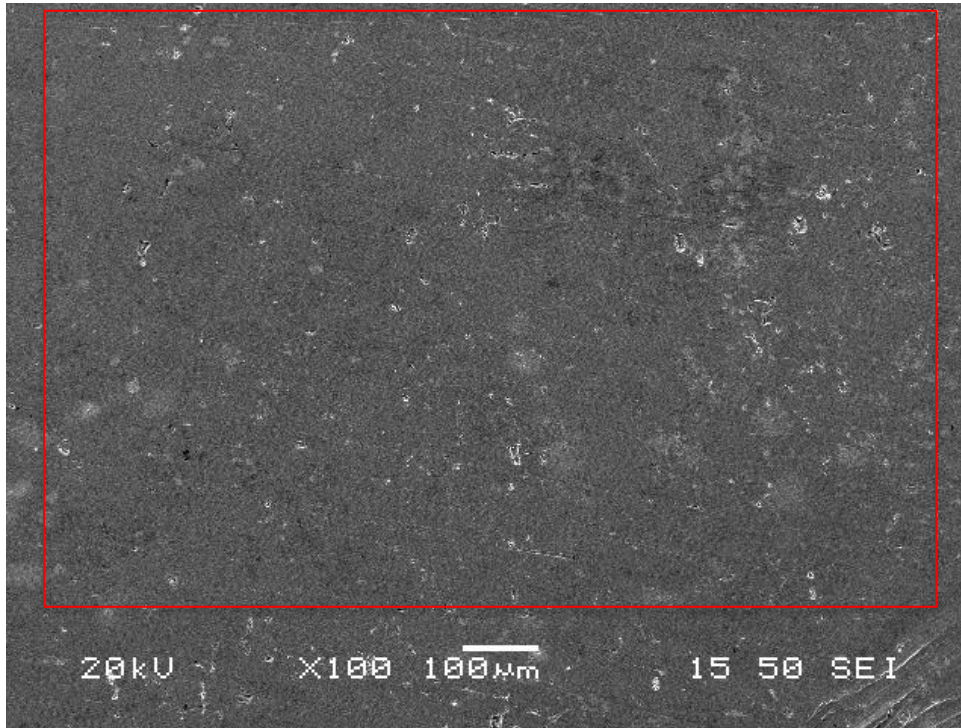
**Εικόνα 62.** Παρατηρείται η έντονα διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου από τη ζώνη τήξης. Υποδεικνύεται και χαρακτηριστικό προϊόν διάβρωσης εντός αυτής, ενώ παρατίθεται και η στοιχειακή του ανάλυση (περιεκτικότητα σε O και S).

Μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων (AA, BM, WZ) σε 60% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρατηρείται εντονότερη επίδραση του διαβρωτικού μέσου (**Εικόνες 55, 56, 58**) σε σχέση με τη συγκέντρωση 30% v/v. Το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης εντοπίζεται κυρίως στις **Εικόνες 56, 58** (έντονο ανάγλυφο ορίων κόκκων). Με βάση τις ηλεκτρονικές μικρογραφίες σάρωσης (**Εικόνες 51, 62**) είναι ευδιάκριτη η παρουσία καρβιδίων MC, M<sub>6</sub>C που έχουν υποστεί ρωγατώσεις/αποσχίσεις εξαιτίας της επίδρασης του διαβρωτικού μέσου και προϊόντων διάβρωσης.



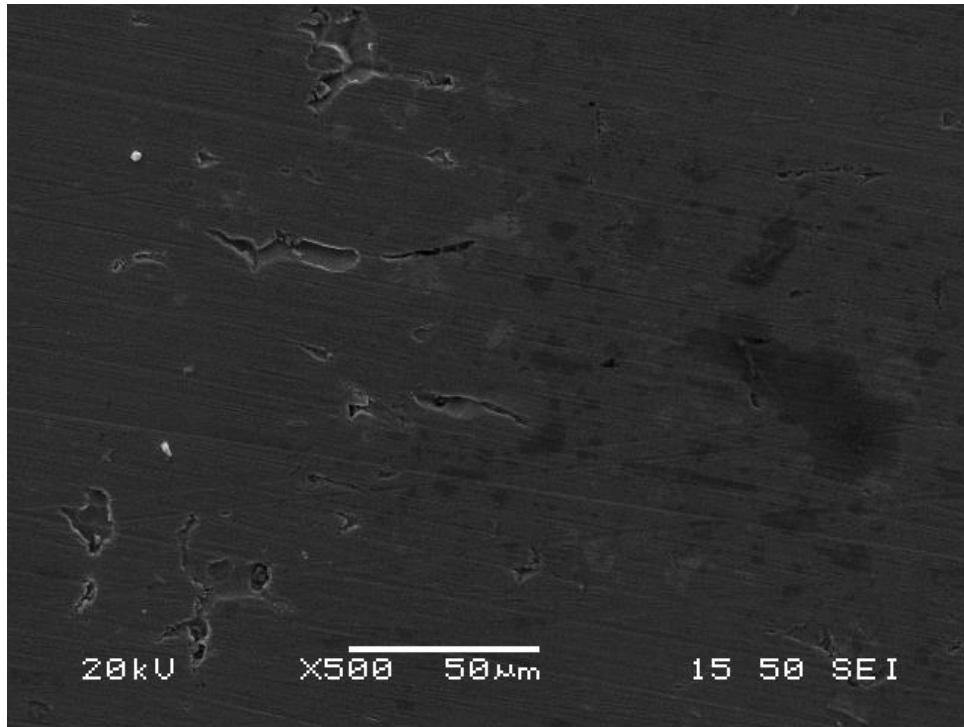
**3.2.1.5 Waspaloy, διάβρωση σε 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 25°C**

- **As Annealed (AA)**



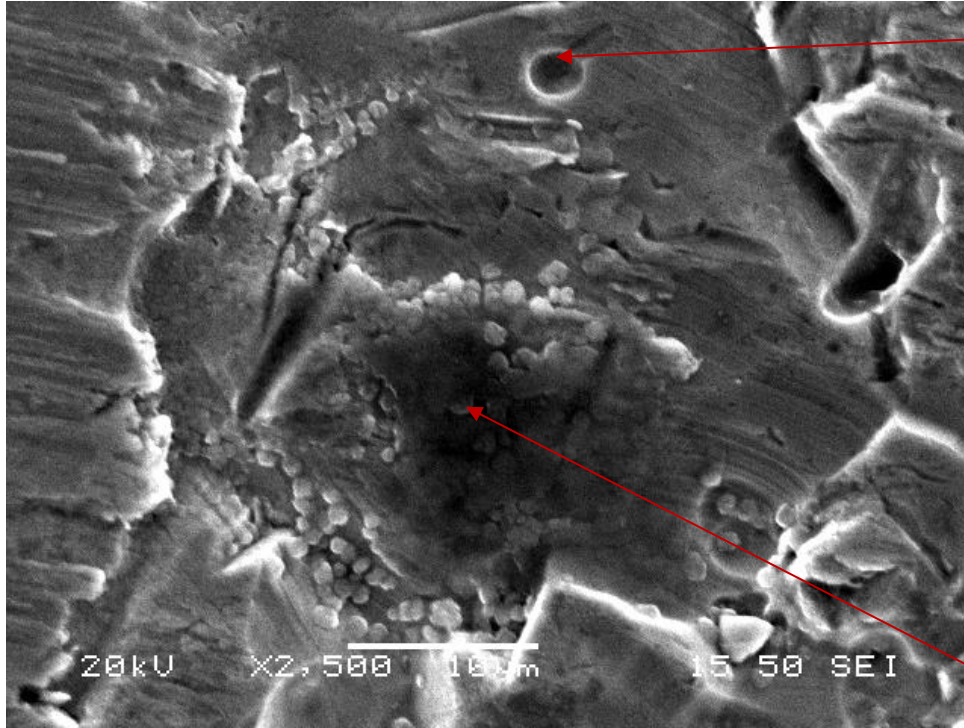
Element	Weight%
O K	2.00
Al K	1.07
Ti K	2.83
Cr K	19.37
Fe K	0.82
Co K	13.04
Ni K	55.29
Mo L	5.58
Totals	100.00

**Εικόνα 63.** Έντονα διαβρωμένη μήτρα (παρουσία O). Τα όρια των κόκκων δεν είναι πλέον ευδιάκριτα, σε αντίθεση με τις μικρογραφίες *As Annealed* σε 30% ,60% v/v, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του διαβρωτικού μέσου (πυκνό θειικό οξύ).



**Εικόνα 64.** Διακρίνεται η ένταση του φαινομένου της διάβρωσης (γενική διάβρωση). Η επιφάνεια του δοκιμίου είναι έντονα διαρωγματομένη.

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

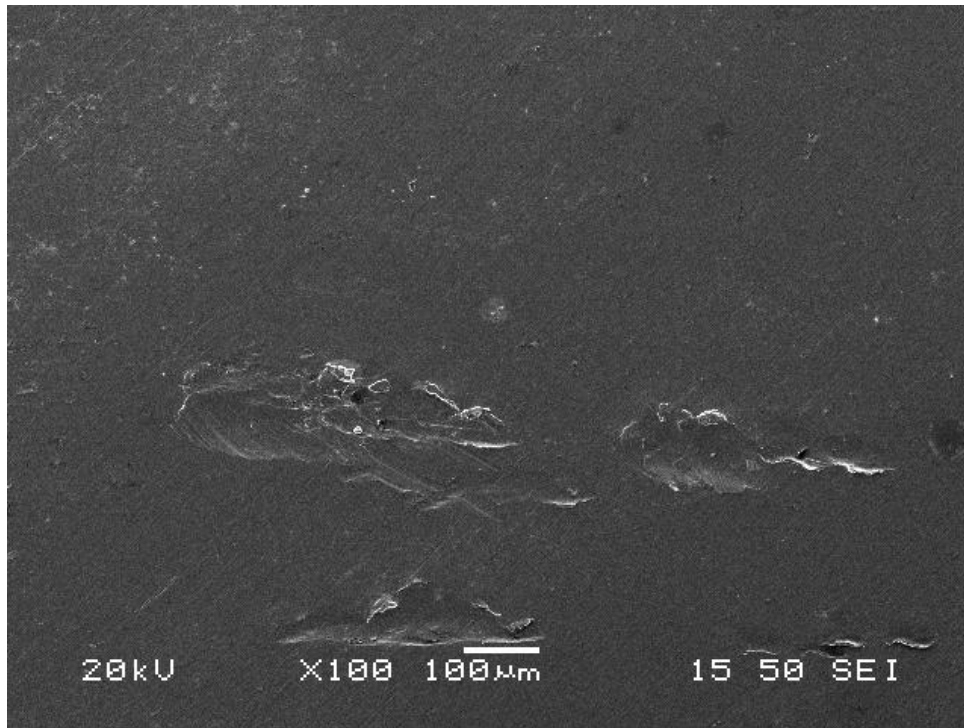


Element	Weight%
S K	1.59
Ti K	34.17
Cr K	11.58
Co K	5.74
Ni K	28.16
Mo L	18.76
Totals	100.00

Element	Weight%
O K	16.40
S K	8.77
Ti K	2.25
Cr K	16.46
Co K	10.19
Ni K	44.62
Mo L	1.32
Totals	100.00

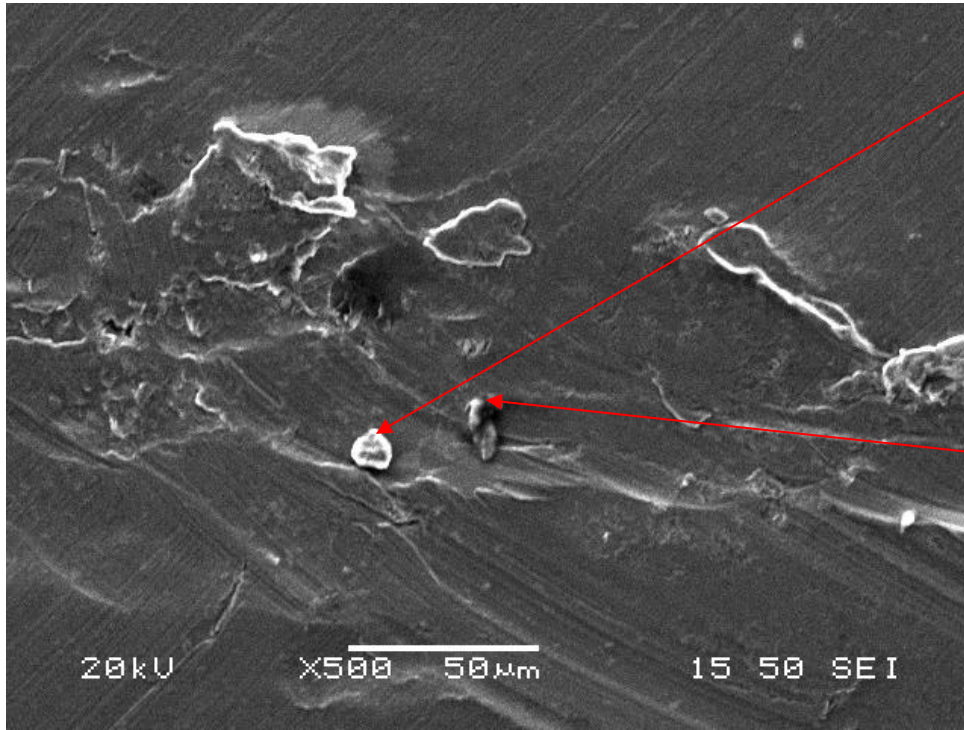
**Εικόνα 65.** Έντονα διαβρωμένη περιοχή (υψηλά ποσοστά O, S) λόγω του πυκνού διαβρωτικού διαλύματος (90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Παρατηρείται επίσης καρβίδιο υψηλής περιεκτικότητας σε Ti (34 wt.%), Mo (19 wt.%). Η ύπαρξη του O στη σύσταση του καρβιδίου επιβεβαιώνει την επίδραση της διάβρωσης

- **Base Metal (BM)**



**Εικόνα 66.** Διακρίνεται η ένταση του φαινομένου της διάβρωσης καθώς και αποσχίσεις στην επιφάνεια του υπό μελέτη δοκιμίου.



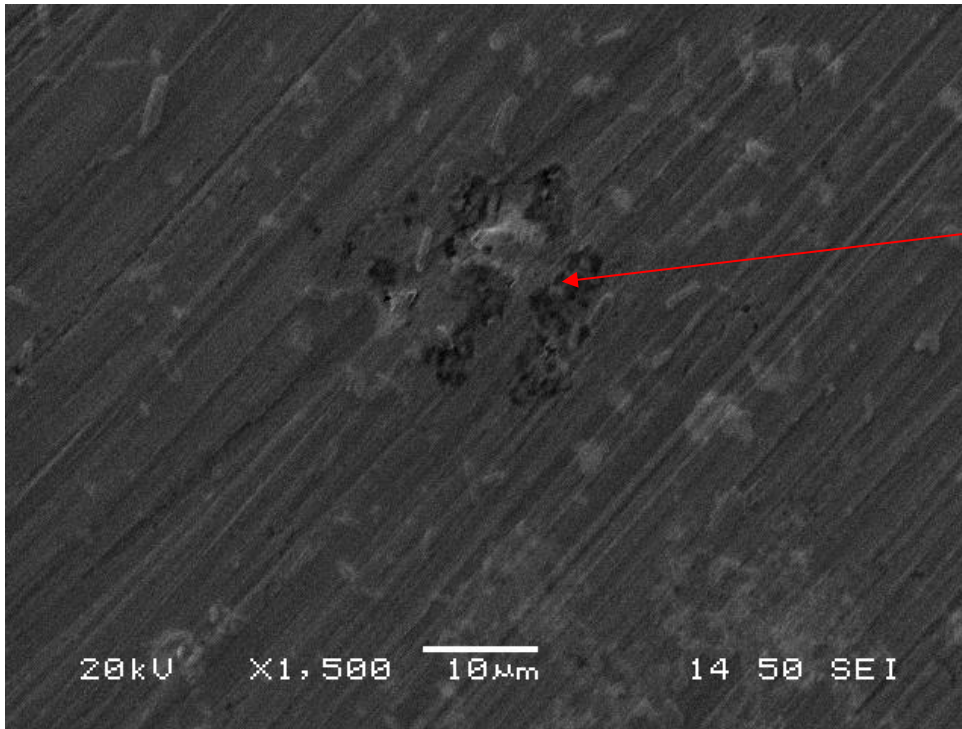


Element	Weight%
O K	37.55
S K	3.73
Ti K	58.72
Totals	100.00

Element	Weight%
O K	38.40
S K	16.74
Cr K	10.82
Co K	7.00
Ni K	27.04
Totals	100.00

**Εικόνα 67.** Απεικονιζόμενη διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου ΒΜ. Η ύπαρξη O,S σε συνδυασμό με την μικρογραφία καταδεικνύουν την επιθετικότητα του περιβάλλοντος. Παρατηρείται σύμφωνα με τη χημική ανάλυση καρβίδιο (59 wt. % Ti) που έχει υποστεί διάβρωση.

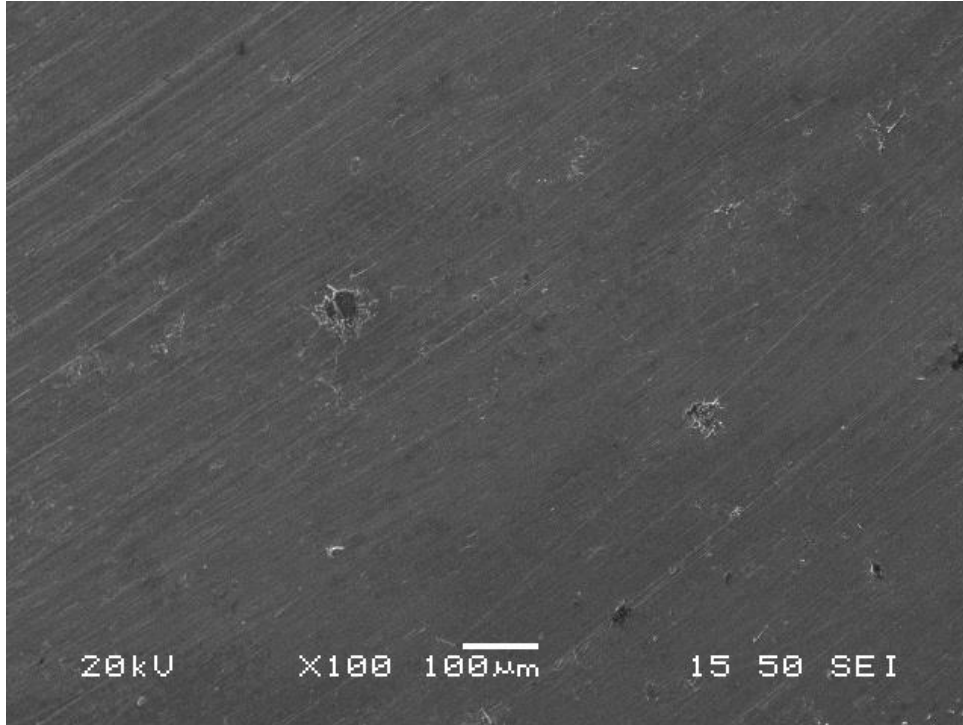
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	4.90
S K	2.31
Ti K	44.87
Cr K	10.62
Co K	7.99
Ni K	29.30
Totals	100.00

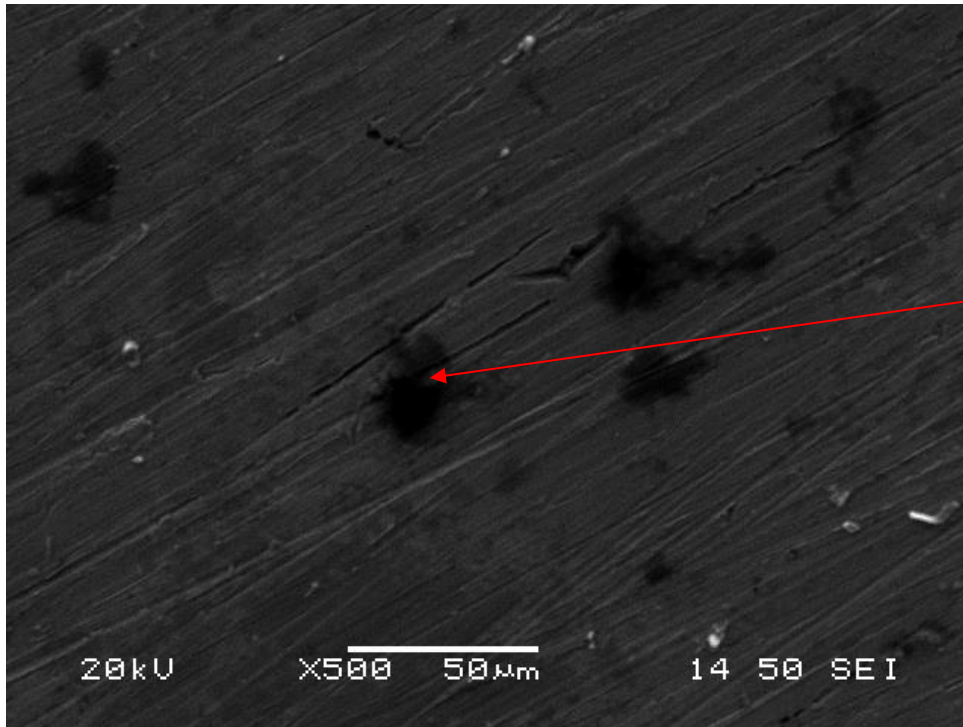
**Εικόνα 68.** Ομοιόμορφη διάβρωση του μετάλλου βάσης λόγω της επιθετικότητας του περιβάλλοντος (πυκνό  $H_2SO_4$ ). Παρατηρούνται ρωγματώσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου. Απεικονίζεται προϊόν διάβρωσης, πιθανώς πρόκειται για πρώην καρβίδιο, μιας και η στοιχειακή ανάλυση υποδεικνύει την υψηλή περιεκτικότητα σε υψηλό Ti.

- **Welded Zone (WZ)**



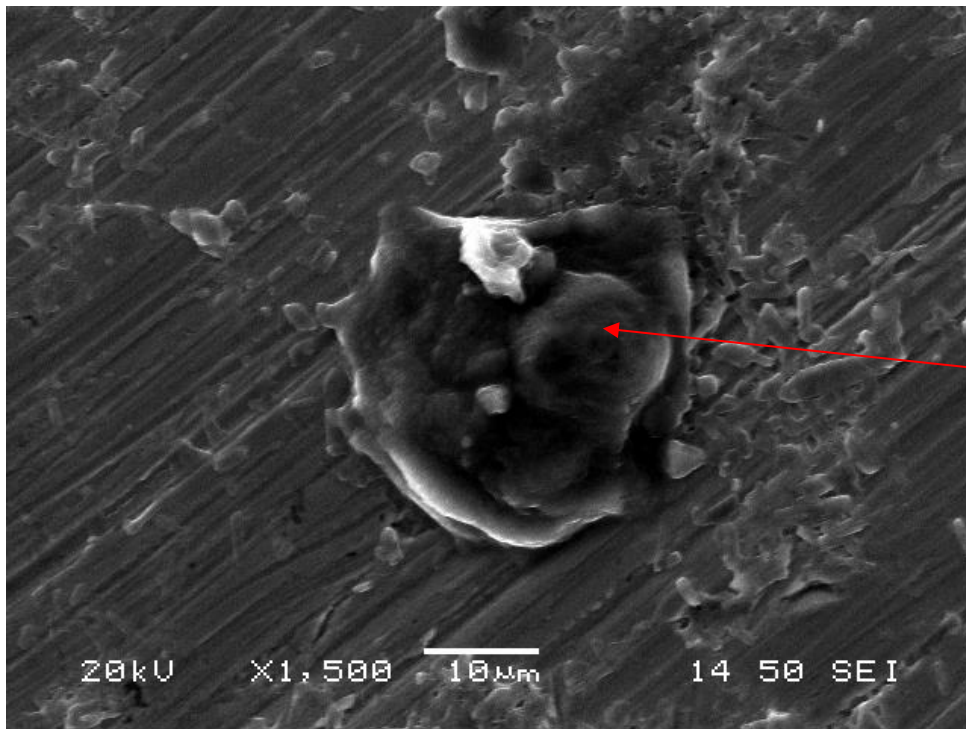
*Εικόνα 69. Παρατηρείται κορύφωση του φαινομένου της διάβρωσης στη ζώνη συγκόλλησης του υλικού. Το φαινόμενο της διάβρωσης εκδηλώνεται με μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τις συνθήκες 30% v/v και 60 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Τα όρια των κόκκων δε διακρίνονται.*

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	9.73
S K	6.23
Cr K	18.67
Co K	7.33
Ni K	44.74
Mo L	13.30
Totals	100.00

*Εικόνα 70. Παρατηρούνται ρωγματώσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου. Περιοχή με υψηλή περιεκτικότητα σε Mo που καταδεικνύει πιθανώς την ύπαρξη κάποιου καρβιδίου που έχει απομακρυνθεί (αποκολληθεί ή διαβρωθεί) λόγω της εμβάπτισης του δοκιμίου στο έντονα διαβρωτικό μέσο.*



Element	Weight%
O K	51.01
S K	30.82
Ti K	0.90
Cr K	3.82
Co K	2.04
Ni K	11.40
Totals	100.00

*Εικόνα 71. Απεικονιζόμενο προϊόν διάβρωσης. Η ύπαρξη στοιχείων όπως το O και το S καταδεικνύει τη διάβρωση της περιοχής. Με βάση χημική ανάλυση της απεικονιζόμενης περιοχής, παρατηρείται απεμπλουτισμός της μήτρας από Cr (μόλις 4 wt. %) που πιθανόν να αποδίδεται στην ύπαρξη καρβιδίου  $M_{23}C_6$ .*

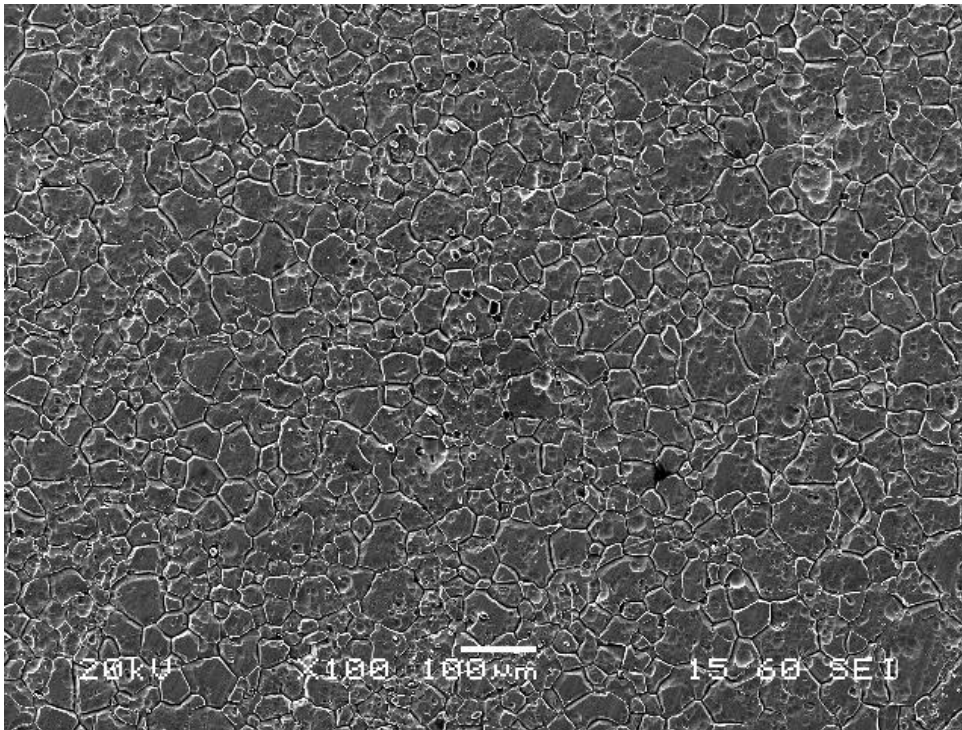
Η επίδραση του φαινομένου της διάβρωσης με χρήση υδατικού διαλύματος  $H_2SO_4$  ως διαβρωτικό μέσο, συγκέντρωσης 90% v/v σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, φαίνεται να είναι εντονότερη σε σχέση με τις συνθήκες διάβρωσης που μελετήθηκαν προηγουμένως (συγκεντρώσεις 30% v/v, 60% v/v  $H_2SO_4$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Παρατηρείται γενική διάβρωση της επιφάνειας των δοκιμίων ενώ, τα όρια των κόκκων / δενδριτών σε όλες τις μορφές του υλικού (AA, BM, WZ) δεν είναι πλέον ευδιάκριτα λόγω της υψηλής πυκνότητας του διαβρωτικού μέσου, η οποία

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

το καθιστά ιδιαίτερα επιθετικό. Η επιθετικότητα του περιβάλλοντος καταδεικνύεται από τις **Εικόνες 64, 67,70**, όπου, τα όρια των κόκκων έχουν «φαγωθεί» από την επίδραση του πυκνού θεικού οξέος.

### 3.2.1.6 Waspaloy, διάβρωση σε 30% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 50°C

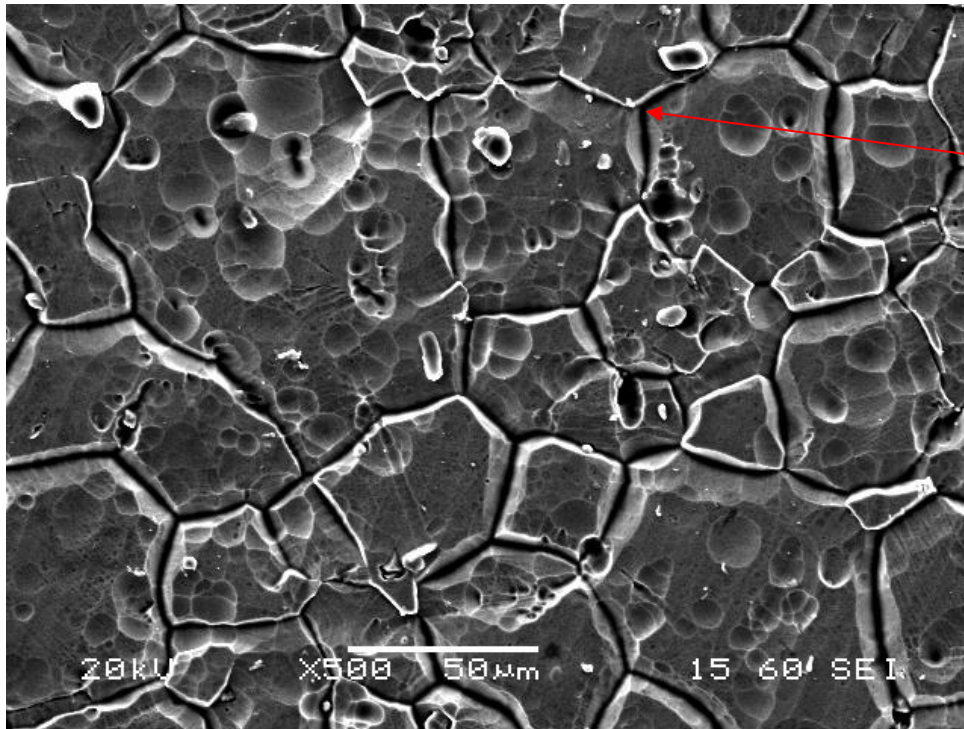
- **As Annealed (AA)**



*Εικόνα 72. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας δοκιμίου*

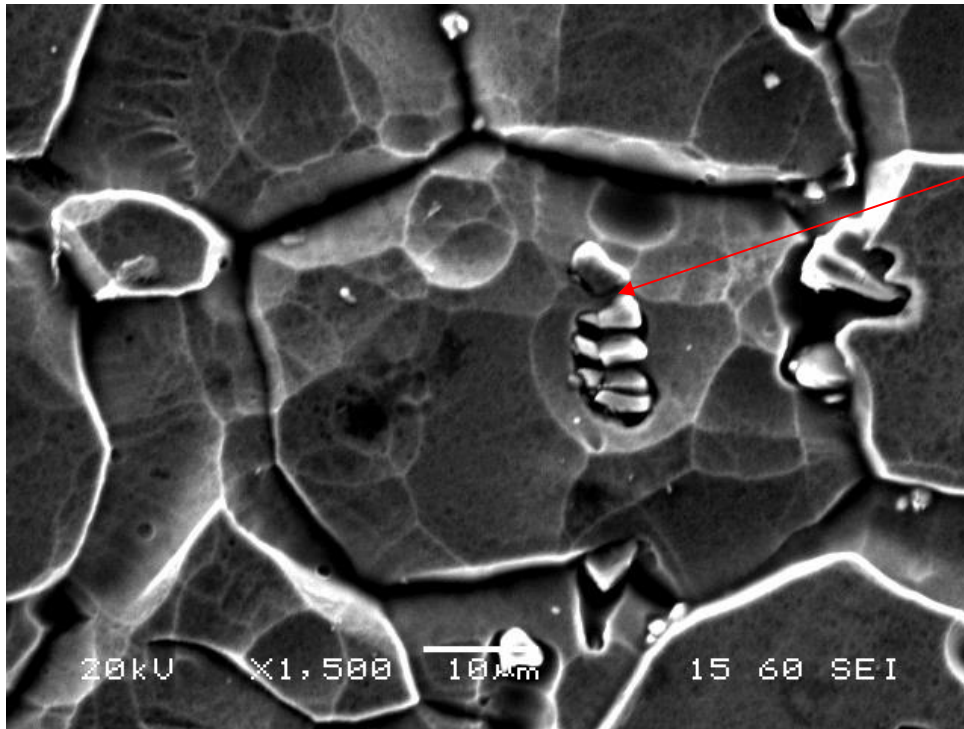


ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	31.49
Al K	0.66
S K	11.82
Ti K	2.06
Cr K	12.09
Co K	8.16
Ni K	33.72
Totals	100.00

**Εικόνα 73.** Παρατηρείται έντονη περικρυσταλλική διάβρωση (παρουσία O,S) καθώς και διασπορά φυσαλίδων  $H_2SO_4$ . Διακρίνεται περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων. Με βάση τη χημική ανάλυση, παρατηρείται απεμπλουτισμός της απεικονιζόμενης περιοχής από Cr ( 12 wt. %) που πιθανόν αποδίδεται στην περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίων  $M_{23}C_6$ .

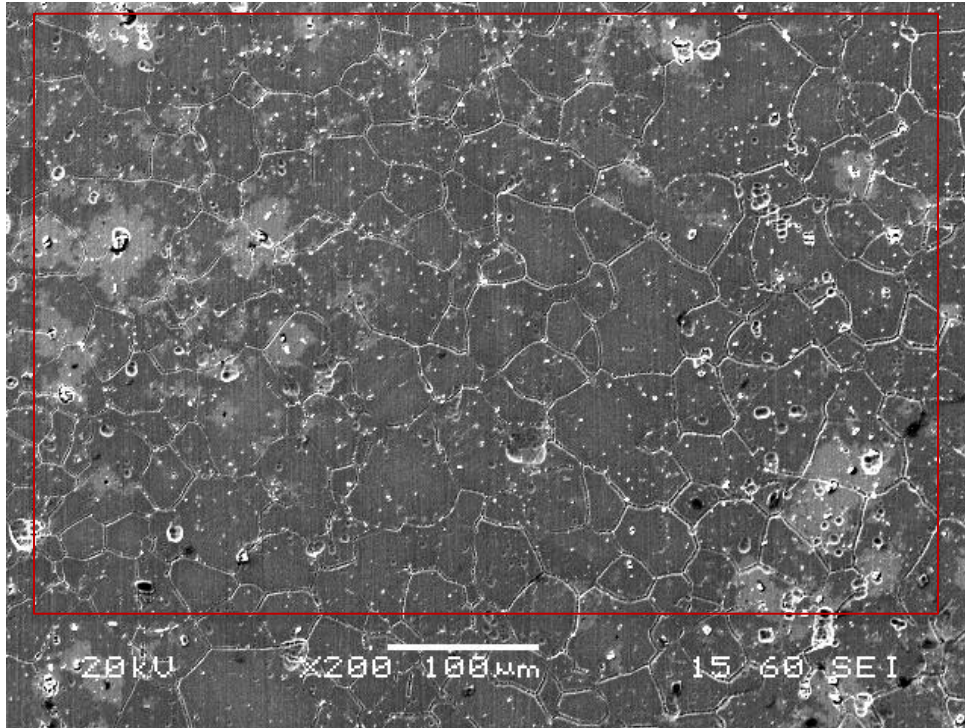


Element	Weight%
O K	33.55
S K	3.28
Ti K	31.24
Cr K	4.05
Ni K	8.65
Mo L	19.24
Totals	100.00

*Εικόνα 74. Ενδοκρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίου τύπου  $M_6C$  (υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή Ti, Mo), χαρακτηριστικής μορφολογίας zirperlike, το οποίο φαίνεται να έχει επηρεαστεί από το διαβρωτικό περιβάλλον (η στοιχειακή ανάλυση καταδεικνύει την ύπαρξη O και S). Διακρίνεται περικρυσταλλική ρωγμάτωση, καθώς και περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίων, τα οποία είναι επιρρεπή στη διάβρωση.*

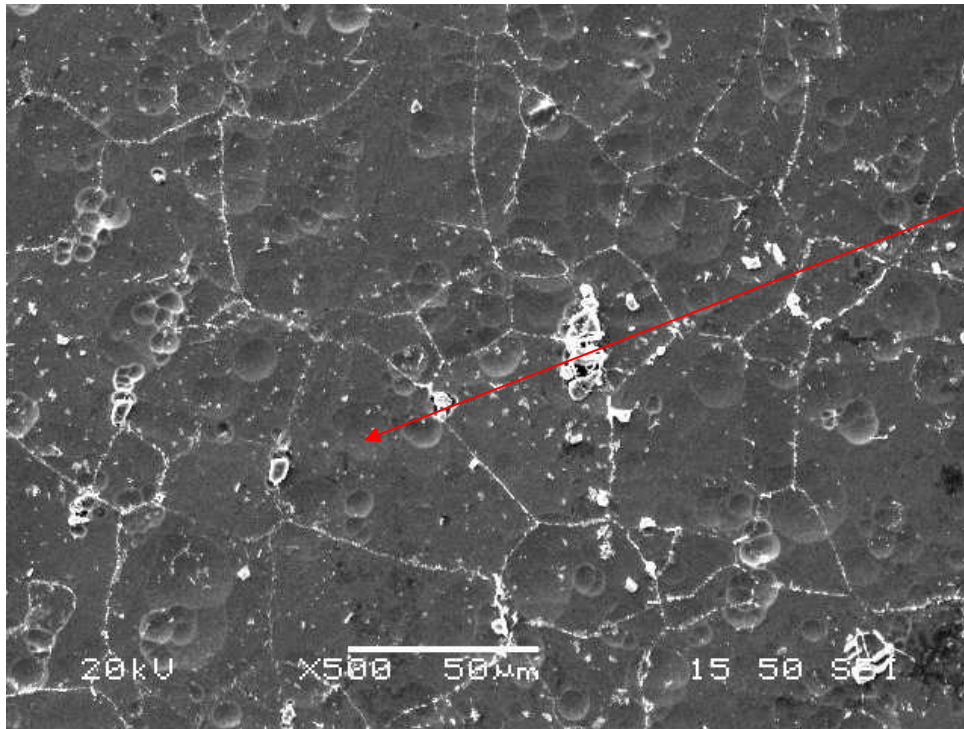


- **Base Metal (BM)**



Element	Weight%
O K	1.04
S K	2.90
Cr K	20.10
Fe K	0.89
Co K	13.84
Ni K	56.03
Mo L	5.21
Totals	100.00

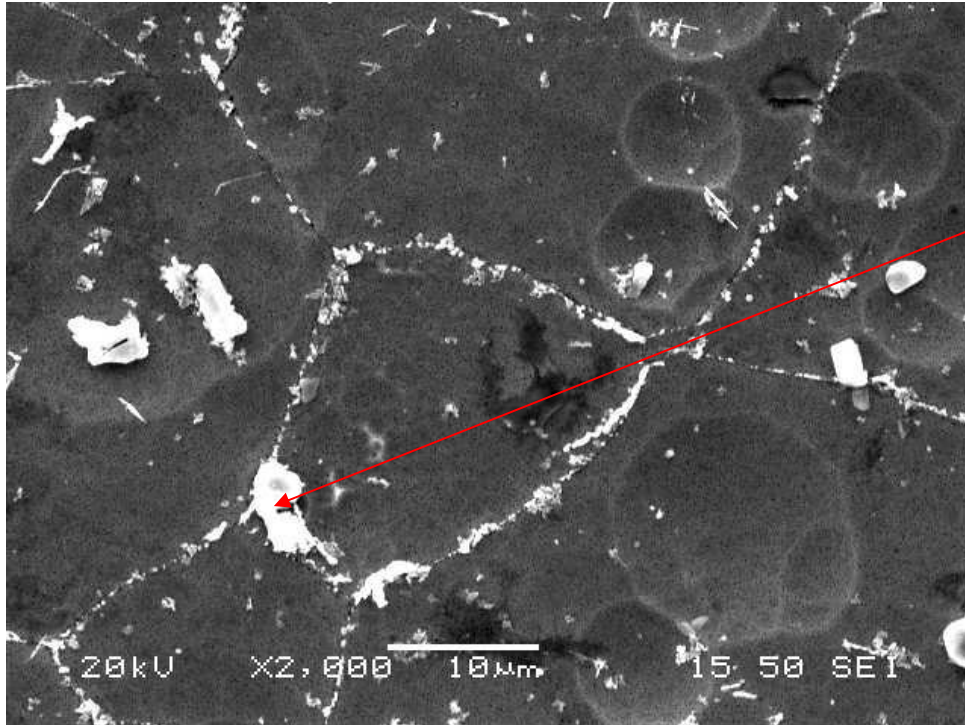
***Εικόνα 75.** Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της επιφάνειας του διαβρωμένου δοκιμίου BM. Είναι εμφανής η περικρυσταλλική διάβρωση, καθώς και η ομοιόμορφη διασπορά καρβιδίων εντός της μητρικής δομής, αλλά και σε περικρυσταλλικές θέσεις. Τα καρβίδια φαίνεται να είναι επιρρεπή στην επίδραση του διαβρωτικού μέσου, μιας και φαίνεται να έχουν υποστεί ρωγμάτωση και σε ορισμένες περιπτώσεις αποκόλληση.*



Element	Weight%
O K	51.01
S K	30.82
Ti K	0.90
Cr K	3.82
Co K	2.04
Ni K	11.40
Totals	100.00

**Εικόνα 76.** Περικρυσταλλική διάβρωση. Παρατηρείται το έντονο ανάγλυφο των ορίων των κόκκων σε συνδυασμό με την ανάπτυξη καρβιδίων ενδοκρυσταλλικά και περικρυσταλλικά. Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε σημείο στο εσωτερικό του κόκκου επιβεβαιώνει την έντονη επίδραση της διάβρωσης (ύπαρξη O και S, χαμηλή ποσοστιαία συμμετοχή Cr, μόλις 4 wt.%).

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	9.55
Ti K	46.56
Cr K	6.47
Ni K	4.19
Mo L	33.23
Totals	100.00

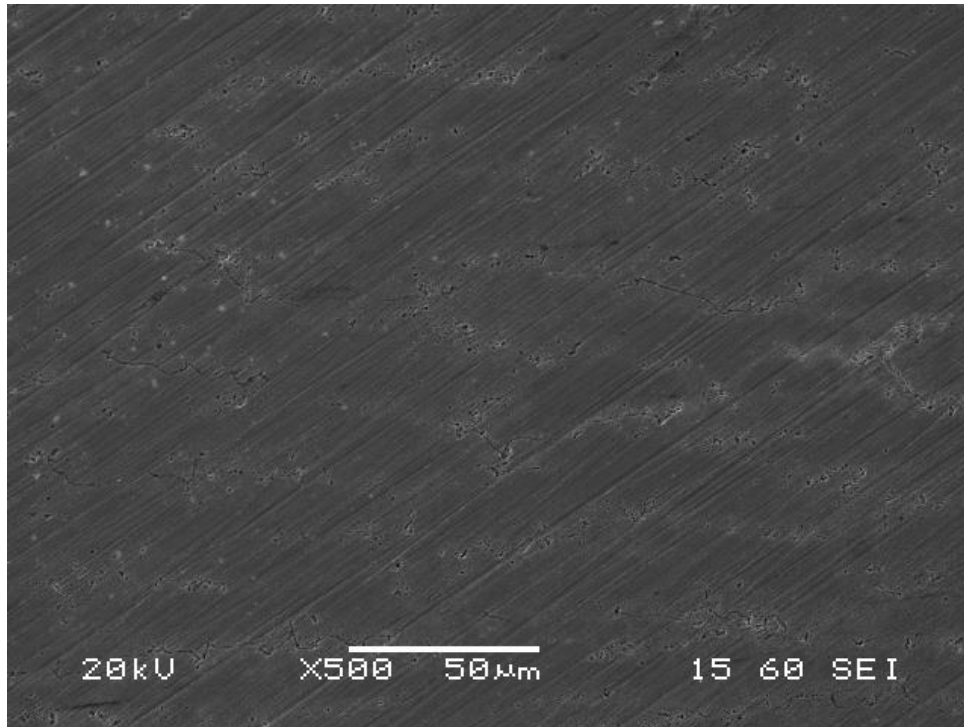
**Εικόνα 77.** Παρατηρείται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Η χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων επιτρέπει τον εντοπισμό έντονου περικρυσταλλικού τοπογραφικού αναγλύφου, το οποίο οφείλεται στην περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων εμπλουτισμένων σε Cr, η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης. Ο απεμπλουτισμός της απεικονιζόμενης περιοχής από Cr ( 6.5 wt. %) συμβάλλει στην εκδήλωση του φαινομένου. Απεικονίζεται περικρυσταλλική φύτρωση καρβιδίου, σύστασης 47 wt.% Ti, 33 wt. % Mo, το οποίο έχει υποστεί διάβρωση.

- **Welded Zone (WZ)**



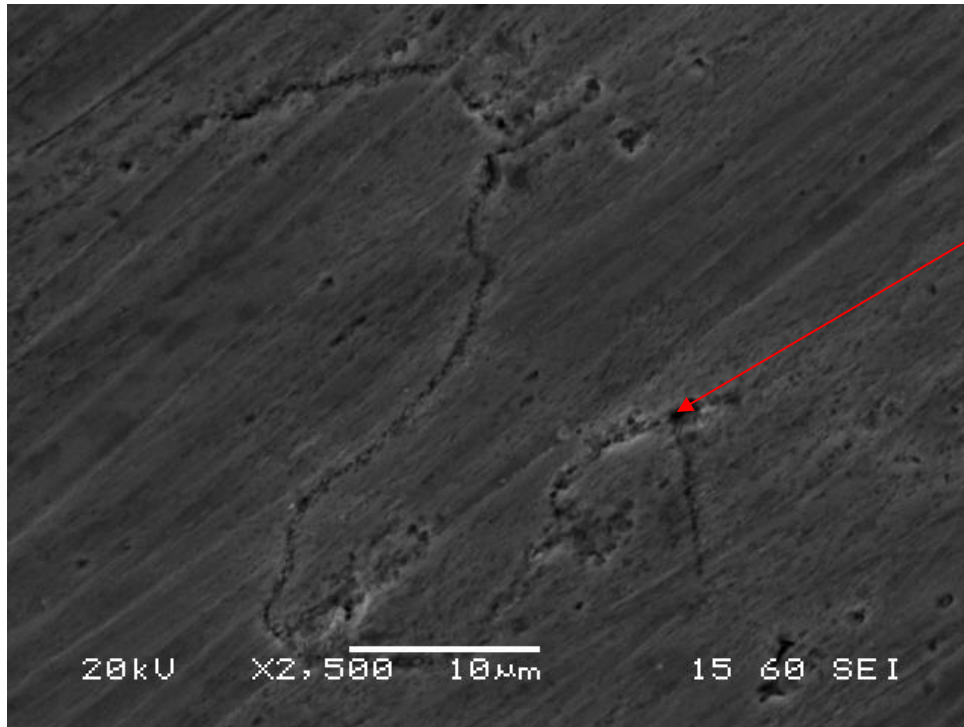
Element	Weight%
O K	1.12
Al K	1.46
S K	1.14
Ti K	2.65
Cr K	18.77
Fe K	0.77
Co K	14.19
Ni K	57.24
Mo L	2.67
Totals	100.00

*Εικόνα 78. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου WZ. Διακρίνεται η δενδριτική ανάπτυξη της ζώνης τήξης με ανομοιόμορφη κατευθυντικότητα δενδριτών.*



**Εικόνα 79.** Απεικονίζεται η διαβρωμένη επιφάνεια της ζώνης τήξης.





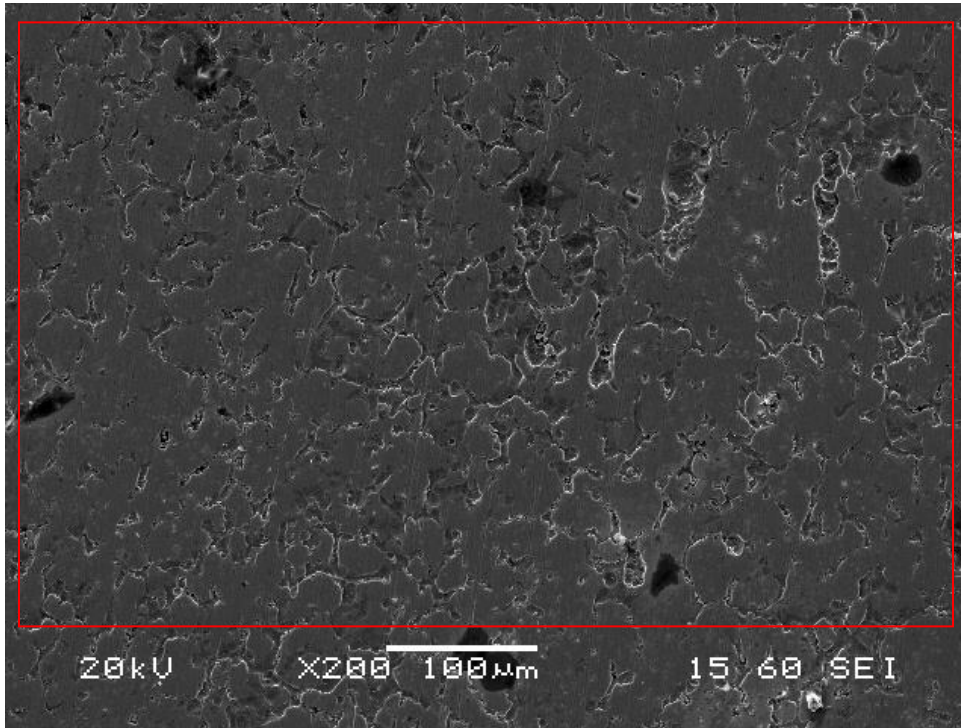
Element	Weight%
O K	10.32
S K	2.19
Ti K	13.38
Cr K	18.95
Co K	8.67
Ni K	31.31
Zr L	3.37
Mo L	11.82
Totals	100.00

**Εικόνα 80.** Περικρυσταλλική διάβρωση της ζώνης συγκόλλησης. Διακρίνονται ψαθυροποιητικές φάσεις που εμφανίζουν σημαντική περιεκτικότητα σε Zr, οι οποίες συχνά αποτελούν σημεία έναρξης ρωγματώσεων.

Μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων (AA, BM, WZ) σε 30 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε 50°C, παρατηρείται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Αυτό αποδεικνύεται από το έντονο ανάγλυφο των ορίων κόκκων (**Εικόνες 72,73,76,77**) και από την παρουσία O, S όπως προκύπτει από την στοιχειακή ανάλυση με τη χρήση EDS. Όπως φαίνεται στις **Εικόνες 77,78** (BM) η παρουσία καρβιδίων M<sub>6</sub>C και πιθανόν M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> είναι ιδιαίτερα επιβλητική, γεγονός που καθιστά το μέταλλο βάσης ιδιαίτερα επιρρεπές στη διάβρωση. Στις συγκεκριμένες μικρογραφίες, τα όρια των κόκκων φαίνεται να εμφανίζουν έντονο ανάγλυφο, το οποίο πιθανόν οφείλεται στην περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων εμπλουτισμένων σε Cr, η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης κατά το οποίο παρατηρείται απογύμνωση της μήτρας από Cr, κραματικό στοιχείο που προσδίδει υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία. Η ένταση του φαινομένου για όλα τα δοκίμια, δεν παρουσιάζει διαφορές συγκριτικά με το περιβάλλον συγκέντρωσης 30% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, σε θερμοκρασία 25°C (**Εικόνες 46,72** για AA, **Εικόνες 50,76** για BM, **Εικόνες 52,78** για WZ ).

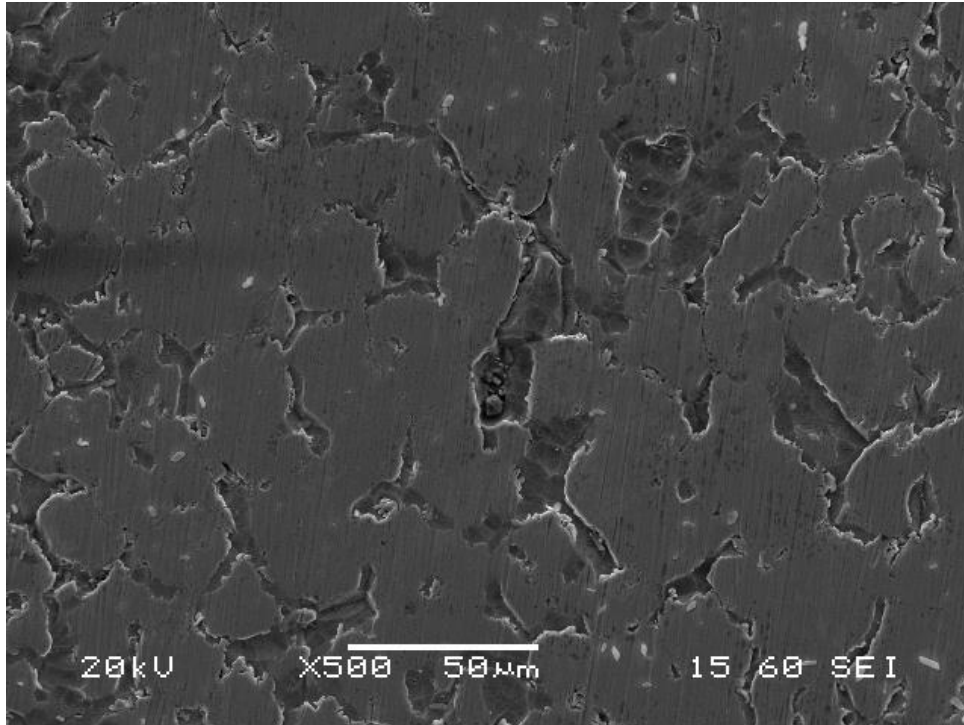
**3.2.1.7 Waspaloy, διάβρωση σε 60% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 50°C**

- **As Annealed (AA)**



Element	Weight%
O K	4.47
Al K	2.26
S K	1.91
Ti K	3.66
Cr K	18.85
Co K	13.08
Ni K	55.78
Totals	100.00

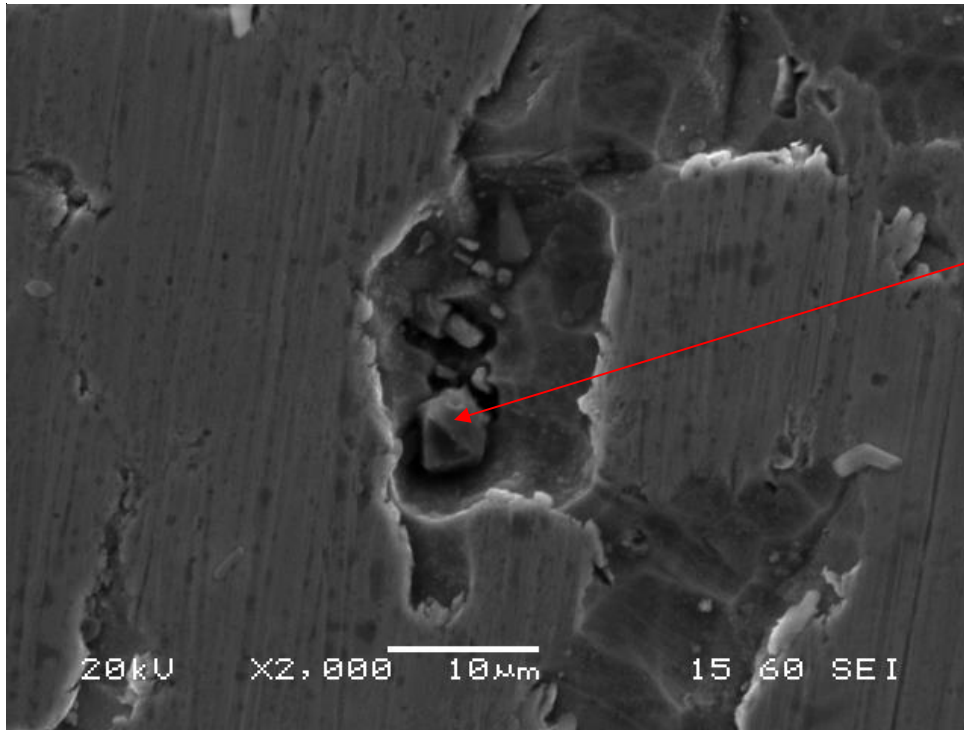
*Εικόνα 81. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας δοκιμίου AA.*



*Εικόνα 82. Απεικονιζόμενη διαβρωμένη επιφάνεια με ισχή παρουσία καρβιδίων. Παρατηρείται περικρυσταλλική ρωγμάτωση.*



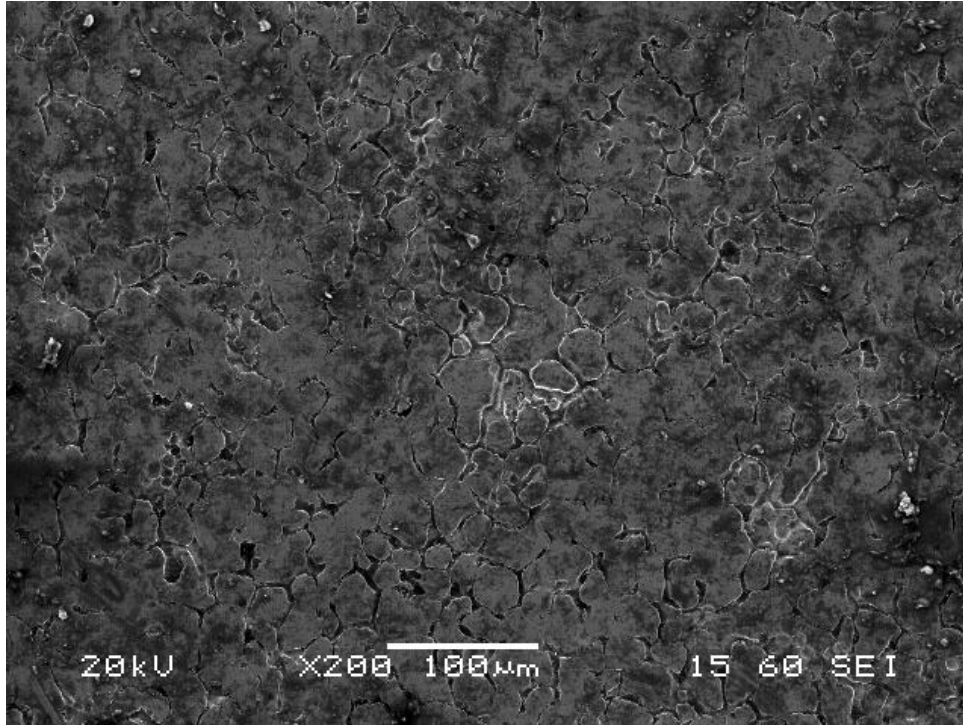
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



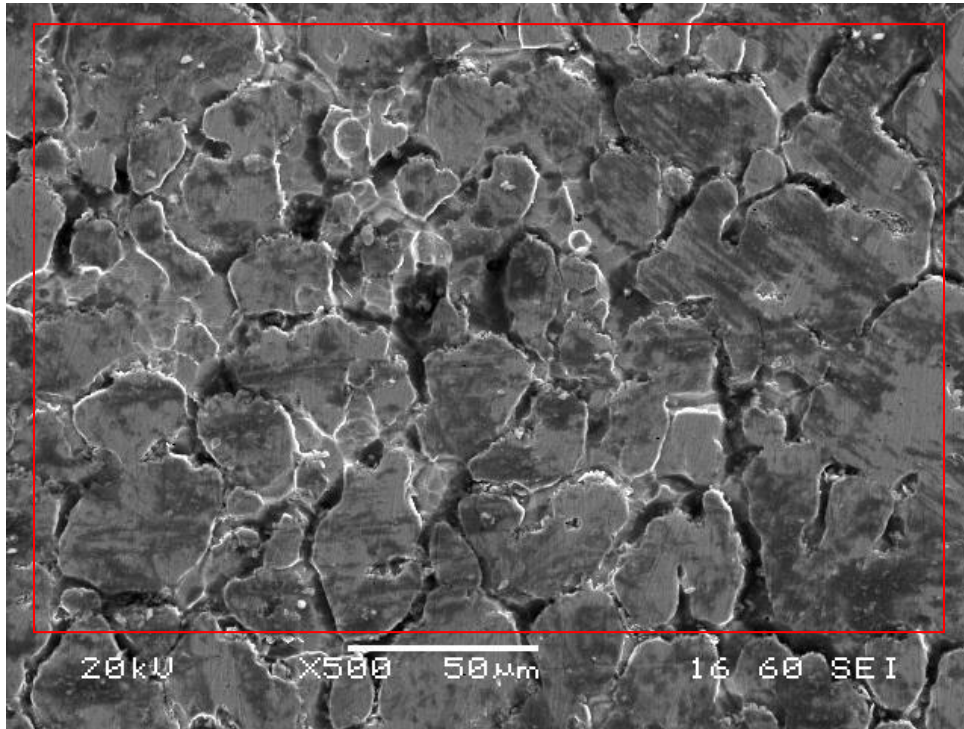
Element	Weight%
O K	43.89
Al K	1.75
S K	1.65
Ti K	28.61
Cr K	4.47
Co K	2.01
Ni K	8.18
Mo L	9.44
Totals	100.00

**Εικόνα 83.** Διακρίνεται διαβρωμένο καρβίδιο τύπου  $M_6C$  (υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή  $Ti$ ,  $Mo$ ). Φαίνεται να έχει αποκολληθεί μέρος του καρβιδίου, καθώς είναι ευδιάκριτο το αποτύπωμα του.

- **Base Metal (BM)**

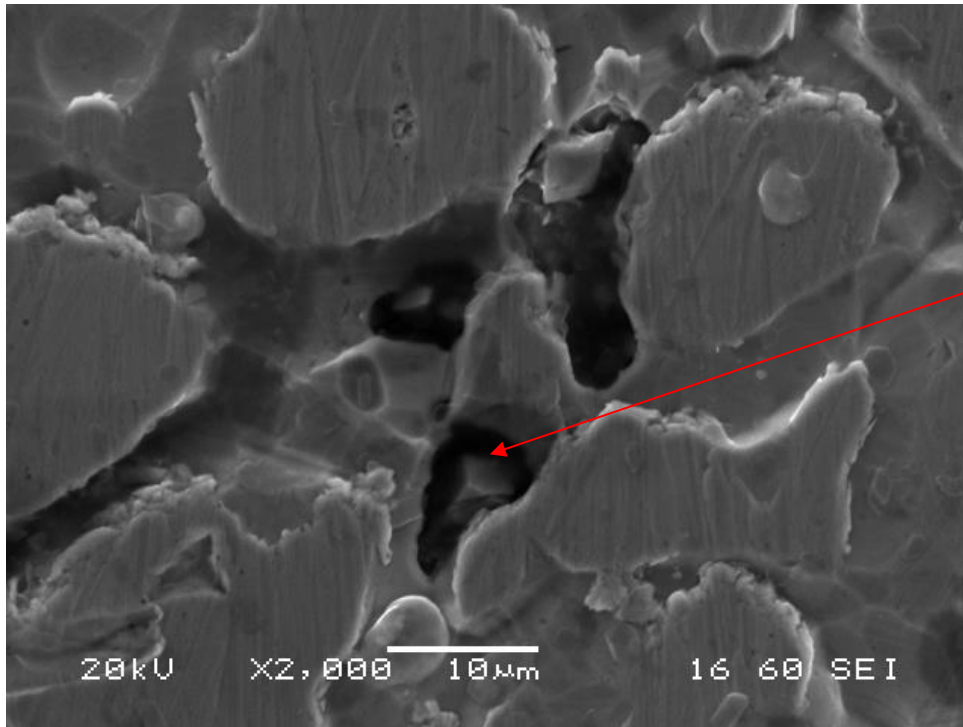


*Εικόνα 84. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων σάρωσης διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου BM. Διακρίνεται το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης.*



Element	Weight%
O K	3.42
Al K	1.10
Ti K	3.07
Cr K	18.05
Fe K	1.15
Co K	13.66
Ni K	54.67
Mo L	4.88
Totals	100.00

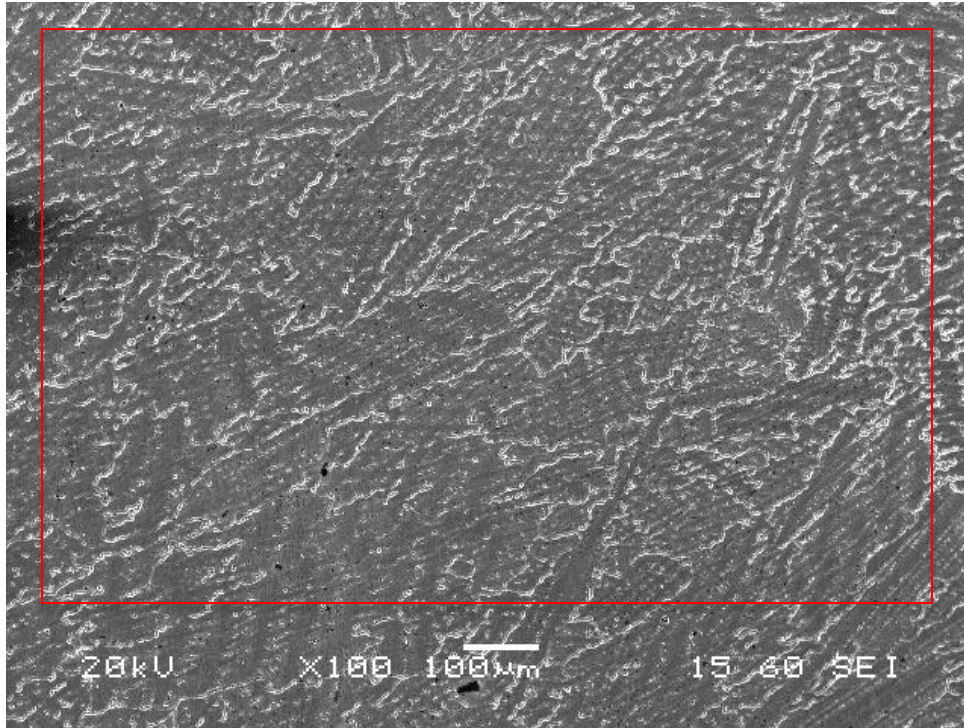
**Εικόνα 85.** Έντονα διαβρωμένη (περικρυσταλλικά κυρίως) επιφάνεια του μετάλλου βάσης, που αποδίδεται στην ύπαρξη O, με βάση τη χημική ανάλυση.



Element	Weight%
O K	20.78
S K	2.28
Ti K	70.50
Mo L	6.45
Totals	100.00

*Εικόνα 86. Παρουσία καρβιδίου τύπου MC (υψηλό ποσοστό Ti), κυβοειδούς μορφολογίας, το οποίο έχει επηρεαστεί από το διαβρωτικό περιβάλλον.*

- **Welded Zone (WZ)**

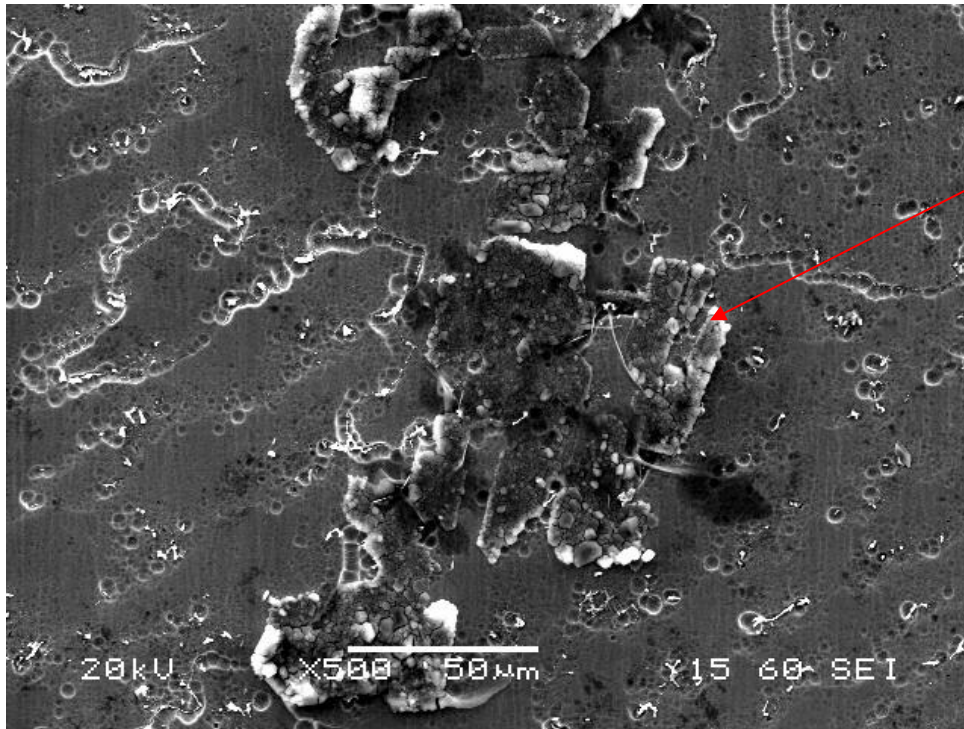


Element	Weight%
O K	3.59
Al K	1.25
S K	0.69
Ti K	2.98
Cr K	18.04
Fe K	1.05
Co K	12.48
Ni K	55.38
Mo L	4.54
Totals	100.00

*Εικόνα 87. Μικρογραφία της ζώνης τήξης του δοκιμίου WZ, έπειτα από την έκθεσή του σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον. Παρατηρείται ανομοιόμορφης κατευθυντικότητας ανάπτυξη δενδριτών.*

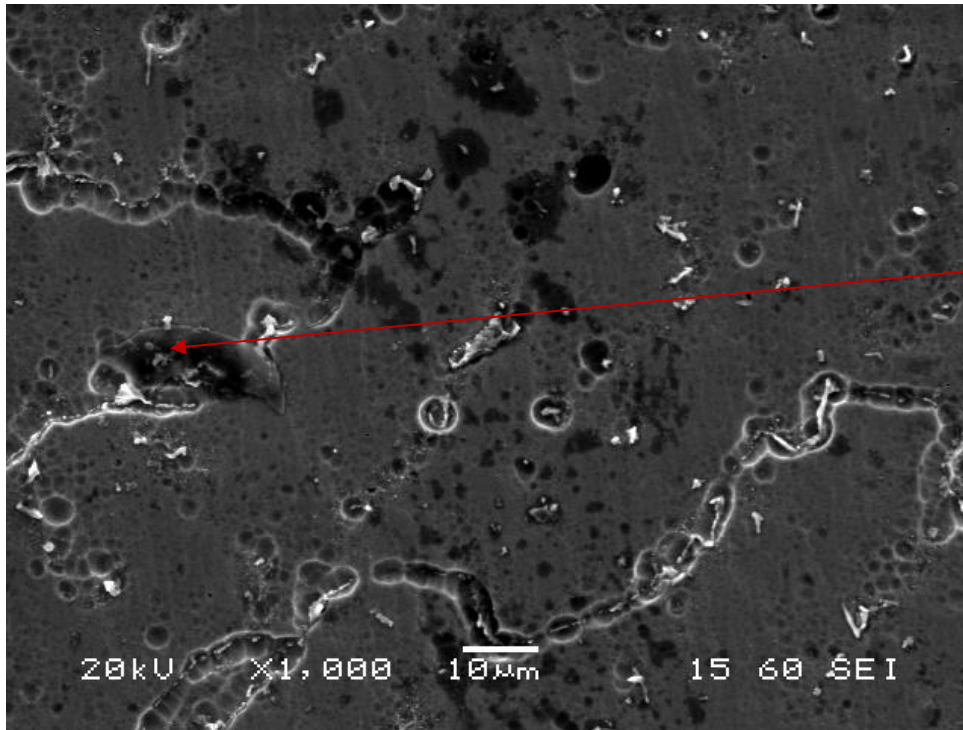


ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	49.67
S K	11.79
Ti K	1.03
Cr K	5.61
Fe K	0.97
Co K	4.74
Ni K	26.19
Totals	100

**Εικόνα 88.** Αποσχίσεις στη ζώνη τήξης του δοκιμίου WZ. Παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης, με βάση τη χημική ανάλυση (παρουσία O, S) που καταδεικνύουν την επίδραση της διάβρωσης.



Element	Weight%
O K	8.91
Al K	1.10
S K	7.58
Ti K	3.49
Cr K	20.40
Fe K	0.98
Co K	11.05
Ni K	44.80
Totals	100

**Εικόνα 89.** Περιδενδριτική διάβρωση που πιθανόν οφείλεται στην παρουσία καρβιδίων  $M_{23}C_6$  στα όρια των δενδριτών. Παρατηρείται ενδοδενδριτική και περιδενδριτική κατακρήμνιση καρβιδίων.

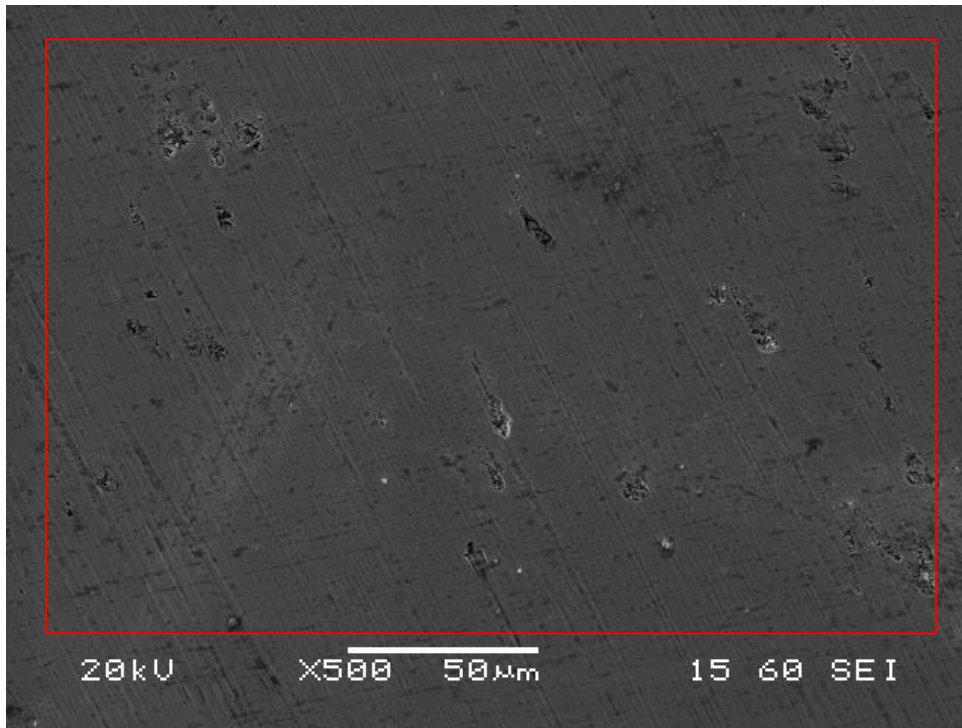
Η επίδραση του φαινομένου της διάβρωσης με χρήση υδατικού διαλύματος  $H_2SO_4$  ως διαβρωτικό μέσο, συγκέντρωσης 60% v/v σε θερμοκρασία 50°C, φαίνεται να είναι εντονότερη σε σχέση με τις συνθήκες διάβρωσης που μελετήθηκαν προηγουμένως (συγκέντρωση 30% v/v, στους 50°C) λόγω της αύξησης της πυκνότητας του υδατικού διαλύματος. Η ύπαρξη καρβιδίων τύπου  $M_6C$  και προϊόντων διάβρωσης και οι αποσχίσεις περιοχών στην επιφάνεια του υλικού όπως φαίνεται στις **Εικόνες 83, 86, 89** είναι καθοριστικές για την ελάττωση της αντίστασης σε διάβρωση του κράματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα δοκίμια AA και BM, τόσο σε 30% v/v, όσο και σε 60% v/v  $H_2SO_4$  δεν παρουσιάζουν σημαντικές μορφολογικές διαφορές, αλλά ούτε και διαφοροποιήσεις στη χημική τους σύσταση. Ίσως το φαινόμενο να εκδηλώνεται με μεγαλύτερη ένταση στο περιβάλλον 60% v/v  $H_2SO_4$  διότι η προσβολή των ορίων των κόκκων είναι πιο έντονη (δεν φαίνεται τόσο

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

έντονο ανάγλυφο), όπως απεικονίζεται στις ηλεκτρονικές μικρογραφίες σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων (Εικόνες 73,82 για AA και Εικόνες 76,85 για BM ).

### 3.2.1.8 Waspaloy, διάβρωση σε 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 50°C

- As Annealed (AA)

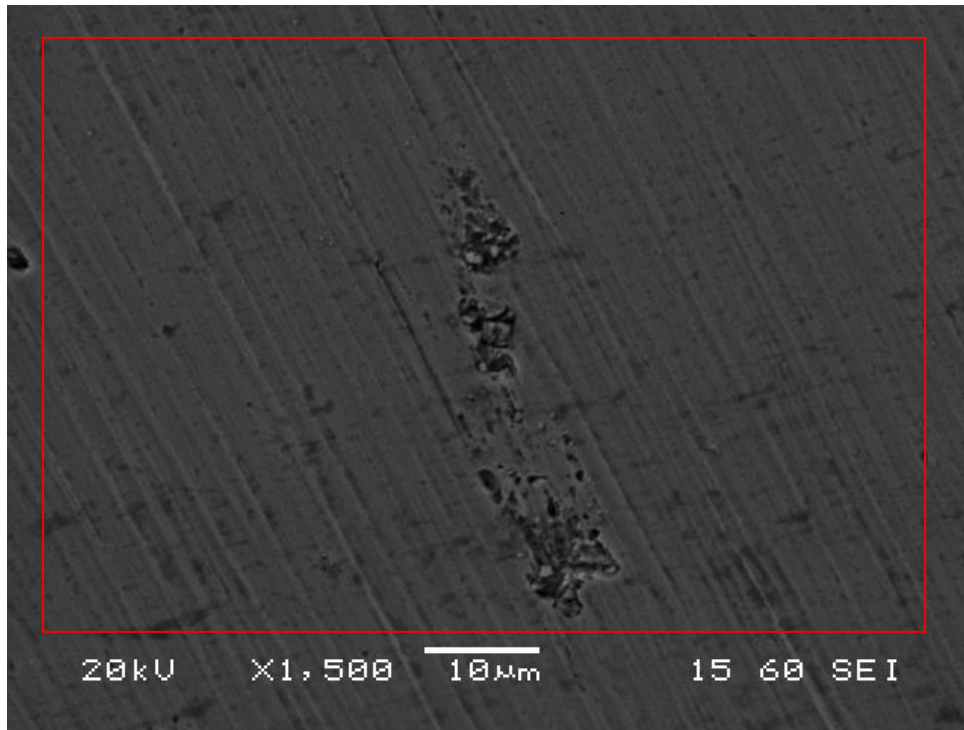


Element	Weight%
O K	1.07
Al K	1.33
Ti K	3.21
Cr K	19.25
Fe K	1.11
Co K	13.02
Ni K	55.63
Mo L	5.40
Totals	100

*Εικόνα 90. Γενική διάβρωση της απεικονιζόμενης επιφάνειας, όπου παρατηρούνται αποσχίσεις. Επίσης, διακρίνονται μερικά προϊόντα διάβρωσης καθώς και καρβίδια μορφολογίας zipperlike. Τα όρια των κόκκων έχουν εξαλειφθεί, λόγω του ιδιαίτερα επιθετικού περιβάλλοντος.*



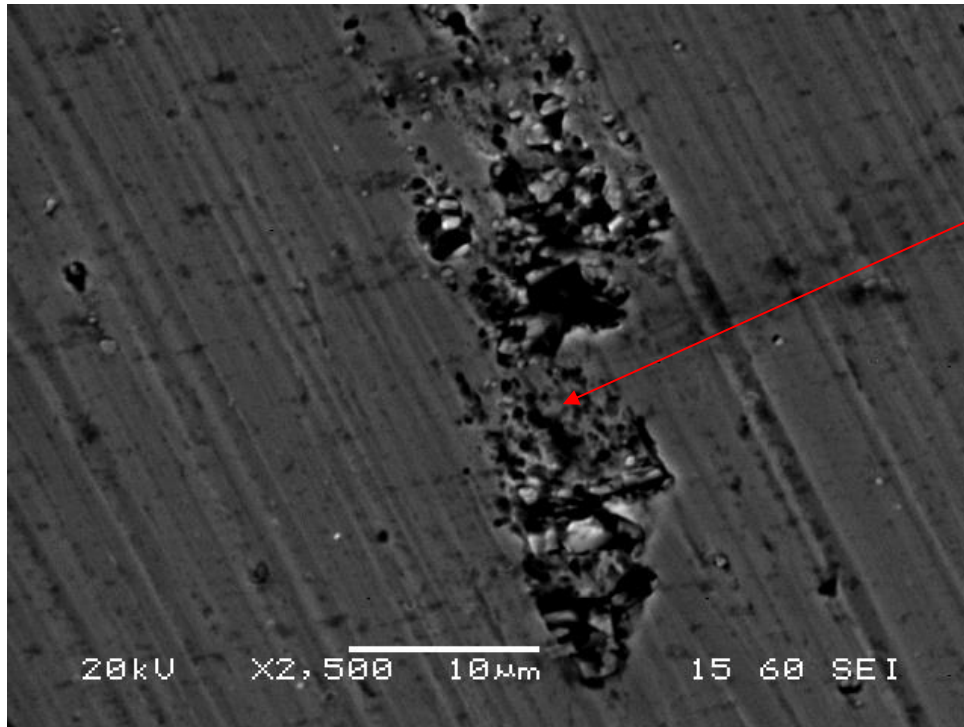
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	3.18
Al K	1.56
Ti K	2.73
Cr K	18.25
Fe K	0.93
Co K	12.57
Ni K	55.06
Mo L	5.74
Totals	100

**Εικόνα 91.** Γενικευμένη μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων σάρωσης έντονα διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου AA.

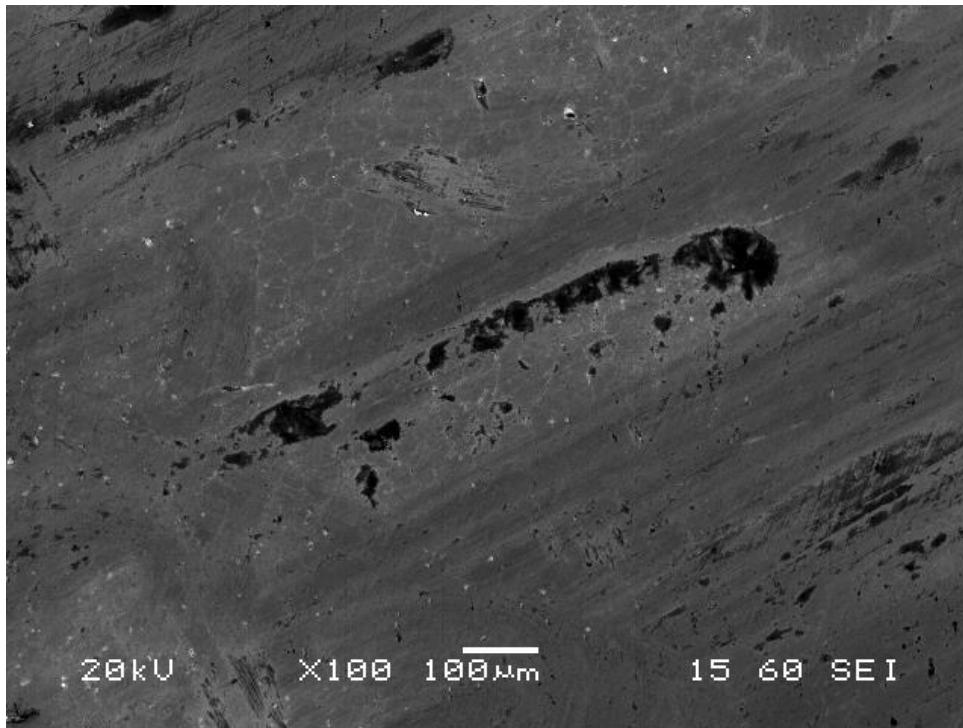
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	20.78
S K	1.83
Ti K	66.19
Cr K	3.33
Co K	1.62
Ni K	6.23
Totals	100

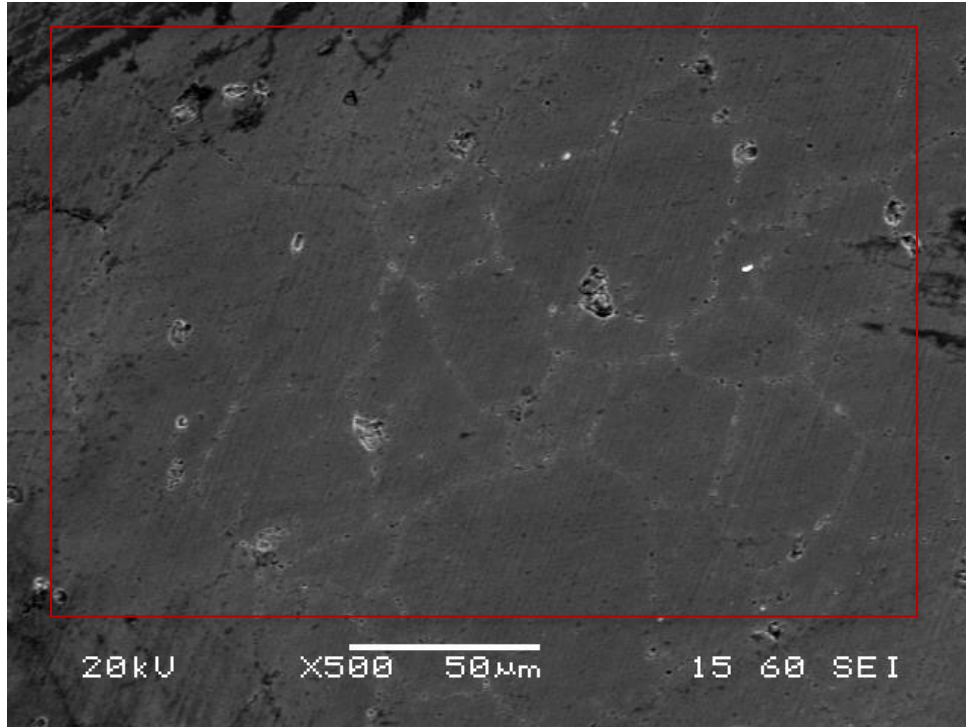
***Εικόνα 92.** Καρβίδιο, εμπλουτισμένο σε Ti, το οποίο φαίνεται να έχει αποκολληθεί / αποσχιστεί εξαιτίας αφενός της έντονης ψαθυρής φύσης του και αφετέρου λόγω του έντονα διαβρωτικού περιβάλλοντος.*

- **Base Metal (BM)**



*Εικόνα 93. Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου BM. Η επιθετικότητα του περιβάλλοντος είναι μεγάλη, λόγος για τον οποίο τα όρια των κόκκων έχουν σχεδόν εξαλειφθεί.*

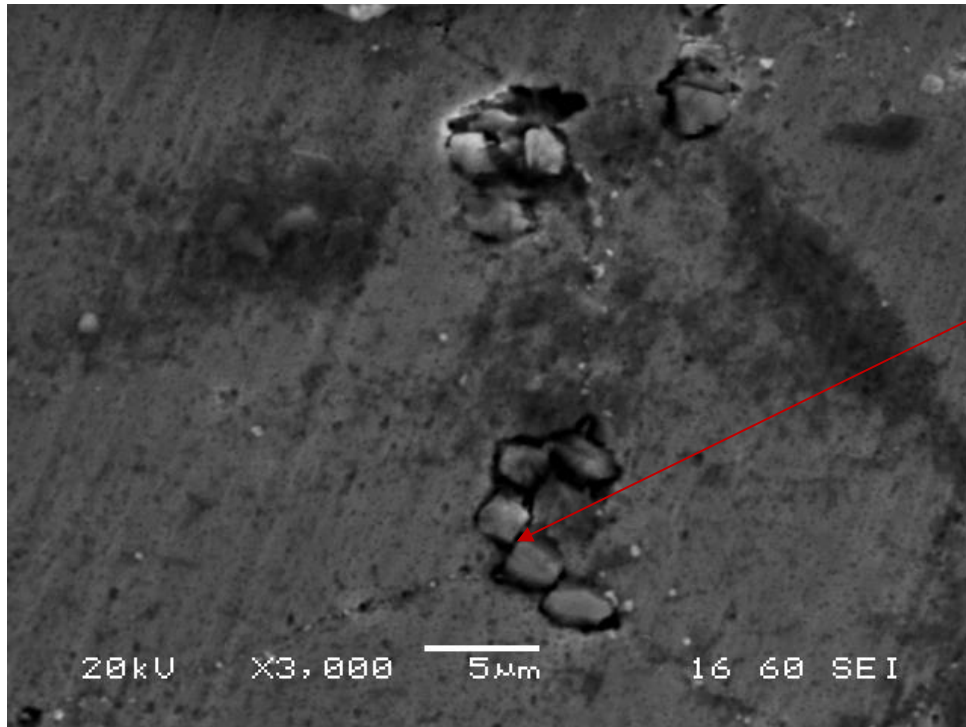
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	2.00
Al K	1.07
Ti K	2.83
Cr K	19.37
Fe K	0.82
Co K	13.04
Ni K	55.29
Mo L	5.58
Totals	100.00

**Εικόνα 94.** Διακρίνεται έντονα διαβρωμένη επιφάνεια μετάλλου βάσης και παρουσία καρβιδίων, τόσο ενδοκρυσταλλικά, όσο και περικρυσταλλικά. Τα όρια των κόκκων διακρίνονται δύσκολα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του θειικού οξέος, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία.

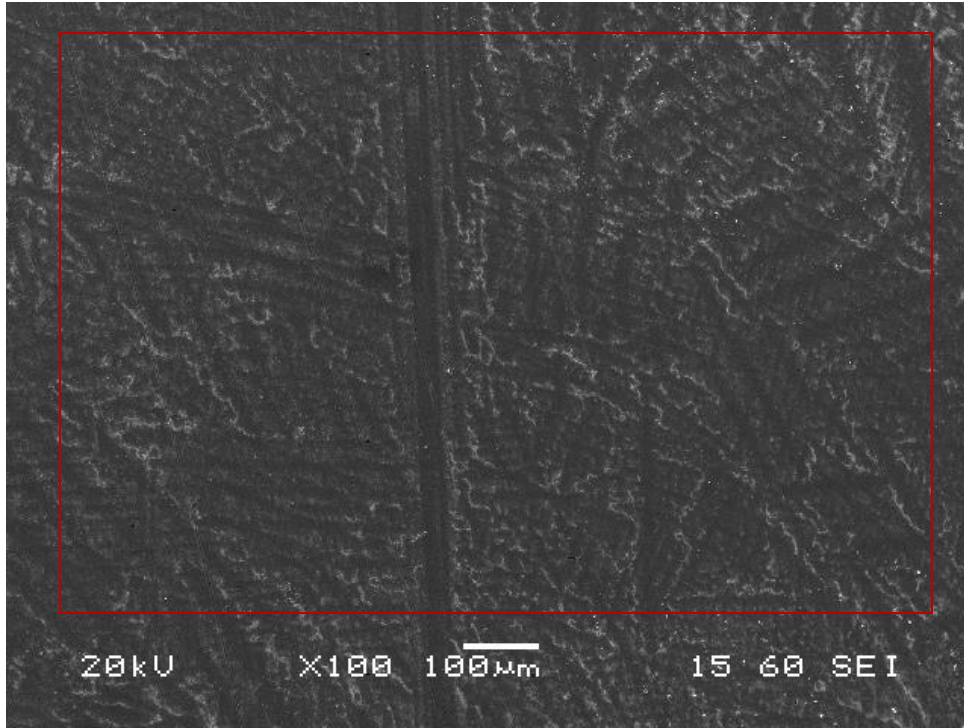
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



Element	Weight%
O K	8.00
S K	1.69
Ti K	51.64
Cr K	5.51
Ni K	4.60
Mo L	28.56
Totals	100.00

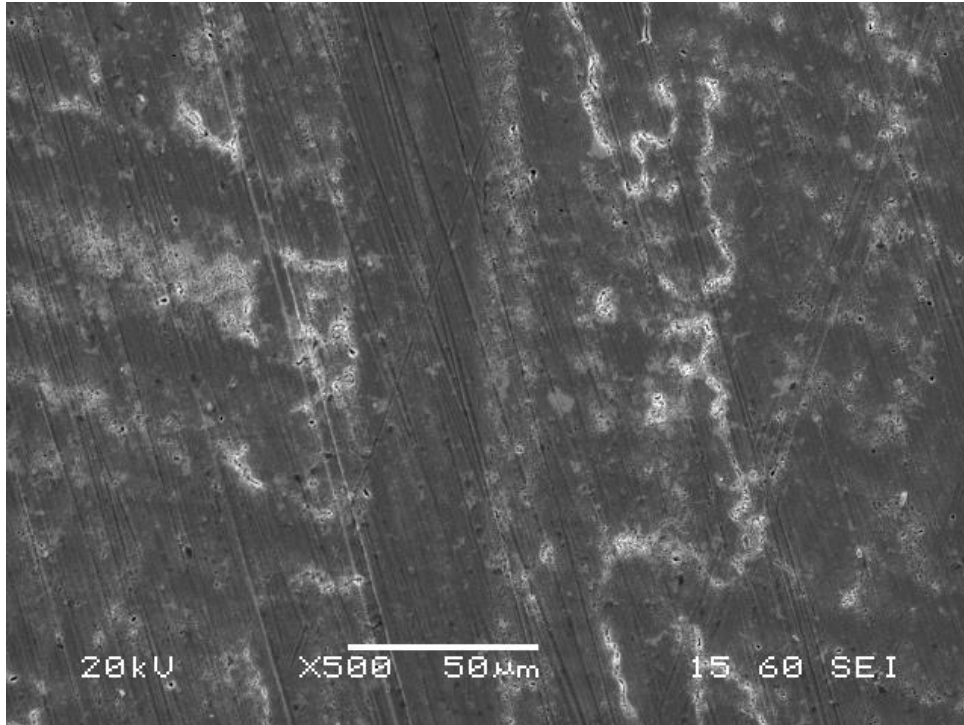
*Εικόνα 95. Διαβρωμένο καρβίδιο ( 52 % wt Ti, 29 % wt Mo). Φαίνεται να έχει παραμορφωθεί σε σχέση με την αρχική του δομή.*

- **Welded Zone (WZ)**



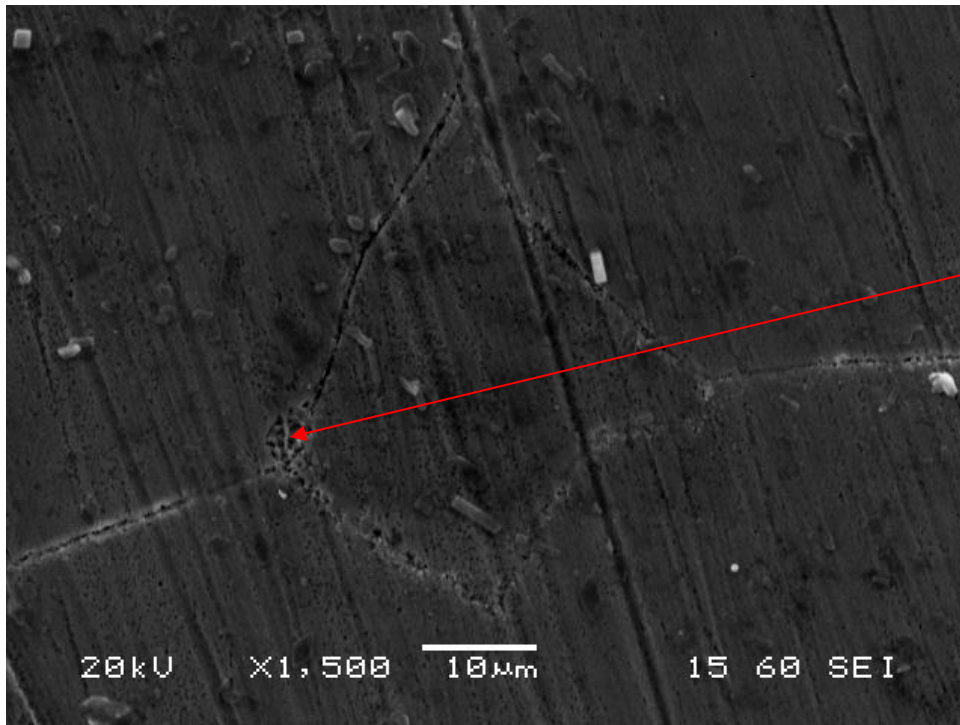
Element	Weight%
O K	2.83
Al K	0.97
Ti K	2.45
Cr K	16.47
Fe K	0.96
Co K	10.99
Ni K	46.78
Mo L	5.56
Totals	100

*Εικόνα 96. Ηλεκτρονική μικρογραφία δευτερογενών ηλεκτρονίων, όπου διακρίνεται η ανάπτυξη ανομοιόμορφων και διαβρωμένων δενδριτών (παρουσία O βάσει της χημικής ανάλυσης) στη ζώνη τήξης.*



**Εικόνα 97.** Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης δευτερογενών ηλεκτρονίων της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου WZ.





Element	Weight%
O K	1.92
S K	2.11
Ti K	2.27
Cr K	25.12
Fe K	1.13
Co K	13.24
Ni K	51.20
Mo L	3.01
Totals	100

**Εικόνα 98.** Ηλεκτρονική μικρογραφία από την περιοχή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης. Διακρίνεται σημείο ένωσης τριών κόκκων (triple junction), όπου το ποσοστό του Cr είναι σχετικά υψηλό. Αυτό καταδεικνύει την απογύμνωση της γειτονικής μητρικής περιοχής από Cr και την εμφάνιση του φαινομένου της ευαισθητοποίησης και της περικρυσταλλικής διάβρωσης.

Η επίδραση του φαινομένου της διάβρωσης με χρήση υδατικού διαλύματος  $H_2SO_4$  ως διαβρωτικό μέσο, συγκέντρωσης 90% v/v, στους 50°C, φαίνεται να είναι εντονότερη σε σχέση με τις συνθήκες που μελετήθηκαν προηγουμένως (30% v/v και 60% v/v, στους 50°C). Τα όρια των κόκκων δενδριτών κυρίως στην περίπτωση του AA δοκιμίου δεν είναι πλέον ευδιάκριτα λόγω της υψηλής πυκνότητας του διαβρωτικού μέσου, η οποία το καθιστά ιδιαίτερα επιθετικό για το συγκεκριμένο υλικό. Η επιθετικότητα του περιβάλλοντος απεικονίζεται στις **Εικόνες 90,91,93,94**.



### **3.2.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X**

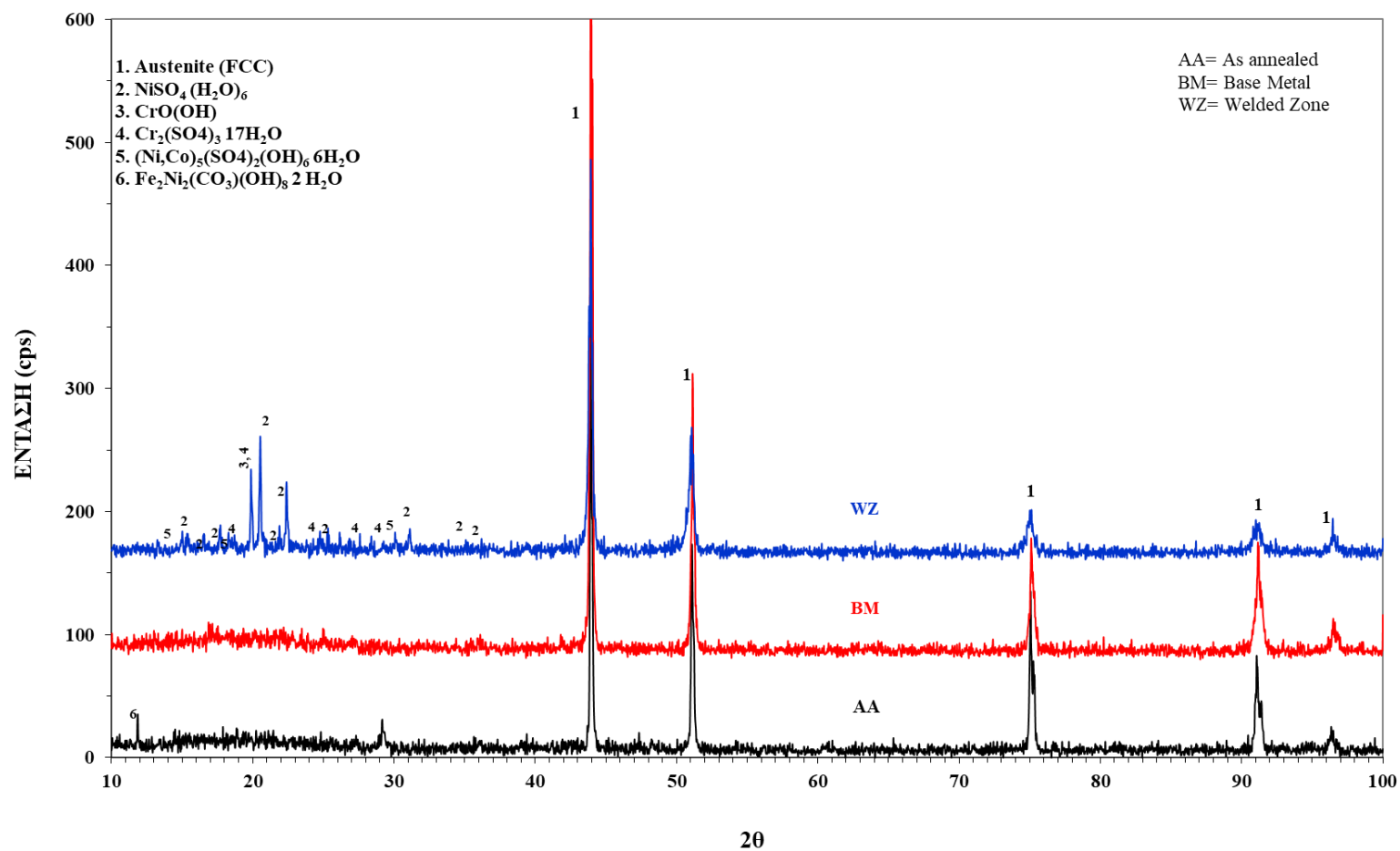
Μέσω της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X, πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των μικρογραφικών συστατικών και των προϊόντων διάβρωσης (υδροξείδια, οξείδια, θεικές και ανθρακικές ενώσεις) που σχηματίζονται στο ανοδικό τμήμα της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης διάβρωσης.

Κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση φάσεων που έχουν ελάχιστο κλάσμα όγκου 2%, ελάχιστο μέσο μέγεθος κατανομής κόκκων ίσο με 0.2  $\mu\text{m}$ , ενώ σημαντικές για την ταυτοποίηση είναι η ομοιομορφία της διασποράς και η μορφολογία των φάσεων.

Στις εικόνες που ακολουθούν απεικονίζονται συγκριτικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, που λήφθηκαν για τα δοκίμια AA, BM, WZ σε 30% v/v, 60% v/v, 90% v/v, στους 25°C και στους 50°C. Τα διαγράμματα κατέδειξαν την παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών που αντιστοιχούν στην μητρική ωστενιτική δομή καθώς και σε προϊόντα διάβρωσης που αναπτύσσονται μετά την επίδραση του διαβρωτικού μέσου. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της διάβρωσης σε 60% v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στους 50°C εντοπίστηκαν καρβίδια  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , τα οποία δεν είναι παρατηρήσιμα μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης λόγω του νανοκρυσταλλικού τους μεγέθους

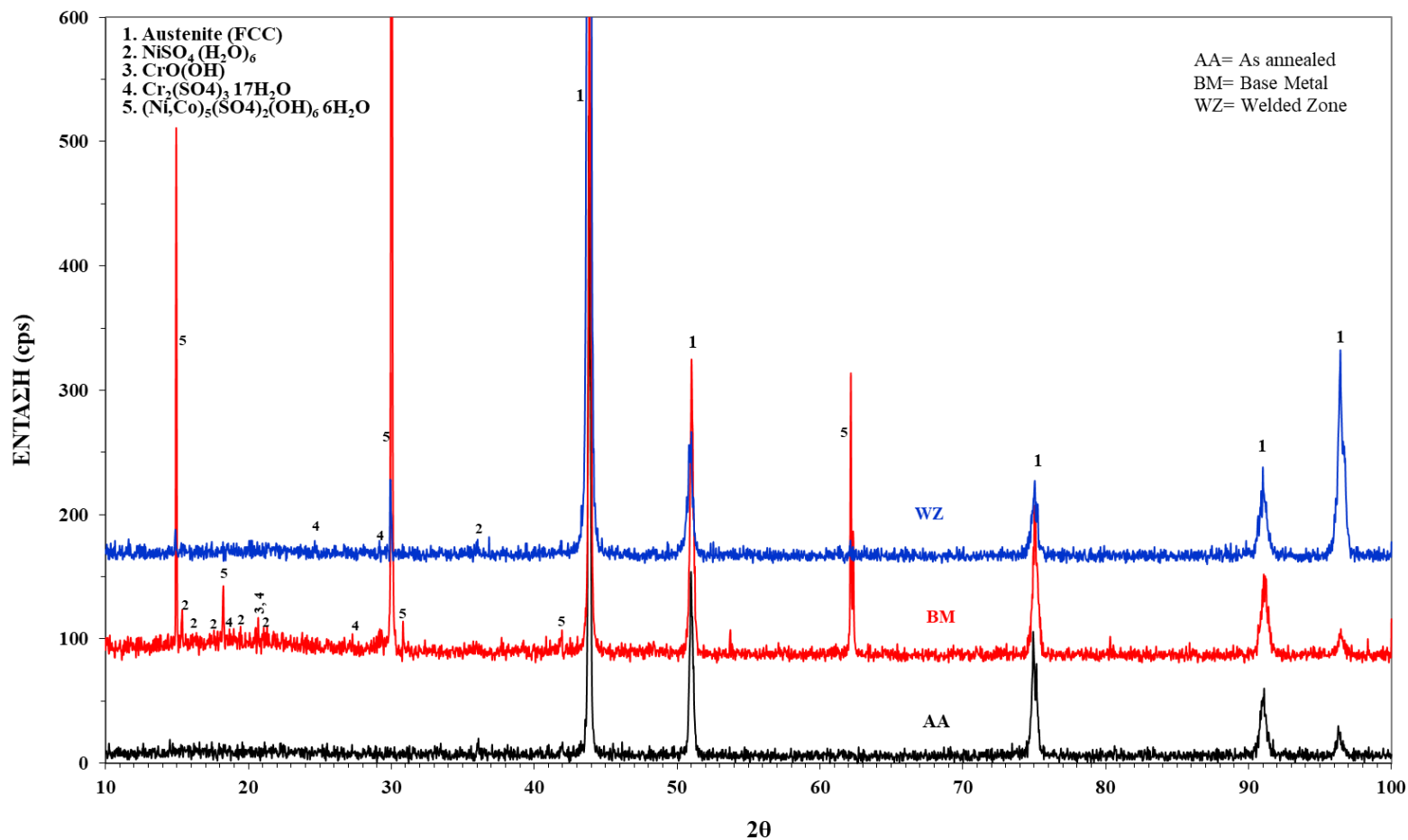
## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (*Waspaloy*)

### 3.2.2.1 *Waspaloy* σε 30%, 60%, 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 25 °C



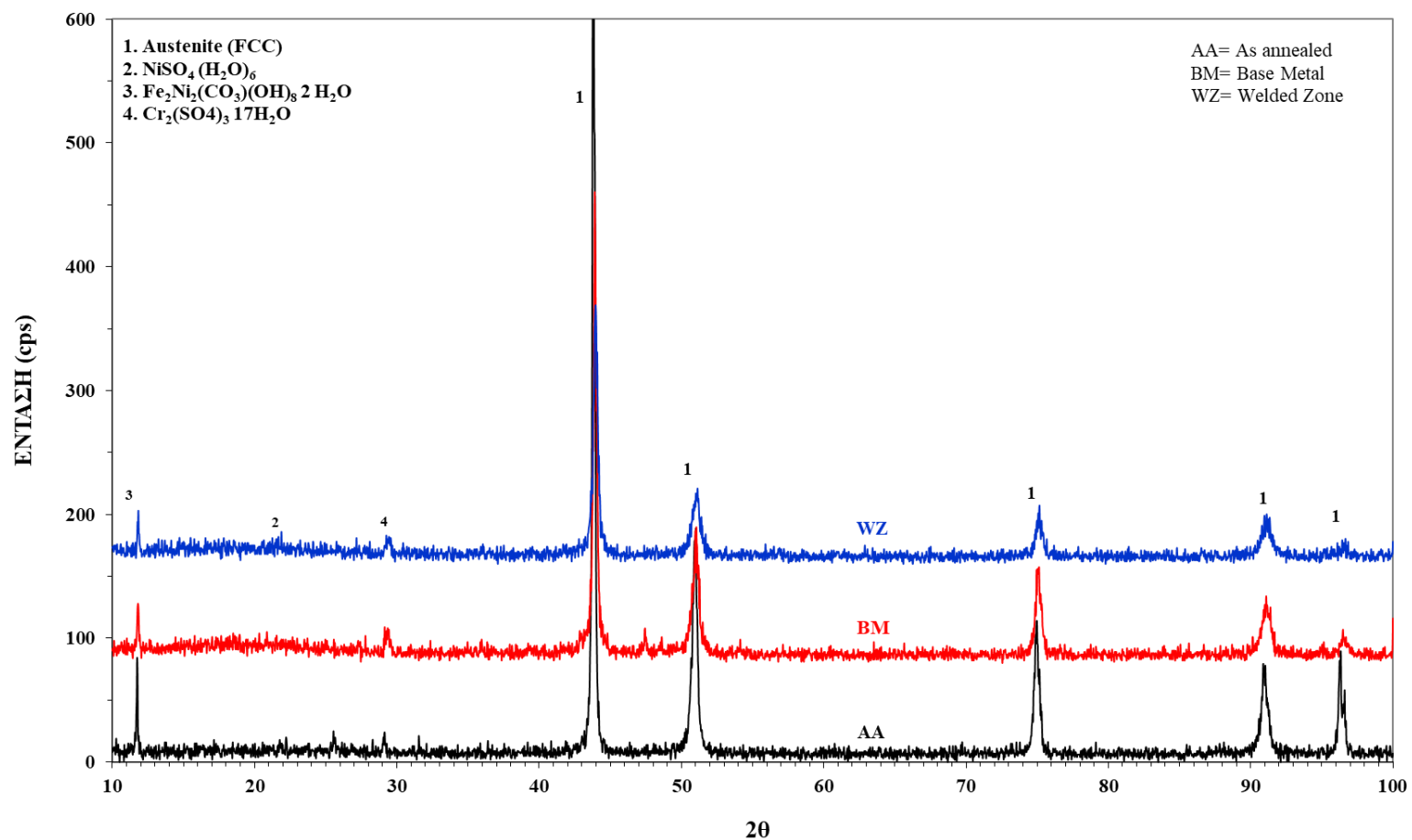
Εικόνα 99. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμών *Waspaloy* τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θεικού οξέος, συγκέντρωσης 30% v/v, σε θερμοκρασία 25°C.

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



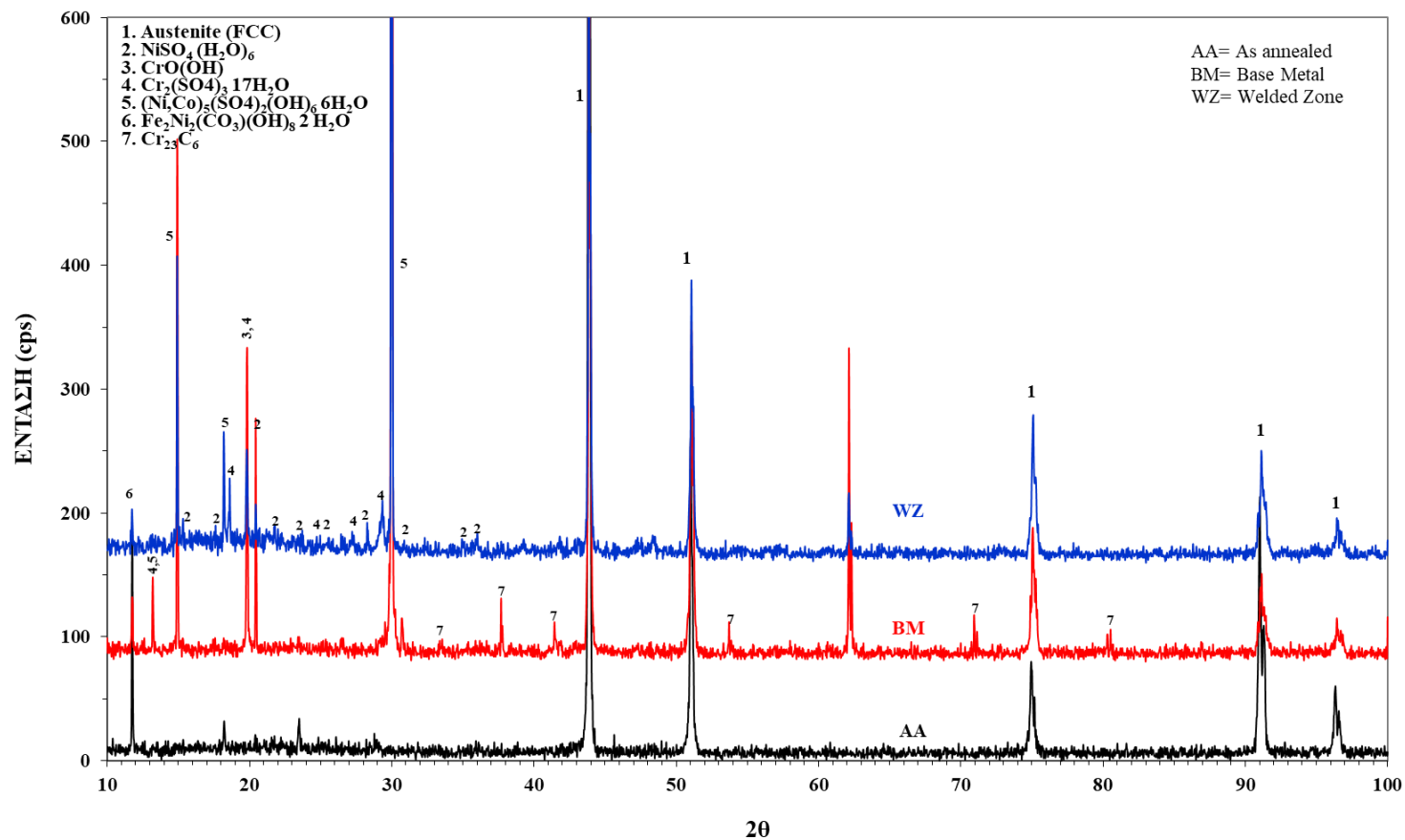
*Εικόνα 100. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιodynamικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 60% v/v, σε θερμοκρασία 25°C.*

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



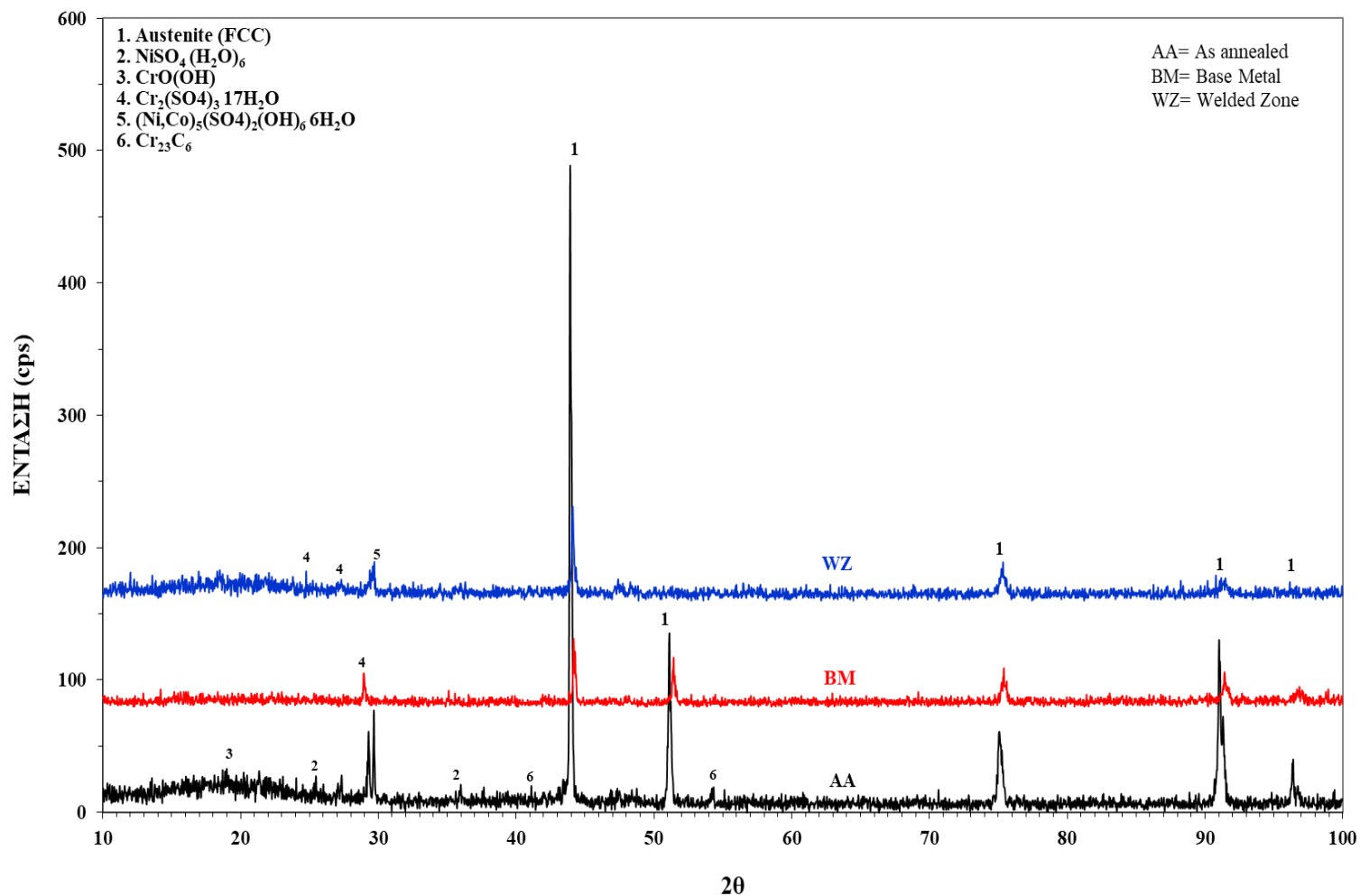
*Εικόνα 101. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμών Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιodynamικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 90% ν/ν, σε θερμοκρασία 25°C.*

**3.2.2.2 Waspaloy σε 30%, 60%, 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 50 °C**



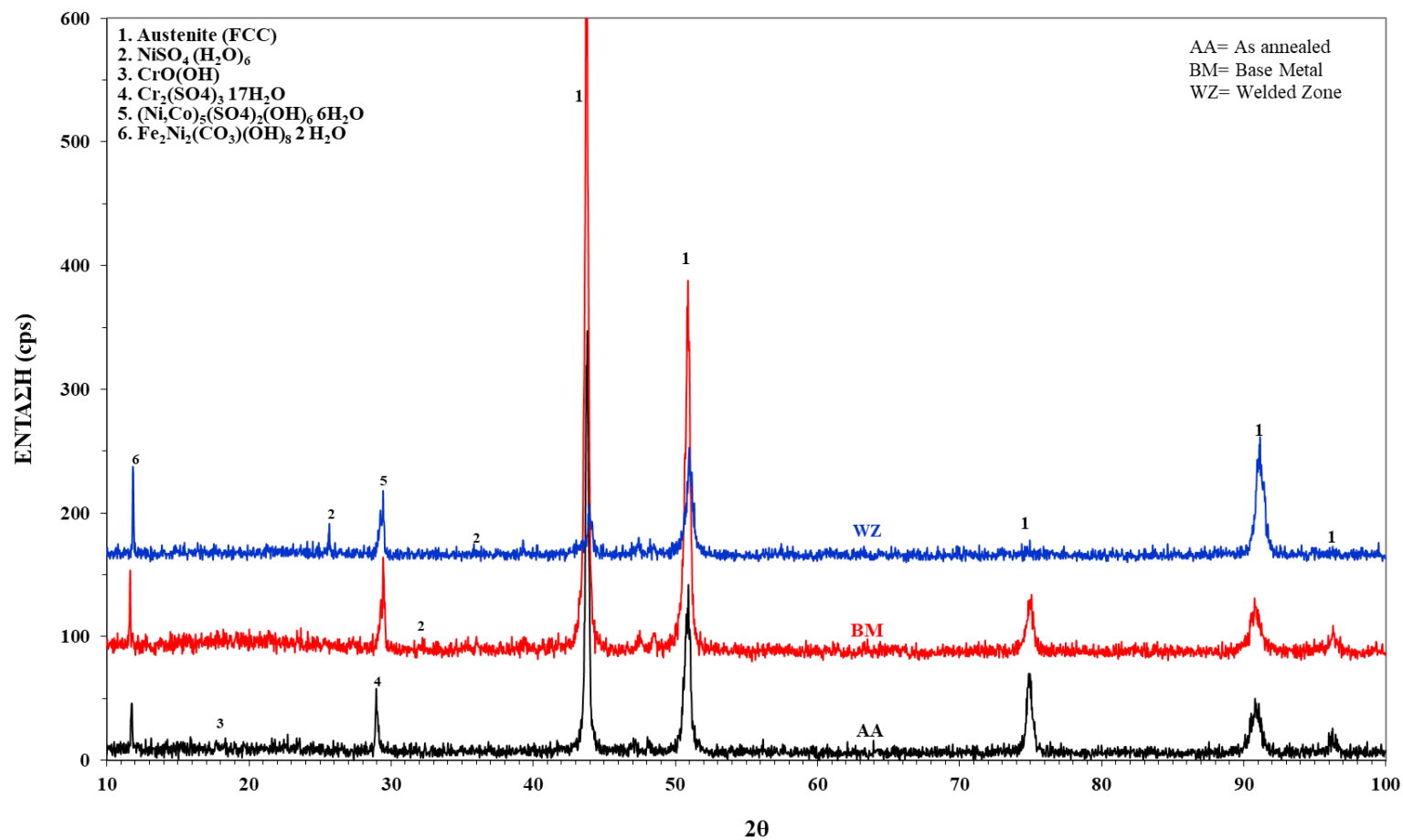
*Εικόνα 102. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιodynamικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θεικού οξέος, συγκέντρωσης 30% v/v, σε θερμοκρασία 50°C.*

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



*Εικόνα 103. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θεικού οξέος, συγκέντρωσης 60% v/v, σε θερμοκρασία 50°C.*

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)



*Εικόνα 104. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των δοκιμίων Waspaloy τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, συγκέντρωσης 90% v/v, σε θερμοκρασία*

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απόκριση του υπερκράματος νικελίου (Waspaloy) σε διάβρωση. Ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε εντός υδατικού διαλύματος  $H_2SO_4$ , τριών συγκεντρώσεων, οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ του αραιού και πυκνού διαλύματος και σε δύο συνθήκες θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, τα δοκίμια μελετήθηκαν στην ανοπτημένη κατάσταση, καθώς και έπειτα από την επιβολή θερμικού κύκλου συγκόλλησης GTAW και θερμικής κατεργασίας PWHF, στις περιοχές της συγκόλλησης και του μετάλλου βάσης. Στόχος είναι η σύγκριση της απόδοσης των δοκιμίων στην εκάστοτε συνθήκη πειράματος, η εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη του δυναμικού και της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης ( $E_{corr}$  και  $i_{corr}$ , αντίστοιχα) και τελικά, η ερμηνεία της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του κάθε δοκιμίου, με αναφορά σε χαρακτηριστικά της μικροδομής. Ο χαρακτηρισμός της μικροδομής και της διαβρωμένης επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης ενώ, η ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης και των μικρογραφικών συστατικών διενεργήθηκε με τη χρήση Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμπεριφορά του Waspaloy σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα δεν έχει διερευνηθεί εκτενώς, σε αντίθεση με άλλα υπερκράματα νικελίου, όπως είναι το Inconel, το Hastelloy, το B-2 και το B-42. Η χρήση διαλύματος  $H_2SO_4$  ως ηλεκτρολύτη αποσκοπεί ακριβώς στη μελέτη της απόκρισης του συγκεκριμένου υπερκράματος σε ακραία όξινες συνθήκες (90 % v/v  $H_2SO_4$ ) που προσομοιάζουν το περιβάλλον της πετροχημικής βιομηχανίας, πεδίο εφαρμογής των υπερκραμάτων νικελίου. Με την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας παρατηρήθηκε ότι είναι εντονότερη η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (υδατικό διάλυμα θεικού οξέος) στην απόκριση του Waspaloy σε διάβρωση, συγκριτικά με την επίδραση που έχει η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.



#### 4.1 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση

- Σύμφωνα με το συγκριτικό διάγραμμα της **Εικόνα 32** και τα στοιχεία του **Πίνακα 5**, για συγκέντρωση 30 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και σε θερμοκρασία 25°C, το WZ παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια. Το δοκίμιο WZ χαρακτηρίζεται από το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (η καμπύλη είναι πιο αριστερά μετατοπισμένη), το μεγαλύτερο δυναμικό διάσπασης και τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή, η οποία ωστόσο εμφανίζει ορισμένα σημεία ασυνέχειας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αστάθεια του παθητικού στρώματος που έχει σχηματιστεί. Όσον αφορά στο ηλεκτροχημικό μέγεθος του δυναμικού διάβρωσης η διαφοροποίηση στις τιμές για τα τρία δοκίμια είναι μικρή, ωστόσο το θετικότερο δυναμικό το παρουσιάζει το δοκίμιο BM. Με βάση το συγκριτικό διάγραμμα της **Εικόνα 35** και τον **Πίνακα 8**, για συγκέντρωση 30 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και σε θερμοκρασία 50°C, το WZ παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια. Το WZ χαρακτηρίζεται από το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης και το μεγαλύτερο δυναμικό διάσπασης, γεγονός που καταδεικνύει την καθυστέρηση διάσπασης του προστατευτικού στρώματος και συνεπώς, την καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. Οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης των τριών δοκιμίων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, ωστόσο το δοκίμιο BM χαρακτηρίζεται από το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης.
- Σύμφωνα με το συγκριτικό διάγραμμα της **Εικόνα 33** και τα στοιχεία στον **Πίνακα 6**, για συγκέντρωση 60 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και σε θερμοκρασία 25°C, το δοκίμιο AA παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, καθώς εμφανίζει το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης, το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης, τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή και το υψηλότερο δυναμικό διάσπασης, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια. Με βάση το συγκριτικό διάγραμμα της **Εικόνα 36** και τα στοιχεία του **Πίνακα 9**, για συγκέντρωση 60 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και σε θερμοκρασία 50°C, το BM παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, διότι εμφανίζει το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης. Οι τιμές

### ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ (Waspaloy)

των δυναμικών διάβρωσης των τριών δοκιμίων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, ωστόσο το δοκίμιο AA χαρακτηρίζεται από το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης. Το WZ διαθέτει τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή και το υψηλότερο δυναμικό διάσπασης, γεγονός που υποδηλώνει ότι το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης που αναπτύσσεται στην επιφάνειά του είναι ιδιαίτερα σταθερό και συνεκτικό με το μεταλλικό υπόστρωμα.

- Σύμφωνα με το διάγραμμα της **Εικόνα 35** και τα στοιχεία στον **Πίνακα 7**, για συγκέντρωση 90 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και σε θερμοκρασία 25°C, το δοκίμιο AA παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά λόγω του θετικότερου δυναμικού διάβρωσης και το σχετικά μικρό ρεύμα διάβρωσης. Οι τιμές των ρευμάτων διάβρωσης των τριών δοκιμίων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, ωστόσο το δοκίμιο BM χαρακτηρίζεται από την μικρότερη πυκνότητα ρεύματος. Το WZ διαθέτει τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή και το υψηλότερο δυναμικό διάσπασης.

Με βάση το συγκριτικό διάγραμμα της **Εικόνα 37** και τα στοιχεία στον **Πίνακα 10**, για συγκέντρωση 90 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και σε θερμοκρασία 50°C το δοκίμιο BM εμφανίζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, διότι χαρακτηρίζεται από το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (καμπύλη μετατοπισμένη αριστερά) και από σχετικά υψηλό δυναμικό διάβρωσης, το οποίο διαφοροποιείται ελάχιστα από εκείνα των υπόλοιπων δοκιμίων. Το δοκίμιο WZ διαθέτει τη μεγαλύτερη παθητική περιοχή και το υψηλότερο δυναμικό διάσπασης.

Αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στη συμπεριφορά σε διάβρωση των δοκιμίων για την ίδια συγκέντρωση προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

**I. 30% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

	25°C	50°C	25°C	50°C
Δοκίμιο	E <sub>corr.</sub> (mV / SCE)	E <sub>corr.</sub> (mV / SCE)	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
BM	-144	-133	0.914	0.678
WZ	-159	-144	0.514	0.300
AA	-162	-143	0.815	6.780

- Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι εμφανής στο δοκίμιο AA όπου παρατηρείται αύξηση του ρεύματος διάβρωσης (0.815 μA/cm<sup>2</sup> → 6.78 μA/cm<sup>2</sup>). Επομένως, το δοκίμιο AA διαβρώνεται πιο έντονα στους 50°C, σε διάλυμα συγκέντρωσης 30% v/v. Οι διαφοροποιήσεις στις τιμές του ρεύματος διάβρωσης για τις δύο θερμοκρασίες στα δοκίμια, BM και WZ, είναι μικρές, ωστόσο παρατηρήθηκε πτώση της τιμής του i<sub>corr</sub> και στις δύο περιπτώσεις.
- Οι διαφοροποιήσεις στις τιμές του δυναμικού διάβρωσης μεταξύ των δύο θερμοκρασιών και για τα τρία δοκίμια είναι μικρές. Γενικότερα, στους 50°C παρατηρήθηκαν πιο θετικά δυναμικά διάβρωσης.

**II. 60% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

	25°C	50°C	25°C	50°C
Δοκίμιο	E <sub>corr.</sub> (mV / SCE)	E <sub>corr.</sub> (mV / SCE)	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
BM	-140	-98	0.418	0.853
WZ	-145	-111	0.796	17.4
AA	-118	-83	0.200	3.639

- Με αύξηση της θερμοκρασίας είναι εμφανής η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης και στα τρία δοκίμια και ιδιαίτερα στα δοκίμια WZ και AA. Μικρή είναι η αύξηση που παρατηρείται στο δοκίμιο BM. Άρα η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί πιο έντονη διάβρωση και στα τρία δοκίμια και ιδιαίτερα στο συγκολλημένο και θερμικώς κατεργασμένο δοκίμιο, καθώς και στο δοκίμιο σε ανοπτημένη κατάσταση.
- Όσον αφορά στο δυναμικό διάβρωσης, με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση στις τιμές του και στα τρία δοκίμια. Συγκεκριμένα, το E<sub>corr</sub> γίνεται πιο θετικό στους 50°C και στις τρεις περιπτώσεις δοκιμών.

**III. 90% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

	25°C	50°C	25°C	50°C
Δοκίμιο	E <sub>corr.</sub> (mV / SCE)	E <sub>corr.</sub> (mV / SCE)	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
BM	-130	-87	0.159	0.4
WZ	-128	-122	1.589	1.03
AA	-80	-84	0.418	1.42

- Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση στην τιμή του  $i_{\text{corr}}$  για τα δοκίμια AA και BM (μεγαλύτερη για το δοκίμιο σε ανοπτημένη κατάσταση, AA). Το ρεύμα διάβρωσης για το δοκίμιο WZ εμφανίζει μικρή πτώση στους 50°C. Άρα, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί εντονότερη διάβρωση στο δοκίμιο AA και στο δοκίμιο BM, ενώ η επίδρασή της στο συγκολλημένο δοκίμιο WZ είναι ανεπαίσθητη.
- Όσον αφορά στο δυναμικό διάβρωσης, τα δοκίμια BM και WZ εμφανίζουν θετικότερο  $E_{\text{corr}}$ , ωστόσο η μεταβολή στις τιμές είναι μικρή. Το δοκίμιο AA στους 50°C χαρακτηρίζεται από ελαφρά αρνητικότερο δυναμικό.

## 4.2 Χαρακτηρισμός Μικροδομής

- Με βάση με τις **Εικόνες 46, 49, 56, 72, 73, 75, 76, 81** για τις συγκεντρώσεις 30 % v/v και 60 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> τόσο στους 25°C όσο και στους 50°C, παρατηρείται περικρυσταλλική διάβρωση, η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο της ευαισθητοποίησης. Σε ανοξειδωτα κράματα (όπως είναι και τα υπερκράματα νικελίου), κατά τη θέρμανσή τους στο θερμοκρασιακό εύρος 600-800°C (π.χ. κατά τη συγκόλληση και τη θερμική μετακατεργασία), κατακρημνίζονται καρβίδια του χρωμίου, τύπου Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, στα όρια των κόκκων της μητρικής δομής. Η ζώνη γύρω από τα καρβίδια είναι ελαττωμένης περιεκτικότητας σε Cr και επομένως παρουσιάζει μειωμένη αντοχή σε διάβρωση. Έτσι, παρουσία οξέων ή άλλων διαβρωτικών μέσων, η ζώνη γύρω από τα καρβίδια ευαισθητοποιείται και διαβρώνεται με μεγάλους ρυθμούς, με αποτέλεσμα τη χαλάρωση της συνάφειας των ορίων των κόκκων. Η χαρακτηριστική αυτή περίπτωση διάβρωσης ονομάζεται περικρυσταλλική διάβρωση, οδηγεί σε περικρυσταλλική ψαθυρή θραύση του υλικού, και παρατηρείται από το έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο στα όρια των κόκκων που εντοπίζεται μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, με χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η παρουσία O, S όπως προκύπτει από την ποιοτική στοιχειακή

ανάλυση επιβεβαιώνει την επίδραση του διαβρωτικού μέσου στο υλικό και τη δημιουργία προϊόντων διάβρωσης, ποικίλης σύστασης.

- Με βάση τις **Εικόνες 63, 64, 66, 69, 90, 93** παρατηρείται γενικευμένη διάβρωση της επιφάνειας του υλικού σε 90 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> τόσο στους 25°C όσο και στους 50°C καταδεικνύοντας την εντονότερη επίδραση του πυκνότερου υδατικού διαλύματος στο υλικό.
- Με βάση τις **Εικόνες 51, 62, 83, 86, 89** (60 % v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε 25°C και σε 50°C) είναι ευδιάκριτη η παρουσία καρβιδίων M<sub>6</sub>C, M<sub>6</sub>C που έχουν υποστεί ρωγματώσεις και τμήματα αυτών έχουν αποσχιστεί / αποκολληθεί από τη μητρική δομή, εξαιτίας της επίδρασης του διαβρωτικού μέσου. Η ύπαρξη των προϊόντων διάβρωσης επιβεβαιώνεται και μέσω της χρήσης Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X. Η κατακρήμνιση των καρβιδίων τύπου M<sub>6</sub>C<sup>2</sup> και η περικρυσταλλική κατακρήμνιση καρβιδίων M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> είναι καθοριστικές για την ελάττωση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του κράματος. Σημειώνεται ότι η κατακρήμνιση των καρβιδίων M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> δεν είναι παρατηρήσιμη μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, είναι ωστόσο αναμενόμενη λόγω της θερμικής κατεργασίας ομογενοποίησης και γήρανσης που έχει υποστεί το υλικό μετά τη συγκόλληση. Η ύπαρξη των συγκεκριμένων καρβιδίων επιβεβαιώνεται μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης.

---

<sup>2</sup> **M<sub>6</sub>C**: Τα καρβίδια τύπου M<sub>6</sub>C δεσμεύουν σημαντικά ποσοστά Mo. Το Mo συνεισφέρει στην αντίσταση σε διάβρωση και επομένως όταν δεσμεύεται από τα καρβίδια η αντίσταση του υλικού στη διάβρωση ελαττώνεται.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J.R.Davis, «ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys,» ASM International, 2001, pp. 68-91.
- [2] C. T.Sims, A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists, New York: General Electral Company, 1984.
- [3] F.C.Campbell, Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, ASM International, 2008.
- [4] R. R.E.Smallman, «Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering,» 6 επιμ., 1999, pp. 305-308.
- [5] M. C. Kushan, Superalloy for Aircraft Engine Applications, Turkey: Intechopen, 2012.
- [6] M. Durand-Charre, The Microstructure of Superalloys, CRC Press, 1998.
- [7] J. R. Oradei Basile, Metallurgy and Applications of Superalloys 718,625 and Various Derivatives, Pittsburgh: E.A. Lotia, 1991, p. 326.
- [8] J. R. Davis, Ed., ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys, ASM International, 2000.
- [9] S. Zhang and D. Zhao, Eds., Aerospace Materials Handbook, CRC Press, 2013.
- [10] Α. Αλεξανδράτου, Χαρακτηρισμός με Τεχνικές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας των Μετασχηματισμών Φάσεων σε Υπερκράμα Νικελίου, Αθήνα: ΕΜΠ, 2016.
- [11] J. Zhao, M. Larsen και V. Revikumar, Phase precipitation and time temperature transformation diagram of Hastelloy X, April 2000, 2000.
- [12] A. Odabasi, N. Unlu και G. Goller, Assesment of the effects of heat input on microstructure and mechanical properties in Laser Beam welded Haynes 188 unmatches joints, 2012.
- [13] Q. Wang, D. Sun, Y. Na και Y. Zhou, Effects of TIG welding parameters on morphology and mechanical properties of welded joint of Ni-based superalloy, 2011.

- [14] G. Blain, H. Leon και X. Huang, *Superalloys: Alloying and Performance*, Ohio: ASM International, 2010.
- [15] H. Bhadeshia, *Nickel Based Superalloys*, University of Cambridge, 2013.
- [16] J. Maneiquez, P. Bretz, L. Rabenberg και J. Tien, *The High Temperature Stability of IN718 Derivative Alloys*, TMS, 1992, pp. 507-516.
- [17] M. Burke και M. Miller, «"Precipitation in Alloy 718: A combined AEM and APFIM Investigation", *Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives*,» *The Minerals, Metals and Materials Society*, pp. 337-350, 1991.
- [18] H. Kitaguchi, «Microstructure-Property Relationship in Advanced Ni-Based Superalloys,» σε *Metallurgy-Advances in Materials and Processes*, Oxford, 2012.
- [19] Y. Lee, Y. Lu, L. Chen, P. Liaw και S. Thompson, «Hold-time effects on elevated-temperature low-cycle-fatigue and crack-propagation behaviors of HAYNES 188 superalloy,» *Journal of Materials Science*, 7 April 2009.
- [20] R. C. Reed, *The Superalloys - Fundamentals and Applications*, New York: Cambridge University Press, 2006.
- [21] S. S. Handa, «Precipitation of carbides in a Ni-based Superalloy,» University West, Department of Engineering Science, 2014.
- [22] M. J. Donachie and S. J. Donachie, *Superalloys - A Technical Guide*, 2nd ed., ASM International, 2002.
- [23] M. Retima, S. Bouyegh and H. Chadli, "Effect of the heat treatment on the microstructural evolution of the nickel based superalloy," *Metalurgija-MJoM*, vol. 17, no. 2, pp. 71-77, 2011.
- [24] P. Strunz, J. Zrník, T. Seliga and H. J. Penkalla, "SANS investigation of precipitate microstructure in nickel-base superalloys Waspaloy and DT750," *Z. Kristallogr. Suppl.*, vol. 23, pp. 363-368, 2006.
- [25] H. J. Penkalla, J. Wosik and A. Czyrska-Filemonowicz, "Quantitative microstructural characterisation of Ni-base superalloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, pp. 417-423, 2003.



- [26] J. N. DuPont, J. C. Lippold and S. D. Kiser, *Welding and Weldability of Nickel-Base Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [27] Β. Παπάζογλου και Παντελής Δ.Ι., *Επιστήμη και Τεχνική Συγκολλήσεων*, Αθήνα: ΕΜΠ, 2014.
- [28] Γ. Χαιδεμενόπουλος, *Εισαγωγή στις Συγκολλήσεις*, Αθήνα: Τζιόλα, 2010.
- [29] M. C. Chatuverdi, *Επιμ.*, *Welding and joining of aerospace materials*, Woodhead Publishing, 2012.
- [30] H. Granjon, *Fundamentals of Welding Metallurgy*, Abington Publishing, 2010.
- [31] «International Organization for Standardization,» Σεπτέμβριος 2015. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.iso.org/standard/66233.html>. [Πρόσβαση Οκτώβριος 2017].
- [32] *Corrosion Fundamentals, Testing and Protection, Volume 13A επιμ.*, ASM Metals Handbook, 2003.
- [33] J. Davis, *Corrosion of Weldments*, ASM International, 2006, pp. 125-142.
- [34] Ν. Κουλούμπη, *Διάβρωση και Προστασία*, Αθήνα: ΕΜΠ, 2010.
- [35] Α. Καραντώνης, " *Ηλεκτροχημικές Αρχές της Διάβρωσης των Μετάλλων*, Αθήνα: ΕΜΠ, 2014.
- [36] C. Hongwei, B. Leng και K. Chen, «EPMA and TEM characterization of intergranular tellurium corrosion of Ni-16Mo-7Cr-4Fe superalloy,» *Corrosion Science*, pp. 1-6, 28 April 2015.
- [37] P. Schweitzer, " *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods*", CRC Press, 2009.
- [38] P. Crook, «Corrosion Resistant Nickel Alloys,» *Advanced Materials and Processes*, pp. 45-48, August 2007.
- [39] M. A. Amin, «Electrochemical and Corrosion Behavior of cast Re-containing Inconel 718 Alloys in Sulphuric Acid Solutions and the Effect of Cl-,» *International Journal of Electrochemical Science*, pp. 5352-5374, June 2014.
- [40] American Society of Metals, «Forms of Corrosion: Recognition and Prevention.,» ASM International, 2000.

- [41] Ν. Παπαγιάννη, «Υποβάθμιση χάλυβα σωληνώσεων εργοστασίου επεξεργασίας αργού πετρελαίου,» ΕΜΠ, Αθήνα, 2016.
- [42] Μ. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Companies, 1986.
- [43] J. S. Helmuth Sarmiento Klapper, Susceptibility to Pitting Corrosion of Nickel-Based Alloy 718 Exposed to SIMulated Drilling Environments, 2014.
- [44] P. Marcus, Corrosion mechanisms in theory and practice, CRC Press, 2011.
- [45] C. F. Rocha, «ANALYSIS OF PITTING CORROSION ON AN INCONEL 718 ALLOY SUBMITTED TO AGING HEAT TREATMENT,» *Journal of Materials Research and Tecnology*, pp. 184-194, September 2014.
- [46] H. T. Lee και J. L. Wu, Intergranular corrosion resistance of nickel based alloy 690 weldments, *Corrosion Science*, 2010, pp. 1545-1550.
- [47] Y. Huang και J. Tichmarsch, «TEM investigation of intergranular stress corrosion cracking for 316 stainless steel in PWR environment,» *Acta Materialia* 54, pp. 635-641, 28 November 2005.
- [48] R. Reebak, «Stress Corrosion Cracking (SCC) of nickel-based alloys,» USA, Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [49] W. Tait, «An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists,» Winsconsin, Racine: PairODacs Publications, 1994.
- [50] Ε. Ρούσση, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ, Αθήνα: ΕΜΠ, 2014.
- [51] Standard Test Method for Conducting Potensiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM G59-97.
- [52] Α. Geogy και V. Kain, «Corrosion characterization of laser beam and tungsten inert gas weldment of nickel base alloys: Micro-cell technique,» *Corrosion Science*, pp. 1-8, 19 January 2015.
- [53] Z. Zhao, Aerospace Materials Handbook, CRC Press, 2012.

- [54] N. El-Bagoury, M. Amin και Q. Mohsen, «Effect of Various Heat Treatment Conditions on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Ni-Based Superalloys,» *Int.J.Electrochemical Science*, pp. 6718-6732, June 2011.
- [55] E. Horn, P. Mattern, H. Schleckke και J. Korkhaus, «Hastelloy B-42 Weld Overlay Welding,» *Werkst. Corrosion*, αρ. 43, pp. 396-401, 1992.
- [56] "Aerospace Material Specification (AMS) 5828-REV. G: Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Welding Wire - 57Ni-19.5Cr-13.5Co-4.2Mo-3.0Ti-1.4Al-0.05Zr-0.006B - Vacuum Induction Melted, Solution Heat Treated," SAE International, 2012.
- [57] G. Voort, ASM Handbook-Volume 9: Metallography and Microstructure, ASM International, 1998.
- [58] Iowa State University, «Electron Microscopes-Radiation Safety Requirements,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://ehs.virginia.edu/Radiation-Safety-Electron-Microscope.html>. [Πρόσβαση 3 September 2017].
- [59] R. M.Ladd, Structure Determination by X-Ray Crystallography-Analysis by X-Rays and Neutrons, New York: Springer, 2013.
- [60] N. Stoloff, «Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys,» σε *Wrought and P/M Superalloys*, ASM International , 1990.
- [61] J. R. Groh, "Effect of cooling rate from solution heat treatment on Waspaloy microstructure and properties," in *Superalloys 1996 (Eighth International Symposium)*, 1996.
- [62] D. L. Sponseller, "Differential thermal analysis of nickel-base superalloys," in *Superalloys 1996 (Eighth International Symposium)*, 1996.
- [63] R. Revie, Corrosion and Corrosion Control, Wiley-Interscience, 2008.
- [64] R. S. Ravazi, «Laser Beam Welding of Waspaloy: Characterization and Corrosion Behavior Evaluation,» *Optics and Laser Technology*, 16 March 2016.
- [65] "Aerospace Material Specification (AMS) 5544J: Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Sheet, Strip, and Plate - 57Ni-19.5Cr-13.5Co-4.2Mo-3.0Ti-1.4Al-0.05Zr-0.006B - Consumable Electrode or Vacuum Induction Melted, Annealed," SAE International, 2008.

- [66] T. Hemmingsen, H. Hovdan, P. Sanni και N. Aagotnes, «The influence of electrolyte reduction potential on weld corrosion,» *Electrochimica Acta*, αρ. 47, pp. 3949-3955, 2002.