



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Μελέτη Συγκόλλησης Μικροκραματωμένου Χάλυβα και Φαιού
Χυτοσιδήρου με τη Μέθοδο Μεσαίων Θερμοκρασιών σε Φούρνο (Air
Furnace Brazing) με Κράμα Αργύρου ως Υλικό Πλήρωσης (Filler Metal)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μάριος Κυπριανίδης



Επιβλέπων: Πέτρος Τσακίριδης, Επίκουρος καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Μελέτη Συγκόλλησης Μικροκραματωμένου Χάλυβα και Φαιού
Χυτοσιδήρου με τη Μέθοδο Μεσαίων Θερμοκρασιών σε Φούρνο (Air
Furnace Brazing) με Κράμα Αργύρου ως Υλικό Πλήρωσης (Filler Metal)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μάριος Κυπριανίδης

Επιβλέπων: Πέτρος Τσακιρίδης, Επίκουρος καθηγητής ΕΜΠ

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

Π. Τσακιρίδης, Επίκουρος καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2024

Copyright © Μάριος Κυπριανίδης, 2024

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της είναι η μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής, της αντίστασης στη διάβρωση και των μηχανικών ιδιοτήτων του προϊόντος ανόμοιας συγκόλλησης γκρίζου χυτοσιδήρου GG25 με μικροκραματωμένο χάλυβα AISI 4140, χρησιμοποιώντας ένα ευτηκτικό μέταλλο πλήρωσης με βάση τον Ag.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Πέτρο Τσακίριδη, για την ανάθεση και εμπιστοσύνη του συγκεκριμένου θέματος, καθώς και για την καθοδήγηση και εκπαίδευση που μου παρείχε, χωρίς τις οποίες δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίησή της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για την ευελιξία και ελευθερία που μου παρείχε κατά το διάστημα αυτό, επιτρέποντάς μου να διακόψω την διαδικασία συγγραφής για 14 μήνες, ώστε να μπορέσω να παρευρεθώ στο Ευρωπαϊκό Κέντρο Πυρηνικής Έρευνας (CERN) για πρακτική άσκηση στο αντικείμενο των σπουδών μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Υ.Δ. του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας Άγγελο Καλδέλη και Νίκο Μακρή για την συνεισφορά τους στα διάφορα στάδια των πειραματικών δοκιμών και για τις συμβουλές και συζητήσεις πάνω στο θέμα της διπλωματικής, καθώς επίσης και την Δήμητρα Ιωαννίδου για τις συμβουλές της κατά τη διάρκεια του σταδίου ολοκλήρωσης της συγγραφής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου A.Sparks, Β.Παπαδόπουλο, Ι.Λάμπρου, Β.Χριστοδουλάτο, Γ.Μπαξεβάνη, Π.Μάντη και Π.Ξανθάκο που με στήριζαν κατά τη διάρκεια συγγραφής της διπλωματικής μου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφοσιώνεται αξιολόγηση της ακεραιότητας του προϊόντος ανόμοιας συγκόλλησης γκρίζου χυτοσιδήρου GG25 και μικροκραματωμένου χάλυβα AISI 4140. Η συγκόλληση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο αντιστάσεων με την μέθοδο των μεσαίων θερμοκρασιών, σε ατμοσφαιρικό αέρα και ως μέταλλο πλήρωσης χρησιμοποιήθηκε ευτηκτικού τύπου μέταλλο πλήρωσης που έχει ως βάση τον άργυρο (Ag). Η αξιολόγηση της συγκόλλησης εκπληρώθηκε μελετώντας την μικροδομή, τις μηχανικές ιδιότητες και την αντίσταση της συγκόλλησης στην διάβρωση.

Από τις αναλυτικές μεθόδους προηγήθηκαν διαδικασίες προετοιμασίας των δειγμάτων από το προς μελέτη υλικό. Αυτές περιλάμβαναν την κοπή δοκιμίων από τον αρχικό όγκο του συγκολλημένου προϊόντος για τις πειραματικές μεθόδους ανάλυσης, τον εγκιβωτισμό αυτών σε ρητίνη για την ευκολότερη διαχείρισή τους, και τις διαδικασίες λείανσης, στίλβωσης, χημικής προσβολής και υπερήχων για να προετοιμαστούν κατάλληλα οι επιφάνειες των δειγμάτων για την περαιτέρω ανάλυσή τους με τεχνικές Οπτικής Μικροσκοπίας(OM), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Περιθλασιμετρίας Ακτινών X (XRD).

Για την μελέτη των δειγμάτων αξιοποιήθηκαν διαφορετικές πειραματικές και αναλυτικές μέθοδοι ανάλογα με το αντικείμενο προς ανάλυση. Αρχικά, η μικροδομή της ζώνης συγκόλλησης εξετάστηκε με οπτικό μικροσκόπιο (OM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS).

Οι μηχανικές ιδιότητες της συγκόλλησης διερευνήθηκαν μέσω δικομών εφελκυσμού και εντοπισμού της σκληρότητας και μικροσκληρότητας Vickers κάθετα στην διεύθυνση συγκόλλησης, δηλαδή κατά μήκος του GG25 κοντά στην ζώνη συγκόλλησης, κατά μήκος της ζώνης συγκόλλησης και κατά μήκος του AISI 4140 πέριξ της ζώνης συγκόλλησης.

Τέλος, για την εκτίμηση της αντοχής της ζώνης συγκόλλησης στην διάβρωση διεξήχθησαν δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης με διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε διαδοχικά αυξανόμενες θερμοκρασίες και τα προϊόντα διάβρωσης, καθώς και οι εναπομένουσες μικροδομές, διαγνώστηκαν με συνδυασμό μεθόδων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και κρυσταλλογραφίας περίθλασης ακτινών X (XRD).

Abstract

The present thesis focuses on the study of the microstructure evolution, corrosion resistance, and mechanical properties of GG25 grey cast iron and AISI 4140 micro-alloyed steel dissimilar brazing joint. The welding was carried out in a resistance furnace via brazing in atmospheric air, using a silver (Ag) based eutectic type filler metal. The evaluation of the welded joint was fulfilled by studying the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the welded joint.

Preceding the analytical methods, procedures for preparing samples of the material to be studied were carried out. These included cutting samples from the original volume of the welded product for the experimental analytical methods, encapsulating them in resin for easier handling, and grinding, polishing procedures were done, followed by chemical etching and ultrasound to prepare the surfaces of the samples for further analysis by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques.

For the study of the samples, different experimental and analytical methods were used depending on the subject to be analysed. Initially, the microstructure of the weld zone was examined by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), combined with energy dispersive spectroscopy (EDS).

The mechanical properties of the welded joint were investigated by means of tensile testing and Vickers hardness and microhardness was detected across the microstructure's zones, in the bulk of GG25, close to the welding zone from each side, inside the welding seam, and in the bulk of AISI 4140.

Finally, to assess the corrosion resistance of the welded joint, potentiodynamic polarization tests were carried out with 3.5% w/w NaCl solution at successively increasing temperatures and the corrosion products, as well as the remaining microstructures, were diagnosed by a combination of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction crystallography (XRD) methods, in combination with energy dispersive spectroscopy (EDS).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|----------|
| 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 1 |
| 1.1. Brazing | 1 |
| 1.1.1. Εισαγωγή και ιστορικά στοιχεία | 1 |
| 1.1.2. Διαδικασία | 5 |
| 1.1.3. Μηχανισμοί | 7 |
| 1.1.4. Κατηγοριοποίηση της μεθόδου | 10 |
| 1.1.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την ακεραιότητα της συγκόλλησης..... | 14 |
| 1.1.6. Πλεονεκτήματα..... | 21 |
| 1.1.7. Περιορισμοί | 22 |
| 1.2. Διάβρωση..... | 23 |
| 1.2.1. Εισαγωγή | 23 |
| 1.2.2. Η σημαντικότητα της διάβρωσης | 23 |
| 1.2.3. Ο μηχανισμός της διάβρωσης σε υδατικά μέσα | 24 |
| 1.2.4. Τύποι διαβρωτικών ζημιών | 29 |
| 1.2.5. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι μελέτης διάβρωσης..... | 41 |
| 1.2.6. Ποτενσιοδυναμική Πόλωση (Potentiodynamic Polarization) | 42 |
| 1.3. Χάλυβες | 45 |
| 1.3.1. Εισαγωγή | 45 |
| 1.3.2. Το μετασταθές διάγραμμα σιδήρου – σεμεντίτη..... | 46 |
| 1.3.3. Συνηθέστερες φάσεις και μικροδομές | 50 |
| 1.3.4. Οι επιδράσεις των κραματικών στοιχείων..... | 58 |
| 1.3.5. Low-alloy Steels | 63 |
| 1.3.6. AISI 4140 ή 42CrMo4..... | 64 |
| 1.4. Χυτοσίδηροι..... | 66 |
| 1.4.1. Εισαγωγή | 66 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 1.4.2. | Τύποι χυτοσιδήρων..... | 68 |
| 1.4.3. | Γκρίζος Χυτοσίδηρος | 70 |
| 1.4.4. | Η μικροδομή του φαιού χυτοσιδήρου | 71 |
| 1.4.5. | Μετασχηματισμοί φάσεων του γκρίζου χυτοσιδήρου..... | 73 |
| 1.4.6. | Οι Ιδιότητες και Χρήσεις των Γκρίζων Χυτοσιδήρων | 76 |
| 1.4.7. | EN-GJL-250 ή Grey Cast Iron GG25..... | 78 |
| 2. | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ | 80 |
| 2.1. | Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας..... | 80 |
| 2.2. | Περιγραφή Υλικών | 80 |
| 2.3. | Διαδικασία Συγκόλλησης..... | 81 |
| 2.4. | Προετοιμασία Δειγμάτων | 83 |
| 2.4.1. | Κοπή | 83 |
| 2.4.2. | Εγκιβωτισμός..... | 84 |
| 2.4.3. | Λείανση-Στίλβωση | 84 |
| 2.4.4. | Χημική Προσβολή..... | 85 |
| 2.5. | Μέθοδοι Ανάλυσης Μηχανικών Ιδιοτήτων | 85 |
| 2.5.1. | Σκληρομέτρηση Vickers..... | 85 |
| 2.5.2. | Μέθοδος Εφελκυσμού | 87 |
| 2.6. | Μέθοδοι Μελέτης Μικροδομής..... | 89 |
| 2.6.1. | Οπτική μικροσκοπία | 89 |
| 2.6.2. | Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) | 91 |
| 2.6.3. | Περιθλασιμετρία Ακτινών X (XRD)..... | 93 |
| 2.7. | Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις..... | 95 |
| 2.7.1. | Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων | 97 |
| 3. | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 100 |
| 3.1. | Χαρακτηρισμός Μικροδομής | 100 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.1.1. | Οπτικό μικροσκόπιο – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης..... | 100 |
| 3.2. | Μέθοδοι ανάλυσης μηχανικών ιδιοτήτων | 108 |
| 3.2.1. | Σκληρομέτρηση Vickers..... | 108 |
| 3.2.2. | Μικροσκληρομέτρηση Vickers | 110 |
| 3.2.3. | Δοκιμή Εφελκυσμού..... | 112 |
| 3.3. | Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός διάβρωσης..... | 114 |
| 3.3.1. | Δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης..... | 114 |
| 3.4. | Χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων διάβρωσης..... | 119 |
| 3.4.1. | Περιθλασιμετρία ακτινών Χ..... | 119 |
| 3.4.2. | Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-EDS..... | 123 |
| 4. | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 133 |
| 4.1. | Χαρακτηρισμός συγκόλλησης | 133 |
| 4.2. | Ανάλυση μηχανικών ιδιοτήτων | 134 |
| 4.3. | Χαρακτηρισμός δοκιμής διάβρωσης | 135 |
| 4.4. | Αποτελέσματα διάβρωσης | 135 |
| 5. | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 137 |

Κατάλογος εικόνων

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση διατάξεων brazing (a)sandwich και (b)τριχοειδούς διάταξης, [4] | 7 |
| Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση των φαινομένων της διαβροχής και της τριχοθυμίας, [1] 9 | |
| Εικόνα 3: Στάδια του brazing με διάχυση [1] | 13 |
| Εικόνα 4: Η διαφορά στην εφελκυστική αντοχή ανάλογα με το μέγεθος του διακένου σε brazed σύνδεσμο, [5] | 17 |
| Εικόνα 5: Τα τρία διαφορετικά είδη ηλεκτροχημικών κελιών, [11] | 26 |
| Εικόνα 6: Οξειδωση και ηλεκτροαπόθεση μετάλλων – Η σκούρα, παχιά γραμμή στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο, αποτελεί αναπαράσταση της εναπόθεσης μετάλλων ως αποτέλεσμα της αναγωγής ιόντων μετάλλων, και η οξειδωση μετάλλων φαίνεται στην δεξιά πλευρά του ηλεκτροδίου, [11] | 27 |
| Εικόνα 7: Στοιχειομετρικό παράδειγμα διάβρωσης | 28 |
| Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση δύο διαδικασιών διάβρωσης. (a)διαχωρισμός ανοδικής και καθοδικής περιοχής, (b) διαδικασία διάβρωσης με δύο καθοδικές αντιδράσεις, [10].. | 29 |
| Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων διαβρωτικών ζημιών | 30 |
| Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων μορφών που μπορεί να λάβει η διάβρωση Βελονισμών, [11]..... | 33 |
| Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού διάβρωσης με χαραγή [12]..... | 35 |
| Εικόνα 12: Πίνακας απεικόνισης της γαλβανικής σειράς των μετάλλων, [10]..... | 37 |
| Εικόνα 13: Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την γαλβανική διάβρωση, [10]..... | 38 |
| Εικόνα 14: Οι τρεις κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν στην εμφάνιση της διάβρωσης υπό μηχανική τάση, [8] | 40 |
| Εικόνα 15: Πίνακας υποπαραγόντων που επηρεάζουν την διάβρωση υπό μηχανική τάση, [8] | 41 |
| Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων: όπου 1) ηλεκτρόδιο εργασίας, 2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο και 3) ηλεκτρόδιο αναφοράς, [13]..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Εικόνα 17: Χαρακτηριστικό διάγραμμα Tafel, [13]..... | 44 |
| Εικόνα 18: Διάγραμμα ισορροπίας Σιδήρου-Άνθρακα μέχρι 6.67%κ.β. C, Οι συνεχείς γραμμές αφορούν το διάγραμμα σιδήρου-σεμεντίτη, οι διακεκομμένες γραμμές αφορούν το διάγραμμα σιδήρου-γραφίτη, [14]..... | 49 |
| Εικόνα 19: Απεικόνιση σχηματισμού περλίτη σε κόκκο ωστενίτη, [17]..... | 51 |
| Εικόνα 20: Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης που απεικονίζει περλίτη σε ευτηκτοειδή σύσταση, [14]..... | 51 |
| Εικόνα 21: Διάγραμμα ισοθερμοκρασιακών μετασχηματισμών για χάλυβα 1080 με περιεκτικότητα 0.79%κ.β.C και 0.76%κ.β. Mn, [14]..... | 53 |
| Εικόνα 22:Μικρογραφία ανώτερου μπαινίτη(σκουρόχρωμος,) μερικώς μετασχηματισμένος στους 460°C, [14]..... | 54 |
| Εικόνα 23: Μικρογραφία κατώτερου μπαινίτη(σκουρόχρωμος), [14]..... | 54 |
| Εικόνα 24: Μικρογραφία με μικροδομή προευτηκτοειδούς φερρίτη (λευκοί κόκκοι) και περλίτη (σκουροί κόκκοι) [14]..... | 55 |
| Εικόνα 25: Μικρογραφία που απεικονίζει δίκτυο προευτηκτοειδούς σεμεντίτη στα όρια ωστενιτικών κόκκων, [14]..... | 56 |
| Εικόνα 26: Σκληρότητα ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα για τις διάφορες μικροδομές των χαλύβων, [14]..... | 56 |
| Εικόνα 27: Απεικόνιση σχηματισμού μαρτενσίτη σε κόκκο ωστενίτη, [18]..... | 57 |
| Εικόνα 28: Η μαρτενσιτική φάση σε χαμηλά κραματωμένο χάλυβα, [19]..... | 58 |
| Εικόνα 29: Τυποποιημένες μορφολογίες γραφίτη, [16]..... | 72 |
| Εικόνα 30: Αναπαράστασης συναρμολόγησης της συστοιχίας προς συγκόλληση..... | 82 |
| Εικόνα 31: Μικροτόμος Struers Accutom-2..... | 83 |
| Εικόνα 32: Αποτύπωμα σκληρομέτρησης με την μέθοδο Vickers..... | 87 |
| Εικόνα 33: Συμβατικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης..... | 88 |
| Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη της μηχανής εφελκυσμού που χρησιμοποιήθηκε για της μετρήσεις εφελκυστικής αντοχής..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| Εικόνα 35: Σχηματική αναπαράσταση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και των επί μέρους στοιχείων του, [29]..... | 92 |
| Εικόνα 36: Σχηματική απεικόνιση Περιθλασιόμετρου Ακτινών Χ, [32]..... | 95 |
| Εικόνα 37: Τυπικό διάγραμμα πόλωσης I-V..... | 97 |
| Εικόνα 38: Πειραματική διάταξη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης..... | 97 |
| Εικόνα 39: Ποτενσιοστάτης, ηλεκτροχημικό κελί και λογισμικό καταγραφής του ρεύματος | 98 |
| Εικόνα 40: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης-χυτοσιδήρου GG25 | 101 |
| Εικόνα 41: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης-χάλυβα AISI4140 | 101 |
| Εικόνα 42: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, με στοιχειακή ανάλυση της μητρικής φάσης Ag-Cd στην ζώνη συγκόλλησης | 102 |
| Εικόνα 43: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, με στοιχειακή ανάλυση της φάσης Cu-Zn στην ζώνη συγκόλλησης | 102 |
| Εικόνα 44: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-χυτοσίδηρος GG25 μακριά από την ζώνη συγκόλλησης | 103 |
| Εικόνα 45: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-χυτοσίδηρος GG25 κοντά στην ζώνη συγκόλλησης | 103 |
| Εικόνα 46: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-χάλυβας AISI 4140..... | 104 |
| Εικόνα 47: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-χάλυβας AISI 4140 σε μεγέθυνση..... | 104 |
| Εικόνα 48: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, δευτερογενών ηλεκτρονίων-διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης και χάλυβα AISI 4140..... | 104 |
| Εικόνα 49: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-φάσεις χάλυβα AISI 4140..... | 105 |
| Εικόνα 50: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, δευτερογενών ηλεκτρονίων-φάσεις χάλυβα AISI 4140..... | 105 |

| | |
|---|-----|
| Εικόνα 51: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης και χυτοσιδήρου GG25 | 105 |
| Εικόνα 52: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-μικροδομή ζώνης συγκόλλησης | 106 |
| Εικόνα 53: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση σε φάση του GG25 | 107 |
| Εικόνα 54: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση σε φάση του GG25 | 107 |
| Εικόνα 55: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη του AISI 4140 . | 107 |
| Εικόνα 56: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση σε κατακρήμνισμα του GG25 | 107 |
| Εικόνα 57: Προφίλ σκληρότητας 1ης σειράς μετρήσεων | 109 |
| Εικόνα 58: Προφίλ σκληρότητας 2ης σειράς μετρήσεων | 109 |
| Εικόνα 59: Προφίλ μικροσκληρότητας των μητρικών υλικών και της ζώνης συγκόλλησης | 111 |
| Εικόνα 60: Προφίλ μικροσκληρότητας στην περιοχή της συγκόλλησης (Silvalloy50).... | 112 |
| Εικόνα 61: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα τρία δοκίμια εφελκυσμού..... | 113 |
| Εικόνα 62: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων με την ζώνη συγκόλλησης, την περιοχή του χάλυβα και την περιοχή του χυτοσιδήρου, σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, pH=3 και θερμοκρασία λουτρού 25°C | 117 |
| Εικόνα 63: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων με την ζώνη συγκόλλησης, την περιοχή του χάλυβα και την περιοχή του χυτοσιδήρου, σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, pH=3 και θερμοκρασία λουτρού 50°C | 117 |
| Εικόνα 64: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων με την ζώνη συγκόλλησης, την περιοχή του χάλυβα και την περιοχή του χυτοσιδήρου, σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, pH=3 και θερμοκρασία λουτρού 80°C | 118 |
| Εικόνα 65: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X των δειγμάτων με εκτεθειμένη την επιφάνεια του AISI 4140, του GG25 και της ζώνης συγκόλλησης, τα οποία | |

| | |
|--|-----|
| διαβρώθηκαν μέσω δοκιμής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%κ.β. στους 50°C | 121 |
| Εικόνα 66: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X των δειγμάτων με εκτεθειμένη την επιφάνεια του AISI 4140, του GG25 και της ζώνης συγκόλλησης, τα οποία διαβρώθηκαν μέσω δοκιμής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%κ.β. στους 25°C | 121 |
| Εικόνα 67: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X των δειγμάτων με εκτεθειμένη την επιφάνεια του AISI 4140, του GG25 και της ζώνης συγκόλλησης, τα οποία διαβρώθηκαν μέσω δοκιμής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%κ.β. στους 80°C | 122 |
| Εικόνα 68: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-γενικότερη περιοχή της συγκόλλησης στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ)..... | 124 |
| Εικόνα 69: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-περιοχή του χάλυβα στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β, γ, δ), σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση από EDS | 128 |
| Εικόνα 70: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-περιοχή του χυτοσιδήρου στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β, γ, δ), σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση από EDS | 129 |
| Εικόνα 71: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-φάση Cu-Zn της ζώνης συγκόλλησης στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ) συνοδευόμενες από τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις από EDS | 130 |
| Εικόνα 72: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-μητρική φάση Ag της ζώνης συγκόλλησης στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ) συνοδευόμενες από τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις από EDS | 131 |
| Εικόνα 73: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-δείγμα θερμοκρασίας 80°C που παρουσιάζει μεγεθυμένα τα συσσωματώματα Ag σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση με το EDS..... | 132 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 1: Κύριες διαφορές soldering, brazing και welding ((a): μικρότερο από το σημείο τήξης του βασικού μετάλλου, (b): μεγαλύτερο από το σημείο τήξης του βασικού μετάλλου) | 2 |
| Πίνακας 2: Κύριες κατηγορίες μετάλλων πλήρωσης, [2] | 18 |
| Πίνακας 3: Σύγκριση μεταξύ γαλβανικών και ηλεκτρολυτικών κελιών | 26 |
| Πίνακας 4: Τυπική σύσταση του κράματος AISI 4140..... | 65 |
| Πίνακας 5: Μηχανικές ιδιότητες του AISI4140 μετά από βαφή και επαναφορά | 65 |
| Πίνακας 6: Είδη χυτοσιδήρων, όπου F: Φερρίτης, P: Περλίτης, A: Ωστενίτης, M: Μαρτενσίτης..... | 67 |
| Πίνακας 7: Τυπικές μηχανικές ιδιότητες χυτών μπαρών γκρίζου χυτοσιδήρου (ASM Handbook) | 78 |
| Πίνακας 8: Ενδεικτική σύσταση των κύριων συστατικών του GG25, [23] | 78 |
| Πίνακας 9: Ενδεικτικές περιεκτικότητες των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων του GG25, [22]..... | 79 |
| Πίνακας 10: Χημική σύσταση των βασικών υλικών της συγκόλλησης..... | 80 |
| Πίνακας 11: Χημική σύσταση του μετάλλου πλήρωσης..... | 81 |
| Πίνακας 12: Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων Vickers | 108 |
| Πίνακας 13: Μέση τιμή μικροσκληρότητας HV για κάθε περιοχή του δείγματος | 110 |
| Πίνακας 14: Μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων από δοκιμή εφελκυσμού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος | 112 |
| Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικά μεγέθη της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης 114 | |
| Πίνακας 16: Δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης για τον χάλυβα και τον χυτοσίδηρο στην κατάσταση as received και σε διαβρωμένη κατάσταση στους 25°C | 125 |

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Brazing

1.1.1. Εισαγωγή και ιστορικά στοιχεία

Η τέχνη των κραμάτων ήταν γνωστή και χρησιμοποιείτο από τον άνθρωπο ήδη από την εποχή του ορείχαλκου, όταν με κατάλληλη μέθοδο κατασκευάζονταν όπλα πολύ σκληρότερα και ανθεκτικότερα από αυτά που χρησιμοποιούντο έως τότε. Είχε διαπιστωθεί, εμπειρικά, ότι πολλά κράματα είχαν διαφορετικό σημείο τήξης από άλλα κράματα ή και καθαρά μέταλλα, και αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιήθηκε συστηματικά για να συνενωθούν διάφορα μέταλλα ή για να δημιουργηθούν νέα υλικά με ιδιότητες που υπερέβαιναν κατά πολύ τις αρχικές ιδιότητες των συστατικών μετάλλων τους. Πολλά αντικείμενα συναρμολογούνταν από δύο ή και περισσότερα μεμονωμένα μέρη τα οποία συχνά χρειαζόταν να ενωθούν μόνιμα για να φέρουν ένα δομικά γερό και άρτιο αποτέλεσμα, με διάφορες μεθόδους σύνδεσης και πιο συγκεκριμένα με τεχνικές συγκόλλησης. [1], [2]

Η μέθοδος συγκόλλησης μεσαίων θερμοκρασιών (ή αλλιώς brazing, όπως και θα συνεχίσει να αναφέρεται στην παρούσα εργασία) συνιστά μια μέθοδο ένωσης μετάλλων που χρησιμοποιεί κράματα χαμηλότερης θερμοκρασίας τήξης ώστε να μην οδηγείται το βασικό υλικό που συγκολλείται σε τήξη. Η διαδικασία αυτή ήταν ήδη γνωστή στην αρχαιότητα, από την αρχαία Αίγυπτο έως τους Ρωμαϊκούς χρόνους. Η χρήση του ορείχαλκου (brass), από τον οποίο προέρχεται και ο όρος brazing, ως μέταλλο πλήρωσης επικρατούσε για αρκετούς αιώνες, με ιδιαίτερα λεπτομερή δουλειά να πραγματοποιείται από Ετρούσκους και Έλληνες χρυσοχόους κατά την περίοδο 8^{ου}-2^{ου} αιώνα π.Χ. [3]

Ο όρος brazing περιλαμβάνει μια ομάδα διεργασιών συγκόλλησης που παράγουν συνένωση των υλικών με θέρμανσή τους στη θερμοκρασία συγκόλλησης παρουσία ενός μετάλλου πλήρωσης με θερμοκρασία liquidus πάνω από 450 °C (840 °F) και κάτω από τη θερμοκρασία solidus του βασικού μετάλλου. (liquidus, ή σημείο τήξης, είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα μέταλλο ή κράμα είναι πλήρως υγρό, και solidus είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα μέταλλο ή κράμα είναι πλήρως στερεό).

Πίνακας 1: Κύριες διαφορές soldering, brazing και welding ((a): μικρότερο από το σημείο τήξης του βασικού μετάλλου, (b): μεγαλύτερο από το σημείο τήξης του βασικού μετάλλου)

| Παράμετρος | Διαδικασία | | |
|--|--|--|--|
| | Soldering | Brazing | Welding |
| Τύπος δεσμού | Μηχανικός | Μεταλλουργικός | Μεταλλουργικός |
| Σημείο τήξης μετάλλου πλήρωσης (°C) | <450 | >450 ^(a) | >450 ^(b) |
| Βασικό μέταλλο | Δεν τήκεται | Δέν τήκεται | Τήκεται |
| Συλλιπάσματα που χρησιμοποιούνται για προστασία και καλύτερη διαβροχή των βασικών μετάλλων | Απαιτούνται | Προαιρετικά | Προαιρετικά |
| Τυπικές πηγές θέρμανσης | Soldering iron, ultrasonics, αντίσταση | Φούρνος, χημική αντίδραση, επαγωγή, torch, υπέρυθρες | Plasma, electron beam, tungsten arc, submerged arc, επαγωγή, laser |
| Τάση παραμόρφωσης | Μη τυπική | Μη τυπική | Πιθανή παραμόρφωση και στρέβλωση του βασικού μετάλλου |
| Παραμένουσες τάσεις | Μη πιθανές | Μη πιθανές | Πιθανές κοντά στην περιοχή συγκόλλησης |

Κατά τη διαδικασία συγκόλλησης, τα εμπλεκόμενα υλικά θερμαίνονται σε θερμοκρασία περίπου 56 °C πάνω από τη θερμοκρασία του υλικού πλήρωσης που χρησιμοποιείται. Το μέταλλο πλήρωσης μετατρέπεται σε υγρό, καλύπτει όλες τις επιφάνειες σύνδεσης και δημιουργεί έναν δεσμό κράματος με τις επιφάνειες συναρμογής. Μπορεί να τοποθετηθεί εκ των προτέρων, να επιμεταλλωθεί ή να εφαρμοστεί από τροφοδοτούμενη πηγή. Εάν το μέταλλο πλήρωσης προέρχεται από το εξωτερικό των επιφανειών συναρμογής, απαιτείται τριχοειδής δράση για να κατανεμηθεί ομοιόμορφα μεταξύ των επιφανειών του συνδέσμου. [3]

Την σήμερα ημέρα, οι όροι soldering (ηλεκτροσυγκόλληση) και brazing συχνά συγχέονται λόγω των παρόμοιων χαρακτηριστικών τους. Η ιστορική διάκριση μεταξύ των διεργασιών έχει την προέλευσή της στις πρώτες συγκολλήσεις soldering, οι οποίες βασίζονταν στον κασσίτερο, ενώ οι συγκολλήσεις brazing σε κράματα χαλκού-ψευδαργύρου. Πράγματι, η λέξη «braz» είναι παράγωγο της αρχαίας αγγλικής «braes», που σημαίνει καλύπτω με ορείχαλκο. Από την άλλη πλευρά, ο όρος «solder» είναι προσαρμογή του παλαιο-γαλλικού «soudure», που σημαίνει κάνω στερεό. Υπάρχει, όμως, κάποια προσπάθεια να δημιουργηθεί μια τεχνητή διάκριση με τη χρήση του όρου brazing για συστήματα στα οποία το μέταλλο

πλήρωσης τήκεται πάνω από τους 450-500°C, και τη χρήση του όρου soldering όταν το σημείο τήξης είναι χαμηλότερο από αυτό. Ωστόσο, η διάκριση αυτή είναι τετριμμένη και δεν τηρείται στην πράξη, όπως αποδεικνύεται από την ευρέως διαδεδομένη χρήση του όρου «silver solder» για μέταλλα πλήρωσης που τήκονται στο εύρος 600-800°C. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι κύριες διαφορές μεταξύ soldering, brazing και welding. [3]

Οι πρώτοι μεταλλοτεχνίτες, υποκινούμενοι από την επιθυμία να δημιουργήσουν κατασκευές που ήταν δύσκολο ή αδύνατο να κατασκευαστούν με τις μεθόδους που υπήρχαν τότε, συνειδητοποίησαν ότι ήταν δυνατό να γεμίσουν την ένωση μεταξύ δύο μεταλλικών κομματιών με λιωμένο μέταλλο και να το αφήσουν να στερεοποιηθεί. Αυτοί οι τεχνίτες έμαθαν σύντομα από την εμπειρία ότι, για να επιτευχθεί η προσκόλληση, τα μέταλλα που πρόκειται να ενωθούν και το μέταλλο πλήρωσης έπρεπε να διατηρούνται απαλλαγμένα από οξείδια, το μέταλλο πλήρωσης έπρεπε να έχει το χαμηλότερο σημείο τήξης και, επιπλέον, ότι ένα δεδομένο μέταλλο πλήρωσης δεν θα προσκολλούνταν απαραίτητα σε όλα τα μέταλλα. Από αυτές τις βασικές απαιτήσεις, η συγκόλληση soldering και η συγκόλληση brazing εξελίχθηκαν σε τέχνες των οποίων οι εξασκούντες γνώριζαν καλά τι έπρεπε να κάνουν και τι όχι, προκειμένου να παράγουν τεχνικά άρτιες συνδέσεις. [3]

Ακριβώς όπως αυτές οι τεχνικές σύνδεσης αναπτύχθηκαν εμπειρικά, το ίδιο συνέβη και με τα μέταλλα πλήρωσης με χαμηλότερο σημείο τήξης. Οι τεχνίτες χρησιμοποίησαν αρχικά μέταλλα πλήρωσης μόλυβδου και κασσίτερου, καθώς και αργυρούχα και χάλκινα-αρσενικά μεταλλεύματα, τα οποία ήταν εύκολα διαθέσιμα και είχαν χαμηλά σημεία τήξης. Αργότερα, αναπτύχθηκε το κράμα ορείχαλκου, το οποίο κρίθηκε πιο επιθυμητό για τη σύνδεση κατασκευών από χαλκό, ασήμι και χάλυβα, επειδή παρείχε συνδέσεις υψηλότερης αντοχής και μπορούσε να αντέξει υψηλότερες θερμοκρασίες. [3]

Οι πρώτοι αργυροχρυσόχοι, πιθανώς θέλοντας να παράγουν λευκές ενώσεις συγκόλλησης για αισθητικούς λόγους, έλιωσαν ορείχαλκο και ασήμι μαζί και διαπίστωσαν ότι είχαν ακόμη χαμηλότερο σημείο τήξης από τον ορείχαλκο, καλή πρόσφυση και καλύτερη αντοχή στη διάβρωση. Παρόλο που στη συνέχεια εξελίχθηκαν αναρίθμητοι συνδυασμοί αργύρου, χαλκού και ψευδαργύρου, κυρίως για να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις του σημείου τήξης, αυτά τα κράματα αργύρου-χαλκού, ορείχαλκου και μόλυβδου-κασσιτέρου ήταν ουσιαστικά τα μόνα πληρωτικά υλικά συγκόλλησης brazing που ήταν διαθέσιμα για πολλές γενιές. [3]

Η μέθοδος αυτή έδωσε σημαντική ώθηση στη μεταλλουργία και προώθησε τη χρήση νέων υλικών με τις επιθυμητές και επιδιωκόμενες ιδιότητες να διατηρούνται σχεδόν αναλλοίωτες

έως τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, παρότι στο μεταξύ είχαν προκύψει απόπειρες ανανέωσης της τεχνολογίας, στις οποίες όμως δεν δόθηκε η κατάλληλη προσοχή και δεν υπήρξε συνέχεια.

Προς τα τέλη του 19^{ου} αιώνα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρικό τόξο για συγκόλληση δυο μετάλλων, γεγονός που έδωσε σημαντική ώθηση στη διαδικασία συγκολλήσεων με τη μέθοδο αυτή η οποία παραμένει εξαιρετικά σημαντική και σήμερα. Παράλληλα, την ίδια περίοδο ανακαλύφθηκε η συγκόλληση με τη χρήση ισχυρού ηλεκτρικού ρεύματος που διαπερνά δυο μέταλλα σε επαφή και έτσι εγκαινιάστηκαν οι διαδικασίες συγκόλλησης αντίστασης, ενώ διαπιστώθηκε ότι με την καύση οξυγόνου και ακετυλενίου επιτεύχθηκαν θερμοκρασίες τόσο υψηλές που μπορούσαν να προκαλέσουν την τήξη χάλυβα, οδηγώντας κατ' αυτό τον τρόπο σε νέες τεχνικές συγκόλλησης. Προέκυψαν έτσι διάφορες μέθοδοι συγκόλλησης για ευρύ φάσμα μετάλλων με διαφορετικές πηγές θερμότητας και διαφορετικές θερμοκρασίες, οι οποίες οδήγησαν και στην διεύρυνση των τεχνικών brazing, αλλά και των εφαρμογών τους.

Οι σημερινές τεχνικές δεν έχουν προκύψει μόνο από την εξέλιξη όσων αναφέρθηκαν πριν, αλλά και από συγκεκριμένες ανάγκες που μπόρεσαν να ικανοποιηθούν με τη χρήση π.χ. δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας υπό κενό, για την παροχή θερμότητας απαιτούμενης για την τήξη μετάλλου ή τη χρήση laser υψηλής ενέργειας σε υψηλής ακρίβειας συγκολλήσεις. Για παράδειγμα, την παρούσα βιομηχανική εποχή, αυτές οι τεχνικές και οι ευρύτερες τεχνικές brazing είναι ευρέως εφαρμοσμένες για την παραγωγή κονσερβών (tin cans), στη ραδιοφωνική και ηλεκτρονική βιομηχανία, στις υδραυλικές εγκαταστάσεις, στην κατασκευή θερμαντικών σωμάτων(ψυγείων) αυτοκινήτων και στο φινίρισμα των αμαξωμάτων αυτοκινήτων. Τέλος, χρησιμοποιούνται για την συγκόλληση αντικειμένων από σίδηρο και χάλυβες, χαλκό, ορείχαλκο, μόλυβδο, κασσίτερο, κάδμιο, ασήμι και, με ειδικές τεχνικές ροής και συλλιπάσματα, ανοξείδωτο χάλυβα, αλουμίνιο και χυτοσίδηρο. [3]

Όπως έχουν εξελιχθεί όλες οι μέθοδοι συγκολλήσεων, έτσι έχουν βελτιωθεί και οι μέθοδοι brazing. Τις τελευταίες δεκαετίες αναπτύχθηκαν κράματα ορείχαλκου με προσθήκη αργύρου, και μερικές φορές και καδμίου, για την παραγωγή των γνωστών ασημένιων συγκολλητών (silver solders) που χρησιμοποιούνται ευρέως. Υπήρξαν επίσης εξελίξεις στη χρήση χαλκού για τη συγκόλληση χάλυβα, κραμάτων αλουμινίου-πυριτίου για τη συγκόλληση αλουμινίου, αργύρου για τη σύνδεση τιτανίου και μιας σειράς σύνθετων μετάλλων πλήρωσης (συντά νικελιούχου βάσης) για τα κράματα αεριοστροβίλων υψηλής θερμοκρασίας. [3]

1.1.2. Διαδικασία

Η διαδικασία της μεθόδου brazing ακολουθεί τα παρακάτω χαρακτηριστικά βήματα:

1. Τα μέλη προς συγκόλληση και το μέταλλο πλήρωσης τοποθετούνται στην επιφάνεια που θα θερμανθούν με προμελετημένη απόσταση μεταξύ τους και θερμαίνονται σε θερμοκρασία υψηλότερη των 450°C.
2. Τα συναρμολογημένα μέρη και το μέταλλο πλήρωσης φτάνουν σε τέτοια θερμοκρασία, ώστε να έλθει σε τήξη μόνο το μέταλλο πλήρωσης και τα βασικά μέταλλα να παραμείνουν σε στερεά κατάσταση.
3. Το τηγμένο μέταλλο πλήρωσης εισχωρεί στο διάκενο και διαβρέχει τις δύο προς συγκόλληση επιφάνειες.
4. Η συστοιχία ψύχεται με συγκεκριμένο ρυθμό, ανάλογα και το επιθυμητό αποτέλεσμα, ώστε να στερεοποιηθεί το μέταλλο πλήρωσης το οποίο παραμένει μέσα στο διάκενο με την βοήθεια των τριχοειδών δυνάμεων και να σφραγιστεί η συγκόλληση των δύο μερών. [1], [2]

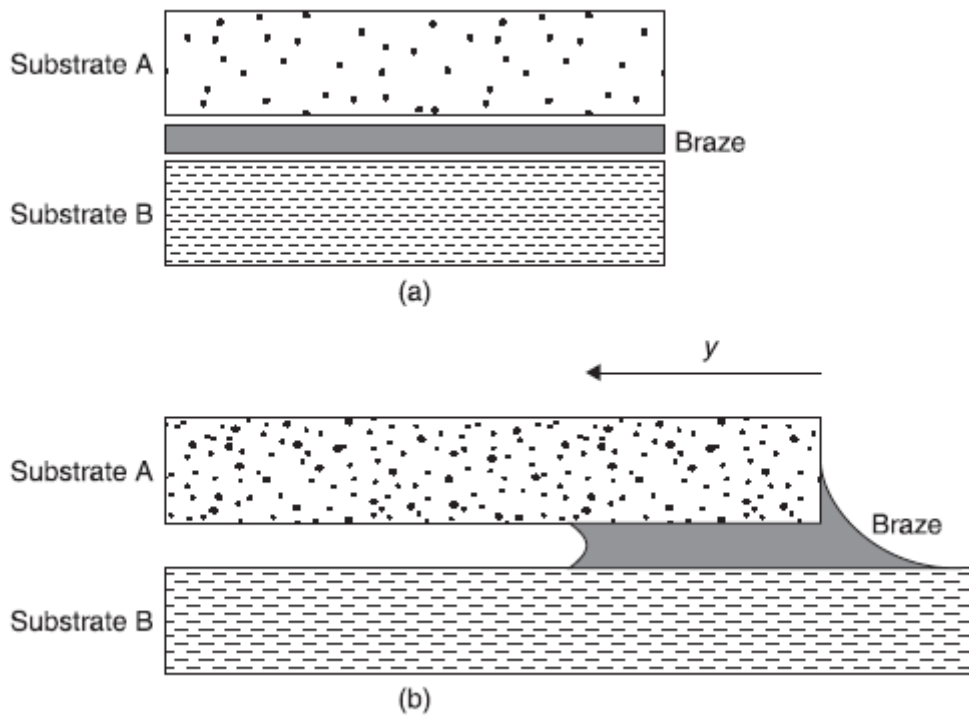
Τα βήματα αυτά, είναι μέρος τριών βασικών σταδίων τα οποία λαμβάνουν χώρα σε κάθε διαδικασία συγκόλλησης με τη μέθοδο brazing. Το πρώτο στάδιο προκύπτει κατά την θέρμανση της συναρμολογημένης συστοιχίας προς συγκόλληση και την τήξη και ροή του μετάλλου πλήρωσης ως ότου γεμίσει το διάκενο ανάμεσα στα προς συγκόλληση αντικείμενα. Λόγω των μικρών διαστάσεων του διακένου αυτού (0,4-10mm) ο βαθμός στον οποίο το τηγμένο μέταλλο πλήρωσης εισχωρεί σε αυτό, εξαρτάται από τις επιδράσεις της επιφανειακής τάσης αλλά και από τις χημικές αντιδράσεις που υποκινούν το φαινόμενο της διαβροχής. Αρκετά υψηλή σημασία στην ομαλή διεξαγωγή της συγκόλλησης παίζει και ο καθαρισμός των βασικών μετάλλων κατά την συγκόλληση για την αποβολή τυχουσών οξειδώσεων στην επιφάνεια τους κατά την θέρμανσή τους. Σε αυτό το στάδιο γίνεται προσθήκη συλλιπασμάτων στο μέταλλο πλήρωσης για να προσδώσουν αυτές τις καθαριστικές και προστατευτικές ιδιότητες στις επιφάνειες των βασικών μετάλλων. [2]

Το δεύτερο στάδιο, το οποίο προκύπτει σε δεδομένο εύρος θερμοκρασιών (ανάλογα με την σύσταση του υλικού πλήρωσης), χαρακτηρίζεται από μια έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ των στερεών και του τηγμένου σώματος, η οποία συνοδεύεται από σημαντική μεταφορά μάζας σε άνισους ρυθμούς ανάμεσα στην τηγμένη και τις στερεές επιφάνειες. Με την επαφή αυτή συμβαίνουν αντιδράσεις διάλυσης και διάχυσης, κατά τις οποίες ένα ποσοστό

στοιχείων από το μέταλλο πλήρωσης περνά στην στερεά φάση των βασικών μετάλλων και αντίστοιχα στοιχεία των βασικών μετάλλων διαλύονται στην τηγμένη φάση του μετάλλου πλήρωσης. Η διαφορά στη μεταφορά στους ρυθμούς μάζας που προαναφέρθηκε οφείλεται στην μεγάλη διαφορετικότητα των ρυθμών διάχυσης ανάμεσα στην στερεά φάση και στην τηγμένη φάση μετάλλου. Αυτή η ανακατανομή των συστατικών στην περιοχή της συγκόλλησης έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασης του μετάλλου πλήρωσης, και κατά επέκταση, κάποιες φορές, την αλλαγή του σημείου έναρξης της στερεοποίησης του μετάλλου πλήρωσης. [2]

Το τελευταίο στάδιο, το οποίο δεν αποκόπτεται από το προηγούμενο στάδιο πλήρως, χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό της τελικής μικροδομής των επιμέρους στοιχείων της συγκόλλησης καθώς και από τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ψύξη και στερεοποίηση της συστοιχίας. Σε αυτό το στάδιο λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση και συνεπώς η ψύξη κατά την διάρκεια και μετά την στερεοποίηση η οποία προκαλεί ανόπτηση του μετάλλου πλήρωσης και μερική αποσυμφόρηση από τις παραμένουσες τάσεις που δημιουργούνται κατά την ψύξη και στερεοποίηση. [3]

Όσον αφορά την διάταξη των μετάλλων προς συγκόλληση, αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με την διαμόρφωση μορφής «sandwich» είτε με την διαμόρφωση «τριχοειδούς» διάταξης. Στην πρώτη μορφή διάταξης, το μέταλλο πλήρωσης τοποθετείται κατευθείαν, σε οποιαδήποτε μορφή, στο διάκενο ανάμεσα στα προς συγκόλληση τεμάχια. Στην δεύτερη μορφή διάταξης το μέταλλο πλήρωσης τοποθετείται ακριβώς στην επιφάνεια εκτός του διακένου ανάμεσα στα δύο τεμάχια προς συγκόλληση, με τέτοιο τρόπο ώστε με την τήξη του, να εισχωρήσει στο διάκενο και να το γεμίσει από την μία άκρη ως την άλλη. Με την χρήση της δεύτερης μεθόδου διάταξης, μπορούν να πραγματοποιηθούν συγκολλήσεις αρκετά σύνθετων γεωμετριών. Οι δύο διατάξεις αυτές της διαδικασίας, παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 1. [4]



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση διατάξεων brazing (a)sandwich και (b)τριχοειδούς διάταξης, [4]

1.1.3. Μηχανισμοί

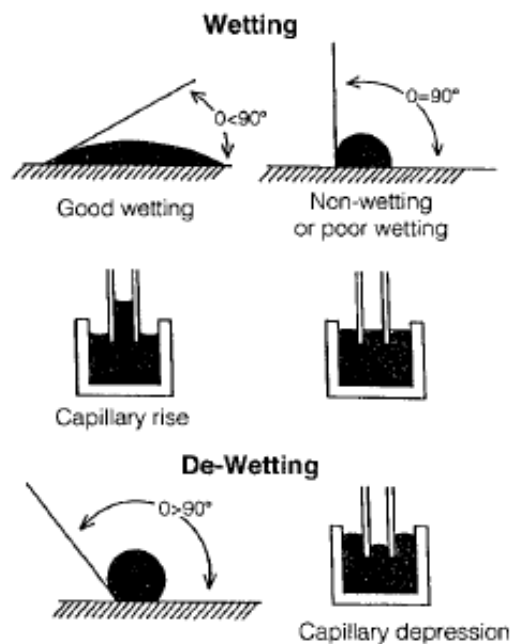
Η διαδικασία της συγκόλλησης με τη μέθοδο brazing μπορεί να μοιάζει αρκετά απλή σε σύγκριση με άλλες μεθόδους συγκόλλησης, όμως οι μηχανισμοί που λειτουργούν στο παρασκήνιο προκύπτουν από έναν συνδυασμό σύνθετων μεταλλουργικών και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή συγκόλλησης και η γνώση αυτών είναι σημαντική για την δημιουργία συγκολλήσεων με σταθερά ελεγχόμενο αποτέλεσμα μικροδομής και φυσικό-χημικών ιδιοτήτων. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι διαβροχή (wetting) και η τριχοειδής δράση (capillary action). Παρακάτω θα γίνει μια συνοπτική αναφορά στους μηχανισμούς αυτούς κατά την διαδικασία του brazing, χωρίς περιττές πληροφορίες, καθώς είναι χρήσιμοι όσον αφορά τα γενικά χαρακτηριστικά των στερεών και των υγρών, τα οποία επηρεάζουν τη διαδικασία. [5]

Η **τριχοθυμία (capillary attraction)** είναι μια ιδιότητα υγρών που τους επιτρέπει να κινούνται μέσα από σωληνωτές οπές ή πορώδεις επιφάνειες ακόμη και ενάντια στη δύναμη της βαρύτητας. Σε μια καλά σχεδιασμένη άρθρωση συγκόλλησης, ως αποτέλεσμα της τριχοειδούς δράσης, η επιφανειακή τάση προκαλεί την εισχώρηση του τηγμένου μετάλλου

πλήρωσης στο διάκενο ανάμεσα στις επιφάνειες που θα συγκολληθούν και την εξάλειψη όλων των κενών και των οπών. Τα αίτια που καθιστούν το φαινόμενο αυτό εφικτό είναι η επιφανειακή τάση ανάμεσα στα αρχικά μέταλλα, το μέταλλο πλήρωσης, τα συλλιπάσματα, την ατμόσφαιρα, και η γωνία επαφής του τηγμένου μετάλλου πλήρωσης με τις επιφάνειες συγκόλλησης. Οι εξισώσεις που περιγράφουν το σχήμα των υγρών επιφανειών και των ρυθμό πλήρωσης ενός κενού από υγρό, είναι βασισμένες σε βασικές φυσικές και χημικές αρχές για συστήματα που δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους. Όμως, στην περίπτωση του brazing, η εφαρμογή των εξισώσεων αυτών δεν είναι τόσο απλή, καθώς χρειάζεται να ληφθεί υπόψη η ύπαρξη φιλμ οξειδίων στις επιφάνειες συγκόλλησης και η επιρροή που έχουν στους μηχανισμούς εξάπλωσης του τηγμένου μετάλλου πλήρωσης, η τραχύτητα των επιφανειών, η κραμάτωση των αρχικών μετάλλων με το μέταλλο πλήρωσης και το πως αυτή επηρεάζει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των υγρών και των στερεών επιφανειών και, φυσικά, η παράμετροι και ιδιότητες της ατμόσφαιρας συγκόλλησης. Όλοι αυτοί οι παράγοντες έχουν σημαντική πρακτική και θεωρητική αξία καθώς επηρεάζουν τον ρυθμό εξάπλωσης και τριχοειδούς ροής του τηγμένου μετάλλου πλήρωσης στην περιοχή συγκόλλησης και κατά επέκταση επηρεάζουν την ακεραιότητα της ένωσης. [1], [5]

Η **διαβροχή (wetting)** είναι η ικανότητα ενός υγρού να διατηρεί επαφή με μια στερεή επιφάνεια και που προκύπτει από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των δύο σωμάτων όταν τα δύο έρχονται σε αρχική επαφή. Κατά την διαδικασία της διαβροχής, η δύναμη προσκόλλησης μεταξύ στερεού και υγρού είναι μεγαλύτερη από τη συνεκτική δύναμη του υγρού και αυτό σημαίνει πως πρακτικά, στο brazing, κατά την διαβροχή, το τηγμένο μέταλλο πλήρωσης εξαπλώνεται στην στερεά επιφάνεια του βασικού μετάλλου αντί να σφαιροποιείται ακίνητο στην επιφάνειά του. Το φαινόμενο της διαβροχής είναι συνάρτηση του μετάλλου πλήρωσης και της σύστασής του, αλλά και τις σύστασης των δύο μετάλλων προς συγκόλληση, καθώς έχει παρατηρηθεί πως για να γίνει επιτυχής διαβροχή, το τηγμένο μέταλλο πρέπει να είναι ικανό να διαλυτοποιείται και να κραματώνεται μερικώς με το μέταλλο στο οποίο ρέει. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που εμποδίζει την διαβροχή είναι η καθαρότητα της επιφάνειας που θα κινηθεί το υγρό, διότι οι στρώσεις οξειδίων, οι λιπαρές ουσίες (όπως το φυσικό έλαιο από το αποτύπωμα του δαχτύλου μας) και οι ακαθαρσίες αναστέλλουν την ικανότητα διαβροχής, καθώς εμποδίζουν την σωστή επαφή του μετάλλου πλήρωσης με την επιφάνεια του βασικού μετάλλου. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτών των προβλημάτων είναι ο καλός καθαρισμός των επιφανειών προ της

συγκόλλησης και η χρήση συλλιπασμάτων για την εξουδετέρωση των στρώσεων οξειδίων και την αποκάλυψη του καθαρού βασικού μετάλλου. Συνοψίζοντας, η διαβροχή στο brazing, είναι η ικανότητα του υγρού μετάλλου πλήρωσης να προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού μετάλλου και κατά την ψύξη κάτω από την θερμοκρασία στερεοποίησης, αν έχει πραγματοποιηθεί επιτυχής διαβροχή, να παράγει έναν δυνατό και άρτιο δεσμό με αυτό το μέταλλο. Στην Εικόνα 2 απεικονίζονται τα φαινόμενα της διαβροχής και της τριχοθυμίας, [1], [2]



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση των φαινομένων της διαβροχής και της τριχοθυμίας, [1]

1.1.4. Κατηγοριοποίηση της μεθόδου

Στις συγκολλήσεις brazing, η άρθρωση προς συγκόλληση μπορεί να θερμανθεί με πολλούς τρόπους, οι οποίοι συνήθως χωρίζουν την διαδικασία brazing σε υποκατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο ή το περιβάλλον θέρμανσης. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες υποκατηγορίες αναγράφονται συνοπτικά παρακάτω:

- **Torch brazing**

Εκμεταλλεύεται μια ποικιλία αερίων καυσίμων, ανάλογα με τη θερμοκρασία που χρειάζεται να επιτευχθεί, τα οποία καίγονται σε ένα φλόγιστρο και παράγεται η απαραίτητη θερμοκρασία για την τήξη του μετάλλου πλήρωσης της συγκόλλησης. Χρησιμοποιείται συνήθως σε χειροκίνητες εφαρμογές και σύντομες γραμμές παραγωγής, αλλά μπορεί να

χρησιμοποιηθεί και σε αυτοματοποιημένες διατάξεις με πολλαπλά φλόγιστρα για πιο μαζική παραγωγή συγκολλήσεων. Συνιστάται η προσθήκη συλλιπασμάτων στο μέταλλο πλήρωσης για τον καθαρισμό και την προστασία από οξειδωση. Οι κύριες χρήσεις της μεθόδου είναι για συγκόλληση χάλυβα και κραμάτων χαλκού και κάποιες φορές κραμάτων αλουμινίου και πιο πυρίμαχων μετάλλων. Είναι ευρέως διαδεδομένη λόγω του χαμηλού κόστους εξοπλισμού και χρήσης, της ευελιξίας και της φορητότητάς της. [2], [3]

- **Induction brazing**

Η συγκόλληση brazing με επαγωγή είναι μια διαδικασία που ενώνει μεταλλικά τμήματα με επιβολή επιλεκτικής θέρμανσης στην περιοχή συγκόλλησης, μέχρι να ανέλθει στην θερμοκρασία συγκόλλησης, μέσω ηλεκτρικής ενέργειας που προέρχεται από ένα πηνίο το οποίο ενεργοποιείται από μια γεννήτρια θέρμανσης. Η τεχνική αυτή κατατάσσεται στις μεθόδους brazing διότι πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 450°C και χρησιμοποιεί ως μέταλλο πλήρωσης κράματα χαλκού που συνήθως περιέχουν και άργυρο. Η θέρμανση πραγματοποιείται από την αντίσταση της ροής του ρεύματος που προκύπτει όταν τα αγώγιμα υλικά που θα συγκολληθούν τοποθετούνται στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από την γρήγορη εναλλαγή ρεύματος στο πηνίο. Με τον σωστό σχεδιασμό μπορεί να επιτευχθεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας μεμονωμένα στην περιοχή συγκόλλησης, μειώνοντας έτσι τον θερμικό επηρεασμό των υλικών προς συγκόλληση. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενώσεων υψηλής αντοχής και αντοχής στην θερμότητα, αλλά έχει περιορισμένες εφαρμογές όσον αφορά την πολυπλοκότητα του σχήματος των αντικειμένων προς συγκόλληση. Η συγκόλληση αυτή αξιοποιείται εκτενώς στην παραγωγή καταναλωτικών και βιομηχανικών προϊόντων, δομικών συνδέσμων, ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων, εξοπλισμού εξόρυξης, στρατιωτικού και πυροβολικού εξοπλισμού και εξαρτημάτων για την αεροδιαστημική βιομηχανία. [1], [2]

- **Dip brazing**

Συγκόλληση εμβύθισης είναι μια από τις παλαιότερες και απλούστερες διαδικασίες brazing κατά την οποία τα υλικά που θα ενωθούν βυθίζονται σε ένα λουτρό, είτε τηγμένου συλλιπάσματος, είτε τηγμένου μετάλλου πλήρωσης, σε πολύ κοντινή απόσταση μεταξύ τους, όπου το συνδετικό υλικό ρέει ανάμεσα στην περιοχή σύνδεσης όταν τα προς συγκόλληση υλικά φτάσουν την θερμοκρασία του λουτρού. Ύστερα εξέρχονται από αυτό και πραγματοποιείται η στερεοποίηση και έτσι παράγεται ο τελικός δεσμός. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται διότι είναι φθηνή, αποτελεσματική και γρήγορη, καθώς έχει μεγάλη ταχύτητα

μεταφοράς θερμότητας στα προς συγκόλληση υλικά και έχει την ικανότητα να θερμάνει ομοιόμορφα υλικά που έχουν ευρύ φάσμα παχών. Ανάμεσα στα αρνητικά της είναι το γεγονός ότι καλύπτει ολοκληρωτικά τα βασικά μέταλλα με το τηγμένο συνδετικό υλικό. Οι εφαρμογές της, οι περιορίζονται σε μικρές συστοιχίες όπως συνδέσεις καλωδίων και μεταλλικών λωρίδων, και σε παρασκευή μονάδων μεταφοράς θερμότητας αλουμινίου. [1], [2]

- **Resistance brazing**

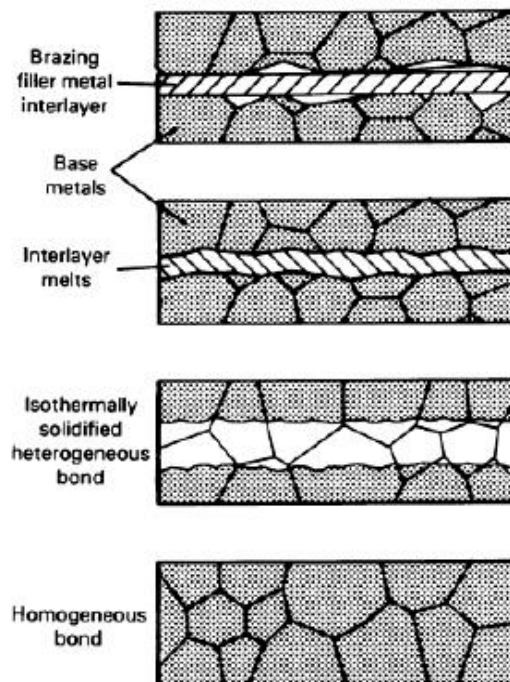
Κατά την συγκόλληση Brazing αντίστασης τα τεμάχια προς συγκόλληση θερμαίνονται τοπικά, και το μέταλλο πλήρωσης το οποίο είναι τοποθετημένο ανάμεσά τους τήκεται, από την θερμότητα που παράγεται από την αντίσταση στην ροή του ηλεκτρικού ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στα τεμάχια. Το ρεύμα συνήθως περνάει από το σημείο ένωσης, για αυτό χρειάζεται τουλάχιστον ένα από τα δύο μέταλλα ή το μέταλλο πλήρωσης να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς η θερμότητα μπορεί να παραχθεί είτε στα ηλεκτρόδια, είτε στα τεμάχια προς ένωση, είτε και στις δύο περιπτώσεις. Η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την συγκόλληση ανόμοιων υλικών και υλικών υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, όπως τα κράματα του χαλκού, διότι σε περιπτώσεις που το υλικό δεν είναι ιδιαίτερα αγωγίμο, μπορεί να προκληθεί τοπική υπερθέρμανση του τεμαχίου και κατά συνέπεια διαταραχή στις αρχικές ιδιότητες των βασικών μετάλλων. Μερικά προτερήματα της μεθόδου είναι ότι η θέρμανση είναι τοπική χωρίς μεγάλη θερμικά επηρεασμένη ζώνη, δεν απαιτεί φλόγιστρο και καύση, και είναι γρήγορη και με ευκολία παραμέτρων, αλλά δεν έχει εφαρμογές σε παχιές διατομές, διότι απαιτούν τεράστιες ποσότητες ρεύματος χωρίς να υπάρχει γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας. Για τους παραπάνω λόγους, βρίσκει εφαρμογές κυρίως σε περιπτώσεις χαμηλού όγκου παραγωγής, σε ενώσεις ηλεκτρικών επαφών και σχετικών ηλεκτρικών στοιχείων. [1], [2]

- **Diffusion Brazing**

Το brazing μέσω διάχυσης είναι μια υβριδική διαδικασία συγκόλλησης η οποία συνδυάζει τα προτερήματα των συγκολλήσεων τηγμένης φάσης και την σύνδεση δύο υλικών μέσω διάχυσης. Η διαδικασία είναι παρόμοια με τις υπόλοιπες τεχνικές brazing, ενώνοντας δύο μέταλλα θερμαίνοντας την περιοχή συγκόλλησης, με προ-τοποθετημένο μέταλλο πλήρωσης στο ενδιάμεσο, το οποίο τήκεται και μέσω τριχοειδούς έλξης εξαπλώνεται στο διάκενο. Σε αυτή τη φάση της διαδικασίας όμως, το μέταλλο πλήρωσης πραγματοποιεί διάχυση στα βασικά μέταλλα, αυξάνοντας έτσι τη θερμοκρασία τήξης της ένωσης, και κατά την ψύξη

και στερεοποίηση δημιουργείται μια ένωση με φυσικές και μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των βασικών μετάλλων. Η σχηματική απεικόνιση του φαινομένου αυτού παρουσιάζεται στην Εικόνα 3. Απαραίτητες προϋποθέσεις για την ομαλή διεξαγωγή της διαδικασίας είναι :

1. Η ύπαρξη μιας φάσης με ευτηκτική αντίδραση χαμηλής θερμοκρασίας για να ξεκινήσει την διαδικασία τήξης.
2. Η όσο το δυνατόν μικρότερη περιεκτικότητα σε ψαθυρές διαμεταλλικές ενώσεις οι οποίες θα τηχθούν σε σχετικά κοντινές θερμοκρασίες με την θερμοκρασία συγκόλλησης, για την αποφυγή φραγμών διάχυσης οι οποίοι εμποδίζουν την διαδικασία και εισάγουν ψαθυρές ενδιάμεσες στρώσεις.
3. Το βασικό μέταλλο θα πρέπει να έχει ένα ευρύ φάσμα διαλυτότητας στερεάς κατάστασης προς τα επιμέρους συστατικά, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα κατακρήμνισης διαμεταλλικών φάσεων κατά την ψύξη και στερεοποίηση του συστήματος. [1], [2]



Εικόνα 3: Στάδια του brazing με διάχυση [1]

- **Furnace brazing και Air-Furnace brazing**

Η συγκόλληση brazing με χρήση φούρνου είναι η μέθοδος συγκόλλησης που χρησιμοποιήθηκε για την ένωση των δειγμάτων προς μελέτη για την παρούσα διπλωματική εργασία. Εισήχθη τη δεκαετία του 1920 και οι εφαρμογές της εδραιώθηκαν την επόμενη δεκαετία, για διαδικασίες μαζικής παραγωγής, διατηρώντας τις ίδιες αρχές με τις προαναφερόμενες μεθόδους brazing, με την διαφορά όμως ότι η διαδικασία συγκόλλησης λαμβάνει χώρα μέσα σε φούρνο. Αρχικά εισάγεται το μέταλλο πλήρωσης στο διάκενο ανάμεσα στα υλικά προς συγκόλληση και ακολουθεί η είσοδός τους στον φούρνο, όπου, υπό συνθήκες ελεγχόμενης ατμόσφαιρας ή κενού, θερμαίνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την liquidus του μετάλλου πλήρωσης και παράλληλα μικρότερη από την θερμοκρασία τήξης των βασικών μετάλλων. Τέλος, περνάνε σε διαδικασία ψύξης ή βαφής, υπό συγκεκριμένες προμελετημένες συνθήκες, για την ελαχιστοποίηση των διαταραχών και την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων στα βασικά μέταλλα και στο μέταλλο πλήρωσης. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η απαιτούμενη τήξη και επαναστερεοποίηση του υλικού πλήρωσης για την σύζευξη των υλικών, ενώ παράλληλα διατηρούνται σταθερές οι αρχικές ιδιότητες των βασικών μετάλλων, καθώς και το σχήμα τους. [2]

Για την θέρμανση του φούρνου χρησιμοποιείται η μέθοδος των αντιστάσεων, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι από τους προαναφερόμενους τρόπους θέρμανσης, ανάλογα με τις προδιαγραφές και απαιτήσεις της συγκόλλησης. Η διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα σε κανονική ατμόσφαιρα, ή σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα από προστατευτικά αέρια είτε υπό κενό. Οι δύο τελευταίοι τρόποι αποσκοπούν στην αποτροπή σχηματισμού οξειδίων ή την εξάλειψη φιλμ οξειδίων που μπορεί να σχηματιστούν στην περιοχή συγκόλλησης.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι κλιβάνων που χρησιμοποιούνται για την διαδικασία brazing, οι φούρνοι που λειτουργούν με παρτίδες (batch furnaces) οι οποίοι επεξεργάζονται συγκεκριμένο αριθμό τεμαχίων τη φορά και φούρνοι που τροφοδοτούνται με ιμάντα μεταφοράς (conveyor fed) σε συνεχή ροή, συντελώντας στη διαχείριση μεγαλύτερου όγκου παραγωγής. Στην δεύτερη περίπτωση, συνήθως διαμορφώνονται στον φούρνο διαφορετικές θερμοκρασιακές ζώνες για να παρέχουν σωστές θερμοκρασίες θέρμανσης, συγκόλλησης και ψύξης σε παράλληλη συνεργασία με τον έλεγχο της ταχύτητας του ιμάντα μεταφοράς η οποία καθορίζει την παραμονή των συστοιχιών σε κάθε θερμοκρασιακό εύρος. Στους φούρνους παρτίδων μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα παραπάνω είδη ελέγχου

ατμόσφαιρας που προαναφέρθηκαν, ενώ στους φούρνους συνεχούς ροής, λόγω της δυσκολίας και του κόστους, χρησιμοποιείται κυρίως κανονικός ατμοσφαιρικός αέρας. [1]

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ο ακριβής έλεγχος του ρυθμού θέρμανσης και ψύξης, της θερμοκρασίας και του χρόνου συγκόλλησης, καθώς και η προσαρμοστικότητα της μεθόδου σε δεδομένες συνθήκες και ανάγκες παραγωγής. Χρησιμοποιείται έναντι άλλων μεθόδων για την ένωση μερών τα οποία δεν πρέπει να έχουν διαταραχές από την τοπική θέρμανση που ενδέχεται να προκαλέσουν οι άλλες μέθοδοι. Το αρχικό κόστος το εξοπλισμού μπορεί να είναι υψηλότερο, αλλά ανακτάται εύκολα με τους αυξημένους ρυθμούς παραγωγής που έχει η μέθοδος brazing σε φούρνο σε σχέση με άλλες μεθόδους. [1]

1.1.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την ακεραιότητα της συγκόλλησης

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις εσωτερικές τάσεις, την μικροδομή, τις μηχανικές ιδιότητες και την γενικότερη ακεραιότητα της συγκόλλησης brazing, και πολλές φορές διαφέρουν μεταξύ τους ελαφρώς ή αρκετά ανάλογα με την μέθοδο brazing που χρησιμοποιήθηκε, αλλά είναι πάντα ύψιστης σημασίας η λεπτομερής ρύθμιση, ο έλεγχος και βελτιστοποίηση αυτών των παραγόντων για να επιτευχθεί κάθε φορά το επιθυμητό αποτέλεσμα για την δεδομένη σύνδεση υλικών. Παρακάτω παρουσιάζονται οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες και την ακεραιότητα της συγκόλλησης με όποια μέθοδο brazing και αν γίνει αυτή.

- **Καθαρισμός και προετοιμασία επιφανειών**

Μια καθαρή επιφάνεια προς συγκόλληση είναι απολύτως απαραίτητη για να διασφαλιστεί η ομοιομορφία και στιβαρότητα της συγκόλλησης, διότι εάν η επιφάνεια της σύνδεσης δεν είναι καθαρή, οι μολύνσεις αποτρέπουν την ομοιόμορφη διαβροχή και ροή του τηγμένου μετάλλου πλήρωσης και μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα κατά την στερεοποίηση και τήξη της συστοιχίας, τα οποία μεταφέρονται στο τελικό προϊόν. Για αυτόν τον λόγο όλα τα λίπη, τα έλαια, οι ακαθαρσίες και τα οξειδία πρέπει να απομακρυνθούν από το βασικό μέταλλο και το μέταλλο πλήρωσης πριν αρχίσει η διαδικασία συγκόλλησης. Η συγκόλληση πρέπει να πραγματοποιηθεί το συντομότερο δυνατόν μετά τον καθαρισμό και ο χρόνος που παραμένει ενεργά καθαρή η επιφάνεια εξαρτάται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται, από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, τις συνθήκες αποθήκευσης και χειρισμού των τεμαχίων, καθώς και από άλλους παράγοντες. Επίσης σημαντικό είναι η μέθοδος καθαρισμού που θα

χρησιμοποιηθεί να είναι συγκεκριμένη και ανάλογη με τον τύπο ακαθαρσίας που χρειάζεται να αποβληθεί. Οι διαδικασίες καθαρισμού κατηγοριοποιούνται σε δύο ομάδες, τις χημικές και τις μηχανικές. [1], [2], [5]

Ο χημικός καθαρισμός, χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση ελαίων, λιπαρών ουσιών και προσκολλημένων ρινισμάτων από την επιφάνεια των υλικών τα οποία μπορεί να προέρχονται από προηγούμενη επεξεργασία του υλικού ή από τα υγρά που χρησιμοποιούνται κατά την κοπή τους. [1], [2]

Οι μέθοδοι μηχανικού καθαρισμού επιλέγονται κυρίως για την απομάκρυνση μεγάλης κλίμακας ακαθαρσιών και για την αφαίρεση πιο ανθεκτικών λιπαντικών. Είναι επίσης σημαντικές για την προετοιμασία της επιφάνειας με διαδικασίες τριβής και τράχυνσης, οι οποίες είναι σε κάποιες καταστάσεις απαραίτητες για πολύ λείες επιφάνειες, ώστε να προαχθεί η διαβροχή και η ροή του τηγμένου μετάλλου πλήρωσης. [2]

- **Σχεδιασμός του τύπου σύνδεσης και του διακένου**

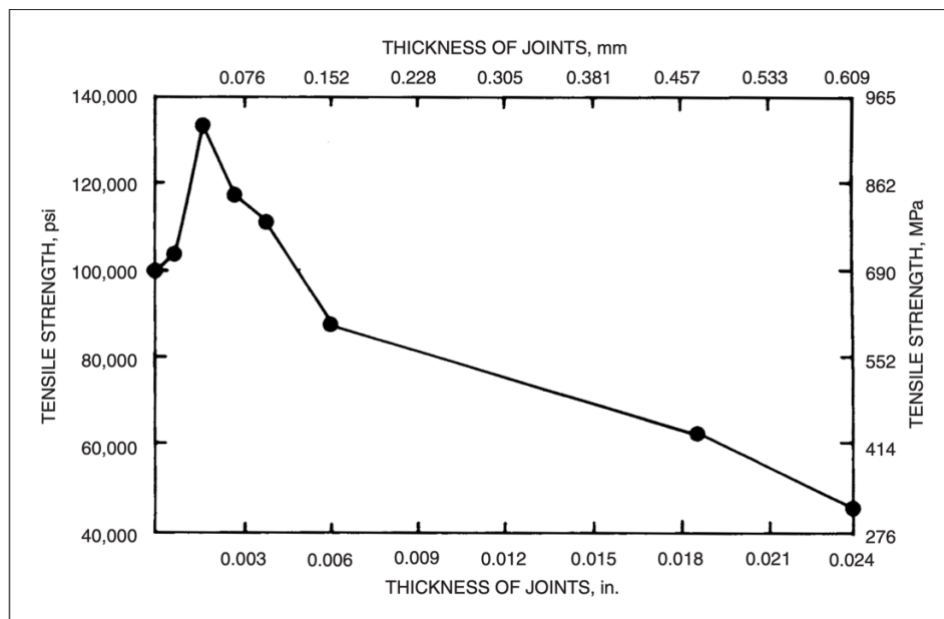
Ο σχεδιασμός του τύπου ένωσης και του μεγέθους του διακένου έχουν πολύ κρίσιμο ρόλο στην κατασκευή της συστοιχίας προς συγκόλληση και κατά επέκταση και στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Λόγω της φύσης της μεθόδου brazing, η οποία βασίζεται σημαντικά στον μηχανισμό της τριχοειδούς έλξης, ο σχεδιασμός της ένωσης πρέπει να παρέχει μια ανεμπόδιστη και αδιάσπαστη διαδρομή η οποία θα επιτρέψει στο τηγμένο μέταλλο πλήρωσης να εισέλθει ομοιόμορφα μέσα στο διάκενο. Αυτό επιτυγχάνεται εν μέρει και με την μείωση του διακένου ενώ παράλληλα η μείωση αυτή εξασφαλίζει και λιγότερες πιθανότητες δημιουργίας κενών και κοιλοτήτων συρρίκνωσης κατά την στερεοποίηση του μετάλλου πλήρωσης. [5]

Το μέγεθος του διακένου, έχει άμεση επιρροή στις τελικές ιδιότητες του συγκολλημένου σώματος, καθώς όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4, υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της παραμέτρου αυτής και της εφελκυστικής αντοχής του τελικού προϊόντος της συγκόλλησης. [1]

Ο λόγος που η αντοχή της συγκόλλησης διαφέρει τόσο δραστικά από την αντοχή του μετάλλου πλήρωσης βρίσκεται στην συμπίεση που δέχεται η στρώση του μετάλλου πλήρωσης καθώς εισέρχεται στο διάκενο. Αυτό υποστηρίζεται περαιτέρω από το γεγονός ότι με την άνοδο των τιμών του διακένου, η συμπίεση του μετάλλου πλήρωσης στο διάκενο

μειώνεται ή εξαλείφεται και παράλληλα οι τιμές εφελκυστικής αντοχής μειώνονται και επιστρέφουν στις εγγενείς τιμές του μετάλλου πλήρωσης. [5]

Τέλος, κατά τον σχεδιασμό της ένωσης, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες όπως η ολκιμότητα του βασικού μετάλλου, η κατανομή των δυνάμεων μέσα στην συστοιχία και η σχετική διαστολή/συστολή των δύο επιφανειών προς συγκόλληση, παράγοντες οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν διαταραχή στις τελικές διαστάσεις του προϊόντος. [2]



Εικόνα 4: Η διαφορά στην εφελκυστική αντοχή ανάλογα με το μέγεθος του διακένου σε brazed σύνδεσμο, [5]

- **Επιλογή μετάλλου πλήρωσης**

Τα μέταλλα πλήρωσης χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες κραματικών συνθέσεων. Η πρώτη και μεγαλύτερη κατηγορία αποτελείται από κράματα ευτηκτικού τύπου τα οποία έχουν ως βάση το αλουμίνιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο ή τον χαλκό, και κραματικές προσθήκες από πυρίτιο και φώσφορο, ανάλογα με την επιλογή του βασικού μετάλλου. [2]

Η δεύτερη κατηγορία μετάλλων πλήρωσης αποτελείται από κράματα χαλκού-κασσίτερου, τα οποία χαρακτηρίζονται από διάγραμμα φάσεων που περιέχει περιτηκτική αντίδραση, ή κράματα χρυσού-νικελίου, τα οποία χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη κατώτατου σημείου στην καμπύλη liquidus στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων, και επιλέγονται κυρίως σε

εφαρμογές brazing υπό κενό, γεγονός που εξουδετερώνει την ανάγκη ύπαρξης συλλιπασμάτων. [2]

Η τρίτη, και πιο διαδεδομένη στις εφαρμογές, κατηγορία μετάλλων πλήρωσης περιλαμβάνει ομάδα κραμάτων με βάση το ευτηκτικό σύστημα χαλκού-άργυρου με προσθήκες από ψευδάργυρο και κάδμιο, καθώς και από άλλα μικροκραματικά στοιχεία όπως το νικέλιο και ο κασσίτερος. [2]

Η τέταρτη κατηγορία μετάλλων πλήρωσης για brazing αποτελείται από ευτηκτικό τιτάνιο ή ζirkόνιο ως βασικό μέταλλο στο οποίο προστίθεται συνήθως χαλκός ή και νικέλιο. Η εφαρμογή τους έχει μελλοντικές βλέψεις για χρήση τους στην συγκόλληση κραμάτων τιτανίου. [2]

Οι πρώτες τρεις κατηγορίες κραμάτων πλήρωσης για brazing χωρίζονται από το American Welding Society σε επτά υποκατηγορίες οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 2.

Τα μέταλλα πλήρωσης που χρησιμοποιούνται κατά την συγκόλληση brazing, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, είναι σύνθετα κράματα. Σε τέτοια κράματα είναι σύνηθες η τήξη τους να πραγματοποιείται σε ένα εύρος θερμοκρασιών και όχι σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι η μερική τήξη του κράματος πλήρωσης, με τον διαχωρισμό των τηγμένων πιο εύτηκτων στοιχείων του κράματος από τα στερεά πιο δύστηκτα συστατικά, η οποία επηρεάζει δραστικά την ικανότητα διαβροχής και ροής του μετάλλου πλήρωσης και κατά επέκταση αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης ασυνεχειών στην περιοχή της συγκόλλησης. Για αυτόν τον λόγο είναι πολύ σημαντικό να ρυθμιστούν σωστά μεταβλητές όπως ο ρυθμός θέρμανσης μέχρι και το θερμοκρασιακό εύρος τήξης, η θερμοκρασία συγκόλλησης, καθώς και ο χρόνος παραμονής σε αυτήν την θερμοκρασία, ώστε να αποφευχθούν τέτοια προβλήματα. [5]

Ένας επιπρόσθετος προβληματισμός που συνδέεται με τα χαρακτηριστικά τήξης του μετάλλου πλήρωσης είναι η κραμάτωση που μπορεί να προκύψει ανάμεσα στο μέταλλο πλήρωσης και στα βασικά μέταλλα κατά την συγκόλληση brazing.

Πίνακας 2: Κύριες κατηγορίες μετάλλων πλήρωσης, [2]

| No. | Τύπος κράματος | Μορφή | Βασικά μέταλλα που ενώνει | Κύριες εφαρμογές |
|-----|---|--------------------------------------|---|--|
| 1 | Al-Si, Ευτηκτικό | σύρμα, ράβδος, φύλλα, σκόνη | Αλουμίνιο και κράματά του, χάλυβα με αλουμίνιο και αλουμίνιο με βηρύλλιο | Ψυγεία αυτοκινήτων, εναλλάκτες θερμότητας, κυψελωτές δομές αεροσκαφών, δομικά μέρη |
| 2 | CU-X, Στερεό διάλυμα CU-ZN, PERITECTIC | σύρμα, ράβδος, φύλλα, σκόνη | Χαλκό και κράματά του, χαλκό με mild steel, χαλκό με ανοξείδωτο χάλυβα | Εναλλάκτες θερμότητας, δομικά μέρη, μέρη αυτοκινήτων |
| 3 | CU-P, Ευτηκτικό | σύρμα, ράβδος, φύλλα, σκόνη | Χαλκό με χαλκό, χαλκό με άργυρο/σύνθετα μέταλλα που τροφοδοτούνται με οξειδία | Ηλεκτρικές επαφές, εναλλάκτες θερμότητας |
| 4 | CU-AG, Ευτηκτικό | φύλλα, σκόνη | Τα περισσότερα φερρογόνα και μη φερρογόνα μέταλλα, εκτός από το αλουμίνιο και το μαγνήσιο | Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μέταλλο πλήρωσης |
| 5 | TM-SI-B, Ευτηκτικό, (NI.FE-CR)-SI-B | Σκόνη, Ταινία, φύλλα | χάλυβα σειράς AISI 300 και 400 και υπερκράματα κοβαλτίου και νικελίου, carbon steels, low alloy steels, και χαλκό | Εξαρτήματα στροβίλων αεροσκαφών, εξαρτήματα αυτοκινήτων, εναλλάκτες θερμότητας, κυψελωτές δομές |
| | (NI,PD)-SI-B | Σκόνη, Ταινία, φύλλα | Χάλυβα σειράς AISI 300, cemented carbide superalloys | Κυψελωτές δομές, εργαλεία, ορθοδοντική, καταλυτικοί μετατροπείς |
| | (CO,CR)-SI-B | Σκόνη, Ταινία, φύλλα | Υπερκράματα κοβαλτίου ανθεκτικά στη θερμότητα και στη διάβρωση | Κινητήρες αεροσκαφών, κυψελωτές θαλάσσιες κατασκευές |
| 6 | AU-NI, Στερεό διάλυμα | σύρμα, ράβδος, φύλλα, σκόνη | Κράματα νικελίου ανθεκτικά στη θερμότητα, χάλυβες | Κυψελωτές δομές, δομικά μέρη στροβίλων |
| 7 | CU-(TI,ZR)-NI, Ευτηκτικό και περιτηκτικό | φύλλα | Κράματα με βάση το τιτάνιο και το ζirkόνιο | Σωληνώσεις τιτανίου, κινητήρες αεροσκαφών, κυψελωτές δομές αεροσκαφών, δομικά μέρη αεροσκαφών, χημικοί αντιδραστήρες |

Η κραμάτωση αυτή μπορεί να επιδράσει αισθητά στην ικανότητα διαβροχής και ροής του μετάλλου πλήρωσης, ανάλογα με τον βαθμό στον οποίο έχουν επηρεαστεί οι θερμοκρασίες τήξης του μετάλλου πλήρωσης και των βασικών μετάλλων, και με την τάση τους να δημιουργούν νέες φάσεις. Η κραμάτωση προκύπτει συνήθως από την διάλυση του βασικού μετάλλου στο μέταλλο πλήρωσης και από την διάχυση των στοιχείων του μετάλλου πλήρωσης στο βασικό μέταλλο κοντά στην επιφάνειά του, αλλάζοντας την σύσταση του μετάλλου πλήρωσης, και όπως προαναφέρθηκε, τις θερμοκρασίες τήξης και των δύο. Η έκταση αυτής της κραμάτωσης, εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

1. Την διαλυτότητα των στοιχείων του μετάλλου πλήρωσης στο βασικό μέταλλο.
2. Την θερμοκρασία και τον χρόνο συγκόλλησης.
3. Την κινητική της διάχυσης στερεάς κατάστασης.
4. Το μέγεθος κόκκων στην επιφάνεια του βασικού μετάλλου.
5. Την σύσταση του βασικού μετάλλου και του μετάλλου πλήρωσης.

Όπως αναφέρθηκε, είναι σχεδόν αναπόφευκτη η κραμάτωση ως έναν βαθμό κατά την διαδικασία του brazing. Με τον έλεγχο της όμως, μπορούν να αποφευχθούν επιβλαβείς επιπτώσεις στις ιδιότητες και στην μικροδομή της συγκόλλησης, αλλά και να απομονωθούν τα ωφέλιμα στοιχεία που προκύπτουν από αυτήν, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας solidus της περιοχής συγκόλλησης και η βελτίωση των εγγενών μηχανικών ιδιοτήτων του μετάλλου πλήρωσης. [5]

- **Παραμένουσες τάσεις**

Οι παραμένουσες τάσεις είναι ένας ακόμα καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την ακεραιότητα της συγκόλλησης. Έχουν ισχυρότερες επιπτώσεις όταν συγκολλούνται ανόμοια υλικά, λόγω της μεγάλης διαφοράς (κάποιες φορές) του συντελεστή θερμικής διαστολής ανάμεσα στα δύο υλικά. Οι παραμένουσες τάσεις δημιουργούνται κατά την ψύξη από την θερμοκρασία brazing, καθώς ένα από τα στοιχεία της συστοιχίας συρρικνώνεται με διαφορετικό ρυθμό από το άλλο. Πιο συγκεκριμένα, όταν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στους συντελεστές θερμικής διαστολής των υλικών προς συγκόλληση, οι παραμένουσες τάσεις έχουν τόσο μεγάλη ισχύ ώστε να προκαλέσουν τοπικές παραμορφώσεις, ρωγματώσεις, και σκεβρώσεις στη συγκολλημένη συστοιχία. Ένας τρόπος ελέγχου της έκτασης των παραμενουσών τάσεων είναι η προγραμματισμένη και ρυθμιζόμενη ψύξη από

την θερμοκρασία συγκόλλησης, ώστε να δοθεί χρόνος και να προαχθεί η εκτόνωση αυτών των τάσεων. [5]

- **Συναρμολόγηση, στερέωση διάταξης, και τοποθέτηση μετάλλου πλήρωσης**

Για την δημιουργία μιας επιτυχημένης συγκόλλησης, η κατασκευή και η εγκατάσταση της συστοιχίας προς συγκόλληση πρέπει να παρέχει πάντα την απαιτούμενη χωροθέτηση σε όλη την διάρκεια του κύκλου συγκόλλησης. Η συναρμολόγηση έχει να κάνει συνήθως με τις σχετικές απαιτήσεις του πελάτη ή του σχήματος του τελικού προϊόντος και η στερέωση γίνεται για να διατηρηθούν οι σχετικές θέσεις ανάμεσα στα υλικά προς συγκόλληση, ώστε να παρέχεται αρκετός χώρος για να ρέει και να γεμίσει το διάκενο το υλικό πλήρωσης. Ιδανικά τα υλικά εγκαθίστανται από μόνα τους στην τελική θέση με την βοήθεια της βαρύτητας, αλλά όπου αυτό δεν επιτυγχάνεται χρησιμοποιούνται εξωτερικοί τρόποι εγκατάστασης. Το υλικό που θα κρατάει την συστοιχία σε θέση εξαρτάται από τη μέθοδο brazing, τη θερμοκρασία και την ατμόσφαιρα συγκόλλησης, τον αριθμό των κύκλων συγκόλλησης που θα βρίσκεται εκεί και θα πρέπει να έχει όσο τον δυνατόν μικρότερη επιφάνεια επαφής με τη συστοιχία συγκόλλησης, ώστε να μην δρα ως μέσο ψύξης της. Ανεξάρτητα της μεθόδου συγκόλλησης, και πιο συγκεκριμένα κατά την συγκόλληση ανόμοιων υλικών, πρέπει να προσδίδεται ιδιαίτερη σημασία στις διαφορές ανάμεσα στους συντελεστές θερμικής διαστολής των υλικών καθώς θα επηρεάσουν αρκετά την επιλογή κατασκευής και εγκατάστασης της συστοιχίας, όπως και την θέση του μετάλλου πλήρωσης. [2], [5]

1.1.6. Πλεονεκτήματα

Η δημοτικότητα της μεθόδου προέρχεται από το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής, την προσαρμοστικότητα των συνθηκών λειτουργίας του φούρνου και τα μεγάλα ποσοστά αυτοματοποίησής της. Το γεγονός ότι κατά το brazing τα βασικά μέταλλα δεν υφίστανται κάποιο βαθμό τήξης προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους, καθώς μπορούν να παραχθούν εμφανισιακά άρτια τελικά προϊόντα, χωρίς την ανάγκη για δαπανηρές δευτερεύουσες διαδικασίες μετά την συγκόλληση. [1], [2]

Ένα ακόμα σημαντικό προτέρημα είναι η ικανότητα να συνδεθούν ανόμοια μέταλλα ή ακόμα και μέταλλα με κεραμικά υλικά, τα οποία λόγω μεταλλουργικής ασυμβατότητας που παρουσιάζουν, δεν είναι ικανά να συνδεθούν με άλλες μεθόδους συγκόλλησης επιτυχώς. Εφόσον κατά το brazing δεν είναι απαραίτητη η τήξη των βασικών μετάλλων, λύνεται και

το πρόβλημα των μεγάλων διαφορών σε θερμοκρασίες τήξης ανόμοιων βασικών μετάλλων. [1], [2]

Κατά το brazing σε φούρνο, η ομοιόμορφη θέρμανση και ψύξη ολόκληρης της συστοιχίας, ελαχιστοποιεί τις παραμένουσες τάσεις και τις διαταραχές και σε συνδυασμό με τη φύση του μεταλλικού δεσμού, μπορούν να παραχθούν συνδέσεις άρτιες με ίση ή μεγαλύτερη αντοχή από τις προδιαγραφές των βασικών μετάλλων. Περαιτέρω πλεονεκτήματα από την χρήση της μεθόδου brazing με φούρνο είναι :

- Ελάχιστες απαιτούμενες ικανότητες από τον χειριστή.
- Πολλαπλές συγκολλήσεις μπορούν να παραχθούν σε έναν κύκλο με αυτοματοποιημένες τεχνικές, καθώς η θέρμανση δεν χρειάζεται να είναι τοπική, και η εφαρμογή του μετάλλου πλήρωσης δεν είναι απαραίτητο να είναι χειροκίνητη.
- Ταυτόχρονη συγκόλληση και θερμική επεξεργασία με έναν κύκλο [3]

1.1.7. Περιορισμοί

Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα του brazing βρίσκεται στον σχεδιασμό της ένωσης, η οποία πρέπει να είναι λεπτομερώς σχεδιασμένη για να προωθεί τον μηχανισμό της τριχοειδούς έλξης, και για αυτόν τον λόγο αποφεύγονται οι συγκολλήσεις στοιχείων με μεγάλη επιφάνεια επαφής. Ένα αντικείμενο συγκολλημένο με την μέθοδο brazing, δεν αποτελεί ένα ομογενές αντικείμενο, αλλά περιέχει διαφορετικές φάσεις που του προσδίδουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες ανά διαφορετική περιοχή φάσεων. Στην ιδανική περίπτωση η ένωση αποτελείται από τα δύο βασικά μέταλλα και το μέταλλο πλήρωσης, αλλά στην πραγματικότητα, κατά το brazing, λαμβάνει χώρα μερική διάλυση του βασικού μετάλλου σε συνδυασμό με μηχανισμούς διάχυσης, οι οποίοι συντελούν στην αλλαγή της σύστασης, των χημικών και των μηχανικών ιδιοτήτων της περιοχής συγκόλλησης, η οποία κάποιες φορές επεκτείνεται και στην ευρύτερη περιοχή της ένωσης. [1], [2], [3]

Όπως προαναφέρθηκε, δεν λαμβάνουν χώρα φαινόμενα τήξης στο βασικό μέταλλο κατά το brazing , όμως οι θερμοκρασίες της διαδικασίας μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των επί μέρους μετάλλων. Για παράδειγμα, μέταλλα που έχουν υποστεί ψυχρή κατεργασία για να αποκτήσουν τις μηχανικές ιδιότητες που έχουν, μετά τη συγκόλληση μπορεί να «μαλακώσουν» ή να υποστούν μεγέθυνση των κόκκων εάν η θερμοκρασία συγκόλλησης ξεπεράσει την θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης των υλικών. Επιπροσθέτως, μπορούν να

αλλοιωθούν μηχανικές ιδιότητες των βασικών μετάλλων που προέρχονται από θερμικές κατεργασίες. [2]

Τέλος, στο τελικό προϊόν δεν εφαρμόζονται οι έννοιες τις πλαστικής και ελαστικής θεωρίας όπως είναι γνωστές, οι οποίες ισχύουν για ένα ομογενές μεταλλικό σώμα στο οποίο οι επιβαλλόμενες τάσεις μεταφέρονται ενιαία σε όλο το μήκος του, επομένως δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για ετερογενείς ενώσεις, διότι αυτές οι ενώσεις αποτελούνται από υλικά με διαφορετικά χαρακτηριστικά αντίστασης στην παραμόρφωση, και ταχύτητας παραμόρφωσης και οι τάσεις που ασκούνται εξωτερικά της ένωσης δεν διαδίδονται ομοιόμορφα. [1], [2]

1.2. Διάβρωση

1.2.1. Εισαγωγή

Στον έναν ή στον άλλο βαθμό, τα περισσότερα υλικά υπόκεινται σε κάποιο τύπο αλληλεπίδρασης με έναν μεγάλο αριθμό από ποικίλα περιβάλλοντα. Συνήθως, τέτοιες αλληλεπιδράσεις εξασθενούν την χρησιμότητα ενός υλικού και φέρουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του, όπως η ολκιμότητα και η αντοχή, των άλλων φυσικών ιδιοτήτων του και συνεπώς και της εμφάνισής του. Ο ρόλος του μηχανικού είναι να έχει κατανοήσει τους τύπους διάβρωσης και υποβάθμισης, καθώς και τους μηχανισμούς και τα αίτιά τους, ώστε να λάβει τα απαραίτητα μέτρα πρόληψης για να τους αποτρέψει, διασφαλίζοντας την ακεραιότητα και μακροζωία του υλικού. [6]

Οι μηχανισμοί φθοράς είναι διαφορετικοί για κάθε κατηγορία υλικών. Στα μέταλλα οι δύο κύριοι μηχανισμοί φθοράς είναι η διάβρωση, η οποία συντελεί σε πραγματική απώλεια υλικού από διάλυση, και η οξειδωση, η οποία προκαλεί και αυτή απώλεια υλικού, αλλά με τον σχηματισμό μη μεταλλικού φλοιού την επιφάνεια του μετάλλου. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι εν μέρει η διάβρωση μεταλλικών υλικών, οπότε και θα επικεντρωθεί σε αυτό το κομμάτι περισσότερο. Ως διάβρωση ορίζεται η χημική ή ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται η μη ηθελημένη καταστροφική προσβολή ενός μετάλλου, και λαμβάνει χώρα αρχικά στην επιφάνειά του. [6]

1.2.2. Η σημαντικότητα της διάβρωσης

Οι λόγοι για τους οποίους η διάβρωση των μετάλλων αποτελεί τόσο σημαντικό πρόβλημα χωρίζονται σε τρία επίπεδα, το οικονομικό επίπεδο, το επίπεδο ασφάλειας και το επίπεδο

συντήρησης. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 5% του εισοδήματος ενός εκβιομηχανισμένου κράτους διατίθεται για την πρόληψη της διάβρωσης και για την συντήρηση ή την αντικατάσταση χαμένων ή μολυσμένων μεταλλικών προϊόντων που έχουν υποστεί διαβρωτικές αντιδράσεις. Για να μειωθεί το οικονομικό αντίκτυπο που φέρει το αποτέλεσμα της διάβρωσης, ο στόχος είναι η μείωση των απωλειών υλικών, καθώς και των οικονομικών απωλειών που τις συνοδεύουν, οι οποίες προκύπτουν από τη διάβρωση σημαντικών κατασκευών όπως σωληνώσεις, δεξαμενές, πλοία, γέφυρες, θαλάσσιες κατασκευές κ.α.[6], [7]

Η διάβρωση μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ασφάλεια διαφόρων ειδών λειτουργικού εξοπλισμού προκαλώντας αστοχία με καταστροφικές συνέπειες για τον ίδιο τον εξοπλισμό, αλλά και για τους ανθρώπους που μπορεί να τον χρησιμοποιούν. Επομένως, η αντίσταση του υλικού κατά της διάβρωσης είναι επίσης ένα ιδιαίτερα κρίσιμο στοιχείο κατά τον σχεδιασμό κάθε είδους μεταλλικού συστήματος/κατασκευής. [6], [7]

Η απώλεια μετάλλων λόγω διάβρωσης αποτελεί σπατάλη όχι μόνο του μετάλλου, αλλά και της ενέργειας, των πρώτων υλών και της ανθρώπινης προσπάθειας που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή και κατασκευή των μεταλλικών κατασκευών. Επιπλέον, η ανοικοδόμηση του διαβρωμένου αυτού εξοπλισμού απαιτεί περαιτέρω επένδυση όλων αυτών των πόρων. [6], [7]

Η πολυδιάστατη, λοιπόν, υπόσταση των προβλημάτων διάβρωσης σε συνδυασμό με τις κατανομημένες ευθύνες που συνδέονται με τα προβλήματα αυτά αυξάνουν την πολυπλοκότητα του θέματος. Ο έλεγχος της διάβρωσης και η προστασία από αυτήν επιτυγχάνεται με την αναγνώριση και κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης, με τη χρήση και τη σχεδίαση ανθεκτικών στη διάβρωση υλικών και με τη χρήση προστατευτικών συστημάτων, συσκευών και επεξεργασιών. [8]

1.2.3. Ο μηχανισμός της διάβρωσης σε υδατικά μέσα

Ως μια πρώτη προσέγγιση των αρχών που διέπουν τη συμπεριφορά των μετάλλων σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι προτιμότερο για λόγους απλότητας να αγνοηθεί η λεπτομερής δομή του μετάλλου και να θεωρηθεί η διάβρωση ως μια ετερογενής χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε μια διεπιφάνεια μετάλλου-μη μετάλλου και στην οποία συμμετέχει το ίδιο το μέταλλο ως ένα από τα αντιδρώντα. Αν και ο ατμοσφαιρικός αέρας είναι το πιο συνηθισμένο περιβάλλον,

τα υδατικά διαλύματα, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών υδάτων, της ατμοσφαιρικής υγρασίας και της βροχής, καθώς και τα τεχνητά διαλύματα, είναι τα περιβάλλοντα που συνδέονται συχνότερα με προβλήματα διάβρωσης.[9], [10]

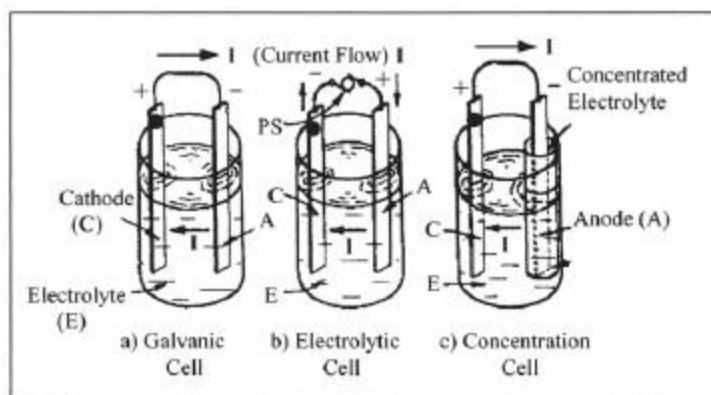
Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικά περιβάλλοντα είναι σχεδόν πάντα ηλεκτροχημικής φύσης, η οποία περιλαμβάνει ιοντικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε διάλυση του μετάλλου ή επιφανειακή φθορά. Συμβαίνει όταν λαμβάνουν χώρα δύο ή περισσότερες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε μια μεταλλική επιφάνεια, κατά τις οποίες το μέταλλο μεταφέρει ηλεκτρόνια στο περιβάλλον και υφίσταται αλλαγή σθένους από μηδενική σε θετική τιμή. Ως αποτέλεσμα, ορισμένα από τα στοιχεία του μετάλλου ή του κράματος αλλάζουν από μεταλλική σε μη μεταλλική κατάσταση. Τα προϊόντα της διάβρωσης μπορεί να είναι διαλυμένα στο υδατικό μέσο ή στερεά προϊόντα διάβρωσης- σε κάθε περίπτωση, η ενέργεια του συστήματος μειώνεται καθώς το μέταλλο μετατρέπεται σε μορφή χαμηλότερης ενέργειας. Η σκουριά του χάλυβα είναι το πιο γνωστό παράδειγμα μετατροπής ενός μετάλλου, του σιδήρου, σε ένα μη μεταλλικό προϊόν διάβρωσης, σκουριά. [10], [11]

Για να μετριάσει τη διάβρωση, χρειάζεται μια βαθιά κατανόηση της θεωρίας της διάβρωσης και των ηλεκτροχημικών γεγονότων που λαμβάνουν χώρα σε ένα συγκεκριμένο σύστημα μετάλλου-ηλεκτρολύτη. Η κινητήρια δύναμη των ηλεκτροχημικών γεγονότων πρέπει να είναι γνωστή προκειμένου να ταξινομηθεί ο τύπος των ηλεκτροχημικών κελιών για να καταστεί δυνατό είτε να ανακτηθούν τα μέταλλα από το διάλυμα, είτε να αποτραπεί η διάβρωση του μετάλλου. [10], [11]

Κατά κύριο λόγο, τα ηλεκτροχημικά κελιά έχουν τέσσερα βασικά συστατικά:

- Τον ηλεκτρολύτη, ένα ηλεκτρικά αγώγιμο υγρό.
- Το ανοδικό ηλεκτρόδιο, ένα μέταλλο σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη που επιτρέπει την πραγματοποίηση οξειδωτικών/ανοδικών αντιδράσεων.
- Το ηλεκτρόδιο καθόδου, ένα μέταλλο σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη που επιτρέπει την πραγματοποίηση αναγωγικών/καθοδικών αντιδράσεων στην επιφάνειά του.
- Το τροφοδοτικό σύστημα, το οποίο συνδέεται με τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, παρέχοντας το δυναμικό στο ηλεκτροχημικό σύστημα για αναγωγικές αντιδράσεις (ηλεκτρόλυση) ή ρεύμα μέσω της ανόδου για την προστασία της καθόδου από τη διάβρωση.

Ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μπορεί να ταξινομηθεί σύμφωνα με τις τρεις παρακάτω κατηγορίες ηλεκτροχημικών κελιών, που απεικονίζονται επίσης στην Εικόνα 5. [11]



Εικόνα 5: Τα τρία διαφορετικά είδη ηλεκτροχημικών κελιών, [11]

Γαλβανικό κελί, το οποίο είναι ένα διμεταλλικό κελί, καθώς έχει διαφορετικά μεταλλικά ηλεκτρόδια, αλλά το ρεύμα ρέει δεξιόστροφα, όπως υποδεικνύεται στην Εικόνα 5 με τα βέλη. Αυτή η ηλεκτροχημική διαδικασία παράγει ηλεκτρική ενέργεια από την αποθηκευμένη χημική ενέργεια στη μεταλλική άνοδο. Κατά συνέπεια, το ρεύμα ρέει από την κάθοδο στην άνοδο μέσω του μεταλλικού κυκλώματος και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday τηρείται για το σχηματισμό αντιδράσεων ηλεκτροχημικής φύσεως σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτροχημικής στοιχειομετρίας, έτσι ώστε η αντίδραση οξειδοαναγωγής να πραγματοποιείται αυθόρμητα χωρίς τη βοήθεια εξωτερικής παροχής ενέργειας. [11]

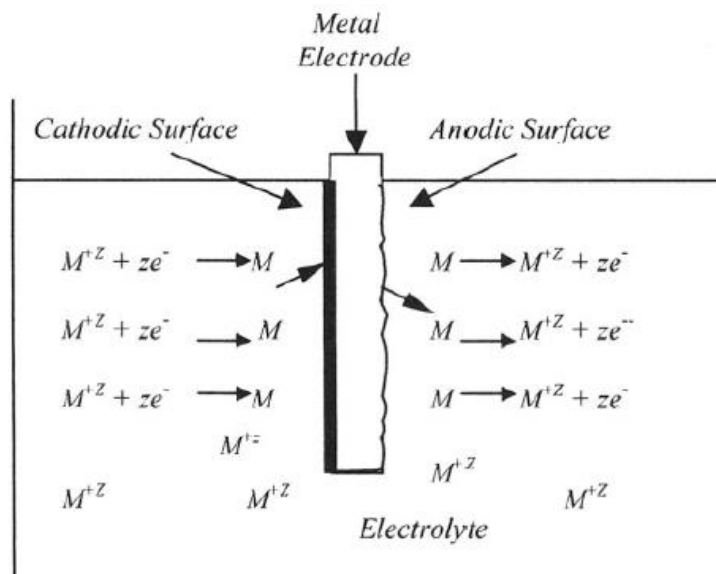
Ηλεκτρολυτικό κελί, στο οποίο το ρεύμα ρέει δεξιόστροφα όπως φαίνεται στην Εικόνα 5, αλλά η πηγή ενέργειας είναι εξωτερική. Το κελί διαθέτει διμεταλλικά ή μονομεταλλικά ηλεκτρόδια και καταναλώνει ενέργεια, με τις αντιδράσεις του κελιού να οδηγούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση σε σχέση με τις αυθόρμητες αντιδράσεις του γαλβανικού κελιού. Αυτό είναι εφικτό εφόσον το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι μεγαλύτερο από το γαλβανικό δυναμικό. Αυτός ο τύπος κελιού είναι πολύ χρήσιμος στον τομέα της ηλεκτρομεταλλουργίας για την ανάκτηση μετάλλων από οξειδωμένα μεταλλεύματα με την ηλεκτρολυτική επίστρωση των μεταλλικών ιόντων σε καθόδους. Επομένως, εάν ρέει ρεύμα, τότε χρησιμοποιούνται οι αρχές της ηλεκτροχημικής στοιχειομετρίας για την παραγωγή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης και τα ιόντα μετάλλων εναποτίθενται σε μια επιφάνεια καθόδου. Με τον όρο ηλεκτρόλυση εννοείται μια ηλεκτροχημική διεργασία κατά την οποία η αντίδραση οξειδοαναγωγής εξαναγκάζεται (μη

αυθόρμητα) να λάβει χώρα με τη διέλευση συνεχούς ρεύματος μέσω του ηλεκτρολύτη. Στον Πίνακα 3 παρατίθεται η σύγκριση μεταξύ γαλβανικών και ηλεκτρολυτικών κελιών. [11]

Πίνακας 3: Σύγκριση μεταξύ γαλβανικών και ηλεκτρολυτικών κελιών

| Γαλβανικό κελί | Ηλεκτρολυτικό κελί |
|--|--|
| Παράγει χημική ενέργεια | Παρέχει ηλεκτρική ενέργεια |
| Χημική → Ηλεκτρική ενέργεια | Ηλεκτρική → Χημική ενέργεια |
| Αυθόρμητη οξειδοαναγωγή | Βεβιασμένη οξειδοαναγωγή |
| Θετική κάθοδος | Αρνητική κάθοδος |
| $\Delta G^\circ < 0$ και $E^\circ > 0$ | $\Delta G^\circ > 0$ και $E^\circ < 0$ |
| Αρνητική άνοδος | Θετική άνοδος |
| Μπαταρίες ξηρού τύπου | Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση |

Κελί συγκέντρωσης, έχει μονομεταλλικά ηλεκτρόδια, αλλά η άνοδος είναι βυθισμένη σε μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. Αυτό το κελί έχει τα ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από το ίδιο μέταλλο και είναι παρόμοιο με το γαλβανικό κελί όσον αφορά την πολικότητα των ηλεκτροδίων και την κατεύθυνση της ροής

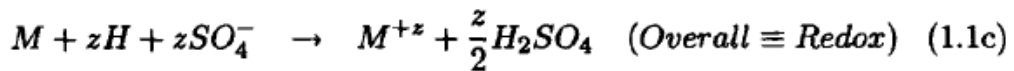
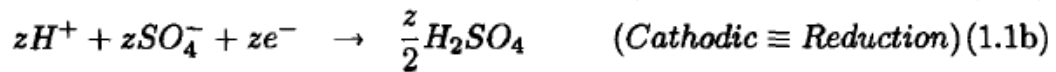
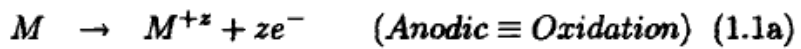


Εικόνα 6: Οξείδωση και ηλεκτροαπόθεση μετάλλων – Η σκούρα, παχιά γραμμή στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο, αποτελεί αναπόσπαστη της εναπόθεσης μετάλλων ως αποτέλεσμα της αναγωγής ιόντων μετάλλων, και η οξείδωση μετάλλων φαίνεται στην δεξιά πλευρά του ηλεκτροδίου, [11]

του ρεύματος. Τα ηλεκτρόδια είναι βυθισμένα σε έναν ανομοιογενή ηλεκτρολύτη, αλλά η άνοδος βρίσκεται εντός του συμπυκνωμένου τμήματος του ηλεκτρολύτη όπου η συγκέντρωση του (j) είναι $C_j(\text{άνοδος}) > C_j(\text{κάθοδος})$. [11]

Όπως ειπώθηκε παραπάνω, για να πραγματοποιηθεί διάβρωση ενός μετάλλου χρειάζεται τουλάχιστον ένα ηλεκτροχημικό κελί, δηλαδή μια ανοδική αντίδραση οξείδωσης -με αποτέλεσμα την διάλυση του μετάλλου ή τον σχηματισμό οξειδίου- και μια καθοδική αντίδραση αναγωγής -αναγωγή οξυγόνου ή απόθεση μετάλλου π.χ.- να λάβουν χώρα ταυτόχρονα. [10], [11]

Στην Εικόνα 7 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα διάβρωσης, δηλαδή οξείδωσης-αναγωγής όπου ένα μέταλλο M βυθίζεται σε διάλυμα H₂SO₄.

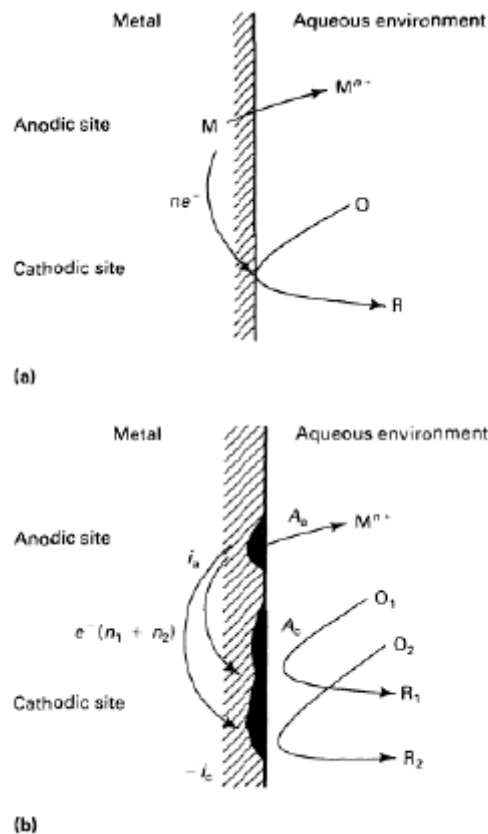


where M = Metal M^{+z} = Metal cation
 H^{+} = Hydrogen cation SO_{4}^{-} = Sulfate anion
 Z = Valence or oxidation state

Εικόνα 7: Στοιχειομετρικό παράδειγμα διάβρωσης

Η ερμηνεία των παραπάνω εξισώσεων δείχνει ότι μια ανοδική αντίδραση, η οποία ισοδυναμεί με αυτό που είναι γνωστό ως οξείδωση, χάνει ze^{-} ηλεκτρόνια μετάλλων και η καθοδική αντίδραση δέχεται ή κερδίζει ηλεκτρόνια ze^{-} για την αναγωγή των σχετικών ιόντων. Κατά συνέπεια, τόσο οι ανοδικές όσο και οι καθοδικές αντιδράσεις συνδέονται σε μια διαδικασία διάβρωσης. Η οξείδωση μετάλλων και η αναγωγή ή ηλεκτροαπόθεση μετάλλων παρουσιάζονται με δύο σχηματικά παραδείγματα στην Εικόνα 6 και στην Εικόνα 8.

Το μέταλλο που διαβρώνεται ισοδυναμεί με ένα βραχυκυκλωμένο κελί παραγωγής ενέργειας στο οποίο η ενέργεια διαχέεται κατά την κατανάλωση καθοδικού αντιδραστήριου και με τον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης. Για να διατηρηθεί το ισοζύγιο μάζας, η ποσότητα του καθοδικού αντιδραστήριου που καταναλώνεται πρέπει να είναι ίση, από χημική και ηλεκτροχημική άποψη, με την ποσότητα των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται. [10]



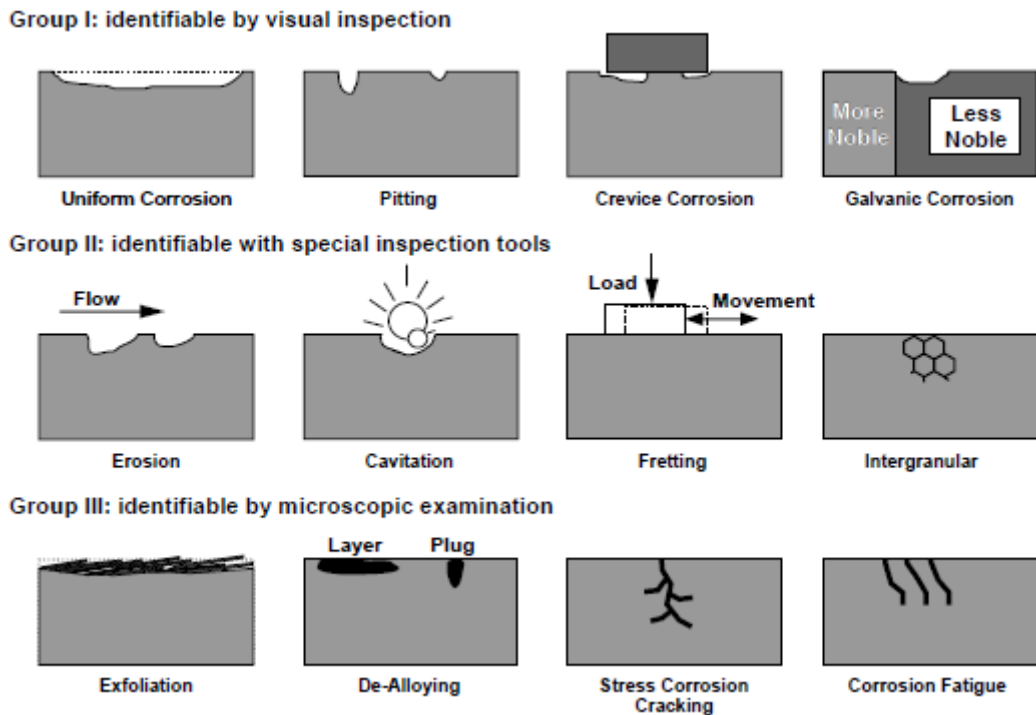
Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση δύο διαδικασιών διάβρωσης. (a) διαχωρισμός ανοδικής και καθοδικής περιοχής, (b) διαδικασία διάβρωσης με δύο καθοδικές αντιδράσεις, [10]

1.2.4. Τύποι διαβρωτικών ζημιών

Όταν συζητάμε για διάβρωσή, συχνά αναφερόμαστε σε αυτήν με την μορφή της σκουριάς και της αμαύρωσης. Ωστόσο, η διάβρωση προκαλεί βλάβες και με άλλους τρόπους, οι οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα, για παράδειγμα, την αστοχία λόγω ρωγμών ή την απώλεια αντοχής ή ολκιμότητας. Σε γενικές γραμμές, οι περισσότεροι τύποι διάβρωσης, με ορισμένες εξαιρέσεις, πραγματοποιούνται αξιοποιώντας ηλεκτροχημικούς μηχανισμούς, αλλά τα προϊόντα διάβρωσης δεν είναι απαραίτητα παρατηρήσιμα και η απώλεια βάρους του μετάλλου δεν χρειάζεται να είναι αξιοσημείωτη για να οδηγήσει σε σημαντική βλάβη. [7]

Με το πέρασμα του χρόνου, έχει αναγνωριστεί πως η διάβρωση εκδηλώνεται με μορφές που έχουν ορισμένες ομοιότητες και, ως εκ τούτου, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε συγκεκριμένες ομάδες. Ωστόσο, πολλές από αυτές τις μορφές δεν είναι μοναδικές, αλλά περιλαμβάνουν μηχανισμούς που έχουν επικαλυπτόμενα χαρακτηριστικά που μπορεί να επηρεάζουν ή να ελέγχουν την έναρξη ή τη διάδοση ενός συγκεκριμένου τύπου διάβρωσης. Για παράδειγμα, σε ορισμένα μεταλλικά συστήματα όπου συμβαίνει επιλεκτική απόπλυση

(selective leaching), αυτή η μορφή διάβρωσης μπορεί να είναι πρόδρομος της ρωγμάτωσης



Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων διαβρωτικών ζημιών

λόγω διάβρωσης υπό τάση (stress corrosion cracking). [8], [10]

Στο παρόν κεφάλαιο, για περισσότερη ευκολία, παρουσιάζονται οι διάφορες μορφές διάβρωσης που αντιπροσωπεύουν φαινόμενα διάβρωσης, με την κατηγοριοποίηση αυτών ανάλογα με την εμφάνισή τους και την κατάταξή τους σε τρεις ομάδες, με βάση την ευκολία αναγνώρισής τους. Οι τρεις κατηγορίες που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- Ομάδα 1. Εύκολα αναγνωρίσιμες με τη συνήθη οπτική εξέταση.
- Ομάδα 2. Ενδέχεται να απαιτηθούν συμπληρωματικά μέσα εξέτασης.
- Ομάδα 3. Απαιτείται συνήθως επαλήθευση με μικροσκοπική εξέταση (οπτική, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κ.λπ.).

Οι κύριες μορφές διάβρωσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 9, μαζί με τις με τις αντίστοιχες κατηγορίες ομάδων. [8], [10]

Η πιο γνωστή και συχνά χρησιμοποιούμενη κατηγοριοποίηση της διάβρωσης είναι πιθανώς οι οκτώ μορφές που παρουσιάστηκαν από τον Fontana (στο Corrosion Engineering) και είναι οι εξής: ομοιόμορφη προσβολή, γαλβανική διάβρωση, διάβρωση εσοχής, διάβρωση βελονισμών, αποσαθρωτική διάβρωση, περικρυσταλλική διάβρωση, επιλεκτική απόπλυση,

διάβρωση υπό μηχανική τάση. Αυτή η ταξινόμηση της διάβρωσης βασίστηκε σε οπτικά χαρακτηριστικά της μορφολογίας της προσβολής, αλλά είναι αυθαίρετη και χρησιμοποιείται εμπειρικά διότι πολλές από τις μορφές είναι αλληλένδετες, καθιστώντας αδύνατη την ακριβή διάκρισή τους. [10]

- **Ομοιόμορφη Προσβολή (Uniform attack – General corrosion)**

Η ομοιόμορφη διάβρωση χαρακτηρίζεται από διαβρωτική προσβολή που εξελίσσεται ομοιόμορφα σε ολόκληρη την επιφάνεια ή σε ένα μεγάλο μέρος της συνολικής επιφάνειας, λεπταίνοντας το υλικό μέχρι την αστοχία. Μικροσκοπικά, αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής λαμβάνουν χώρα με τυχαίο τρόπο σε όλη την επιφάνεια. Με βάση την ποσότητα χαμένου υλικού ανά τόνο, αυτή είναι η σημαντικότερη μορφή διάβρωσης. Ωστόσο, η ομοιόμορφη διάβρωση μετριέται και προβλέπεται σχετικά εύκολα, καθιστώντας τις καταστροφικές αστοχίες σχετικά σπάνιες. Σε πολλές περιπτώσεις, είναι ανεπιθύμητη μόνο από άποψη εμφάνισης. Η διάσπαση των προστατευτικών επιστρώσεων στις κατασκευές οδηγεί συχνά σε αυτή τη μορφή διάβρωσης. [6], [7], [8]

Αυτός ο τύπος διάβρωσης περιλαμβάνει την ευρέως αναγνωρισμένη σκουριά του σιδήρου ή το αμαύρωμα του αργύρου. Οι ρυθμοί ομοιόμορφης προσβολής αναφέρονται σε διάφορες μονάδες, με αποδεκτές ορολογίες τα χιλιοστά διεΐσδυσης ανά έτος (mm/y) και τα γραμμάρια ανά τετραγωνικό μέτρο ανά ημέρα (gmd). Οι μονάδες αυτές αναφέρονται στη διεΐσδυση του μετάλλου ή στην απώλεια βάρους του μετάλλου, εξαιρουμένων τυχόν προσκολλημένων ή μη προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια. Γενικά, για την διάβρωση με ομοιόμορφη προσβολή, ο αρχικός ρυθμός διάβρωσης είναι μεγαλύτερος από τους επόμενους ρυθμούς περαιτέρω διάβρωσης.

Τα μέταλλα που προσβάλλονται από χημικά μέσα που φέρουν ως αποτέλεσμα την ομοιόμορφη διάβρωσή τους ταξινομούνται σε τρεις ομάδες ανάλογα με τους ρυθμούς διάβρωσης και την προβλεπόμενη εφαρμογή τους:

A. < 0,15 mm/y - Τα μέταλλα αυτής της κατηγορίας έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση σε βαθμό που τα καθιστά κατάλληλα για κρίσιμα εξαρτήματα.

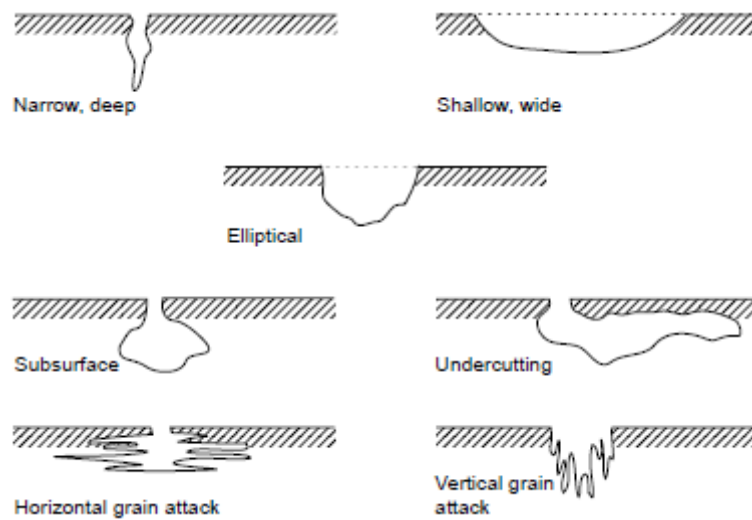
B. 0,15 έως 1,5 mm/y - Τα μέταλλα αυτής της ομάδας είναι ικανοποιητικά εάν μπορεί να γίνει ανεκτό υψηλότερο ποσοστό διάβρωσης στις εφαρμογές τους, όπως, για παράδειγμα, σε δεξαμενές και σωληνώσεις.

C. > 1,5 mm/y - Συνήθως δεν είναι ικανοποιητική η αντοχή τους για οποιαδήποτε εφαρμογή. [6], [7], [8]

- **Λακκοειδής Διάβρωση ή Διάβρωση Βελονισμού (Pitting corrosion)**

Η διάβρωση βελονισμού είναι ένας εξαιρετικά τοπικός μηχανισμός διάβρωσης που προκαλεί καταστρεπτικές οπές και θεωρείται πιο επικίνδυνος από την ομοιόμορφη διάβρωση, επειδή είναι πιο δύσκολο να προβλεφθεί, να ανιχνευθεί και να αντιμετωπιστεί. Συμβαίνει όταν διακριτές περιοχές ενός υλικού υφίστανται ταχεία προσβολή, δημιουργώντας τοπικές ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της παρακείμενης επιφάνειας παραμένει ουσιαστικά ανεπηρέαστο. Συνήθως η έναρξη των οπών λαμβάνει χώρα σε εντοπισμένα σημεία σε ατέλειες της επιφάνειας ενός μετάλλου, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε αστοχία της επικάλυψης, σε μηχανικές ασυνέχειες ή σε μικροδομικές ετερογένειες φάσεων, όπως δευτερογενείς φάσεις. Τα διαβρωτικά μικροπεριβάλλοντα, τα οποία τείνουν να είναι πολύ διαφορετικά από το περιβάλλον της κύριας μάζας, παίζουν συχνά ρόλο στην έναρξη και τη διάδοση των οπών διάβρωσης. Οι συνέπειες είναι, εκτός από την τοπική απώλεια πάχους, πως οι οπές διάβρωσης μπορεί επίσης να είναι επιβλαβείς δρώντας ως σημεία συγκέντρωσης τάσεων και μερικές φορές δρώντας ως εναρκτήρια σημεία αστοχίας λόγω κόπωσης και ρωγμάτωσης από διάβρωση υπό μηχανική τάση (stress corrosion cracking). [7], [8], [11]

Το βάθος της διάβρωσης εκφράζεται μερικές φορές με τον συντελεστή διάβρωσης, τον λόγο της βαθύτερης διείσδυσης του μετάλλου προς τη μέση διείσδυση του μετάλλου, όπως προσδιορίζεται από την απώλεια βάρους του υλικού. Οι οπές ποικίλλουν σε σχήμα, αλλά είναι πολύ μικρές και εμφανίζονται στην επιφάνεια λόγω των εξαιρετικά τοπικών/σημειακών θέσεων ανοδικής αντίδρασης. Τα πολλά διαφορετικά σχήματα που παίρνει η διάβρωση βελονισμών παρουσιάζονται στην Εικόνα 10. [7], [8], [11]



Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων μορφών που μπορεί να λάβει η διάβρωση Βελονισμών, [11]

- **Διάβρωση με Επιλεκτική Απόπλυση (Selective leaching)**

Η επιλεκτική διάβρωση συναντάται σε κράματα στερεού διαλύματος και συμβαίνει όταν ένα κραματικό στοιχείο ή συστατικό απομακρύνεται επιλεκτικά ως αποτέλεσμα διεργασιών διάβρωσης. Το πιο σύνηθες παράδειγμα είναι η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου, κατά την οποία αφαιρείται επιλεκτικά ο ψευδάργυρος από το κράμα χαλκού – ψευδαργύρου. Ως αποτέλεσμα προκύπτει μία πορώδης μάζα χαλκού με προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνειά της, η οποία έχει σημαντικά χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το αρχικό κράμα. Η επιλεκτική απόπλυση συμβαίνει επίσης κατά την γραφίτιοποίηση του γκρίζου χυτοσιδήρου, στην οποία πραγματοποιείται επιλεκτική διάλυση του σιδήρου από το κράμα, και παραμένει πίσω ένας ψαθυρός σκελετός από γραφίτη. [6], [7], [8]

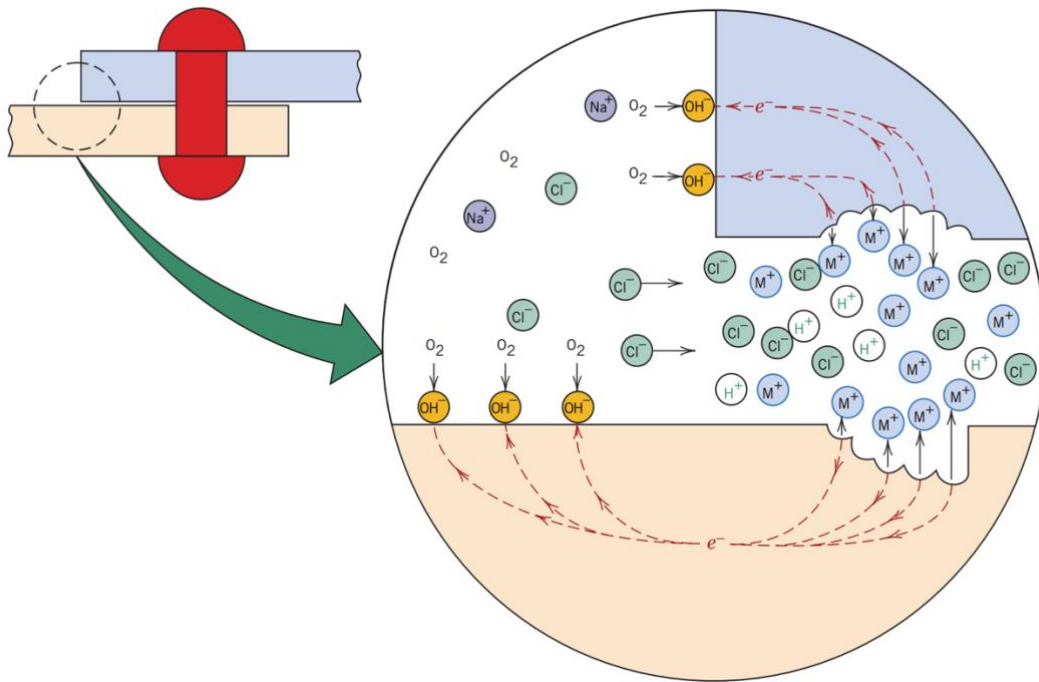
- **Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion)**

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μια τοπική προσβολή κατά μήκος των ορίων των κόκκων ή αμέσως δίπλα στα όρια των κόκκων, ενώ ο κύριος όγκος των κόκκων παραμένει σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστος. Φέρει ως αποτέλεσμα την απώλεια αντοχής και ολκιμότητας του υλικού. Το υλικό κοντά ή πάνω στα όρια των κόκκων δρα ως άνοδος, ερχόμενο σε επαφή με μεγάλες περιοχές στο εσωτερικό κόκκων οι οποίες δρουν ως κάθοδος. Ως αποτέλεσμα, η προσβολή είναι συχνά ταχεία, διεισδύει βαθιά στο μέταλλο και μερικές φορές προκαλεί καταστροφικές αστοχίες. [7], [8]

Σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να εμφανιστεί το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης διότι, υπό ορισμένες συνθήκες, σχηματίζονται φάσεις χαμηλού σημείου τήξης και διεισδύουν κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Αυτή η μορφή διάβρωσης σχετίζεται συνήθως με φαινόμενα χημικού διαφορισμού (οι προσμίξεις/ακαθαρσίες έχουν την τάση να εμπλουτίζονται στα όρια των κόκκων) ή με ειδικές φάσεις που κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων. Η εν λόγω κατακρήμνιση μπορεί να δημιουργήσει ζώνες μειωμένης αντίστασης στη διάβρωση στις κοντινές περιοχές. Ένα κλασικό παράδειγμα είναι η ευαισθητοποίηση των ανοξειδωτων χαλύβων. Κατακρημνίσματα πλούσια σε χρώμιο στα όρια των κόκκων σχηματίζονται από τη διάχυση του C και του Cr στις παρακείμενες περιοχές δημιουργώντας ζώνες εξαντλημένες από χρώμιο και άνθρακα κοντά στα όρια των κόκκων οι οποίες είναι πλέον ευάλωτες σε διαβρωτικές επιθέσεις σε ορισμένους ηλεκτρολύτες. Το πρόβλημα αυτό εκδηλώνεται συχνά στις θερμικά επηρεαζόμενες ζώνες των συγκολλήσεων, όπου ο θερμικός κύκλος της συγκόλλησης έχει δημιουργήσει μια ευαισθητοποιημένη δομή. [7], [8]

- **Διάβρωση Χαραγής (Crevice corrosion)**

Ηλεκτροχημική διάβρωση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί ως συνέπεια διαφοράς συγκέντρωσης ιόντων ή διαλυτών αερίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, και μεταξύ δύο περιοχών του ίδιου μεταλλικού υλικού, με την διάβρωση να πραγματοποιείται στην περιοχή με την χαμηλότερη συγκέντρωση. Λαμβάνει χώρα συνήθως σε σχισμές ή εσοχές όπου το διάλυμα είναι στάσιμο και υπάρχει τοπική έλλειψη του διαλυμένου οξυγόνου. Με την ανεπάρκεια του οξυγόνου συνεπάγεται ότι η καθοδική αντίδραση για την αναγωγή του οξυγόνου δεν μπορεί να διατηρηθεί στην περιοχή της ρωγμής και, κατά συνέπεια, επέρχεται διάλυση του μετάλλου. Αυτή η ανοδική ανισορροπία μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ιδιαίτερα διαβρωτικών μικροπεριβαλλοντικών συνθηκών στη ρωγμή, οι οποίες ευνοούν την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου. Αναλυτικότερα, μετά την μείωση του οξυγόνου στην εσοχή, εκδηλώνεται οξείδωση του μετάλλου σε αυτήν την θέση σύμφωνα με την αντίδραση: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$. [6], [8], [11]



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού διάβρωσης με χαραγή [12]

Τα ηλεκτρόνια από αυτήν την ηλεκτροχημική αντίδραση καθοδηγούνται δια μέσου του μετάλλου σε παράπλευρες περιοχές, εκτός της εσοχής όπου καταναλώνονται με αναγωγή και ξεκινάει η διαδικασία της διάβρωσης μέσα στην εσοχή, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 11. [6], [8], [11], [12]

- **Αποσαθρωτική Διάβρωση (Erosion corrosion)**

Η αποσαθρωτική διάβρωση είναι η αθροιστική βλάβη που προκαλείται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διάβρωσης και τις μηχανικές επιδράσεις από τη σχετική κίνηση μεταξύ του ηλεκτρολύτη και της διαβρωμένης επιφάνειας. Η κίνηση είναι συνήθως υψηλής ταχύτητας, με μηχανική φθορά και επιπτώσεις που επέρχονται από τριβή. Η αποσαθρωτική διάβρωση συναντάται συνήθως σε σωληνώσεις με καμπές, γωνίες, και απότομες αλλαγές στη διάμετρο της σωλήνωσης, δηλαδή σε θέσεις όπου το ρευστό αλλάζει κατεύθυνση ή η ροή γίνεται τυρβώδης. Προπέλες, λεπίδες τουρμπινών και αντλίες είναι επίσης κατασκευές ευαίσθητες σε αυτήν την μορφή διάβρωσης. [6], [8]

Σχεδόν όλα τα μεταλλικά κράματα είναι σε κάποιο βαθμό ευαίσθητα στην αποσαθρωτική διάβρωση, αλλά αυτή η μορφή διάβρωσης είναι ιδιαίτερα επιβλαβής σε κράματα που

παρουσιάζουν ικανότητα παθητικοποίησης σχηματίζοντας προστατευτικά επιφανειακά επιστρώματα. Η δράση της απόξεσης μπορεί να φθείρει το επίστρωμα, αφήνοντας εκτεθειμένη μια ακάλυπτη μεταλλική επιφάνεια, όπου εάν το επίστρωμα δεν είναι ικανό να σχηματιστεί ξανά και ξανά με ταχείς ρυθμούς για να προστατέψει το μέταλλο, η διάβρωση μπορεί να είναι σοβαρή. Η φύση του ρευστού παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην διαβρωτική συμπεριφορά, καθώς με την αύξηση της ταχύτητας του ρευστού ή και με την ύπαρξη φυσαλίδων ή αιωρούμενων στερεών σωματιδίων αυξάνεται εντατικά ο ρυθμός φθοράς και διάβρωσης. [6], [8]

- **Γαλβανική Διάβρωση (Galvanic corrosion)**

Η γαλβανική διάβρωση συμβαίνει όταν ανόμοια μεταλλικά υλικά έρχονται σε επαφή παρουσία ηλεκτρολύτη. Τέτοιο είδος διάβρωσης μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί μεταξύ μετάλλων και κραμάτων και άλλων αγωγίμων υλικών, όπως ο άνθρακας ή ο γραφίτης. Ένα ηλεκτροχημικό κελί διάβρωσης δημιουργείται λόγω των διαφορών στα δυναμικά διάβρωσης των ανόμοιων υλικών. Το υλικό με το πιο ευγενές δυναμικό διάβρωσης γίνεται τότε η κάθοδος του κελιού διάβρωσης, ενώ το λιγότερο ευγενές υλικό καταναλώνεται με ανοδική διάλυση. Η κινητήρια δύναμη για τη γαλβανική διάβρωση είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των εμπλεκόμενων μετάλλων ή κραμάτων. Η γαλβανική διάβρωση του/των ανοδικού/ων μέλους/ων ενός ζεύγους μπορεί να λάβει τη μορφή γενικής ή τοπικής διάβρωσης, ανάλογα με τη διαμόρφωση του ζεύγους και τη φύση των εμπλεκόμενων μετάλλων ή κραμάτων. [8], [10]

Οι τρεις βασικές προϋποθέσεις για να λάβει χώρα γαλβανική διάβρωση είναι:

1. Υλικά που διαθέτουν διαφορετικό επιφανειακό δυναμικό
2. Ένας κοινός ηλεκτρολύτης
3. Ένα κοινό ηλεκτρικά αγωγίμο μονοπάτι

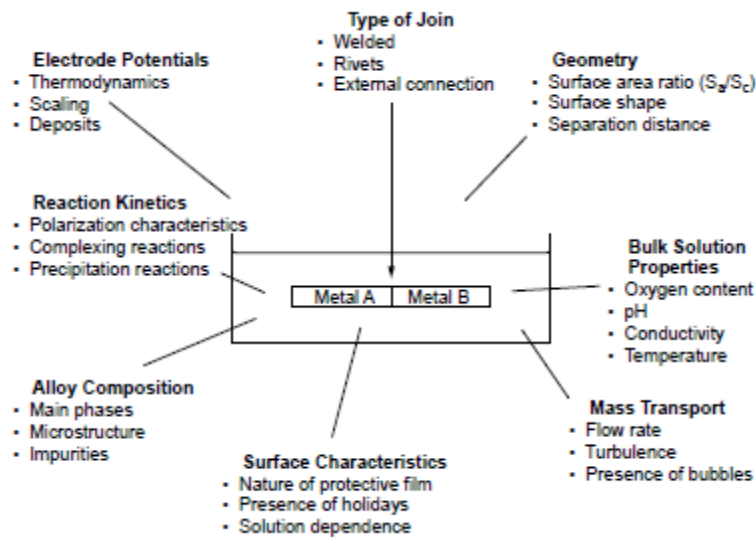
Ένα σύστημα μεικτών μετάλλων σε κοινό ηλεκτρολύτη που είναι ηλεκτρικά απομονωμένο δεν θα παρουσιάσει γαλβανική διάβρωση, ανεξάρτητα από την εγγύτητα των μετάλλων ή το σχετικό δυναμικό ή το μέγεθός τους. [8], [10]

Η αναλογία εμβαδού των δύο ανόμοιων υλικών είναι εξαιρετικά σημαντική. Εάν ο λόγος της επιφάνειας της ανόδου προς την κάθοδο είναι μικρός, το γαλβανικό ρεύμα μπορεί να συγκεντρωθεί σε μια μικρή ανοδική περιοχή. Ο ρυθμός διάβρωσης, ορισμένος ως απώλεια

πάχους ανά μονάδα χρόνου, μπορεί τότε να γίνει πολύ υψηλός για την άνοδο. Σε γενικές γραμμές, όσο πιο μακριά βρίσκονται δύο υλικά μεταξύ τους στη γαλβανική σειρά (Εικόνα 12), τόσο μεγαλύτερος είναι ο κίνδυνος γαλβανικής διάβρωσης, ωστόσο, η σειρά αυτή δεν δίνει καμία πληροφορία σχετικά με το ρυθμό προσβολής από διάβρωση. Η σχετική θέση των υλικών στην γαλβανική σειρά μπορεί να αλλάξει σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Είναι σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι τα φαινόμενα γαλβανικής διάβρωσης μπορούν να εκδηλωθούν όχι μόνο σε μακροσκοπικό επίπεδο αλλά και εντός της μικροδομής ενός υλικού. Ορισμένες φάσεις ή κατακρημνίσματα θα υποστούν ανοδική διάλυση υπό μικρογαλβανικές επιδράσεις. Η Εικόνα 13 απεικονίζει τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν μια κατάσταση γαλβανικής διάβρωσης. . [8], [10]

| | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| Noble or cathodic | Platinum |
| | Gold |
| | Graphite |
| | Titanium |
| | Silver |
| | Chlorimet 3 |
| | Hastelloy C |
| | 18-8 Mo stainless steel (passive) |
| | 18-8 stainless steel (passive) |
| | Chromium steel >11% Cr (passive) |
| | Inconel (passive) |
| | Nickel (passive) |
| | Silver solder |
| | Monel |
| | Bronzes |
| | Copper |
| | Brasses |
| | Chlorimet 2 |
| | Hastelloy B |
| | Inconel (active) |
| | Nickel (active) |
| | Tin |
| | Lead |
| Lead-tin solders | |
| 18-8 Mo stainless steel (active) | |
| 18-8 stainless steel (active) | |
| Ni-resist | |
| Chromium steel >11% Cr (active) | |
| Cast iron | |
| Steel or iron | |
| 2024 aluminum | |
| Cadmium | |
| Commercially pure aluminum | |
| Zinc | |
| Magnesium and its alloys | |
| Active or anodic | |

Εικόνα 12: Πίνακας απεικόνισης της γαλβανικής σειράς των μετάλλων, [10]



Εικόνα 13: Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την γαλβανική διάβρωση, [10]

Ένα μηχανικά παραμορφωμένο μέταλλο ή κράμα μπορεί να παρουσιάσει γαλβανική διάβρωση λόγω των διαφορών στην παραμόρφωση των ατομικών επιπέδων και της υψηλής πυκνότητας των διαταραχών. Επιπλέον, η ακατάλληλη θερμική κατεργασία μπορεί να προκαλέσει ανομοιόμορφη μικροδομή με αποτέλεσμα να ενισχύεται το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης με την ύπαρξη διαβρωτικών μέσων. Σε ένα μέταλλο, μπορεί να εμφανιστεί γαλβανική σύζευξη μεταξύ των κόκκων και των ορίων των κόκκων της κρυσταλλικής μικροδομής του. Αυτός ο τύπος διάβρωσης αναφέρθηκε προηγουμένως και ονομάζεται περικρυσταλλική διάβρωση και αποτελεί υποκατηγορία της γαλβανικής διάβρωσης, επειδή τα όρια των κόκκων λειτουργούν ως άνοδοι λόγω της ατομικής τους αναντιστοιχίας και του πιθανού διαφορισμού (segregation) των ακαθαρσιών. [11]

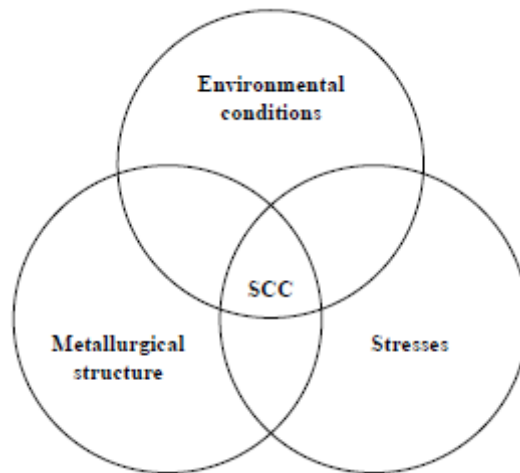
Η γαλβανική διάβρωση μπορεί να εμφανιστεί σε πολυκρυσταλλικά κράματα, όπως οι περλιτικοί χάλυβες, λόγω των διαφορών στις μικροδομικές φάσεις. Αυτό οδηγεί σε γαλβανική σύζευξη φάσεων ή δημιουργία γαλβανικών μικροκελιών μεταξύ του φερρίτη (α -Fe) και του σεμεντίτη (Fe_3C), δεδομένου ότι η κάθε φάση έχει διαφορετικό δυναμικό ηλεκτροδίων και ατομική δομή. Ως εκ τούτου, αναπτύσσονται διακριτές τοπικές ανοδικές και καθοδικές μικροδομικές περιοχές λόγω ανομοιογενειών στην μικροδομή, οι οποίες λειτουργούν ως μικρο-ηλεκτροχημικά κελιά παρουσία διαβρωτικού μέσου. [11]

Αυτή η μορφή διάβρωσης δεν είναι πάντα επιβλαβής ή καταστροφική για τα μέταλλα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί προς όφελός μας. Ένα κύριο παράδειγμα είναι η αποκάλυψη της μικροδομής των περλιτικών χάλυβων με ένα ήπιο οξύ, η οποία μπορεί να επιτευχθεί λόγω του σχηματισμού γαλβανικών μικροκελιών. Σε αυτή την περίπτωση, ο περλίτης αποτελείται

από φερρίτη και σεμεντίτη, και όταν διαβρώνεται με ένα ήπιο οξύ, το οποίο αποτελεί τον ηλεκτρολύτη, δημιουργούνται γαλβανικά μικροκελιά μεταξύ φερρίτη (κάθοδος) και σεμεντίτη (άνοδος). Κατά συνέπεια, ο περιλίτης, όταν παρατηρείται με οπτικό μικροσκόπιο, αποκαλύπτεται ως σκούρος σεμεντίτης και λευκός φερρίτης.[11]

- **Διάβρωση υπό Μηχανική Τάση (Stress Corrosion Cracking)**

Εάν ένα μέταλλο, το οποίο υπόκειται σε σταθερή εφελκυστική τάση και εκτίθεται ταυτόχρονα σε ένα συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον, ραγίσει αμέσως ή μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, η αστοχία ονομάζεται διάβρωση υπό μηχανική τάση (Stress Corrosion Cracking-SCC). Η SCC εμφανίζεται συνήθως σε συγκεκριμένους συνδυασμούς συνθηκών κράματος-περιβάλλοντος-μηχανικής τάσης, με το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υλικού να παραμένει αβλαβές, αλλά με λεπτές ρωγμές που εισχωρούν στο εσωτερικό του. Η τάση μπορεί να είναι υπολειμματική/παραμένουσα στο μέταλλο, από ψυχρή ή θερμική κατεργασία, ή μπορεί να εφαρμόζεται εξωτερικά. Στη μικροδομή, οι ρωγμές αυτές μπορεί να έχουν ενδοκρυσταλλική ή διακρυσταλλική μορφολογία. Μακροσκοπικά, οι αστοχίες που έχουν προκληθεί από SCC έχουν ψαθυρή εμφάνιση και μορφολογία. Ο μηχανισμός αυτός ταξινομείται ως καταστροφική μορφή διάβρωσης επειδή η ανίχνευση τέτοιων λεπτών ρωγμών μπορεί να είναι πολύ δύσκολη, η βλάβη δεν μπορεί να προβλεφθεί εύκολα και μια καταστροφική αστοχία μπορεί να συμβεί απροσδόκητα, με ελάχιστη συνολική απώλεια υλικού. Η ρωγμάτωση λόγω διάβρωσης υπό μηχανική τάση είναι μια διαδικασία καθυστερημένης αστοχίας. Δηλαδή, οι ρωγμές ξεκινούν και διαδίδονται με αργό ρυθμό έως ότου οι τάσεις στον εναπομείναντα σύνδεσμο του μετάλλου υπερβούν την αντοχή θραύσης. [7], [8], [10]



Εικόνα 14: Οι τρεις κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν στην εμφάνιση της διάβρωσης υπό μηχανική τάση, [8]

Σχεδόν όλα τα δομικά υλικά και κράματα υπόκεινται σε ρωγμές λόγω διάβρωσης υπό πίεση σε ορισμένα περιβάλλοντα. Ευτυχώς, είτε τα επιβλαβή περιβάλλοντα περιορίζονται συχνά σε λίγα χημικά είδη, είτε οι απαραίτητες τάσεις είναι αρκετά υψηλές ώστε η συχνότητα εμφάνισης αυτού του είδους διάβρωσης να είναι περιορισμένη. Καθώς συσσωρεύονται γνώσεις σχετικά με τα συγκεκριμένα μέσα τα οποία προκαλούν ρωγμές και σχετικά με τις περιοριστικές τάσεις που είναι απαραίτητες για την αποφυγή αστοχίας εντός συγκεκριμένης χρονικής περιόδου, θα είναι δυνατόν να σχεδιάζονται μεταλλικές κατασκευές χωρίς εμφάνιση αυτού του φαινομένου. Προς το παρόν, όμως, οι μεταλλικές κατασκευές με υψηλή καταπόνηση πρέπει να σχεδιάζονται με επαρκή διασφάλιση ότι δεν θα εμφανιστεί ρωγμάτωση λόγω διάβρωσης. Στην Εικόνα 14 παρουσιάζονται οι τρεις κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν στη διάβρωση αυτή. [7], [8], [10]

Σύμφωνα με το μοντέλο υποβάθμισης υλικών του Staehle, όλα τα υλικά είναι αντιδραστικά και η αντοχή τους είναι ποσοτικά προσδιορίσιμη, υπό την προϋπόθεση ότι όλες οι μεταβλητές που εμπλέκονται σε μια δεδομένη κατάσταση διαγιγνώσκονται σωστά και οι αλληλεπιδράσεις τους γίνονται κατανοητές. Για τον χαρακτηρισμό της έντασης της SCC μελετιούνται έξι κύριοι παράγοντες, οι οποίοι είναι: το υλικό, το περιβάλλον, η τάση, η γεωμετρία, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Αυτοί οι παράγοντες αντιπροσωπεύουν έξι ανεξάρτητες μεταβλητές που επηρεάζουν την ένταση αυτού του είδους διάβρωσης. Επιπλέον, παρουσιάζεται ένας αριθμός υποπαράγοντων για καθέναν από τους έξι κύριους παράγοντες, όπως φαίνεται στον πίνακα της Εικόνα 15[8]

| Factor | Subfactors and contributing elements |
|---------------------|--|
| Material | Chemical composition of alloy Crystal structure Grain boundary (GB) composition Surface condition |
| Environment | |
| Chemical definition | Type, chemistry, concentration, phase, conductivity |
| Circumstance | Velocity, thin layer in equilibrium with relative humidity, wetting and drying, heat-transfer boiling, wear and fretting, deposits |
| Stress | |
| Stress definition | Mean stress, maximum stress, minimum stress, constant load/constant strain, strain rate, plane stress/plane strain, modes I, II, III, biaxial, cyclic frequency, wave shape |
| Sources of stress | Intentional, residual, produced by reacted products, thermal cycling |
| Geometry | Discontinuities as stress intensifiers Creation of galvanic potentials Chemical crevices Gravitational settling of solids Restricted geometry with heat transfer leading to concentration effects Orientation vs. environment |
| Temperature | At metal surface exposed to environment Change with time |
| Time | Change in GB chemistry Change in structure Change in surface deposits, chemistry, or heat-transfer resistance Development of surface defects, pitting, or erosion Development of occluded geometry Relaxation of stress |

Εικόνα 15: Πίνακας υποπαραγόντων που επηρεάζουν την διάβρωση υπό μηχανική τάση, [8]

1.2.5. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι μελέτης διάβρωσης

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης, σκοπεύουν στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων (τάση, ένταση του ρεύματος) της διεπιφάνειας του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η πλειοψηφία τους βασίζεται στη μετατόπιση της ισορροπίας ενός ηλεκτροδιακού συστήματος και στην καταγραφή της απόκρισης της εν λόγω μετατόπισης. Πειραματικά λαμβάνεται η συνάρτηση $i=f(E)$, όπου i =πυκνότητα του ρεύματος και E =δυναμικό του εξεταζόμενου δοκιμίου σχετικά με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού μεταξύ των άκρων του δοκιμίου και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό την δημιουργία ανόδου ή/και καθόδου, αναλόγως με το φαινόμενο προς εξέταση. Έτσι δημιουργούνται καμπύλες πόλωσης μέσω ποτενσιοδυναμικών, γαλβανοδυναμικών, ποτενσιοστατικών και γαλβανοστατικών μεθόδων, στις οποίες θα γίνει σύντομη αναφορά στη συνέχεια. [13]

Υπάρχει πληθώρα ηλεκτροχημικών μεθόδων κατάλληλων για την μελέτη της διάβρωσης, οι οποίες κατηγοριοποιούνται στις κύριες ακόλουθες ομάδες:

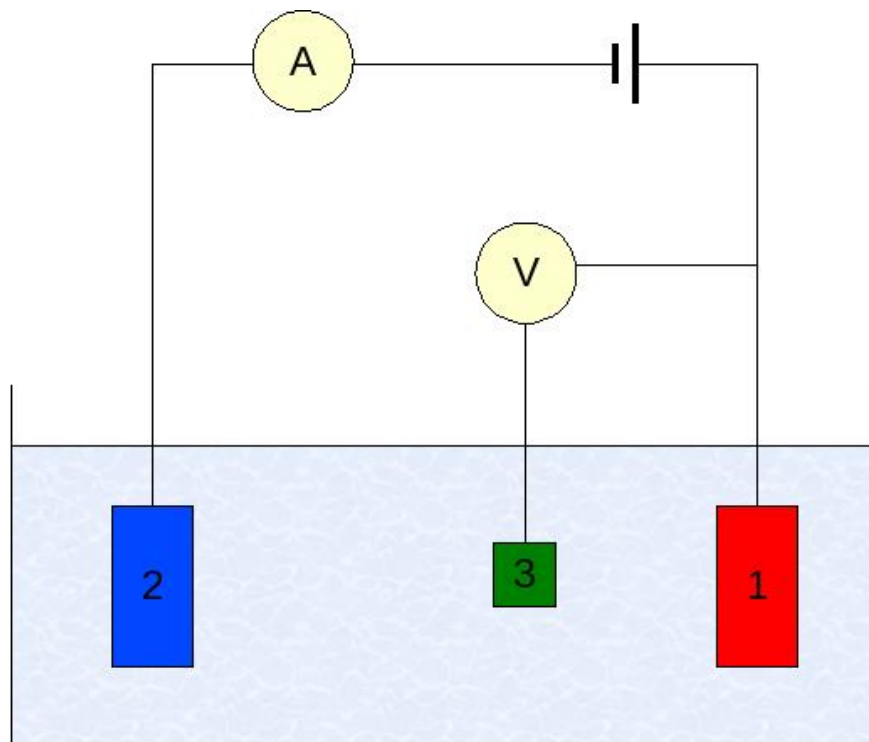
- Γαλβανοστατικές: οι οποίες περιλαμβάνουν την απλή γαλβανοστατική και τη μέθοδο έκλυσης υδρογόνου, όπου επιβάλλεται σταθερή πυκνότητα ρεύματος.
- Μέθοδοι βραχυκυκλωμένου γαλβανικού στοιχείου: οι οποίες προσομοιάζουν την πραγματική λειτουργία της ανόδου.
- Ποτενσιοστατικές: οι οποίες έχουν επιβολή σταθερού δυναμικού ανόδου.
- Ποτενσιοδυναμικές: στις οποίες πραγματοποιείται επιβολή συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και συνεχής μέτρηση πυκνότητας του ρεύματος, συναρτήσει χρόνου με καθορισμένη ταχύτητα.
- Γαλβανοδυναμικές: στις οποίες επιβάλλεται ένταση ρεύματος μεταβαλλόμενη συναρτήσει του χρόνου με καθορισμένη ταχύτητα. [13]

1.2.6. Ποτενσιοδυναμική Πόλωση (Potentiodynamic Polarization)

Ιδανική για τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης είναι η ηλεκτροχημική τεχνική της Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης, η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία για τον προσδιορισμό της διαβρωτικής συμπεριφοράς, σε κατάσταση σταθερής διάβρωσης ως συνάρτηση του δυναμικού. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου προς εξέταση, με αποτέλεσμα την πόλωση του και εν συνεχεία την απομάκρυνση του συστήματος από την κατάσταση ισορροπίας ($\Delta G \neq 0$).

Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει τον ηλεκτρολύτη, τα τρία ηλεκτρόδια -το ηλεκτρόδιο εργασίας, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς- και τον ποτενσιοστάτη. 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 επιβάλλει 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 16.

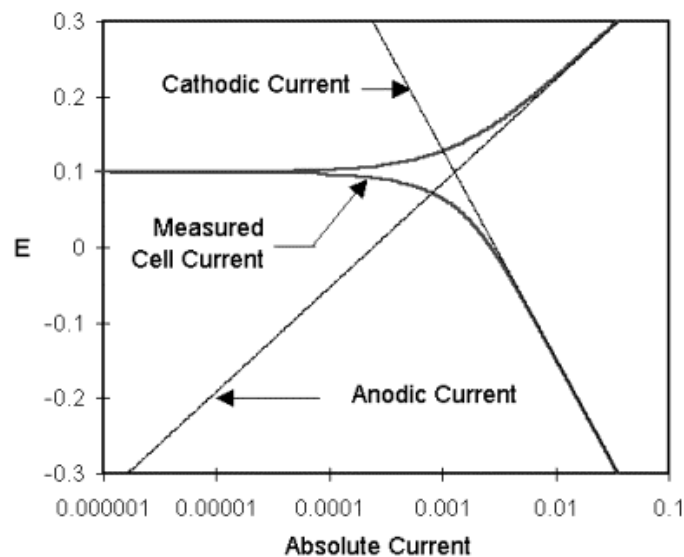
Πιο συγκεκριμένα κατά την εφαρμογή της μεθόδου το υπό εξέταση μεταλλικό δοκίμιο (ηλεκτρόδιο εργασίας) υπόκειται σε μια γραμμική και αργή σάρωση δυναμικού, η οποία μετρείται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, με σκοπό να θεωρηθεί ότι η επιφάνεια του δοκιμίου βρίσκεται συνεχώς υπό σταθερό δυναμικό, ενώ παράλληλα καταγράφεται η τιμή του ρεύματος που επάγεται για κάθε τιμή του δυναμικού. Σκοπός της μεθόδου είναι η δημιουργία γραφικής καμπύλης $E = f(|\log i|)$, η οποία ονομάζεται διάγραμμα Tafel, και από την οποία προσδιορίζονται σημαντικοί παράγοντες για την μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού σε συνθήκες διάβρωσης, όπως το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), το ρεύμα διάβρωσης το οποίο βρίσκεται από την τομή των ευθειών ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος (I_{corr}) και οι κλίσεις των ανοδικών και καθοδικών τμημάτων (b_a και b_c αντίστοιχα), οι οποίες αποκαλύπτουν τους ρυθμούς διεξαγωγής των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων. Στην Εικόνα 17 απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Tafel Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Στον άξονα Y καταγράφεται το δυναμικό και στον άξονα X ο λογάριθμος της απόλυτης τιμής του ρεύματος.



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων: όπου 1) ηλεκτρόδιο εργασίας, 2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο και 3) ηλεκτρόδιο αναφοράς, [13]

Αναλυτικότερα στο διάγραμμα Tafel απεικονίζονται δύο ευθείες γραμμές, οι οποίες αναφέρονται στις θεωρητικές τιμές του ρεύματος για την ανοδική και την καθοδική περιοχή. Η καμπύλη προσδιορίζει το ολικό ρεύμα, δηλαδή το άθροισμα ανοδικού και καθοδικού ρεύματος το οποίο υπολογίζεται από τον ποτενσιοστάτη. Στο σημείο που η αντίδραση περνά από την καθοδική στην ανοδική περιοχή, παρατηρείται η δημιουργία κορυφής λόγω του λογαριθμικού άξονα του ρεύματος. Η λογαρίθμιση είναι απαραίτητη λόγω του μεγάλου εύρους στις τιμές του ρεύματος κατά την διαδικασία.

Στην περίπτωση που το μέταλλο αφηθεί να ισορροπήσει στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, χωρίς να πραγματοποιηθεί σύνδεση με τον ποτενσιοστάτη, θα αποκτήσει σταθερή τιμή δυναμικού, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP). Το δοκίμιο χρειάζεται ορισμένο χρόνο για να σχηματίσει προστατευτικό στρώμα εντός του διαλύματος, καθώς πρέπει να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα που είχε σχηματιστεί υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες το οποίο ανταποκρίνεται στις καινούριες απαιτήσεις. Έτσι η τιμή του OCP αρχικά δεν είναι σταθερή και μεταβάλλεται μέχρι και τον πλήρη σχηματισμό του στρώματος. Συνήθως στο σημείο τομής το E_{corr} ταυτίζεται με την τιμή του OCP. [13]



Εικόνα 17: Χαρακτηριστικό διάγραμμα Tafel, [13]

1.3. Χάλυβες

1.3.1. Εισαγωγή

Οι χάλυβες είναι κράματα σιδήρου με άνθρακα τα οποία μπορεί να περιέχουν, και συνήθως περιέχουν, αξιοσημείωτα ποσοστά από άλλα κραματικά στοιχεία, τα οποία φτιάχνουν χιλιάδες διαφορετικά κράματα χαλύβων με διάφορες συστάσεις και διαδικασίες θερμικής κατεργασίας, οι οποίες συντελούν σε τελικά προϊόντα με μεγάλο εύρος μηχανικών ιδιοτήτων και ακόμα μεγαλύτερο εύρος χρήσεων. Περιέχουν άνθρακα από ποσοστά πολύ χαμηλά της τάξεως του 0.005%κ.β. στους ultralow-carbon χάλυβες, μέχρι και 2.00%κ.β. στους εργαλειοχάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Ο άνθρακας μεταβάλλει τις σχέσεις μετασχηματισμού φάσεων, τη μικροδομή και τις ιδιότητες των χαλύβων, πράγμα που σημαίνει ότι οι μηχανικές ιδιότητες είναι άρρηκτα εξαρτώμενες από την περιεκτικότητα σε άνθρακα. Γενικότερα, η περιεκτικότητα σε άνθρακα διατηρείται χαμηλά στους χάλυβες που απαιτούν υψηλή ολκιμότητα, υψηλή ανθεκτικότητα και καλή επιδεκτικότητα σε συγκόλληση, και διατηρείται σε υψηλότερα επίπεδα στους χάλυβες που απαιτούν υψηλή αντοχή, υψηλή σκληρότητα και αντοχή στην κόπωση και στην φθορά. [12], [14]

Το κυριότερο συστατικό του χάλυβα είναι ο σίδηρος, ο οποίος συναντάται με δύο διαφορετικές κρυσταλλικές δομές όταν βρίσκεται κάτω από το σημείο τήξης του. Το ένα σύστημα κρυστάλλωσης είναι αυτό της χωροκεντρωμένης κυβικής δομής, το οποίο είναι σταθερό σε δύο θερμοκρασιακά εύρη, από θερμοκρασίες υπό την θερμοκρασία δωματίου μέχρι και τους 912°C και από τους 1394°C μέχρι το σημείο τήξης του σιδήρου στους 1530°C. Στο πρώτο θερμοκρασιακό εύρος, ο σίδηρος χωροκεντρομένης κυβικής δομής ονομάζεται α-φερρίτης, ενώ στο μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος είναι γνωστός και ως δ-φερρίτης. Η δεύτερη κρυσταλλική δομή η οποία είναι σταθερή στο θερμοκρασιακό εύρος από 912°C μέχρι 1394°C βαθμούς κελσίου, είναι η εδροεντρωμένη κυβική δομή, γνωστή και ως ωστενίτης ή γ-σίδηρος. [12], [14]

Οι χάλυβες μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορα συστήματα κατηγοριοποίησης ανάλογα με:

- τη σύνθεση, όπως οι χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης ή οι ανοξείδωτοι χάλυβες
- τις μεθόδους κατασκευής, όπως οι μέθοδοι ανοικτής εστίας, βασικής διαδικασίας οξυγόνου ή ηλεκτρικού κλιβάνου.

- τη μέθοδο φινιρίσματος, όπως θερμή έλαση ή ψυχρή έλαση
- τη μορφή του προϊόντος, όπως ράβδος, πλάκα, φύλλο, ταινία, σωλήνας ή δομικό σχήμα
- τη μικροδομή, όπως φερριτική, περλιτική και μαρτενσιτική
- το απαιτούμενο επίπεδο αντοχής, όπως ορίζεται στα πρότυπα ASTM
- τη θερμική κατεργασία, όπως ανόπτηση, βαφή και σκλήρυνση.
- τις περιγραφές ποιότητας, όπως η ποιότητα σφυρηλάτησης και η εμπορική ποιότητα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν είναι μείζονος σημασίας η κατηγοριοποίηση τους, οπότε δεν θα αναλυθούν περεταίρω οι κατηγορίες χαλύβων, λόγω του τεράστιου εύρους ειδών χαλύβων που υπάρχουν.

1.3.2. Το μετασταθές διάγραμμα σιδήρου – σεμεντίτη

Τα κράματα που προκύπτουν από τον σίδηρο και τον άνθρακα χωρίζονται σε δύο τύπους ανάλογα με την μορφή στην οποία συναντάται ο άνθρακας. Στην πρώτη περίπτωση, στην οποία ο άνθρακας έχει τη μορφή του γραφίτη, τα κράματα περιγράφονται με το θερμοδυναμικά σταθερό διάγραμμα σιδήρου-άνθρακα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση που ο άνθρακας συναντάται ως χημική ένωση με τον σίδηρο, η οποία ονομάζεται σεμεντίτης (Fe₃C), τα κράματα περιγράφονται από το θερμοδυναμικά μετασταθές διάγραμμα σιδήρου-σεμεντίτη. [15]

Στο μετασταθές διάγραμμα σιδήρου-σεμεντίτη κράματα με περιεκτικότητα σε άνθρακα μέχρι 0.025%κ.β. ονομάζονται σίδηροι. Κράματα με περιεκτικότητα μεταξύ 0.025% και 2.1%κ.β. σε άνθρακα ονομάζονται χάλυβες και τέλος κράματα με περιεκτικότητα κατά βάρος σε άνθρακα από 2.1% μέχρι 6.67% ονομάζονται χυτοσίδηροι. [15]

Η Εικόνα 18 δείχνει το διάγραμμα φάσεων σιδήρου-σεμεντίτη (συνεχείς γραμμές) και σιδήρου-γραφίτη (διακεκομμένες γραμμές) και τις αλλαγές που προκαλεί ο άνθρακας στις ισορροπίες φάσεων του καθαρού σιδήρου. Ο άνθρακας λειτουργεί ως σταθεροποιητής του ωστενίτη διευρύνοντας το θερμοκρασιακό εύρος σταθερότητας του ωστενίτη, για αυτόν τον λόγο η διαλυτότητα του άνθρακα στον ωστενίτη είναι πολύ υψηλότερη, πιο συγκεκριμένα με μέγιστη τιμή 2.11% κ.β. (στο διάγραμμα σιδήρου-σεμεντίτη) στους 1148°C, σε αντίθεση

με τη διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη, με μέγιστη τιμή 0.0218%κ.β. (στο διάγραμμα σιδήρου-σεμεντίτη) στους 727°C. [14]

Η διαλυτότητα του άνθρακα στον φερρίτη και στον ωστενίτη είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, πράγμα που σημαίνει ότι όταν τα άτομα άνθρακα δεν μπορούν πλέον να φιλοξενηθούν στις οκταεδρικές ενδιάμεσες θέσεις μεταξύ των ατόμων σιδήρου, θα σχηματιστεί μια νέα φάση που μπορεί να φιλοξενήσει περισσότερα άτομα άνθρακα στην κρυσταλλική της δομή. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται ως σεμεντίτης. Ο σεμεντίτης είναι ένα ενδομεταλλικό συστατικό, καρβίδιο του σιδήρου, κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα κρυστάλλωσης, έχει χαρακτήρα χημικής ένωσης με στοιχειομετρική αναλογία Fe_3C , και αποτελεί χρήσιμο και σημαντικό μικρογραφικό συστατικό των χαλύβων και των χυτοσιδήρων. Ο σχηματισμός του σεμεντίτη και η εξαρτώμενη από την θερμοκρασία διαλυτότητα του άνθρακα στον ωστενίτη και στον φερρίτη, ευθύνονται για τη μεγάλη ποικιλία των μικροδομών και των ιδιοτήτων που εμφανίζονται στους χάλυβες. [14], [15]

Κατά τη στερεοποίηση των χαλύβων δεν υπάρχουν σταθερές συνθήκες ισορροπίας. Αντιθέτως, ο άνθρακας που δεν έχει διαλυθεί στο σίδηρο δεσμεύεται με τη μορφή της μετασταθούς ενδομεταλλικής ένωσης του σεμεντίτη (Fe_3C), αντί να παραμείνει ως ελεύθερος γραφίτης. Επομένως, το διάγραμμα φάσεων σιδήρου-σεμεντίτη και όχι το διάγραμμα σιδήρου-γραφίτη είναι σημαντικό για τη βιομηχανική μεταλλουργία. Ωστόσο, ενώ ο σεμεντίτης είναι μια εξαιρετικά ανθεκτική φάση, δεδομένου επαρκούς χρόνου ή παρουσία καταλυτικής ουσίας, θα διασπαστεί σε σίδηρο και άνθρακα. Στους χυτοσιδήρους, το πυρίτιο είναι ο καταλύτης που επιτρέπει την εμφάνιση ελεύθερου άνθρακα[16]

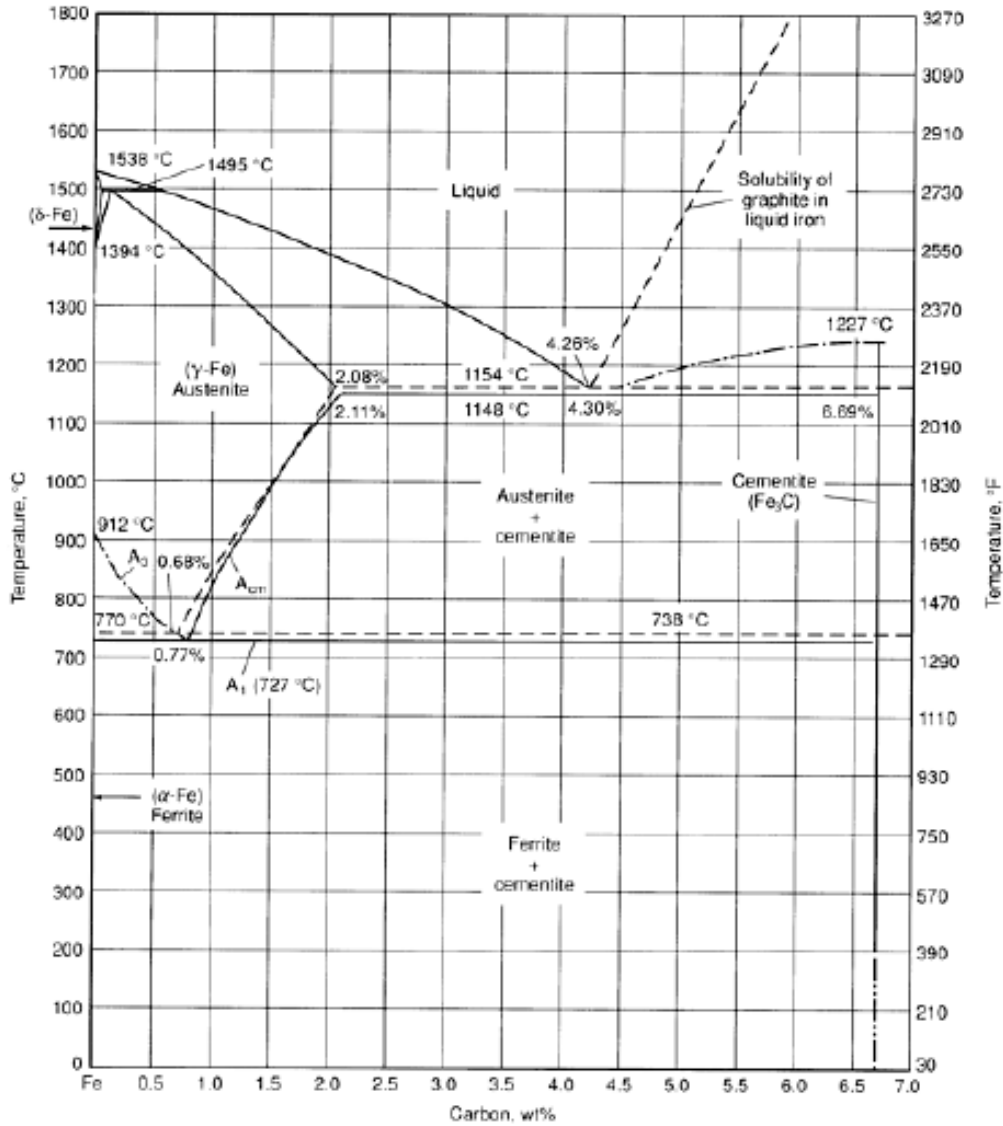
Αξίζει να σημειωθεί πως το διάγραμμα σιδήρου γραφίτη ακολουθείται σε συγκεκριμένες συνθήκες, παρόλη την θερμοδυναμική του σταθερότητα, διότι κινητικοί λόγοι παρεμποδίζουν συχνά την πραγματοποίησή του. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, δηλαδή στην περιοχή των χυτοσιδήρων, για αυτόν τον λόγο δεν χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό χαλύβων. Αντιθέτως το διάγραμμα σιδήρου-σεμεντίτη πραγματοποιείται πιο αυθόρμητα και συναντάται σε όλα τα κράματα σιδήρου-άνθρακα, αλλά χρησιμοποιείται κυρίως για τον χαρακτηρισμό χαλύβων. Επομένως, χάλυβες που ακολουθούν το σταθερό διάγραμμα σιδήρου-γραφίτη δεν υπάρχουν σε βιομηχανική κλίμακα, διότι λόγω της παρουσίας του γραφίτη θα ήταν μαλακοί και εύθραυστοι, και επομένως ακατάλληλοι για τις εφαρμογές που προορίζονται οι τυπικοί χάλυβες. Για αυτόν τον λόγο, όταν σχηματίζεται γραφίτης, τα όρια διαλυτότητας και τα

θερμοκρασιακά εύρη της σταθερότητας των φάσεων αλλάζουν ελαφρώς, όπως φαίνεται και από τις διακεκομμένες γραμμές στην Εικόνα 18. [15], [16]

Οι θερμοκρασίες κατεργασίας για το σχηματισμό και το μετασχηματισμό του ωστενίτη καθορίζονται από τις κρίσιμες θερμοκρασίες που σηματοδοτούν τα όρια μεταξύ των διαφόρων πεδίων φάσεων που εμφανίζονται στην Εικόνα 18. Στο διάγραμμα φάσεων σιδήρου-σεμεντίτη οι κρίσιμες θερμοκρασίες ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα, οι οποίες προσδιορίστηκαν αρχικά από τις αλλαγές στην κλίση ή τις θερμικές αναστολές στις καμπύλες θέρμανσης και ψύξης, λαμβάνουν την ονομασία «Α». Εάν ισχύουν συνθήκες ισορροπίας, χρησιμοποιούνται οι ονομασίες Ae_1 , Ae_3 και $Aecm$, για να υποδείξουν το άνω όριο του πεδίου φάσεων φερρίτη-σεμεντίτη, το όριο μεταξύ των πεδίων φάσεων ωστενίτη και φερρίτη-ωστενίτη, και το όριο μεταξύ των πεδίων φάσεων ωστενίτη και ωστενίτη-σεμεντίτη. Εάν ισχύουν συνθήκες θέρμανσης (οι οποίες αυξάνουν τις κρίσιμες θερμοκρασίες σε σχέση με την ισορροπία), τότε χρησιμοποιούνται οι Ac_1 , Ac_3 και $Accm$ για τις κρίσιμες θερμοκρασίες, με το c να προκύπτει από το γαλλικό «chauffant» (θέρμανση), ενώ εάν ισχύουν συνθήκες ψύξης (οι οποίες μειώνουν τις κρίσιμες θερμοκρασίες σε σχέση με την ισορροπία), τότε χρησιμοποιούνται οι ονομασίες Ar_1 , Ar_3 και Ar_{cm} , με το r να προέρχεται από το γαλλικό «refroidisant» (ψύξη). Υπάρχει υστέρηση στις θερμοκρασίες μετασχηματισμού (δηλαδή, οι θερμοκρασίες Ac είναι υψηλότερες από τις θερμοκρασίες Ae και οι θερμοκρασίες Ar είναι χαμηλότερες από τις θερμοκρασίες Ae) επειδή η συνεχής θέρμανση ή ψύξη δεν αφήνει επαρκή χρόνο για πλήρη διαχυσιακό μετασχηματισμό στις πραγματικές θερμοκρασίες ισορροπίας. [16]

Το πεδίο της ωστενιτικής φάσης που παρουσιάζεται στην Εικόνα 18 αποτελεί την βάση για την ικανότητα θερμής κατεργασίας και θερμικών κατεργασιών των ανθρακούχων χαλύβων. Ο μονοφασικός ωστενίτης κατεργάζεται εύκολα εν θερμώ και ως εκ τούτου, ογκώδεις διατομές χάλυβα μπορούν να αναχθούν εν θερμώ σε μικρότερες διατομές και δομικά σχήματα. Ο ωστενίτης κατά την ψύξη μετασχηματίζεται σε άλλες φάσεις. Εάν υποστεί αργή ψύξη υπό συνθήκες που προσεγγίζουν την ισορροπία, ο ωστενίτης θα μετασχηματιστεί σε μείγματα φερρίτη και σεμεντίτη, ενώ αν υποστεί ραγδαία ψύξη, θα μετατραπεί σε μαρτενσίτη. Αυτοί οι μετασχηματισμοί αποτελούν την βάση των θερμικών κατεργασιών που εφαρμόζονται στους χάλυβες. Έτσι, αυτή η σταθερότητα του ωστενίτη σε υψηλές θερμοκρασίες στον σίδηρο και στα κράματα σιδήρου-άνθρακα και ο μετασχηματισμός στερεάς κατάστασης του ωστενίτη κατά την ψύξη, δημιουργούν πολλές ευκαιρίες

βελτιστοποίησης του σχήματος, του μεγέθους της διατομής, της μικροδομής και των υπόλοιπων ιδιοτήτων του χάλυβα για διαφορετικές εφαρμογές. [16]



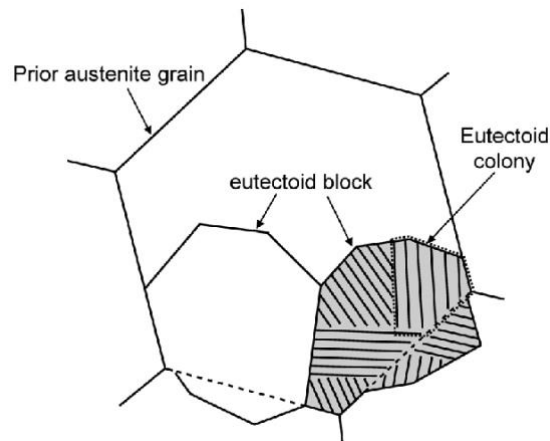
Εικόνα 18: Διάγραμμα ισορροπίας Σιδήρου-Ανθρακα μέχρι 6.67%κ.β. C, Οι συνεχείς γραμμές αφορούν το διάγραμμα σιδήρου-σεμεντίτη, οι διακεκομμένες γραμμές αφορούν το διάγραμμα σιδήρου-γραφίτη, [14]

1.3.3. Συνηθέστερες φάσεις και μικροδομές

Η απόδοση των χαλύβων εξαρτάται από τις ιδιότητες που σχετίζονται με τη μικροδομή τους. Δηλαδή από τις διατάξεις, τα κλάσματα όγκου, τα μεγέθη και τις μορφολογίες των διαφόρων φάσεων που συνιστούν μια μακροσκοπική τομή χάλυβα, με δεδομένη σύνθεση, και σε δεδομένη επεξεργασμένη κατάσταση. Επειδή όλες οι φάσεις στους χάλυβες είναι κρυσταλλικές, οι μικροδομές του χάλυβα αποτελούνται από διάφορους κρυστάλλους. Μερικές φορές οι κρύσταλλοι αυτοί αποτελούνται από τρεις ή τέσσερις διαφορετικούς τύπους, οι οποίοι αναμειγνύονται φυσικά με τη στερεοποίηση, τους μετασχηματισμούς φάσεων στερεάς κατάστασης, τη θερμή παραμόρφωση, την ψυχρή παραμόρφωση και τη θερμική κατεργασία. Κάθε τύπος μικροδομής και προϊόντος αναπτύσσεται σε χαρακτηριστικά εύρη ιδιοτήτων, με συγκεκριμένες διαδρομές κατεργασίας που ελέγχουν και εκμεταλλεύονται τις αλλαγές φάσεων. Για αυτόν τον λόγο, οι τεχνολογίες επεξεργασίας δεν εξαρτώνται μόνο από τη μικροδομή, αλλά χρησιμοποιούνται συγκεκριμένα για την προσαρμογή των τελικών μικροδομών. Για παράδειγμα, η ικανότητα μορφοποίησης σε φύλλα ενός χάλυβα, εξαρτάται από τις μονοφασικές φερριτικές μικροδομές του χαμηλού σε περιεκτικότητα άνθρακα χάλυβα ψυχρής έλασης και ανόπτησης, ενώ η υψηλή αντοχή και η αντοχή στη φθορά ενισχύονται από προσεκτικά αναπτυγμένες μικροδομές πολύ λεπτών καρβιδίων σε λεπτόκοκκο μαρτενσίτη στον λεπτόκοκκο ωστενίτη των σκληρυμένων χαλύβων υψηλού άνθρακα. Παρακάτω θα αναλυθούν συνοπτικά οι κυριότερες φάσεις που συναντώνται κατά τις θερμικές κατεργασίες χαλύβων[14]

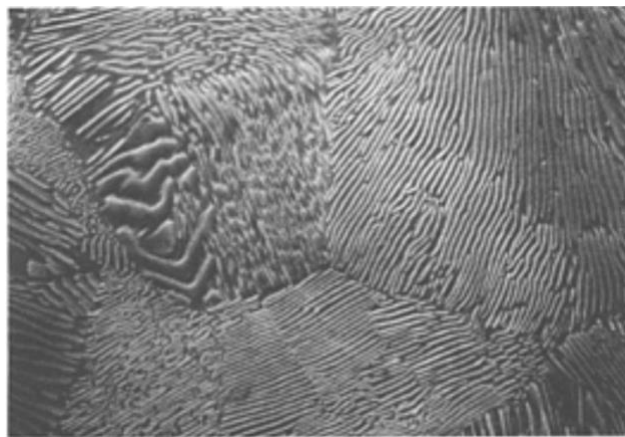
- **Περλίτης και μπαινίτης**

Περλίτης είναι το όνομα που έχει δοθεί στην μικροδομή που προκύπτει από τον ωστενίτη κατά την ψύξη ενός χάλυβα και ακολουθεί την παρακάτω αντίδραση στερεάς κατάστασης: Μια τέτοια αντίδραση, κατά την οποία μια στερεά φάση μετασχηματίζεται σε δύο άλλες στερεές φάσεις, ονομάζεται ευτηκτοειδής αντίδραση. Στην περίπτωση των χαλύβων, ο φερρίτης και ο σεμεντίτης σχηματίζονται ως σχεδόν παράλληλα πλακίδια, για να παράγουν μια σύνθετη δομή δύο φάσεων. Η Εικόνα 19 δείχνει ένα παράδειγμα περλίτη που σχηματίζεται σε έναν χάλυβα που περιέχει σχεδόν την ευτηκτοειδή περιεκτικότητα σε άνθρακα, 0,77 %κ.β. [17]



Εικόνα 19: Απεικόνιση σχηματισμού περλίτη σε κόκκο ωστενίτη, [17]

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 20) τα πλακίδια σεμεντίτη εμφανίζονται ανοιχτόχρωμα, ενώ του φερρίτη σκουρόχρωμα. Τα παράλληλα πλακίδια λειτουργούν ως πλέγματα περίθλασης στο μικροσκόπιο και διαθλούν το φως διαφόρων μηκών κύματος, παράγοντας έτσι τα χρώματα και τη λάμψη που χαρακτηρίζουν τα μαργαριτάρια. Για αυτόν τον λόγο, οι πρώτοι μεταλλογράφοι χρησιμοποίησαν την ονομασία περλίτης για τη μοναδική δομή των πλακιδίων που παρατηρούσαν στους χάλυβες. Μέσα σε μια δεδομένη αποικία περλίτη, έχει αποδειχθεί πως ο φερρίτης και ο σεμεντίτης έχουν σε μεγάλο βαθμό τον ίδιο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό μεταξύ τους. Επομένως, ο περλίτης μπορεί να περιγραφεί ως δύο αλληλοδιδεισδύμενοι κρύσταλλοι. [14]

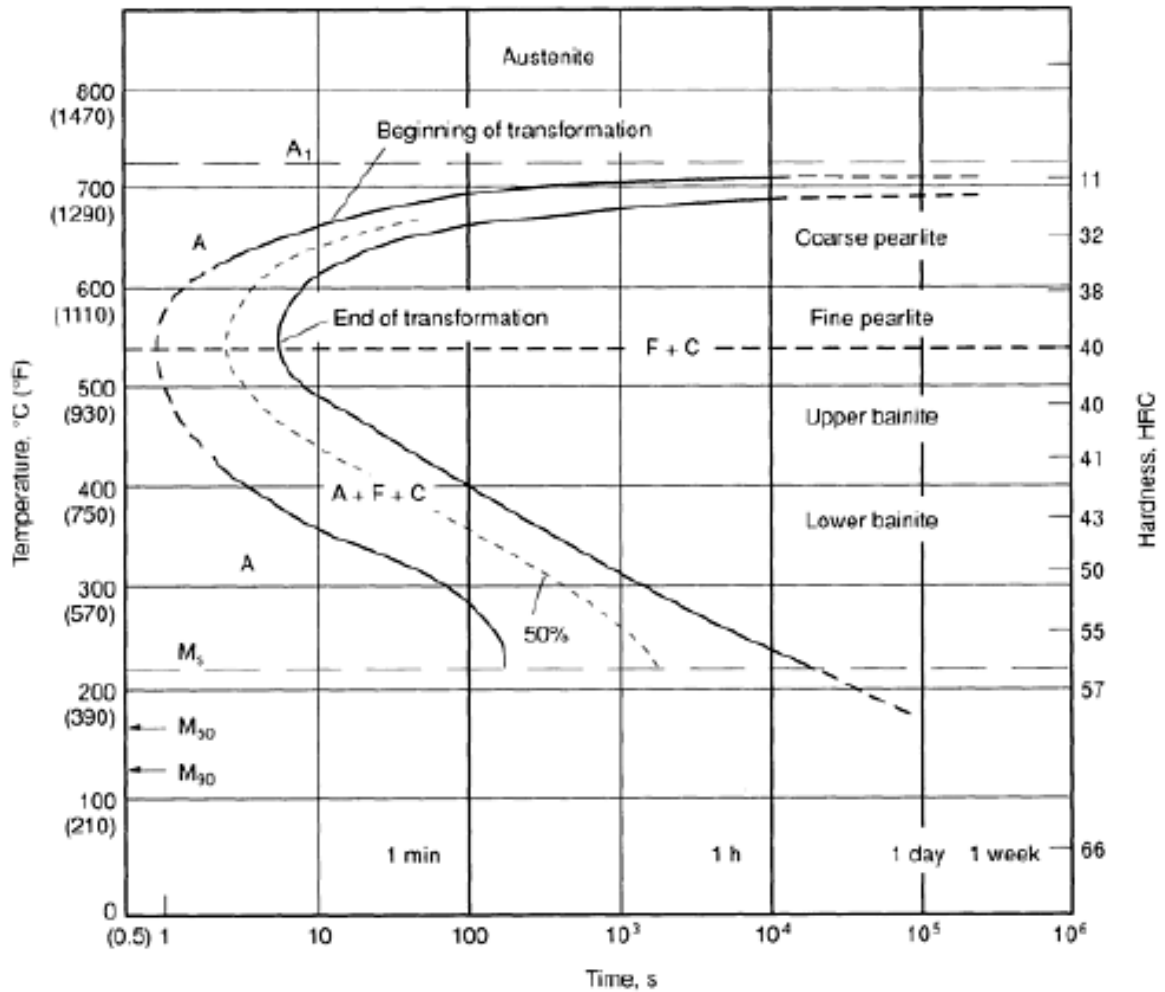


Εικόνα 20: Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης που απεικονίζει περλίτη σε ευτηκτοειδή σύσταση, [14]
Υπό συνθήκες ισορροπίας, η αντίδραση του περλίτη συμβαίνει στους 727°C, επειδή ο ωστενίτης δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερός κάτω από αυτή τη θερμοκρασία. Ωστόσο, ο σχηματισμός περλίτη επιτυγχάνεται με διάχυση, μια διαδικασία που εξαρτάται από το χρόνο, κατά την οποία τα άτομα άνθρακα διαχέονται από τις περιοχές που σχηματίζεται φερρίτης προς τις περιοχές που σχηματίζεται ο σεμεντίτης. Έτσι, η ταχεία ψύξη, η οποία

δίνει λιγότερο χρόνο για διάχυση, καταπιέζει το σχηματισμό περλίτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στην Εικόνα 21 παρουσιάζεται ένα ισοθερμοκρασιακό διάγραμμα μετασχηματισμού για τον χάλυβα 1080, ο οποίος περιέχει άνθρακα σε ποσοστό 0,79 % κ.β. και επομένως μετατρέπεται εξ ολοκλήρου σε περλίτη σε ένα εύρος θερμοκρασιών πολύ κάτω από 727 °C (1340 °F). Το σχήμα της Εικόνα 21 δημιουργήθηκε με ταχεία ψύξη του χάλυβα σε μια σειρά θερμοκρασιών κάτω της θερμοκρασίας A1, παραμονή στις θερμοκρασίες αυτές και, στη συνέχεια, παρακολούθηση, ως συνάρτηση του χρόνου, του μετασχηματισμού του ωστενίτη σε περλίτη. Απαιτείται ένας χρόνος επώασης για την έναρξη του μετασχηματισμού και ο χρόνος αυτός, όπως φαίνεται από την καμπύλη που σηματοδοτεί την έναρξη του μετασχηματισμού, μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Η επιτάχυνση αυτή σχετίζεται με την αυξημένη υποψύξη, η οποία παρέχει μεγαλύτερη θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη, αυξάνοντας τους ρυθμούς πυρηνοποίησης και μειώνοντας την απόσταση μεταξύ πλακιδίων. Το τελευταίο, με τη σειρά του, ενισχύει τους ρυθμούς ανάπτυξης λόγω των μειωμένων αποστάσεων διάχυσης.

Κατά το σχηματισμό του περλίτη, εκτός από τη διάχυση των ατόμων άνθρακα, τα άτομα σιδήρου πρέπει επίσης να μεταφερθούν στη διεπιφάνεια μεταξύ ωστενίτη και περλίτη. Αυτή η μικρής εμβέλειας μεταφορά ατόμων σιδήρου είναι απαραίτητη για να επιτευχθούν οι αλλαγές της κρυσταλλικής δομής μεταξύ ωστενίτη, φερρίτη και σεμεντίτη. Σε μια κρίσιμη χαμηλή θερμοκρασία, αυτή η ατομική διάχυση μικρής εμβέλειας δεν είναι πλέον δυνατή και τα άτομα σιδήρου επιτυγχάνουν την αλλαγή της κρυσταλλικής δομής με διάτμηση ή συνεργατική μετατόπιση. Αυτή η αλλαγή του μηχανισμού μετασχηματισμού έχει ως αποτέλεσμα έναν νέο τύπο μικροδομής, που ονομάζεται μπαινίτης. Οι κρύσταλλοι φερρίτη λαμβάνουν επιμήκεις μορφολογίες και ο σεμεντίτης δεν είναι πλέον συνεχής και χάνει την λεπτή πλακοειδή μορφή του. [14]

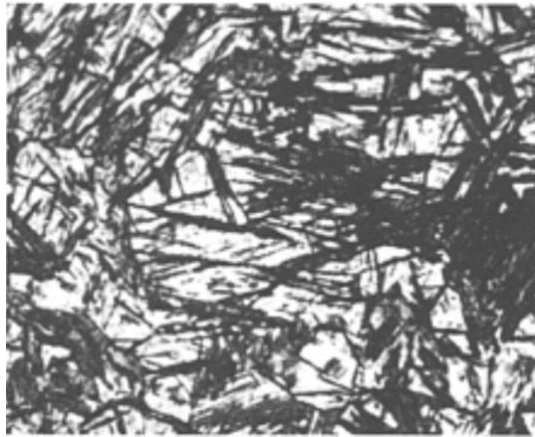


Εικόνα 21: Διάγραμμα ισοθερμοκρασιακών μετασχηματισμών για χάλυβα 1080 με περιεκτικότητα 0.79%κ.β.С και 0.76%κ.β. Mn, [14]

Ο μαινίτης που σχηματίζεται σε θερμοκρασίες ακριβώς κάτω από εκείνες στις οποίες σχηματίζεται ο περλίτης (Εικόνα 21) ονομάζεται ανώτερος μαινίτης. Στους χάλυβες μέσου και υψηλού άνθρακα, αποτελείται συνήθως από ομάδες επιμηκυμένων πλακών φερρίτη με χονδροειδή σωματίδια σεμεντίτη μεταξύ των πλακών. Ο μαινίτης που σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ονομάζεται κατώτερος μαινίτης και αποτελείται από μεγάλες πλάκες σαν βελόνες που περιέχουν υψηλές πυκνότητες πολύ λεπτών σωματιδίων καρβιδίων. Στην Εικόνα 22 και στην Εικόνα 23 παρουσιάζονται παραδείγματα ανώτερου και κατώτερου μαινίτη, αντίστοιχα. Σε αυτές τις μικρογραφίες, η μορφολογία του μαινίτη κυριαρχείται από τη φάση του φερρίτη και τα καρβίδια είναι πολύ λεπτά για να διαχωριστούν με το φως του μικροσκοπίου.



Εικόνα 22: Μικρογραφία ανώτερου μπαϊνίτη (σκούρο χρώμος,) μερικώς μετασχηματισμένος στους 460°C, [14]



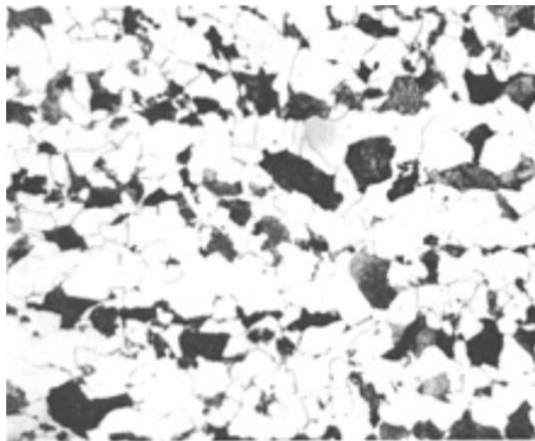
Εικόνα 23: Μικρογραφία κατώτερου μπαϊνίτη (σκούρο χρώμος), [14]

- **Προευτηκτοειδής φερρίτης και σεμεντίτης**

Οι χάλυβες με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα από τους ευτηκτοειδείς χάλυβες (γνωστοί και ως υποευτηκτοειδείς χάλυβες) και υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα από τους ευτηκτοειδείς χάλυβες (γνωστοί και ως υπερευτηκτοειδείς χάλυβες) σχηματίζουν φερρίτη και σεμεντίτη, αντίστοιχα, πριν από τον περλίτη. Οι δομές που σχηματίζονται κατά την ψύξη μεταξύ Ar3 και Ar1 και Arcm και Ar1 αναφέρονται ως προευτηκτοειδής φερρίτης και προευτηκτοειδής σεμεντίτης, αντίστοιχα.

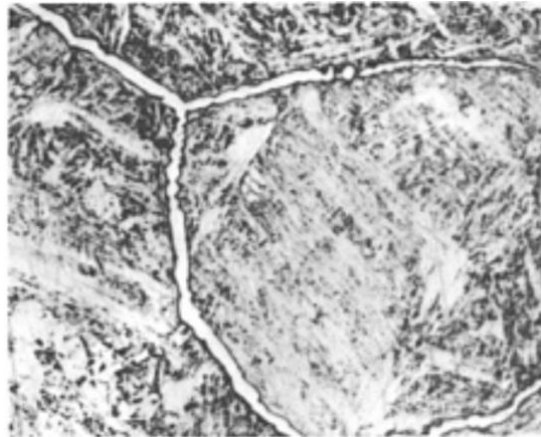
Η Εικόνα 24 δείχνει μια μικροδομή φερρίτη-περλίτη από χάλυβα χαμηλού άνθρακα που σχηματίστηκε κατά την ψύξη στον αέρα από την περιοχή της ωστενιτικής φάσης. Η ακολουθία του μετασχηματισμού σε αυτή τη μικροδομή περιγράφεται κατωτέρω. Όταν η θερμοκρασία του δοκιμίου φθάσει τη θερμοκρασία Ar3, αρχίζει να σχηματίζεται προευτηκτοειδής φερρίτης. Οι κρύσταλλοι φερρίτη, πυρηνοποιούνται στα όρια των κόκκων

του ωστενίτη και αναπτύσσονται, με αναδιάταξη των ατόμων σιδήρου, από την εδροκεντρωμένη κυβική δομή του ωστενίτη στην χωροκεντρωμένη κυβική δομή του φερρίτη, στη διεπιφάνεια ωστενίτη-φερρίτη. Τα άτομα άνθρακα, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους στον φερρίτη, απορρίπτονται στον μη μετασχηματισμένο ωστενίτη. Όταν ο χάλυβας φτάσει στη θερμοκρασία A_1 , το μεγαλύτερο μέρος της μικροδομής έχει μετατραπεί σε προευτηκτοειδή φερρίτη και η περιεκτικότητα σε άνθρακα του εναπομείναντος ωστενίτη έχει εμπλουτιστεί σε περίπου 0,77 % κ.β., που είναι ακριβώς η σύνθεση που απαιτείται για τον περλιτικό μετασχηματισμό. Έτσι, το υπόλοιπο του ωστενίτη μετασχηματίζεται σε περλίτη, όπως περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα. [14]



Εικόνα 24: Μικρογραφία με μικροδομή προευτηκτοειδούς φερρίτη (λευκοί κόκκοι) και περλίτη (σκούροι κόκκοι) [14]

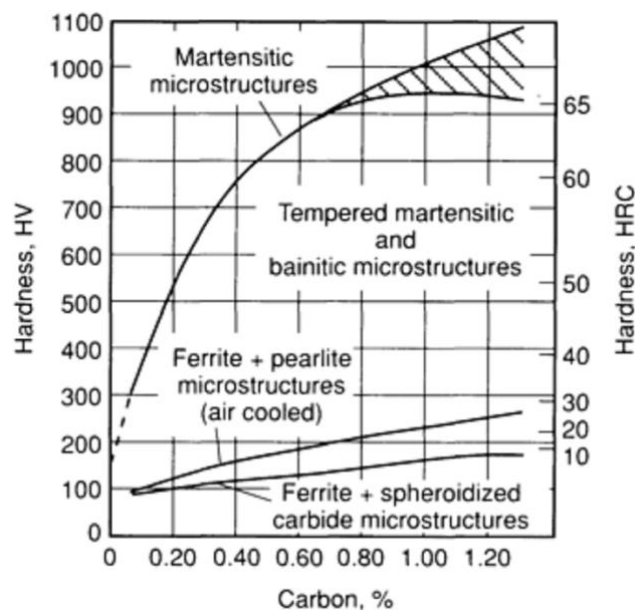
Στην Εικόνα 25 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα προευτηκτοειδούς σεμεντίτη σε έναν υπερευτηκτοειδή χάλυβα. Ο σεμεντίτης έχει σχηματιστεί ως λεπτό δίκτυο κατά μήκος των ορίων των κόκκων του ωστενίτη και το υπόλοιπο της μικροδομής είναι μαρτενσίτης, ο οποίος σχηματίστηκε όταν το δοκίμιο υπέστη βαφή από θερμοκρασία μεταξύ A_{cm} και A_1 . Ο σεμεντίτης και οι διεπιφάνειές του είναι ευνοϊκές θέσεις για την έναρξη και τη διάδοση της θραύσης, με αποτέλεσμα τα προευτηκτοειδή δίκτυα σεμεντίτη να καθιστούν τους υπερευτηκτοειδείς χάλυβες εξαιρετικά εύθραυστους. Συνεπώς, για την αύξηση της ανθεκτικότητας χρησιμοποιούνται κατεργασίες ανόπτησης που διασπών και σφαιροποιούν τον σεμεντίτη.



Εικόνα 25: Μικρογραφία που απεικονίζει δίκτυο προετκηκτοειδούς σεμεντίτη στα όρια ωστενιτικών κόκκων, [14]

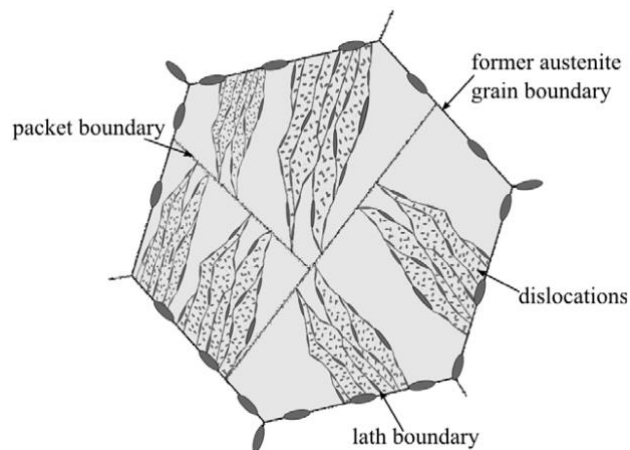
- **Μαρτενσίτης (ASM Handbook Vol.1)**

Ο μαρτενσίτης (Εικόνα 28) είναι η φάση που παράγει την υψηλότερη σκληρότητα (Εικόνα 26) και αντοχή στους χάλυβες. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται χωρίς διάχυση και λαμβάνει χώρα κατά την ψύξη με αρκετά γρήγορους ρυθμούς, με αποτέλεσμα να καταστέλλεται ο διαχυσιακός μετασχηματισμός του ωστενίτη σε φερρίτη, περλίτη και μπαινίτη. Κατά αυτόν τον μετασχηματισμό, δεν πραγματοποιείται διάχυση των ατόμων του σιδήρου και του άνθρακα. Επομένως, ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται με διάτμηση ή με τη συνεργατική κίνηση μεγάλου αριθμού ατόμων.



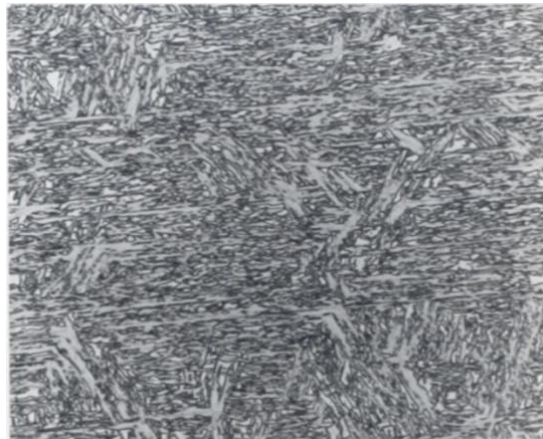
Εικόνα 26: Σκληρότητα ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα για τις διάφορες μικροδομές των χάλυβων, [14]

Στην Εικόνα 27 παρουσιάζεται σχηματικά ο σχηματισμός ενός μαρτενιτικού κρυστάλλου. Μακροσκοπικά, οι διατμήσεις δρουν παράλληλα σε ένα σταθερό κρυσταλλογραφικό επίπεδο, και παράγουν ένα ομοιόμορφα κεκλιμένο επιφανειακό ανάγλυφο σε μια ελεύθερη επιφάνεια. Με τον μετασχηματισμό δεν επιτυγχάνεται μόνο η αλλαγή της κρυσταλλικής δομής από ωστενίτη (εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης) σε μαρτενσίτη (χωροκεντρομένο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης), αλλά ταυτόχρονα παραμορφώνεται και ο μαρτενσίτης λόγω των περιορισμών που δημιουργούνται από τη διατήρηση ενός μη περιστρεφόμενου και μη παραμορφωμένου επιπέδου εντός του ωστενίτη. Η παραμόρφωση του μαρτενσίτη παράγει υψηλή πυκνότητα διαταραχών ή διδυμιών στον μαρτενσίτη. Αυτή η λεπτή δομή, σε συνδυασμό με τα άτομα άνθρακα που παγιδεύονται στις οκταεδρικές ενδιάμεσες θέσεις της χωροκεντρομένης τετραγωνικής δομής, προσδίδουν στον μαρτενσίτη την πολύ υψηλή αντοχή του. [18]



Εικόνα 27: Απεικόνιση σχηματισμού μαρτενσίτη σε κόκκο ωστενίτη, [18]

Ο μαρτενσίτης αρχίζει να σχηματίζεται σε μια κρίσιμη θερμοκρασία, η οποία ορίζεται ως θερμοκρασία έναρξης μαρτενσίτη (Martensite start - M_s) και ο μετασχηματισμός αυτός επιτυγχάνεται με την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη πολλών κρυστάλλων. Λόγω των περιορισμών της μήτρας, το πλάτος των μαρτενιτικών μονάδων είναι περιορισμένο και ο μετασχηματισμός εξελίσσεται κυρίως με τη διαδοχική πυρηνοποίηση νέων κρυστάλλων. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα μόνο κατά την ψύξη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και επομένως είναι ανεξάρτητη από το χρόνο.



Εικόνα 28: Η μαρτενσιτική φάση σε χαμηλά κραματωμένο χάλυβα, [19]

Η θερμοκρασία M_s είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του χάλυβα σε άνθρακα και κραματικά στοιχεία και έχουν αναπτυχθεί διάφορες εξισώσεις από τις οποίες μπορεί να υπολογιστεί η M_s με βάση τη σύνθεση του χάλυβα. Η M_s μειώνεται απότομα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα στα κράματα σιδήρου-άνθρακα και γενικότερα σχεδόν όλα τα άλλα κραματικά στοιχεία μειώνουν επίσης την θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού. Μια σημαντική επίδραση των χαμηλών θερμοκρασιών M_s είναι ο ατελής σχηματισμός μαρτενσίτη σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, σε όλες τις μαρτενσιτικές δομές διατηρείται κάποιο ποσοστό ωστενίτη, η ακριβής τιμή του οποίου εξαρτάται σημαντικά από τη σύνθεση του χάλυβα. [19]

1.3.4. Οι επιδράσεις των κραματικών στοιχείων

Οι χάλυβες αποτελούν μια από τις πιο σύνθετες ομάδες κραμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως, καθώς η συνδυαστική επίδραση της χημικής σύστασης, των πρόσθετων κραματικών στοιχείων, της θερμικής και άλλων μεθόδων κατεργασίας, παράγουν μια τεράστια ποικιλία μικροδομών και ιδιοτήτων. Εκτός από το σίδηρο και τον άνθρακα, οι χάλυβες περιέχουν πολλά άλλα στοιχεία που μετατοπίζουν τα όρια σταθερότητας των φάσεων του διαγράμματος σιδήρου-σεμεντίτη. Στοιχεία όπως το μαγγάνιο και το νικέλιο είναι σταθεροποιητές του ωστενίτη, οι οποίοι μειώνουν τις κρίσιμες θερμοκρασίες. Ενώ στοιχεία όπως το πυρίτιο, το χρώμιο και το μολυβδαίνιο είναι σταθεροποιητές φερρίτη και προάγουν τον σχηματισμό καρβιδίων, τα οποία αυξάνουν τις κρίσιμες θερμοκρασίες και συρρικνώνουν το πεδίο της ωστενιτικής φάσης. Άλλα στοιχεία, όπως το τιτάνιο, το νιόβιο και το βανάδιο, μπορούν να σχηματίσουν εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία διασπορές νιτριδίων, καρβιδίων ή καρβονιτριδίων στον ωστενίτη. Αυτές οι επιδράσεις πρέπει να

λαμβάνονται υπόψη κατά τον καθορισμό των περιοχών θερμοκρασίας επεξεργασίας για τα εμπορικά κράματα. [14], [16]

Τα κραματικά στοιχεία προστίθενται στους συνήθεις χάλυβες για να τροποποιήσουν τη συμπεριφορά τους κατά τη θερμική επεξεργασία (θερμική κατεργασία ή θερμομηχανική επεξεργασία), η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε βελτίωση των μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων του χάλυβα. Συγκεκριμένα, οι κραματικές προσθήκες γίνονται για έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους λόγους:

- Βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό χωρίς αισθητή μείωση της ολκιμότητας
- Βελτίωση της ανθεκτικότητας
- Αύξηση της εμβαπτότητας που επιτρέπει τη σκλήρυνση μεγαλύτερων διατομών από ό,τι είναι δυνατόν με τους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες ή επιτρέπει την επιτυχή βαφή με λιγότερο δραστικούς ρυθμούς ψύξης, μειώνοντας τον κίνδυνο παραμόρφωσης και ρωγμάτωσης λόγω της βαφής.
- Διατήρηση της αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες
- Καλύτερη αντοχή στη διάβρωση
- Βελτίωση της αντοχής στη φθορά
- Πρόσδοση λεπτού μέγεθος κόκκων στο χάλυβα [16]

Μπορεί να γίνει μια σημασιολογική διάκριση μεταξύ των κραματικών στοιχείων και των υπολειμματικών στοιχείων- τα τελευταία δεν προστίθενται σκόπιμα στον χάλυβα, αλλά προκύπτουν από τις πρώτες ύλες και τις πρακτικές χαλυβουργίας που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του χάλυβα. Κάθε συγκεκριμένο στοιχείο μπορεί να είναι είτε κραματικό είτε υπολειμματικό. Για παράδειγμα, κάποιο ποσοστό από νικέλιο ή χρώμιο θα μπορούσε να εισέλθει στον χάλυβα μέσω ανακυκλωμένου χάλυβα και έτσι να θεωρηθεί υπολειμματικό- ωστόσο, εάν ένα από τα στοιχεία αυτά πρέπει να προστεθεί σε έναν χάλυβα για να επιτευχθεί το επιθυμητό εύρος σύστασης, θα μπορούσε να θεωρηθεί ως κραματικό στοιχείο. Τόσο τα κραματικά όσο και τα υπολειμματικά στοιχεία μπορούν να επηρεάσουν βαθιά την παραγωγή χάλυβα, την κατασκευή τελικών προϊόντων και τις επιδόσεις του τελικού προϊόντος. Πρέπει λοιπόν να δοθεί μεγάλη προσοχή καθώς οι επιδράσεις ενός κραματικού στοιχείου σε έναν χάλυβα μπορεί να επηρεαστούν από την παρουσία άλλων στοιχείων, δημιουργώντας έτσι

πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις που θα έχουν σημαντικό αντίκτυπο στο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. [16]

Επιπλέον, οι επιδράσεις ενός συγκεκριμένου στοιχείου μπορεί να είναι ευεργετικές για τον χάλυβα από μια άποψη αλλά επιζήμιες από άλλες. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την αξιολόγηση μιας αλλαγής στη σύνθεση ενός χάλυβα. Στη συνέχεια ακολουθούν τα κυριότερα κραματικά στοιχεία, αλλά για λόγους απλότητας, οι επιδράσεις τους στον χάλυβα εξετάζονται ξεχωριστά και όχι συνδυαστικά. [16]

Ο **άνθρακας** είναι το σημαντικότερο κραματικό στοιχείο του χάλυβα, καθώς είναι απαραίτητος για το σχηματισμό του σεμεντίτη (και άλλων καρβιδίων), του περλίτη, του μπαινίτη και του μαρτενσίτη. Οι μικροδομές που περιλαμβάνουν ένα ή περισσότερα από αυτά τα συστατικά μπορούν να παρέχουν ένα ευρύ φάσμα μηχανικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών κατασκευής. Οι σχετικές ποσότητες και οι κατανομές αυτών των φάσεων μπορούν να χειραγωγηθούν με θερμική κατεργασία για να μεταβληθεί η μικροδομή, και επομένως οι ιδιότητες, ενός συγκεκριμένου χάλυβα. Μεγάλο μέρος της μεταλλουργίας σιδήρου είναι αφιερωμένο στις διάφορες δομές και μετασχηματισμούς στα κράματα σιδήρου-άνθρακα και για αυτόν τον λόγο πολλά άλλα κραματικά στοιχεία εξετάζονται σε μεγάλο βαθμό με βάση τις επιδράσεις τους στο σύστημα σιδήρου-άνθρακα.

Επομένως η περιεκτικότητα του άνθρακα έχει τεράστιες επιπτώσεις στις ιδιότητες του τελικού χάλυβα. Υποθέτοντας ότι οι συγκρίσεις γίνονται μεταξύ χαλύβων με συγκρίσιμες μικροδομές, η αντοχή και η σκληρότητα αυξάνονται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άνθρακα- ωστόσο, η ανθεκτικότητα και η ολκιμότητα μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα (η εργασιμότητα, η επιδεκτικότητα σε συγκόλληση και η κατεργασιμότητα επηρεάζονται επίσης επιζήμια από υψηλότερες περιεκτικότητες σε άνθρακα). [16]

Το **μαγγάνιο** είναι συνήθως παρόν σε όλους τους εμπορικούς χάλυβες. Είναι σημαντικό στην κατασκευή του χάλυβα επειδή αποξειδώνει το τήγμα και διευκολύνει τη θερμή κατεργασία του χάλυβα. Το μαγγάνιο συνδυάζεται επίσης με το θείο για να σχηματίσει σουλφίδια μαγγανίου, τα οποία βελτιώνουν την κατεργασιμότητα του χάλυβα. Συμβάλλει στην αντοχή και τη σκληρότητα, αλλά σε μικρότερο βαθμό από ό,τι ο άνθρακας- το ποσό της αύξησης εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε άνθρακα. Το μαγγάνιο έχει ισχυρή επίδραση στην αύξηση της εμβαπτότητας ενός χάλυβα. Τέλος, η αύξηση της

περιεκτικότητας σε μαγγάνιο μειώνει την ολκιμότητα και την επιδεκτικότητα σε συγκόλληση, αλλά σε μικρότερο βαθμό από ό,τι ο άνθρακας. [16]

Ο **φώσφορος** αυξάνει την αντοχή και τη σκληρότητα του χάλυβα, αλλά μειώνει σημαντικά την ολκιμότητα και την ανθεκτικότητα, ιδίως σε χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Μπορεί επίσης να προστεθεί σκόπιμα στο χάλυβα για να βελτιώσει την κατεργασιμότητα ή την αντοχή του στη διάβρωση. [16]

Το **θείο**. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε θείο μειώνει την εγκάρσια ολκιμότητα και την αντοχή σε κρούση με εγκοπή, αλλά έχει μόνο μικρή επίδραση στις διαμήκεις μηχανικές ιδιότητες. Επίσης η επιδεκτικότητα σε συγκόλληση μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε θείο. Το στοιχείο αυτό είναι πολύ επιζήμιο για την ποιότητα της επιφάνειας, ιδίως στους χάλυβες με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο. Για τους λόγους αυτούς καθορίζεται μόνο ένα μέγιστο όριο για τους περισσότερους χάλυβες. Το θείο έχει μεγαλύτερη τάση διαφορισμού από οποιοδήποτε άλλο κοινό στοιχείο και εμφανίζεται στο χάλυβα κυρίως με τη μορφή θειούχων εγκλεισμάτων. [16]

Το **πυρίτιο** είναι ένας από τους κύριους αποξειδωτικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χάλυβα, επομένως, η ποσότητα του πυριτίου που υπάρχει σε έναν χάλυβα σχετίζεται άμεσα με τον τύπο του χάλυβα. Η ποσότητα αυτή, η οποία δεν αναφέρεται πάντα στις προδιαγραφές χημικής σύνθεσης, εξαρτάται από την πρακτική αποξείδωσης που καθορίζεται για το προϊόν. Το πυρίτιο έχει μόνο μια μικρή τάση διαφορισμού. Το πυρίτιο αυξάνει ελαφρώς την αντοχή του φερρίτη, χωρίς να προκαλεί σοβαρή απώλεια ολκιμότητας. Τέλος, οι χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο είναι γενικά δύσκολοι στην επεξεργασία. [16]

Ο **χαλκός** έχει μέτρια τάση να διαφορίζεται και σε αξιοσημείωτες ποσότητες είναι επιζήμιος για τις διεργασίες θερμής κατεργασίας. Ο χαλκός επηρεάζει αρνητικά τη συγκόλληση σφυρηλάτησης, αλλά δεν επηρεάζει σοβαρά τη συγκόλληση τόξου ή οξυγονοακετυλενίου. Είναι επιβλαβής για την ποιότητα της επιφάνειας, καθώς υπερτονίζει τις επιφανειακές ατέλειες που είναι εγγενείς στους επαναθειωμένους χάλυβες. Ο χαλκός είναι, ωστόσο, ευεργετικός για την αντίσταση στην ατμοσφαιρική διάβρωση όταν υπάρχει σε ποσότητες που υπερβαίνουν το 0,20%. [16]

Το **χρώμιο** προστίθεται στο χάλυβα για να αυξήσει την αντοχή στη διάβρωση και στην οξείδωση, να αυξήσει την εμβαπτότητα, να βελτιώσει την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες ή να βελτιώσει την αντοχή στην τριβή σε συστάσεις με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Το χρώμιο προάγει ισχυρά τον σχηματισμό καρβιδίων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο σκλήρυνσης, και χρησιμοποιείται συχνά με ένα στοιχείο σκλήρυνσης όπως το νικέλιο για την παραγωγή ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το χρώμιο συμβάλλει στην αύξηση της αντοχής- συνήθως χρησιμοποιείται για εφαρμογές αυτής της φύσης σε συνδυασμό με μολυβδαίνιο. [16]

Το **νικέλιο**, όταν χρησιμοποιείται ως κραματικό στοιχείο σε δομικούς χάλυβες, δρα ως ενισχυτής του φερρίτη. Επειδή δεν σχηματίζει καρβίδια στο χάλυβα, παραμένει σε διάλυμα στο φερρίτη, ενισχύοντας και σκληραίνοντας έτσι τη φάση του φερρίτη. Οι χάλυβες με νικέλιο υφίστανται εύκολα θερμική κατεργασία επειδή το νικέλιο μειώνει τον κρίσιμο ρυθμό ψύξης. Σε συνδυασμό με το χρώμιο, το νικέλιο παράγει κραματωμένους χάλυβες με μεγαλύτερη εμβαπτότητα, υψηλότερη αντοχή σε κρούση και μεγαλύτερη αντοχή σε κόπωση από ό,τι μπορεί να επιτευχθεί στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες. Οι κραματωμένοι χάλυβες νικελίου έχουν επίσης ανώτερη αντοχή και ανθεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. [16]

Το **μολυβδαίνιο** αυξάνει τη δυνατότητα σκλήρυνσης του χάλυβα και είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τη διατήρηση της εμβαπτότητας μεταξύ των συγκεκριμένων ορίων. Όταν βρίσκεται σε στερεό διάλυμα στον ωστενίτη, πριν από την βαφή, οι ρυθμοί αντίδρασης για το μετασχηματισμό γίνονται σημαντικά βραδύτεροι σε σύγκριση με τους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες. Το μολυβδαίνιο είναι μοναδικό ως προς το βαθμό στον οποίο αυξάνει τις αντοχές του χάλυβα σε εφελκυσμό και ερπυσμό σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, καθυστερεί τη μετατροπή του ωστενίτη σε περλίτη πολύ περισσότερο από ό,τι τη μετατροπή του ωστενίτη σε μπαινίτη- έτσι, ο μπαινίτης μπορεί να παραχθεί με συνεχή ψύξη χαλύβων που περιέχουν μολυβδαίνιο. [14]

Το **βανάδιο** είναι ένα από τα στοιχεία που σχηματίζουν καρβίδια και έχει την δυνατότητα να διαλυθεί σε κάποιο βαθμό στον φερρίτη προσδίδοντας αντοχή και ανθεκτικότητα. Οι χάλυβες με βανάδιο παρουσιάζουν πολύ πιο λεπτότερη δομή από τους χάλυβες παρόμοιας σύνθεσης χωρίς βανάδιο. Το βανάδιο παρέχει επίσης αυξημένη δυνατότητα σκλήρυνσης όταν βρίσκεται σε διάλυμα στον ωστενίτη πριν από την βαφή, δευτερογενή επίδραση σκλήρυνσης κατά την επαναφορά και αυξημένη σκληρότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. [14]

Το **αλουμίνιο** χρησιμοποιείται ευρέως ως αποξειδωτικό και για τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων. Όταν προστίθεται στο χάλυβα σε καθορισμένες ποσότητες, ελέγχει την αύξηση των κόκκων ωστενίτη σε αναθερμασμένους χάλυβες. Από όλα τα κραματικά στοιχεία, το αλουμίνιο είναι το πιο αποτελεσματικό στον έλεγχο της ανάπτυξης των κόκκων πριν από την βαφή. Το τιτάνιο, το ζirkόνιο και το βανάδιο είναι επίσης αποτελεσματικοί αναστολείς της αύξησης των κόκκων- ωστόσο, για τις δομικές ποιότητες που υφίστανται θερμική επεξεργασία, τα τρία αυτά στοιχεία μπορεί να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην εμβαπτότητα επειδή τα καρβίδια τους είναι αρκετά σταθερά και δύσκολα διαλύονται στον ωστενίτη πριν από την βαφή. [16]

Το **βολφράμιο** αυξάνει τη σκληρότητα, προάγει τη δομή λεπτών κόκκων και είναι εξαιρετικό για την αντοχή στη θερμότητα. Σε υψηλές θερμοκρασίες επαναφοράς, το βολφράμιο σχηματίζει καρβίδιο βολφραμίου, το οποίο είναι πολύ σκληρό και σταθερό και συμβάλλει στην αποτροπή μείωσης της σκληρότητας του χάλυβα κατά τη διάρκεια της επαναφοράς.

1.3.5. Low-alloy Steels

Οι χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε κραματικά στοιχεία ή αλλιώς low-alloy steels αποτελούν μια κατηγορία χαλύβων που παρουσιάζουν μηχανικές ιδιότητες ανώτερες από τους απλούς ανθρακούχους χάλυβες ως αποτέλεσμα της προσθήκης κραματικών στοιχείων όπως νικέλιο, χρώμιο και μολυβδαίνιο. Δεν παράγονται άμεσα με συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες, αλλά συνήθως υφίστανται θερμική κατεργασία για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων. Για εφαρμογές χαμηλότερης αντοχής, οι χάλυβες αυτοί παρέχονται συνήθως σε κατάσταση έλασης ή ανόπτησης. Υψηλότερες τιμές αντοχής μπορούν να επιτευχθούν σε συνθήκες επαναφοράς, ή βαφής και επαναφοράς, με την τελευταία θερμική κατεργασία να παράγει βέλτιστα αποτελέσματα. Η συνολική περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία μπορεί να κυμαίνεται από 2% έως 8%- επίπεδα λίγο κάτω από εκείνα των ανοξειδωτων χαλύβων, οι οποίοι περιέχουν τουλάχιστον 10% Cr. [16], [20]

Για πολλούς low alloy steels, η πρωταρχική λειτουργία των κραματικών στοιχείων είναι η αύξηση της εμβαπτότητας για τη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων και της ανθεκτικότητας μετά τη θερμική κατεργασία. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ωστόσο, οι προσθήκες κραματικών στοιχείων χρησιμοποιούνται για τη μείωση της περιβαλλοντικής

υποβάθμισης υπό ορισμένες καθορισμένες συνθήκες λειτουργίας. Οι χάλυβες αυτοί, χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή σωλήνων, αμαξωμάτων αυτοκινήτων και αεροναυπηγικής, σιδηροδρομικών γραμμών, και πλακών δομικής μηχανικής σε υπεράκτιες και χερσαίες περιοχές.

Όπως συμβαίνει με τους χάλυβες γενικότερα, οι χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με:

- τη χημική τους σύνθεση, όπως χάλυβες νικελίου, χάλυβες νικελίου-χρωμίου, χάλυβες μολυβδαινίου, χάλυβες χρωμίου-μολυβδαινίου κ.ο.κ.
- τη θερμική επεξεργασία που έχουν υποστεί, όπως βαμμένοι και επαναφερμένοι, ανόπτησης κ.ο.κ.
- την επιδεκτικότητά τους σε συγκόλληση.

1.3.6. AISI 4140 ή 42CrMo4

Ο κραματωμένος χάλυβας AISI4140 ή αλλιώς 42CrMo4, ανήκει την κατηγορία των low alloy steels και είναι ένα από τα δύο βασικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκόλληση που παράχθηκε για την παρούσα διπλωματική εργασία, σε επαναφερμένη μορφή. Είναι ένας κοινός χάλυβας χρωμίου-μολυβδαινίου που χρησιμοποιείται συνήθως μετά από βαφή και επαναφορά. Η περιεκτικότητα σε μολυβδαίνιο εξασφαλίζει ομοιόμορφη σκληρότητα και υψηλή αντοχή. Ο χάλυβας χρωμίου-μολυβδαινίου ASTM 4140 μπορεί να σκληρυνθεί με βαφή σε λάδι σε σχετικά υψηλό επίπεδο σκληρότητας. Οι επιθυμητές ιδιότητες του περιλαμβάνουν ανώτερη ανθεκτικότητα, καλή ολκιμότητα και καλή αντοχή στη φθορά σε κατάσταση βαφής και επαναφοράς. Ο κραματωμένος χάλυβας 42CrMo4 έχει επίσης υψηλή αντοχή και δυνατότητα σκλήρυνσης, αντοχή σε κόπωση και καλή αντοχή σε κρούση σε χαμηλή θερμοκρασία. Η τυπική χημική σύνθεση του είναι η ακόλουθη (Πίνακας 4). [21]

Όπως μπορούμε να δούμε από τον Πίνακα 5, οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα αυτού κυμαίνονται ανάλογα με τις θερμικές κατεργασίες, και πιο συγκεκριμένα από την θερμοκρασία επαναφοράς.

Πίνακας 4: Τυπική σύσταση του κράματος AISI 4140

| SAE- AISI Βαθμός | DIN Αριθμός | Εύρος χημικής σύστασης κ.β.% | | | | | | | | |
|------------------------|--------------------|------------------------------|---------------|--------------|-------|---------------|-----|---------------|---------------|-----|
| | | C | Mn | P | S | Si | Ni | Cr | Mo | V |
| 4140 | 1.7225, 42CrMo4 | 0.38- 0.43 | 0.75- 1.00 | 0.035 max | 0.040 | 0.15- 0.35 | ... | 0.80- 1.10 | 0.15- 0.25 | ... |

Πίνακας 5: Μηχανικές ιδιότητες του AISI4140 μετά από βαφή και επαναφορά

| AISI No | Θερμοκρασία επαναφοράς | Εφελκυστική αντοχή | Όριο διαρροής | Επιμήκυνση | Μείωση εμβαδού | Σκληρότητα |
|------------|---------------------------|-----------------------|------------------|------------|-------------------|------------|
| | °C | Mpa | Mpa | (%) | (%) | HB |
| 4140 | 205 | 1772 | 1641 | 8 | 38 | 510 |
| | 315 | 1551 | 1434 | 9 | 43 | 445 |
| | 425 | 1248 | 1138 | 13 | 49 | 370 |
| | 540 | 951 | 834 | 18 | 58 | 285 |
| | 650 | 758 | 655 | 22 | 63 | 230 |

Ο χάλυβας AISI 4140 είναι ένας ευέλικτος χάλυβας και το υλικό χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς. Αυτός ο χάλυβας χρησιμοποιείται στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροδιαστημική βιομηχανία, τη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου και πολλές άλλες παραγωγικές βιομηχανίες. Πιο συγκεκριμένα, από αυτό το υλικό παράγονται συχνά άξονες, στροφαλοφόροι άξονες, γρανάζια, κολάρα και εξαρτήματα μηχανημάτων λόγω της ανθεκτικότητας, της αντοχής σε τριβή και κρούση και της υψηλής αντοχής σε κόπωση. Άλλες περιπτώσεις χρήσης αφορούν μηχανολογικές εφαρμογές όπως: κατασκευή διαφόρων ειδών μηχανημάτων, αυτοκινήτων, ανταλλακτικών εξόρυξης, του οδοντωτού τροχού του κινητήρα, του κινητήριου γραναζιού του υπερσυμπιεστή, εξαρτημάτων για εφαρμογές του συστήματος μετάδοσης κίνησης, ψυχρά διαμορφωμένων εξαρτημάτων συνδετήρων, αξόνων, γραναζιών κ.λπ. [21]

Παρακάτω παρουσιάζεται μια τυπική διαδικασία ανόπτησης, και βαφής και επαναφοράς του χάλυβα AISI 4140:

Ανόπτηση του AISI 4140:

- Αργή θέρμανση μέχρι τους 800-850°C
- Αργή μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 480°C

- Ολοκλήρωση της διαδικασίας ανόπτησης με ψύξη στον αέρα

Βαφή και επαναφορά του AISI 4140:

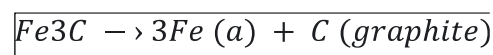
- Αργή θέρμανση μέχρι τους 880°C
- Παραμονή στη θερμοκρασία και βαφή σε λάδι
- Έναρξη της επαναφοράς μόλις ο χάλυβας φτάσει τους 20°C
- Ομοιόμορφη θέρμανση στην κατάλληλη θερμοκρασία επαναφοράς (π.χ. 560°C)
- Απόσυρση του υλικού από τον φούρνο και ψύξη του στον αέρα

1.4.Χυτοσίδηροι

1.4.1. Εισαγωγή

Οι χυτοσίδηροι, όπως και οι χάλυβες, αναφέρονται σε μια μεγάλη οικογένεια από κράματα του σιδήρου. Γενικά, οι χυτοσίδηροι είναι μια κατηγορία σιδηρούχων κραμάτων με περιεκτικότητα σε άνθρακα πάνω από 2,14%κ.β. Στην πράξη, ωστόσο, οι περισσότεροι χυτοσίδηροι περιέχουν μεταξύ 3,0 και 4,5%κ.β. C. Επιπλέον, περιέχουν από 1 έως 3 %κ.β. πυρίτιο και άλλα κραματικά στοιχεία. Μια επανεξέταση του διαγράμματος φάσεων σιδήρου-σεμεντίτη αποκαλύπτει ότι τα κράματα σε αυτό το εύρος σύστασης τήκονται πλήρως σε θερμοκρασίες μεταξύ περίπου 1150°C και 1300°C, οι οποίες είναι σημαντικά χαμηλότερες από ότι για τους χάλυβες. Τήκονται εύκολα και επιδέχονται χύτευση, η οποία είναι μια βολική τεχνική παραγωγής, λόγω του γεγονότος ότι ορισμένοι χυτοσίδηροι είναι πολύ εύθραυστοι. Μπορεί να επιτευχθεί ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων με τη μεταβολή της ισορροπίας μεταξύ άνθρακα και πυριτίου, με κραμάτωση με διάφορα μεταλλικά στοιχεία και με διαφορετικές πρακτικές τήξης, χύτευσης και θερμικών κατεργασιών. [12], [16]

Ο σεμεντίτης (Fe₃C) είναι μια μετασταθής ένωση, όπως περιεγράφηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, και υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να διαχωριστεί ή να διασπαστεί προς σχηματισμό α-φερρίτη και γραφίτη, σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι, το πραγματικό διάγραμμα ισορροπίας για το σίδηρο και τον άνθρακα δεν είναι αυτό του διαγράμματος Fe-Fe₃C αλλά αυτό που φαίνεται στο διάγραμμα Fe-C . Τα δύο διαγράμματα είναι σχεδόν πανομοιότυπα στην πλευρά που είναι πλούσια με σίδηρο (π.χ. οι

ευτηκτικές και ευτηκτοειδείς θερμοκρασίες για το σύστημα Fe-Fe₃C είναι 1147°C και 727°C, αντίστοιχα, σε σύγκριση με 1153°C και 740 C για το σύστημα Fe-C)- ωστόσο, το διάγραμμα Fe-C εκτείνεται σε περιεκτικότητα 100%κ.β. άνθρακα, έτσι ώστε ο γραφίτης να είναι η πλούσια σε άνθρακα φάση, αντί του σεμεντίτη σε περιεκτικότητα 6,7%κ.β. άνθρακα. [12]

Οι πέντε τύποι εμπορικού χυτοσιδήρου είναι ο γκριζός, ο σφαιροειδής, ο μαλακτός, ο χυτοσίδηρος συμπιεσμένου γραφίτη και ο λευκός χυτοσίδηρος. Με εξαίρεση τον λευκό χυτοσίδηρο, όλοι οι χυτοσίδηροι έχουν κοινή μικροδομή που αποτελείται από φάση γραφίτη μέσα σε μήτρα που μπορεί να είναι φερριτική, περλιτική, μπαινιτική, σκληρυμένη μαρτενσιτική ή συνδυασμοί αυτών. Οι τέσσερις τύποι γραφιτικών χυτοσιδήρων ταξινομούνται κατά προσέγγιση σύμφωνα με τη μορφολογία της φάσης του γραφίτη. Ο φαιός (γκρίζος) χυτοσίδηρος έχει γραφίτη σε σχήμα νιφάδας, ο σφαιροειδής χυτοσίδηρος έχει γραφίτη σε κομβικό ή σφαιρικό σχήμα, ο χυτοσίδηρος συμπιεσμένου γραφίτη έχει μορφή ενδιάμεση μεταξύ αυτών των δύο, και ο μαλακτός χυτοσίδηρος έχει γραφίτη ακανόνιστου σχήματος σφαιρικό ή "ποπ κορν" που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης του λευκού χυτοσιδήρου. Οι λευκοί χυτοσίδηροι, που ονομάστηκαν έτσι λόγω των χαρακτηριστικών λευκών επιφανειών θραύσης, δεν έχουν καθόλου γραφίτη στην μικροδομή τους. Αντί αυτού, ο άνθρακας υπάρχει με τη μορφή καρβιδίων, κυρίως των τύπων Fe₃C και Cr₇C₃. Ο Πίνακας 6 δείχνει τις διάφορες μορφές χυτοσιδήρων με τις ιδιότητές τους. [16]

Πίνακας 6: Είδη χυτοσιδήρων, όπου F: Φερρίτης, P: Περίτης, A: Ωστενίτης, M: Μαρτενσίτης

| Εμπορική ονομασία | Φάση άνθρακα | Μήτρα | Θραύση | Απόκτηση τελικής δομής με |
|-----------------------|------------------------|---------|-----------------|-------------------------------------|
| Γκριζός Χυτοσίδηρος | Πλακοειδής γραφίτης | P | Γκριζα | Στερεοποίηση |
| Σφαιρικός Χυτοσίδηρος | Σφαιροειδής γραφίτης | F, P, A | Ασημένια-Γκριζα | Στερεοποίηση ή θερμική κατεργασία |
| Χυτοσίδηρος C.G. | Συμπυκνωμένος γραφίτης | F, P | Γκριζα | Στερεοποίηση |
| Λευκός Χυτοσίδηρος | Fe ₃ C | P, M | Λευκή | Στερεοποίηση και θερμική κατεργασία |
| Μαλακτός Χυτοσίδηρος | Temper γραφίτης | F, P | Ασημένια-Γκριζα | Θερμική κατεργασία |

1.4.2. Τύποι χυτοσιδήρων

Σε αυτήν την παράγραφο θα αναλυθούν λίγο περισσότερο οι κατηγορίες των χυτοσιδήρων που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Λευκός χυτοσίδηρος: Ο λευκός χυτοσίδηρος σχηματίζεται όταν ο άνθρακας που βρίσκεται σε διάλυμα στον λιωμένο σίδηρο δεν σχηματίζει γραφίτη κατά τη στερεοποίηση, αλλά παραμένει συνδεδεμένος με το σίδηρο, συχνά με τη μορφή μαζικών καρβιδίων. Οι λευκοί σίδηροι είναι σκληροί και εύθραυστοι και παράγουν λευκές, κρυσταλλικές επιφάνειες θραύσης, όπως προαναφέρθηκε.

Οι λευκοί χυτοσίδηροι έχουν υψηλή αντοχή σε θλίψη και καλή διατήρηση της αντοχής και της σκληρότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά χρησιμοποιούνται συχνότερα για την εξαιρετική αντοχή τους στη φθορά και την τριβή. Τα ογκώδη καρβίδια στη μικροδομή είναι κυρίως υπεύθυνα για αυτές τις ιδιότητες. [16]

Γκρίζος χυτοσίδηρος: Όταν η σύνθεση του σιδήρου και ο ρυθμός ψύξης κατά τη στερεοποίηση είναι κατάλληλοι, ένα σημαντικό μέρος του περιεχόμενου άνθρακα διαχωρίζεται από το τήγμα σχηματίζοντας νιφάδες γραφίτη. Όταν ένα κομμάτι του στερεοποιημένου κράματος σπάσει, η διαδρομή θραύσης ακολουθεί τις νιφάδες γραφίτη και οι επιφάνειες θραύσης εμφανίζονται γκρίζες λόγω της υπεροχής του εκτεθειμένου γραφίτη.

Ο φαιός χυτοσίδηρος έχει αρκετές μοναδικές ιδιότητες που οφείλονται στην ύπαρξη νιφάδων γραφίτη στη μικροδομή του. Μπορεί να κατεργαστεί εύκολα σε σκληρότητες που ευνοούν την καλή αντοχή στη φθορά. Αντιστέκεται στη φθορά υπό συνθήκες οριακής λίπανσης και έχει εξαιρετικές ιδιότητες για εφαρμογές που περιλαμβάνουν απόσβεση κραδασμών ή μέτρια θερμικά σοκ. [16]

Σφαιρικός χυτοσίδηρος: Ο σφαιρικός χυτοσίδηρος είναι παρόμοιος σε σύσταση με τον φαιό χυτοσίδηρο και παράγεται με κατευθείαν στερεοποίηση και απόψυξη των χυτών στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η διαφορά με τον γκρίζο χυτοσίδηρο είναι ότι για την παραγωγή του πρέπει να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός φυλλοειδούς γραφίτη μέσα στο τήγμα, ώστε να αποβληθεί στη συνέχεια ο γραφίτης μέσα στον στερεό ωστενίτη ως σφαιροειδής.

Για να καταστραφούν τα φύτρα που θα έδιναν φυλλοειδή γραφίτη μέσα στο τήγμα, λίγο πριν από τη χύτευση προστίθεται Mg στο τήγμα. Για να μπορέσουν στην συνέχεια να

σηματιστούν φύτρα σφαιροειδούς γραφίτη μέσα στον ωστενίτη προστίθεται, επίσης, στο αρχικό τήγμα σιδηροπυρίτιο.

Ο σφαιρικός χυτοσίδηρος παράγεται από τα ίδια υλικά με τον γκρίζο χυτοσίδηρο και οι χυτές ιδιότητές τους είναι παρόμοιες, αλλά σφαιρικός απαιτεί μεγαλύτερη καθαρότητα, ιδίως όσον αφορά το θείο. Το σφαιρικό σχήμα του γραφίτη δικαιολογείται επειδή η διάχυση προς το φύτρο του γραφίτη, μέσω του ωστενίτη, έχει σφαιρική συμμετρία. [15], [16]

Ο χυτοσίδηρος συμπυκνωμένου γραφίτη (CG-Compacted Graphite): χαρακτηρίζεται από γραφίτη που είναι διασυνδεδεμένος μέσα σε ευτηκτικά κύτταρα, όπως είναι ο γραφίτης με νιφάδες στον φαιό χυτοσίδηρο. Ωστόσο, σε σύγκριση με τον γραφίτη στον γκρίζο χυτοσίδηρο, ο γραφίτης στον χυτοσίδηρο CG είναι πιο χονδροειδής και πιο στρογγυλεμένος. Η δομή και οι επιμέρους ιδιότητες μπορούν να θεωρηθούν ενδιάμεσες μεταξύ εκείνων του φαιού χυτοσιδήρου και του σφαιρικού χυτοσιδήρου, αλλά οι μοναδικοί συνδυασμοί ιδιοτήτων που επιτυγχάνονται στους χυτοσιδήρους CG τους καθιστούν ανώτερους από τον φαιό ή τον σφαιρικό χυτοσίδηρο σε συγκεκριμένες εφαρμογές όπως οι ρότορες δισκόφρενων και οι κεφαλές κινητήρων ντίζελ.

Ο χυτοσίδηρος συμπυκνωμένου γραφίτη μπορεί να παραχθεί με πολύ προσεκτικό έλεγχο της ποσότητας μαγνησίου που προστίθεται ως εμβολιαστικό σε μια διαδικασία που μοιάζει πολύ με τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παρασκευή σφαιρικού χυτοσιδήρου. Μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί κατά διαδικασία αυτή, καθώς μπορεί να προκύψει είτε υποεπεξεργασία, με αποτέλεσμα τη δομή του φαιού χυτοσιδήρου, είτε υπερεπεξεργασία, με αποτέλεσμα τη δομή του σφαιρικού χυτοσιδήρου, εάν υπάρξει αστοχία στην προσθήκη της ιδανικής ποσότητας μαγνησίου ακόμα και κατά 50 ppm. [16]

Μαλακτοί Χυτοσίδηροι: είναι οι γκρίζοι χυτοσίδηροι που δεν παράγονται κατά ευθείαν με στερεοποίηση και απόψυξη από το τήγμα, αλλά με θερμική κατεργασία γραφιτοποίησης λευκών χυτοσιδήρων. Ο όρος "μαλακτός" υπονοεί τη δυνατότητα της μάλαξης, δηλαδή της πλαστικής παραμόρφωσης, αλλά είναι ανεπιτυχής, διότι οι χυτοσίδηροι αυτοί δεν επιδέχονται ιδιαίτερη πλαστική παραμόρφωση, αλλά απλώς παρουσιάζουν σημαντική δυσθραυστότητα και είναι επιδεκτικοί μηχανουργικής κατεργασίας με κοπτικά εργαλεία.

Ο μαλακτός χυτοσίδηρος περιλαμβάνει μια άλλη μορφή γραφίτη που ονομάζεται άνθρακας επαναφοράς. Αυτή η μορφή γραφίτη παράγεται από τη θερμική επεξεργασία του λευκού χυτοσιδήρου και πιο συγκεκριμένα από την ανόπτηση αυτού. Ο λευκός χυτοσίδηρος δεν

περιέχει γραφίτη, αλλά περιέχει υψηλό ποσοστό σεμεντίτη, ο οποίος όταν θερμαίνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα (περίπου 60 ώρες) σε θερμοκρασία 960°C, αποσυντίθεται σε ωστενίτη και γραφίτη. Με αργή ψύξη από τους 960 °C, ο ωστενίτης μετατρέπεται σε φερρίτη ή περλίτη, ανάλογα με τον ρυθμό ψύξης και τον ρυθμό διάχυσης του άνθρακα. Τα φαινόμενα σύμφυσης που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία αυτή δίδουν στον γραφίτη κονδυλώδη - σφαιροειδή μορφή, η οποία διαφέρει, όμως, από την μορφή του σφαιροειδή γραφίτη της προαναφερθείσας παραγράφου. Η ολκιμότητα και η ανθεκτικότητα του μαλακτού χυτοσιδήρου κυμαίνεται μεταξύ του σφαιρικού χυτοσιδήρου και του φαιού χυτοσιδήρου. [15], [16]

1.4.3. Γκρίζος Χυτοσίδηρος

Ο όρος γκρίζος χυτοσίδηρος αναφέρεται σε μια ευρεία κατηγορία σιδηρούχων κραμάτων χύτευσης που συνήθως χαρακτηρίζονται από μικροδομή που περιέχει νιφάδες γραφίτη οι οποίες περιβάλλονται από μήτρα α-φερρίτη ή περλίτη. Οι γκρίζοι χυτοσίδηροι είναι στην ουσία κράματα σιδήρου-άνθρακα-πυριτίου που περιέχουν συνήθως 2,5 έως 4% κ.β άνθρακα, 1 έως 3%κ.β. πυρίτιο και προσθήκες μαγγανίου, ανάλογα με την επιθυμητή μικροδομή (από 0,1%κ.β. Mn στους φερριτικούς γκρίζους χυτοσιδήρους και μέχρι και 1,2%κ.β. Mn στους περλιτικούς). Το θείο και ο φώσφορος είναι επίσης παρόντα στοιχεία σε μικρές ποσότητες ως υπολειμματικές προσμίξεις. Η ονομασία «γκρίζος χυτοσίδηρος» οφείλεται στην όψη μιας πρόσφατης και μη οξειδωμένης θραυστιγενούς επιφάνειας, η οποία παρουσιάζει σκούρο γκριζωπό χρώμα, λόγω της παρουσίας του άνθρακα υπό μορφή γραφίτη κατά το μήκος αυτής. [12], [15], [16]

Μηχανικά, ο φαιός σίδηρος είναι συγκριτικά αδύναμος και εύθραυστος σε εφελκυσμό ως συνέπεια της μικροδομής του. Οι κορυφές των νιφάδων γραφίτη είναι αιχμηρές και μπορούν να δράσουν ως σημεία συγκέντρωσης τάσεων όταν εφαρμόζεται εξωτερική εφελκυστική τάση. Αντιθέτως, η αντοχή και η ολκιμότητα του φαιού χυτοσιδήρου είναι πολύ υψηλότερες υπό θλιπτικά φορτία. Είναι πολύ αποτελεσματικοί στην απόσβεση δονήσεων, παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στη φθορά και έχουν υψηλή ρευστότητα στη τηγμένη κατάσταση σε θερμοκρασία χύτευσης. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιούνται σε κατασκευές βάσης για μηχανές και βαρύ εξοπλισμό που εκτίθενται σε δονήσεις και επιτρέπουν την απευθείας χύτευσή τους σε καλούπια που έχουν περίπλοκα σχήματα. Επιπροσθέτως, οι πιο υψηλά κραματωμένοι γκρίζοι χυτοσίδηροι, καθώς και οι γκρίζοι χυτοσίδηροι υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που απαιτούν

ανθεκτικότητα στη διάβρωση και στη θερμότητα. Τέλος, ίσως το σημαντικότερο προτέρημά τους, είναι πως οι γκρίζοι χυτοσίδηροι είναι από τα λιγότερο ακριβά υλικά σε σύγκριση με όλα τα άλλα μεταλλικά υλικά. [12], [16]

Οι γκρίζοι χυτοσίδηροι χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα για την παραγωγή χυτών αντικειμένων. Κατά την στερεοποίησή τους η ταχύτητα απόψυξης και η σύστασή τους είναι αποφασιστικός παράγοντας για τον σχηματισμό γραφίτη αντί για σεμεντίτη. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη του πυριτίου σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από περίπου 1% κατά βάρος προωθεί τον σχηματισμό του γραφίτη. Η ταχύτητα στερεοποίησης εξαρτάται από τον ρυθμό με τον οποίο απάγεται η θερμότητα, από την αρχική θερμοκρασία χύτευσης, από την θερμική διαχυσιμότητα του καλουπιού και από την μάζα του ίδιου του χυτευόμενου αντικειμένου. [12], [15]

Σε αρκετές περιπτώσεις χυτών αντικειμένων από χυτοσίδηρο παρατηρείται συγχρόνως στη δομή τους και γραφίτης και σεμεντίτης, πράγμα που σημαίνει ότι κατά την απόψυξη ορισμένοι μετασχηματισμοί έγιναν κατά το σταθερό και άλλοι κατά το μετασταθές διάγραμμα. Ιδιαίτερα σε ογκώδη αντικείμενα είναι δυνατόν η επιφάνεια να περιέχει σεμεντίτη, το κέντρο γραφίτη, και ενδιάμεσως να παρατηρείται μία ζώνη όπου συναντώνται και τα δύο συστατικά. Αυτό οφείλεται στην διαβάθμιση της ταχύτητας απόψυξης που είναι μέγιστη στην επιφάνεια και ελάχιστη στο κέντρο του αντικειμένου, περνώντας από όλες τις ενδιάμεσες τιμές. Χυτοσίδηροι με μικτή δομή λευκού και φαιού χυτοσιδήρου ονομάζονται στικτοί χυτοσίδηροι (mottled iron). Η ταχύτητα απόψυξης του χυτοσιδήρου λοιπόν είναι ύψιστης σημασίας καθώς μπορεί να επηρεάσει την μικροδομή του χυτοσιδήρου αλλά και το είδος χυτοσιδήρου που θα ληφθεί. [12], [15]

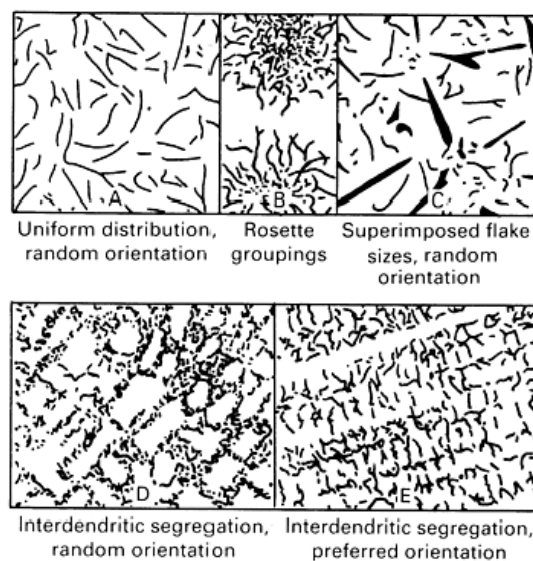
1.4.4. Η μικροδομή του φαιού χυτοσιδήρου

Η συνήθης μικροδομή του φαιού σιδήρου είναι μια μήτρα που αποτελείται κυρίως από περλίτη, με διασκορπισμένες νιφάδες γραφίτη. Η πρακτική χύτευσης μπορεί να διαφοροποιηθεί, έτσι ώστε η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη των νιφάδων γραφίτη να γίνεται με τρόπο που να ενισχύει τις επιθυμητές ιδιότητες. Συνεπώς, η ποσότητα, το μέγεθος και η κατανομή του γραφίτη είναι σημαντικά. [14], [16]

Οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του φαιού σιδήρου καθορίζονται εν μέρει από το σχήμα, το μέγεθος, την ποσότητα και την κατανομή των νιφάδων γραφίτη. Μια μέθοδος για την αξιολόγηση της κατανομής και του μεγέθους των νιφάδων γραφίτη δίνεται στο ASTM A

247. Η Εικόνα 29 δίνει τυποποιημένες τις δυνατές μορφολογίες του γραφίτη (A, B, C, D, και E) στους γκρίζους χυτοσιδήρους, οι οποίες αφορούν την κατηγορία του φυλλοειδούς γραφίτη (γραφίτη με νιφάδες). [16]

Οι τύποι A, B και D μπορούν να σχηματισθούν σε οποιοδήποτε γκρίζο χυτοσίδηρο, ανάλογα με τον μηχανισμό φύτρωσης, τις προσθήκες και άλλες παραμέτρους. Οι τύποι A και B με μεγάλα φυλλάκια σχηματίστηκαν χωρίς σημαντική υπέρτηξη, δηλαδή υπήρχαν διαθέσιμα φύτρα, με την μορφολογία του πρώτου να είναι τυχαία, ενώ του δεύτερου να απαρτίζεται από ροζέττες. Οι νιφάδες γραφίτη τύπου A είναι τυχαία κατανεμημένες και προσανατολισμένες σε όλη τη μήτρα σιδήρου. Αυτός ο τύπος γραφίτη συναντάται σε χυτοσιδήρους που στερεοποιούνται με ελάχιστη υποψύξη και αποτελεί τη δομή γραφίτη που είναι επιθυμητή εάν χρειάζονται βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες. Ο γραφίτης τύπου B (μοτίβο ροζέτας) σχηματίζεται σε χυτοσιδήρους σχεδόν ευτηκτικής σύνθεσης που στερεοποιούνται με μεγαλύτερη ποσότητα υπόψυξης από αυτή του γραφίτη τύπου A. Ο γραφίτης τύπου B συναντάται κυρίως σε διατομές σχετικά μικρού πάχους και κατά μήκος της επιφάνειας παχύτερων διατομών.[15], [16]



Εικόνα 29: Τυποποιημένες μορφολογίες γραφίτη. [16]

Ο τύπος C αφορά αποκλειστικά τους υπερευτηκτικούς χυτοσιδήρους και πιο συγκεκριμένα εκείνους με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Τα ευμεγέθη φυλλάκια αντιστοιχούν στον πρωτογενή γραφίτη και τα μικρότερα στον ευτηκτικό. Ο γραφίτης τύπου C καθιζάνει κατά την πρωτογενή ψύξη του σιδήρου και εμφανίζεται ως ευθύγραμμες, χονδροειδείς πλάκες. Μειώνει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του σιδήρου και παράγει τραχύ φινίρισμα

επιφάνειας κατά την κατεργασία. Ωστόσο, είναι επιθυμητός σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλό βαθμό μεταφοράς θερμότητας. [15], [16]

Οι τύποι γραφίτη D και E σχηματίζονται όταν η ποσότητα της υπόψυξης είναι υψηλή αλλά δεν επαρκεί για να προκαλέσει σχηματισμό καρβιδίων. Και οι δύο τύποι απαντώνται σε ενδοδενδριτικές περιοχές. Ο γραφίτης τύπου D κατανέμεται τυχαία, ενώ οι νιφάδες τύπου E έχουν έναν προτιμώμενο προσανατολισμό. Ο τρόπος με τον οποίο το επίπεδο στίλβωσης τέμνει τις νιφάδες γραφίτη μπορεί να είναι υπεύθυνος για αυτή τη διαφορά στον προσανατολισμό. Ο τύπος D, με πολύ λεπτά φυλλάκια τυχαίου προσανατολισμού και έντονο μικροδιαφορισμό σχηματίστηκε με σημαντική υπέρτηξη, δηλαδή απουσία φύτρων. Η μορφολογία αυτή συναντάται σε χυτοσιδήρους που παράγονται από πολύ καθαρές πρώτες ύλες. Στο ίδιο αποτέλεσμα οδηγεί και η υπερθέρμανση του τήγματος, η οποία καταστρέφει τα φύτρα. [14], [15]

Ο τύπος E αντιστοιχεί αποκλειστικά σε υποευτηκτικούς χυτοσιδήρους. Η δομή του με τα έντονα προσανατολισμένα φυλλάκια του γραφίτη αποκαλύπτει τη μορφολογία των πρώην πρωτογενών κρυστάλλων του ωστενίτη. Ο γραφίτης είναι λεπτός, επειδή εμφανίζεται μετά από σημαντική υπέρτηξη. Η μήτρα σιδήρου που σχετίζεται με τον υπόψυκτο γραφίτη είναι συνήθως φερρίτης, επειδή ο σχηματισμός των λεπτών, πολύ διακλαδισμένων νιφάδων μειώνει τις αποστάσεις διάχυσης του άνθρακα και οδηγεί σε μια μήτρα χαμηλού άνθρακα. [14], [15]

Τελειώνοντας, είναι σημαντικό να σημειωθεί πως τα μεγέθη των νιφάδων γραφίτη επηρεάζουν επίσης τις ιδιότητες του υλικού. Οι μεγάλες νιφάδες συνδέονται με χυτοσιδήρους με υψηλές τιμές ισοδύναμου άνθρακα και αργούς ρυθμούς ψύξης και είναι επιθυμητές σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή θερμική αγωγιμότητα και ικανότητα απόσβεσης. Ενώ οι μικρές, κοντές νιφάδες παρουσιάζονται σε ισχυρά υποευτηκτικούς χυτοσιδήρους και σε χυτοσιδήρους που υπόκεινται σε ταχεία στερεοποίηση, και είναι επιθυμητές όταν απαιτούνται μέγιστες ιδιότητες εφελκυσμού και λεπτομερές, λείο φινίρισμα επιφάνειας, επειδή διαταράσσουν τη μήτρα σε μικρότερο βαθμό. [14]

1.4.5. Μετασχηματισμοί φάσεων του γκρίζου χυτοσιδήρου

Ο χυτοσίδηρος, όπως και ο χάλυβας ακολουθεί συγκεκριμένους μετασχηματισμούς φάσεων ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε κραματικά στοιχεία, κυρίως σε άνθρακα, και ανάλογα με την διαδικασία ψύξης που θα ακολουθήσει. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά

οι τρεις κύριες διαδρομές μετασχηματισμών και οι φάσεις που δημιουργούνται από αυτούς στα τρία διαφορετικά εύρη συστάσεων του χυτοσιδήρου ανάλογα με την περιεκτικότητα κατά βάρος σε άνθρακα. [14], [15]

Σε έναν **υπερευθηκτικό φαιό χυτοσίδηρο** (περιεκτικότητα 4,3-6,67% κ.β. σε άνθρακα), η στερεοποίηση αρχίζει με τον σχηματισμό γραφίτη kish (πρωτογενή) στο τήγμα. Ο kish αναπτύσσεται ως μεγάλες, ευθείες, μη παραμορφωμένες νιφάδες ή ως πολύ παχιές, κοκκώδεις νιφάδες που τείνουν να ανεβαίνουν στην επιφάνεια του τήγματος λόγω της χαμηλής σχετικής πυκνότητάς τους. Αν η σύνθεση είναι αρκετά υπερευθηκτική, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά στους γκριζούς χυτοσιδήρους, τότε ο πρωτογενής (ή προευθηκτικός) γραφίτης που σχηματίζεται μεταξύ της θερμοκρασίας liquidus και της ευθηκτικής στους 1153°C, κρυσταλλώνεται ελεύθερος μέσα στο τήγμα. Λόγω της εύκολης διάχυσης του άνθρακα σχηματίζονται λίγοι, αλλά πολύ μεγάλοι σε μέγεθος κρύσταλλοι γραφίτη. Όταν η θερμοκρασία φθάσει στην ευθηκτική, τότε πραγματοποιείται ο ευθηκτικός μετασχηματισμός που θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο. Αξίζει να σημειωθεί πως φυλλάρια του ευθηκτικού γραφίτη είναι πολύ μικρότερων διαστάσεων και πιο λεπτά από τα φυλλάρια του πρωτογενούς γραφίτη. [14], [15]

Στον **υποευθηκτικό φαιό χυτοσίδηρο** (περιεκτικότητα 2,1-4,3% κ.β. σε άνθρακα), η στερεοποίηση αρχίζει με το σχηματισμό/κρυστάλλωση των δενδριτών προευθηκτικού ωστενίτη. Καθώς η θερμοκρασία πέφτει, οι δενδρίτες μεγαλώνουν και η περιεκτικότητα του εναπομείναντος υγρού σε άνθρακα αυξάνεται. Όταν η αυξανόμενη περιεκτικότητα σε άνθρακα και η μειούμενη θερμοκρασία φθάσουν σε ευθηκτικές τιμές, αρχίζει η ευθηκτική στερεοποίηση. Η ευθηκτική ανάπτυξη από πολλούς διαφορετικούς πυρήνες προχωρά κατά μήκος μετώπων κρυστάλλωσης που είναι περίπου σφαιρικά. Τελικά, οι ευθηκτικοί πυρήνες συναντώνται και καταναλώνουν το υγρό που παραμένει στα κενά μεταξύ τους. Κατά την ευθηκτική στερεοποίηση, ο ωστενίτης στην ευθηκτική φάση γίνεται συνεχής με τον δενδριτικό προευθηκτικό ωστενίτη και η δομή που δημιουργείται μπορεί να περιγραφεί ως διασπορά νιφάδων γραφίτη στον ωστενίτη. Μετά τη στερεοποίηση, το ευθηκτικό περιβάλλει τους πρωτογενείς κρυστάλλους ωστενίτη και έτσι η ευθηκτική κυτταρική δομή και ο προευθηκτικός δενδρίτης ωστενίτη δεν μπορούν να διακριθούν μεταλλογραφικά παρά μόνο με ειδική χάραξη ή σε έντονα υποευθηκτικό χυτοσίδηρο. [14], [15]

Με **ευθηκτικές συνθέσεις φαιού χυτοσιδήρου** (περιεκτικότητα 4,3% κ.β. σε άνθρακα), η στερεοποίηση λαμβάνει χώρα καθώς το λιωμένο κράμα ψύχεται μέσω της κανονικής

ευτηκτικής περιοχής θερμοκρασιών, αλλά χωρίς τον προηγούμενο σχηματισμό ενός προευτηκτικού συστατικού. Κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης, ο παράγοντας ελέγχου παραμένει ο ρυθμός με τον οποίο εξελίσσεται η στερεοποίηση. Το ευτηκτικό ωστενίτη-γραφίτη είναι ένα "ανώμαλο ευτηκτικό". Αυτό σημαίνει ότι οι κρύσταλλοι του ωστενίτη και του γραφίτη δεν σχηματίζονται ούτε αναπτύσσονται με αμοιβαία συνεργασία, και δεν παρουσιάζουν κρυσταλλογραφική παραλληλία, ούτε κοινό μέτωπο ανάπτυξης.

Μία αμοιβαία συνεργασία είναι πολύ δύσκολη στην περίπτωση αυτή, επειδή ο ευτηκτικός γραφίτης είναι ελάχιστος σε σχέση με τον ευτηκτικό ωστενίτη, επομένως η διεπιφάνειά τους και η μεταξύ τους εναλλαγή μάζας είναι πολύ περιορισμένη. Πράγματι, από τον κανόνα του μοχλού:

$$(\text{Βάρος } \omega\sigma\tau\epsilon\nu\acute{\iota}\tau\eta):(\text{Βάρος } \gamma\rho\alpha\phi\acute{\iota}\tau\eta) (100-4.26):(4,26-2.08) = 44:1$$

βλέπουμε ότι ο γραφίτης αποτελεί μόνο το 2% κ.β. του ευτηκτικού και είναι πολύ αραιά διεσπαρμένος μέσα στον ωστενίτη, ώστε η αμοιβαία φύτρωση και ανάπτυξη δεν είναι δυνατή. Ωστόσο, από θερμοδυναμικής πλευράς εξακολουθεί να υφίσταται ευτηκτικό, διότι οι δύο φάσεις, ωστενίτης και γραφίτης, σχηματίζονται συγχρόνως και ισοθερμοκρασιακά. [15]

Κατά την κάθοδο της θερμοκρασίας από το ευτηκτικό σημείο θα επακολουθήσουν μετασχηματισμοί σε στερεά κατάσταση. Όποια κι αν είναι η σύνθεση του χυτοσιδήρου, αμέσως μετά το τέλος της στερεοποίησης συναντώνται δύο φάσεις: ωστενίτη με περιεκτικότητα 2.08% κ.β. σε άνθρακα, και γραφίτη. Κατά την ψύξη από την ευτηκτική θερμοκρασία, ο ωστενίτης θα αποσυντεθεί, αρχικά με την κατακρήμνιση μέρους του διαλυμένου άνθρακα και στη συνέχεια, στην ευτηκτοειδή θερμοκρασία, με πλήρη μετασχηματισμό. Τα προϊόντα του ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού εξαρτώνται από το ρυθμό ψύξης καθώς και από τη σύνθεση του ωστενίτη, αλλά υπό κανονικές συνθήκες ο ωστενίτης θα μετατραπεί είτε σε περλίτη είτε σε φερρίτη και γραφίτη. [14], [15]

Ο μετασχηματισμός σε φερρίτη και γραφίτη είναι πιο πιθανό να συμβεί με αργούς ρυθμούς ψύξης, οι οποίοι δίνουν περισσότερο χρόνο για τη μετανάστευση του άνθρακα εντός του ωστενίτη, επιτρέποντας υψηλές περιεκτικότητες σε πυρίτιο, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό γραφίτη αντί για σεμεντίτη, υψηλές τιμές ισοδύναμου άνθρακα, και την παρουσία λεπτομερών υποψυγμένων (τύπου D) νιφάδων γραφίτη. Ο γραφίτης που σχηματίζεται κατά την αποσύνθεση αυτή εναποτίθεται στις ήδη υπάρχουσες νιφάδες

γραφίτη. Όταν οι τιμές του ισοδύναμου άνθρακα είναι σχετικά χαμηλές ή όταν οι ρυθμοί ψύξης είναι σχετικά γρήγοροι, ευνοείται ο μετασχηματισμός του ωστενίτη σε περλίτη. Τότε, το αποτέλεσμα είναι ένας γκρίζος περλιτικός χυτοσίδηρος, στον οποίο τα φυλλάρια του γραφίτη βρίσκονται μέσα σε μία περλιτική μήτρα. [14], [15]

Ο σχηματισμός του γκρίζου περλιτικού χυτοσιδήρου είναι αυτός που γίνεται αυθόρμητα στις περισσότερες περιπτώσεις. Αντίθετα, ο σχηματισμός του φερριτικού χυτοσιδήρου γίνεται πολύ δύσκολα, επειδή η περιεκτικότητα του ευτηκτοειδούς ωστενίτη σε άνθρακα (0,68%κ.β.) είναι πολύ χαμηλή και δύσκολα διασπάται σε φερρίτη και γραφίτη. Για την άμεση φερριτοποίηση του χυτοσιδήρου κατά τη απόψυξη θα χρειαζόταν αντίστοιχα πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε Si, η οποία όμως θα καθιστούσε τον φερρίτη πολύ ψαθυρό.

Έτσι, όταν απαιτείται μικροδομή φερριτικού χυτοσιδήρου προτιμάται έμμεση φερριτοποίηση του χυτοσιδήρου, χρησιμοποιώντας ένα γκρίζο περλιτικό χυτοσίδηρο, ο οποίος υποβάλλεται σε κατάλληλη θερμική κατεργασία, ώστε ο περλίτης να διασπασθεί και να δώσει φερρίτη και γραφίτη.

Θα πρέπει αναφερθεί, επίσης, η ύπαρξη των γκρίζων φερριτοπερλιτικών χυτοσιδήρων, με μήτρα ανάμικτη από φερρίτη και περλίτη, στους οποίους η μικροδομή θα περιέχει και τα τρία συστατικά: φερρίτη, περλίτη και γραφίτη.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως σε ορισμένες συνθέσεις, ιδίως σε κράματα γκρίζων χυτοσιδήρων, είναι δυνατόν να παραχθεί μια μαρτενιτική μήτρα με βαφή σε λάδι μέσω της περιοχής ευτηκτοειδούς μετασχηματισμού ή μια σκληρυμένη ωστενιτική μήτρα με κατάλληλη ισοθερμική επεξεργασία. Αυτές οι κατεργασίες γίνονται συχνά σκόπιμα σε μια δευτερογενή θερμική κατεργασία όπου είναι ιδιαίτερα επιθυμητή η υψηλή αντοχή ή σκληρότητα, όπως σε ορισμένες εφαρμογές φθοράς. [14], [15]

1.4.6. Οι Ιδιότητες και Χρήσεις των Γκρίζων Χυτοσιδήρων

Ο φερρίτης των γκρίζων χυτοσιδήρων είναι συνήθως ένας ελαφρά κραματωμένος φερρίτης, διότι εκτός των άλλων προσμίξεων που ενδέχεται να περιέχει, περιέχει πάντοτε και 1-3% πυρίτιο. Το πυρίτιο προκαλεί σκλήρωση στερεού διαλύματος, και για το λόγο αυτό ο φερρίτης των χυτοσιδήρων είναι πάντοτε σκληρότερος από τον φερρίτη των χαλύβων. Έτσι, ενώ στους χάλυβες η συνήθης σκληρότητα του φερρίτη είναι στα 80HB, στους γκρίζους χυτοσιδήρους η σκληρότητα του φερρίτη γίνεται 100-150HB. Αντίστοιχα η αντοχή σε εφελκυσμό είναι για τον φερρίτη των χαλύβων στα 28 kP/mm², ενώ για τον φερρίτη των

χυτοσιδήρων γίνεται 35-50 kP/mm². Ανάλογες παρατηρήσεις ισχύουν και για τα άλλα συστατικά των χυτοσιδήρων, περλίτη και σεμεντίτη, που συναντώνται στους περλιτικούς χυτοσιδήρους. Η περλιτική μήτρα προτιμάται γενικά στις περισσότερες περιπτώσεις για την καλύτερη αντοχή της, ενώ η φερριτική και η φερριτοπερλιτική προτιμάται σε εφαρμογές όπου υπάρχουν αλλαγές θερμοκρασίας και θερμικές κρούσεις.

Ένα χαρακτηριστικό που επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των γκρίζων χυτοσιδήρων είναι η μεγάλη ετερογένεια, είτε χημική, είτε στην κλίμακα της μικρογραφικής δομής λόγω των εναλλαγών φάσεων και συστατικών με πολύ διαφορετικές ιδιότητες.

Οι γκρίζοι χυτοσίδηροι κατέχουν εξέχουσα θέση στην παγκόσμια παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, φθάνοντας το 10% της παγκόσμιας παραγωγής, και οι χρήσεις τους είναι εκτεταμένες. Όλες οι εργαλειομηχανές κατασκευάζονται από γκρίζο χυτοσίδηρο, λόγω του υψηλού συντελεστή απόσβεσης των ταλαντώσεων και της καλής μηχανουργικής τους κατεργασιμότητας. Επί πλέον οι χυτοσίδηροι παρουσιάζουν πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση και στην εκτριβή, ξηρή ή με λίπανση.

Η αντοχή τους στην εκτριβή σε συνθήκες λίπανσης είναι ικανοποιητική για την περίπτωση μηχανών εσωτερικής καύσης. Η αντοχή τους στα θερμικά σοκ και στην οξείδωση τους κάνει κατάλληλους για πυρίμαχες εφαρμογές και για την κατασκευή τύπων (καλουπιών) για τη απόλυση του χάλυβα και για την χύτευση του χαλκού και άλλων ελαφρών κραμάτων. Η αντοχή τους στη διάβρωση τους κάνει κατάλληλους για παραγωγή αγωγών διανομής νερού και φωταερίου στην πόλη και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Τέλος λόγω της καλής ευχυτότητας χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αντικειμένων με λεπτά τοιχώματα, όπως τα σώματα του καλοριφέρ, οι λέβητες κεντρικής θέρμανσης κλπ. [15]

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι τυπικές μηχανικές ιδιότητες χυτών μπαρών γκρίζου χυτοσιδήρου κλάσης ASTM A48.

Πίνακας 7: Τυπικές μηχανικές ιδιότητες χυτών μπαρών γκρίζου χυτοσιδήρου (ASM Handbook)

| ASTM A48 class | Tensile Strength | Torsional shear strength | Compressive strength | Reversed bending fatigue limit | Transverse load on test bar | Hardness |
|----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------|
| | Mpa | Mpa | Mpa | Mpa | kN | HB |
| 20 | 152 | 179 | 572 | 69 | 8.23 | 156 |
| 25 | 179 | 220 | 699 | 79 | 9.67 | 174 |
| 30 | 214 | 276 | 752 | 97 | 11.23 | 210 |
| 35 | 252 | 334 | 855 | 110 | 12.68 | 212 |
| 40 | 293 | 393 | 965 | 128 | 14.12 | 235 |
| 50 | 362 | 503 | 1130 | 148 | 16.01 | 262 |
| 60 | 431 | 610 | 1293 | 169 | 16.46 | 302 |

1.4.7. EN-GJL-250 ή Grey Cast Iron GG25

Ο GG25 είναι το δεύτερο βασικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την συγκόλληση που μελετάει η παρούσα διπλωματική εργασία, και ένας χαμηλού βαθμού γκρίζος χυτοσίδηρος σύμφωνα με το γερμανικό πρότυπο DIN EN 1961. Αυτό το υλικό έχει ίδιας ποιότητας αντιστοιχία χυτοσιδήρου σε άλλες χώρες, όπως το HT250 στην Κίνα, και το ASTM A48 No.40 στις ΗΠΑ.[22]

Η χημική σύσταση του χυτοσιδήρου βαθμού EN-GJL-250 περιλαμβάνει κατά προσέγγιση την σύσταση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 8. Αυτή η σύσταση είναι απλώς ένα εμπειρικό δεδομένο. Σύμφωνα με τα σχετικά πρότυπα, οι μηχανικές ιδιότητες είναι το πρότυπο επιθεώρησης αυτού του φαιού χυτοσιδήρου. Ο κάθε παραγωγός μπορεί να προσαρμόσει τη χημική σύσταση σύμφωνα με τη δική του εμπειρία, χωρίς να αποκλίνει όμως πολύ από αυτές τις ενδεικτικές τιμές. Ο Πίνακας 9 δείχνει ενδεικτική σύσταση και ποικιλία κραματικών στοιχείων με τις περιεκτικότητες αυτών για τον χυτοσίδηρο GG20. [23]

Πίνακας 8: Ενδεικτική σύσταση των κύριων συστατικών του GG25, [23]

| Περιεκτικότητα | C | Mn | Si | P | S |
|----------------|------|------|------|------|------|
| Min% κ.β. | 3.00 | 0.40 | 1.85 | 0.02 | 0.05 |
| Max% κ.β. | 3.25 | 0.70 | 2.10 | 0.25 | 0.12 |

Οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού αυτού μπορεί να ποικίλουν ανάλογα τον κατασκευαστή αλλά κυμαίνονται σε κάποια ενδεικτικά όρια. Ο Πίνακας 7 που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο έχει ενδεικτικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού στην σειρά ASTM A48 No40.

Πίνακας 9: Ενδεικτικές περιεκτικότητες των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων του GG25, [22]

| Περιεκτικότητα | Cr | Cu | Fe | Mo | Ni |
|----------------|------|------|-------|------|------|
| Min% κ.β. | 0.05 | 0.15 | 91.90 | 0.05 | 0.05 |
| Max% κ.β. | 0.45 | 0.40 | 94.20 | 0.10 | 0.20 |

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1. Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Η παρούσα ερευνητική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής, της αντίστασης στη διάβρωση και των μηχανικών ιδιοτήτων του προϊόντος ανόμοιας συγκόλλησης γκρίζου χυτοσιδήρου GG25 με μικροκραματωμένο χάλυβα AISI 4140, χρησιμοποιώντας ένα ευτηκτικό μέταλλο πλήρωσης με βάση τον Ag. Η μελέτη της μικροδομής της ζώνης συγκόλλησης πραγματοποιήθηκε μέσω οπτικής μικροσκοπίας (OM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), σε συνδυασμό με ανιχνευτή ακτινών X ενεργειακής διασποράς (EDS). Οι μηχανικές ιδιότητες των ενώσεων διερευνήθηκαν μέσω δοκιμών εφελκυσμού, καθώς και με την ανίχνευση της σκληρότητας και μικροσκληρότητας Vickers σε όλες τις ζώνες της μικροδομής. Για την αξιολόγηση της αντίστασης της συγκόλλησης στη διάβρωση, διενεργήθηκαν δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε διάλυμα NaCl 3,5 % κ.β., σε διάφορες θερμοκρασίες. Η εκτίμηση των προϊόντων διάβρωσης ήταν πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτινών X (XRD) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

2.2. Περιγραφή Υλικών

Πραγματοποιήθηκε ανόμοια συγκόλληση του γκρίζου χυτοσιδήρου GG25 με μικροκραματωμένο χάλυβα AISI 4140, επαναφερμένο (tempered), (Γερμανικού Βαθμού: 42CrMo4) σε φούρνο με την μέθοδο των μεσαίων θερμοκρασιών, χρησιμοποιώντας ως μέταλλο πλήρωσης ένα ευτηκτικού τύπου κράμα αργύρου με υψηλή ρευστότητα και ιδιότητες πλήρωσης. Η χημική σύσταση των βασικών υλικών παρουσιάζεται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: Χημική σύσταση των βασικών υλικών της συγκόλλησης

| Μέταλλο Βάσης | C | Si | Mn | Cr | Mo | S | P | Cu | Ni | Fe |
|---------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| GG25 | 3.17 | 2.01 | 0.70 | 0.07 | 0.005 | 0.245 | 0.018 | 0.545 | 0.014 | Balance |
| AISI 410 | 0.40 | 0.33 | 0.93 | 1.12 | 0.18 | 0.031 | 0.025 | 0.02 | 0.17 | Balance |

Το μέταλλο πλήρωσης της συγκόλλησης Ag-Cu-Zn-Cd (Silvalloy50) (AWS 5.8, Bag-1) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία περιέχει 50% κ.β. Ag και παρουσιάζει ανώτερες συνολικές ιδιότητες από όλα τα άλλα μέταλλα πλήρωσης με βάση

τον Ag. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως διότι ότι είναι λιγότερο ευαίσθητο στον ρυθμό θέρμανσης, λόγω του περιορισμένου εύρους τήξης του. Οι θερμοκρασίες solidus και liquidus του είναι 626°C και 635°C αντίστοιχα. Παρακάτω παρουσιάζεται ο Πίνακας 11 με την χημική σύσταση του μετάλλου πλήρωσης με σφάλμα $\pm 1.0-2.0\%$.

Πίνακας 11: Χημική σύσταση του μετάλλου πλήρωσης

| Τύπος Υλικού Πλήρωσης | Ag | Cu | Zn | Cd |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ag-Cu-Zn-Cd | 50.07 | 15.55 | 16.58 | 17.17 |

Είναι ένα ευτηκτικό μέταλλο πλήρωσης, ελεύθερης ροής, με υψηλή ρευστότητα, το οποίο δεν διαχωρίζεται σε συστατικά υψηλής και χαμηλής τήξης. Κατατάσσεται στα μέταλλα πλήρωσης συγκόλλησης γενικής χρήσης, σχηματίζοντας ισχυρές ενώσεις με σταθερή αντοχή ως τους 425°C και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την σύνδεση των περισσότερων σιδηρούχων και μη σιδηρούχων κραμάτων. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε Ag, έχει μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση σε χλωριούχα και θειούχα περιβάλλοντα και σε θερμά περιβάλλοντα υψηλής υγρασίας. Ωστόσο, η συμπεριφορά διάβρωσης ολόκληρης της συγκόλλησης αποτελεί πρόκληση, για αυτό είναι κρίσιμη η διερεύνησή της.

2.3. Διαδικασία Συγκόλλησης

Η μέθοδος συγκόλλησης που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα διπλωματική εργασία ήταν αυτή των μεσαίων θερμοκρασιών σε φούρνο. Η συγκόλληση πραγματοποιήθηκε στον χώρο της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας (ΕΑΒ) και ύστερα παραλήφθηκε το συγκολλημένο τεμάχιο προς εξέταση. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι διαδικασίες που λάβαν χώρα στην ΕΑΒ για την πραγματοποίηση της συγκόλλησης.

Όπως αναφέρθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο, η διαβροχή των υλικών προς συγκόλληση από το τηγμένο μέταλλο πλήρωσης και η διάδοσή του επηρεάζονται από την παρουσία ακαθαρσιών και οξειδίων στις επιφάνειες των βασικών μετάλλων, τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν πριν από τη διαδικασία συγκόλλησης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση του γκρίζου χυτοσιδήρου είναι απαραίτητο να διεξαχθεί κάποια διαδικασία καθαρισμού της επιφάνειάς του πριν από την συγκόλληση, ώστε να απομακρυνθεί ο γραφίτης. Για αυτόν τον λόγο, πριν από την διαδικασία του brazing, προηγήθηκε η προετοιμασία και ο καθαρισμός των υλικών προς συγκόλληση. Αρχικά πραγματοποιήθηκε «κάψιμο» των επιφανειών του

χυτοσίδηρου με φλόγα οξυγόνου-ασετυλίνης στους 650°C για διάρκεια 15 λεπτών. Στην συνέχεια ακολούθησε το καθάρισμα των επιφανειών των δύο υλικών με πολύτροφο λειαντικό εργαλείο και τέλος εκτελέστηκε εκτενής καθαρισμός των επιφανειών των υλικών με ακετόνη.

Για την συναρμολόγηση της διάταξης συγκόλλησης ένας δακτύλιος κατασκευασμένος από τον μικροκραματωμένο χάλυβα AISI 4140 τοποθετήθηκε σε ένα περίβλημα από φαιό χυτοσίδηρο GG25 όπως φαίνεται στην Εικόνα 30.

Καθώς η διαδικασία συγκόλλησης εξαρτάται σημαντικά από τις τριχοειδείς δυνάμεις, δόθηκε αρκετή σημασία στο μέγεθος του διακένου ανάμεσα στα δύο υλικά. Επίσης σημαντικές παράμετροι για την σχεδίαση του μεγέθους του διακένου είναι το βάρος και η πίεση που θα δέχεται η σύνδεση καθώς και οι θερμικές διαστολές/συστολές.



Εικόνα 30: Αναπαράσταση συναρμολόγησης της συστοιχίας προς συγκόλληση

Με γνώμονα τα παραπάνω, σχεδιάστηκε ο σύνδεσμος τοποθέτησης τύπου υποδοχής με το διάκενο να κυμαίνεται περίπου στα 50-150µm. Το διάκενο ύστερα γεμίστηκε με ανάλογη ποσότητα από το υλικό πλήρωσης σε μορφή σύρματος με διάμετρο 1mm και τοποθετήθηκε πάνω του ειδική πάστα αποξείδωσης (flux) αποτελούμενη από βορικό οξύ και φθοριούχες ενώσεις. Ο σκοπός τοποθέτησης της πάστας αποξείδωσης είναι η απομάκρυνση των οξειδίων από τις επιφάνειες και η προστασία αυτών από την οξείδωση κατά την θέρμανση στην θερμοκρασία συγκόλλησης.

Η συγκόλληση brazing έλαβε χώρα σε ατμοσφαιρικό φούρνο με αντιστάσεις και η θερμοκρασία του εξαρτήματος παρακολουθείτο με θερμοζεύγος τύπου «K». Ο φούρνος προθερμάθηκε μέχρι την θερμοκρασία συγκόλλησης brazing των 720°C (με ρυθμό θέρμανσης 11.5°C/min), όπου πραγματοποιήθηκε εισαγωγή της διάταξης συγκόλλησης και παραμονή της στην θερμοκρασία των 720°C για 5 λεπτά. Τέλος, η απόψυξη του συγκολλημένου πλέον τεμαχίου έγινε σε θερμοκρασία δωματίου.

2.4. Προετοιμασία Δειγμάτων

2.4.1. Κοπή

Για την αρχή της διαδικασίας προετοιμασίας του υλικού για μεταλλογραφική μελέτη, πραγματοποιήθηκε κοπή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων του συγκολλημένου προϊόντος με την χρήση του μικροτόμου (δισκοτόμου) Struers Accutom-2 (Εικόνα 31).



Εικόνα 31: Μικροτόμος Struers Accutom-2

2.4.2. Εγκιβωτισμός

Το επόμενο βήμα της προετοιμασίας των δειγμάτων για μεταλλογραφική μελέτη είναι ο εγκιβωτισμός τους σε ρητίνη, με σκοπό την ευκολότερη διαχείρισή τους στα επόμενα στάδια, την καλύτερη διαχείριση των άκρων των δοκιμίων και την αποφυγή αποκόλλησης επιφανειακών επιστρωμάτων ή προϊόντων διάβρωσης. Τα κομμένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά καλούπια όπου προστέθηκε σε αυτά υγρό μείγμα ρητίνης και σκληρυντή και παρέμειναν σε αυτήν την κατάσταση για περίπου δύο ώρες, ώστε να στερεοποιηθεί πλήρως η ρητίνη. Ύστερα αφαιρέθηκαν από τα πλαστικά καλούπια, για να προχωρήσουν στο επόμενο στάδιο προετοιμασίας.

2.4.3. Λείανση-Στίλβωση

Τα στάδια της λείανσης και της στίλβωσης αποσκοπούν στην μείωση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων, με σκοπό να είναι εφικτή η αποκάλυψη της μικροδομής τους με την χρήση μεθόδων μικροσκοπίας. Και οι δύο διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν σε οριζόντιο, υδρόψυκτο, περιστρεφόμενο τροχό, κατά την διάρκεια των οποίων, η επιφάνεια του δοκιμίου εφάπτονταν στον τροχό.

Η λείανση προηγείται πάντοτε της στίλβωσης και έχει ως σκοπό την απομάκρυνση του επιφανειακού στρώματος που έχει παραμορφωθεί ή έχει υποστεί διάφορες ζημιές κατά την κοπή. Η απομάκρυνση του υλικού γίνεται μηχανικά, μέσω εκτριβής του δείγματος σε λειαντικά χαρτιά τα οποία είναι τοποθετημένα πάνω στην επιφάνεια του τροχού. Πάνω στο χαρτί κατά τη διάρκεια της μεθόδου, ρέει νερό το οποίο ψύχει το δοκίμιο και βοηθάει στην απομάκρυνση των σπασμένων κομματιών του μετάλλου και ακαθαρσιών από την επιφάνεια επαφής.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά χαρτιά από καρβίδιο του πυριτίου (SiC) με κοκκομετρία 800, 1200 και 2000 grit, το καθένα για 7-8 λεπτά με σταθερή ταχύτητα 100rpm και με δύναμη περίπου στα 10-20 N ανάλογα με την κοκκομετρία του χαρτιού. Με το πέρας κάθε σταδίου λείανσης, στα δοκίμια εμφανίζονται πολύ λεπτές χαραγές οι οποίες έχουν την κατεύθυνση της κίνησης του τελευταίου λειαντικού χαρτιού. Για αυτόν τον λόγο, κατά την ολοκλήρωση του κάθε σταδίου λείανσης, και με την αλλαγή του λειαντικού χαρτιού, άλλαζε και ο προσανατολισμός των δοκιμίων κατά 90 μοίρες, με σκοπό να απαλείφονται οι γραμμές από το προηγούμενο στάδιο. Επίσης, ανάμεσα στα στάδια τα δοκίμια καθαρίζονταν με νερό, αιθανόλη και στεγνώνονταν με θερμό αέρα.

Κατά το επόμενο στάδιο προετοιμασίας των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε στίλβωση των δοκιμίων. Σκοπός της στίλβωσης ήταν η επιφάνεια των δοκιμίων να γίνει λεία και στιλπνή. Η στίλβωση επετεύχθη σε τρία στάδια, αρχικά με την χρήση αδαμαντόπαστας με μέγεθος σωματιδίων 6μm στο πρώτο στάδιο, 1μm στο δεύτερο στάδιο και τέλος με πάντα κολλοειδούς διοξειδίου του πυριτίου (colloidal silica). Η διάταξη είναι παρόμοια με την διάταξη της λείανσης, όμως αντί για λειαντικό χαρτί χρησιμοποιείται ειδικό λειαντικό ύφασμα και αντί για υδρόψυξη πραγματοποιείται συχνή τροφοδοσία λιπαντικού και στιλβωτικού στην επιφάνεια επαφής δείγματος-υφάσματος λείανσης. Όπως και στην λείανση, κάθε στάδιο διήρκησε 7-8 λεπτά περίπου και μετά από κάθε στάδιο τα δοκίμια καθαρίζονταν με νερό, αιθανόλη και θερμό αέρα.

2.4.4. Χημική Προσβολή

Σκοπός της προσβολής είναι η αποκάλυψη της μικροδομής του εξεταζόμενου υλικού. Στη χημική προσβολή, δηλαδή στην προσβολή χωρίς χρήση επιβαλλόμενης ηλεκτρικής τάσης, η λεία μεταλλική επιφάνεια εμβαπτίζεται σε αντιδραστήριο κατάλληλης χημικής σύστασης, που εξαρτάται από το προς μελέτη υλικό και από το είδος των λεπτομερειών που πρέπει να αναδειχθούν και για χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως και μερικά λεπτά. Κατά την εμβάπτιση αυτή, οι κόκκοι διαβρώνονται εκλεκτικά από το χημικό αντιδραστήριο με τον μηχανισμό της περικρυσταλλικής διάβρωσης που περιγράφηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους, με αποτέλεσμα να δημιουργείται αντίθεση στην επιφάνεια και να γίνεται απεικόνιση των μικροδομικών χαρακτηριστικών κατά την οπτική μικροσκοπική παρατήρηση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, παρόλο που είχαμε συγκόλληση ανόμοιων υλικών χρησιμοποιήθηκε για την προσβολή διάλυμα Nital 2% με χρόνο ενιαίας εμβάπτισης 3-5sec και το αποτέλεσμα ήταν σε γενικές γραμμές ικανοποιητικό. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε συσκευή υπερήχων για 1.5 λεπτό προκειμένου να διαλυθεί η στρώση παθητικοποίησης που είχε σχηματιστεί στην επιφάνεια.

2.5. Μέθοδοι Ανάλυσης Μηχανικών Ιδιοτήτων

2.5.1. Σκληρομέτρηση Vickers

Ως σκληρότητα ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό στην μόνιμη πλαστική παραμόρφωση και είναι μέρος των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υλικού, μαζί με την μέγιστη εφελκυστική αντοχή, το όριο διαρροής, το όριο ελαστικότητας κ.α. Συνηθίζεται στις δοκιμές σκληρότητας να εφαρμόζεται σταθερή δύναμη σε μια αιχμή για συγκεκριμένο χρονικό

διάστημα, και σύμφωνα τις διαστάσεις του αποτυπώματος που θα αφήσει, και με την βοήθεια κατάλληλων τύπων, ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται, να υπολογίζεται η σκληρότητα. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ως μέθοδος σκληρομέτρησης χρησιμοποιήθηκε η δοκιμή Vickers.

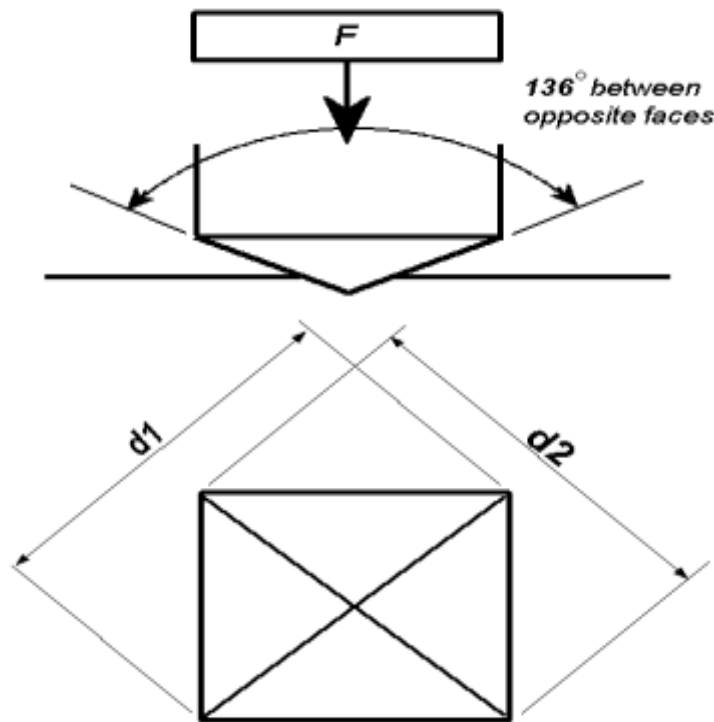
Η δοκιμή Vickers χρησιμοποιεί έναν διεισδυτή σχήματος κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με διαμαντένια κορυφή γωνίας $\alpha = 136^\circ$, ο οποίος πιέζεται με σταθερή δύναμη στην επιφάνεια του μετάλλου για ορισμένο χρονικό διάστημα, αφήνοντας ένα αποτύπωμα. Με το πέρας της μεθόδου, η σκληρότητα Vickers (ή αλλιώς HV) υπολογίζεται από το λόγο του ασκούμενου φορτίου (P) προς την επιφάνεια της κοιλότητας του αποτυπώματος s (mm²) με διαγώνιο d (mm). Η εξίσωση παρουσιάζεται παρακάτω:

$$HV = \frac{P(kp)}{s(mm^2)} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2}$$

Όπου d, στην πραγματικότητα αποτελεί τον μέσο όρο των διαγώνιων d1 και d2 του αποτυπώματος όπως φαίνεται και στην Εικόνα 32.

Απαραίτητες προϋποθέσεις για την εφαρμογή της μεθόδου είναι η πολύ καλή προετοιμασία και λείανση του δοκιμίου για την εξασφάλιση σαφών ορίων των αποτυπωμάτων, το πάχος του δοκιμίου το οποίο πρέπει να είναι τουλάχιστον 1.5 φορά μεγαλύτερο από το μήκος της διαγώνιου d, έτσι ώστε να μην δημιουργείται εξόγκωμα από την πίσω πλευρά του δοκιμίου και τέλος η απόσταση δύο διαδοχικών δοκιμών ή η απόσταση μίας δοκιμής από τα γεωμετρικά όρια του δοκιμίου, η οποία θα πρέπει να είναι τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερη της διαγώνιου d. [24], [25]

Οι δοκιμές σκληρότητας των δοκιμίων της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο σκληρομέτρησης Vickers χρησιμοποιώντας το σκληρόμετρο τύπου Vickers, του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, με σταθερό φορτίο 196N διαδοχικά σε όλο το μήκος του χάλυβα, της ζώνης συγκόλλησης και του χυτοσιδήρου.

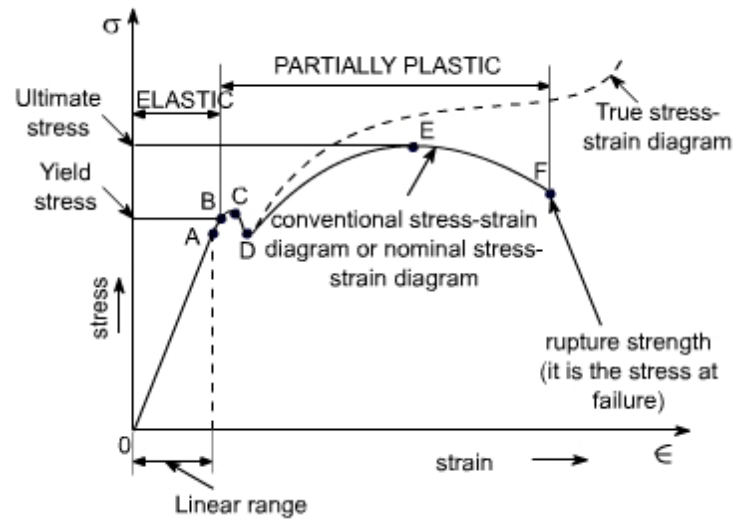


Εικόνα 32: Αποτύπωμα σκληρομέτρησης με την μέθοδο Vickers

Πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές μικροσκληρότητας σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E384[26], χρησιμοποιώντας έναν μετρητή μικροσκληρότητας HV-1000 με δύναμη 100gf και χρόνο διεύδυσης 15sec. Τα τεστ μικροσκληρότητας επιτρέπουν την παρατήρηση, με περισσότερη λεπτομέρεια της διακύμανσης της σκληρότητας μέσα στη ζώνη συγκόλλησης, και στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη, καθώς και κατά μήκος των βασικών μετάλλων.

2.5.2. Μέθοδος Εφελκυσμού

Η δοκιμή εφελκυσμού είναι η πιο διαδεδομένη και σημαντικότερη δοκιμή για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεταλλικών υλικών και πραγματοποιείται σε ειδική μηχανή εφελκυσμού. Η διάταξη της δοκιμής είναι η εξής. Πραγματοποιείται πάκτωση του δοκιμίου τυποποιημένων διαστάσεων στις αρπάγες της μηχανής και επιβολή δύο αντίθετων δυνάμεων κατά το διαμήκη άξονα του δοκιμίου, μέχρις ότου επέλθει θραύση. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής καταγράφεται στη μηχανή εφελκυσμού η δύναμη με την οποία εφελκύεται το δοκίμιο κάθε στιγμή, καθώς και η παράλληλη επιμήκυνσή του. Στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας, μέσω Η/Υ, έχει καταγραφεί και έχει σχηματιστεί η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ).



Εικόνα 33: Συμβατικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης

Στο διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης (Εικόνα 33) υπάρχουν σημαντικά σημεία, όπως το όριο ελαστικότητας (A), το οποίο σηματοδοτεί τη μέγιστη τάση που μπορεί να δεχθεί το υλικό, χωρίς να υποστεί μόνιμη παραμόρφωση. Το όριο διαρροής (B) υποδεικνύει το σημείο στο οποίο το υλικό εισέρχεται στην περιοχή της μόνιμης πλαστικής παραμόρφωσης. Αναλόγως εάν το υλικό είναι ανοπτημένο ή ενδοτραχυμένο έχει διαφορετικό εύρος τιμών τάσης και παραμόρφωσης για το όριο διαρροής. Σε ανοπτημένα υλικά παρουσιάζεται το άνω και το κάτω όριο διαρροής (σημεία C, D), παρουσιάζοντας σημαντική μόνιμη πλαστική παραμόρφωση, χωρίς μεγαλύτερη αύξηση της τάσης. Σε ενδοτραχυμένα υλικά το εύρος του ορίου διαρροής μειώνεται, έως και σε ένα σημείο. Το όριο διαρροής δεν είναι πάντα τόσο φανερό, για αυτό το λόγο προτιμάται να ορισθεί το συμβατικό όριο διαρροής, το οποίο έχει συνήθως τιμή πλαστικής παραμόρφωσης 0,2%. Το όριο θραύσης ή σημείο μέγιστης εφελκυστικής αντοχής (E) φανερώνει τη μέγιστη τάση του συμβατικού διαγράμματος τάσης- παραμόρφωσης. Μέχρι αυτό το σημείο η πλαστική παραμόρφωση που λαμβάνει χώρα χαρακτηρίζεται από σταθερότητα και οδηγεί σε επιμήκυνση του δοκιμίου και σε σκλήρωση του υλικού, μέσω της εισαγωγής διαταραχών, λόγω εφελκυστικών τάσεων. Από το όριο θραύσης και έπειτα επέρχεται πλαστική αστάθεια, δηλαδή η επιμήκυνση και η μείωση της διατομής παύει να διανέμεται ομοιόμορφα σε όλο το μήκος του δοκιμίου, σχηματίζοντας λαιμό σε κάποιο σημείο. Κατά αυτόν το μηχανισμό στη συνέχεια το δοκίμιο οδηγείται στη θραύση (F).

Στη συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε η μηχανή δοκιμών εφελκυσμού Instron 84482 (Εικόνα 34) με κυψέλη φορτίου 100kN και ρυθμό φόρτωσης 1mm/min. Η δοκιμή

εφελκυστικής αντοχής πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E8M [27], και χρησιμοποιήθηκε ολόκληρη η διατομή της συγκόλλησης ώστε να εκτιμηθεί η ονομαστική τάση.



Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη της μηχανής εφελκυσμού που χρησιμοποιήθηκε για της μετρήσεις εφελκυστικής αντοχής

2.6. Μέθοδοι Μελέτης Μικροδομής

2.6.1. Οπτική μικροσκοπία

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του

ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται σε μία ευρεία περιοχή εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα, στον κλάδο μας το χρησιμοποιούμε ως μέρος της μεταλλογραφικής ανάλυσης.

Αποτελείται από δύο συγκλίνοντα ομοαξονικά συστήματα φακών τα οποία συντελούν τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο φακό. Ο πρώτος αντιστρέφει το είδωλο του αντικειμένου, ενώ ο δεύτερος μεγεθύνει την εικόνα. Η απόσταση μεταξύ των δύο φακών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των εστιακών τους αποστάσεων, ώστε το είδωλο του αντικειμενικού να σχηματίζεται ανάμεσα στο οπτικό κέντρο και την κύρια εστία του προσοφθάλμιου. Ως αριθμητικό άνοιγμα ορίζεται η σχέση:

$$A = \eta \cdot \eta\mu\alpha$$

Όπου η : ο δείκτης διάθλασης του μέσου και

α : το μισό της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ των ακραίων ακτινών που εισέρχονται στον αντικειμενικό φακό και προέρχονται από το αντικείμενο.

Ως διακριτική ικανότητα ορίζεται η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα σε δύο σημεία που τα είδωλά τους διακρίνονται ξεχωρισμένα μεταξύ τους και δίνεται από τη σχέση:

$$d = \frac{\lambda}{A}$$

Όσο μικρότερο είναι το d , τόσο μεγαλύτερη είναι η διακριτική ικανότητα.

Επειδή το ημίτονο της γωνίας δεν μπορεί να είναι πάνω από την μονάδα και ο δείκτης διάθλασης έχει την οριακή τιμή 1.4, η σχέση απλοποιείται:

$$d = 0.61\lambda$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, οι δυνατότητες του οπτικού μικροσκοπίου είναι περιορισμένες, επομένως για μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα απαιτούνται άλλες ακτινοβολίες με μικρότερο μήκος κύματος από την ορατή ακτινοβολία. [28]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο Olympus BX41M και συνδυάστηκε με φωτογραφική μηχανή για την φωτογράφιση των μεγεθυμένων εικόνων των δοκιμίων σε διαφορετικές κλίμακες μεγέθυνσης απαθανατίζοντας τη ζώνη συγκόλλησης, τα βασικά υλικά και τις θερμικά επηρεασμένες ζώνες των δύο βασικών υλικών. Το οπτικό μικροσκόπιο δίνει μια πρώτη γνωμάτευση των μικροδομών των υλικών,

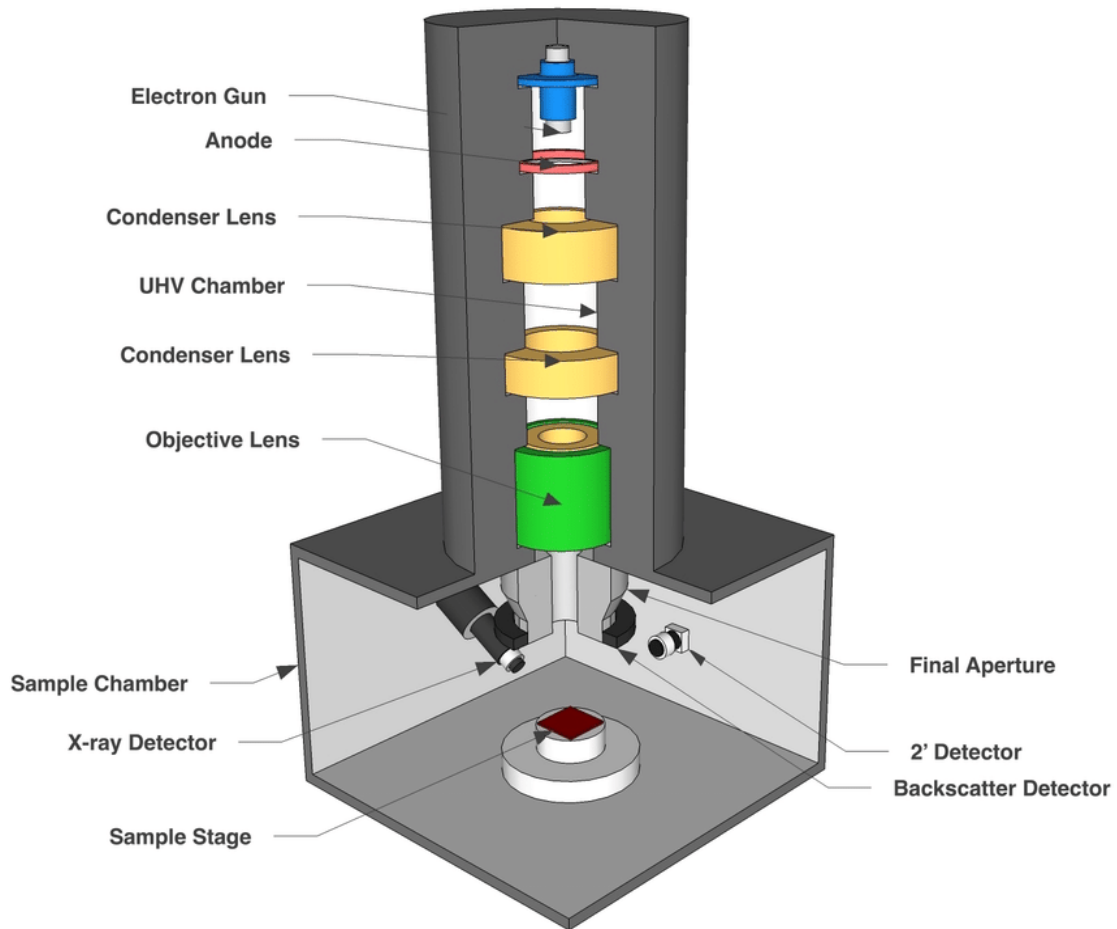
και της γενικότερης συνεκτικότητας αυτών στα υλικά, καθώς και μια γενικότερη όψη της συνεκτικότητας της συγκόλλησης.

2.6.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών με πολύ υψηλή διακριτική ικανότητα και μεγεθύνσεις έως x300,000 και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης μπορεί να παρέχει στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, σαρώνοντας τα αντικείμενα για να τα εξετάσει σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια, δημιουργώντας έτσι εικόνες υψηλής ευκρίνειας. [29]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 35) 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 προσπίπτει στο δείγμα 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: είτε δευτερογενή ηλεκτρόνια, είτε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, είτε ακτίνες X, είτε ηλεκτρόνια Auger.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προκύπτουν από την ανελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα που βρίσκονται στα επιφανειακά στρώματα του δοκιμίου και δίνουν πληροφορίες κυρίως για την τοπογραφία της επιφάνειας του δοκιμίου(10nm).



Εικόνα 35: Σχηματική αναπαράσταση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και των επί μέρους στοιχείων του, [29]

Η χημική προσβολή είναι απαραίτητη έτσι ώστε να είναι πιο έντονη η τοπογραφία της επιφάνειας και η ένταση του σήματος που προέρχεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια να είναι αυξημένη.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προκύπτουν από την ελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων του δοκιμίου (100nm) και δίνουν εικόνα της κατανομής των στοιχείων, με τα πιο βαριά στοιχεία να είναι στις φωτεινές περιοχές και τα πιο ελαφρά στις σκούρες περιοχές.

Τα ηλεκτρόνια Auger προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων (1nm) και το φάσμα που προκύπτει από αυτά είναι κατάλληλο για απολαβή στοιχειακών χημικών αναλύσεων της επιφάνειας του υλικού.

Οι ακτίνες X παράγονται από τις ανελαστικές κρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια του δείγματος διώχνοντάς τα, αλλάζουν θέση τα ηλεκτρόνια από

εξωτερική στοιβάδα προς εσωτερική στιβάδα και εκπέμπεται ακτινοβολία X ως διαφορά ενέργειας, η οποία είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και συνεπώς του ατόμου. Οι ακτίνες αυτές διαβάζονται από αναλυτή EDS και έχουμε έτσι στοιχειακή χημική ανάλυση. [30]

Μια πρόσθετη λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης η οποία είναι δυνατή μέσω του συστήματος στοιχειακής μικροανάλυσης με φασματομέτρο ακτινών X διεσπαρμένης ενέργειας (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), είναι η ποιοτική και ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης επιφάνειας του δοκιμίου. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στο φαινόμενο εκπομπής ακτινοβολίας X από τις επιφανειακές στοιβάδες των ατόμων του υλικού κατά την αλληλεπίδραση αυτού με τη δέσμη ηλεκτρονίων, όπως προαναφέρθηκε. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X εισέρχονται σε φασματογράφο διασποράς ενέργειας και συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή, ο οποίος διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια της ακτινοβολίας, παράγοντας κάποιο χαρακτηριστικό ρεύμα. Με κατάλληλη διάταξη το ρεύμα αυτό ενισχύεται και καταγράφεται. Έπειτα από ανάλογη επεξεργασία των δεδομένων λαμβάνεται το φάσμα των παλμών, συναρτήσει της ενέργειας της ακτινοβολίας. [31]

Η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης στην παρούσα εργασία είχε σκοπό αρχικά τη μελέτη της μικροδομής των βασικών μετάλλων στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και των φάσεων της ζώνης συγκόλλησης και ύστερα τη μελέτη της μικροδομής της διαβρωμένης επιφάνειας, και των προϊόντων της διάβρωσης. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM 6380-LV, επιταχυνόμενης τάσης 20 kV. Οι στοιχειακές αναλύσεις για την ταυτοποίηση των φάσεων στην περιοχή της συγκόλλησης πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια με το προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης(EDS) INCA X-Sight της Oxford Instruments, συνδεδεμένο με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

2.6.3. Περιθλασιμετρία Ακτινών X (XRD)

Περίθλαση είναι το φαινόμενο της σκέδασης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε οπές με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματός τους. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η περίθλαση ακτινών X βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτινών με τις πλεγματικές αποστάσεις των διατεταγμένων ατόμων ενός κρυστάλλου, οι

οποίες είναι της τάξης των Angstrom δηλαδή, ισοδυναμούν σε μέγεθος με το μήκος κύματος των ακτινών X.

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 ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων δειγμάτων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ και 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, λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

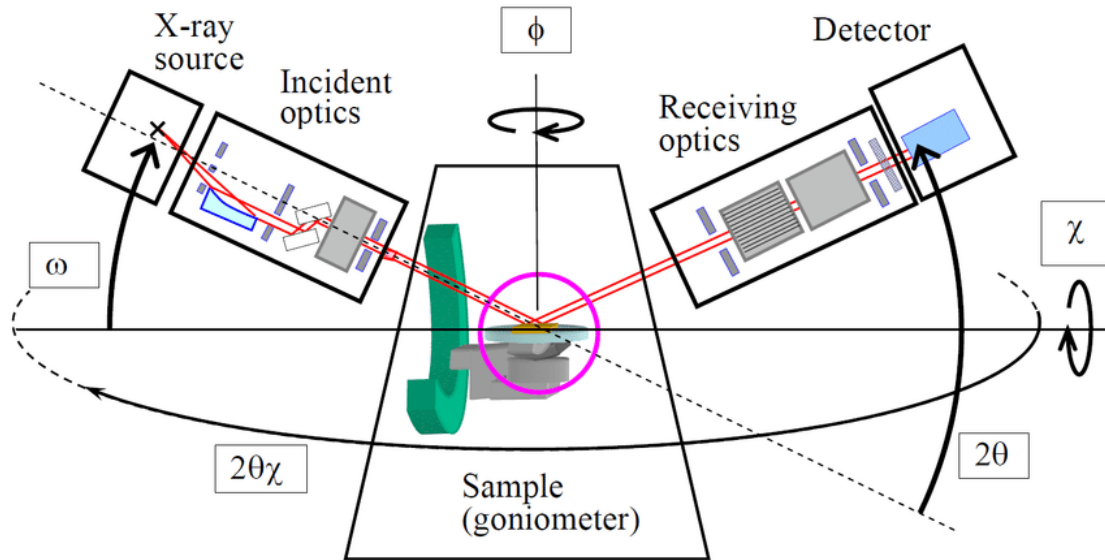
θ : η γωνία ανάκλασης

d : η πλεγματική απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάκλασης.

Η πλεγματική απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάκλασης d είναι χαρακτηριστική για κάθε κρυσταλλική ένωση. Με τον προσδιορισμό της γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ , μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης. Μια τυπική σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος Περιθλασιμετρίας Ακτινών X παρουσιάζεται στην Εικόνα 36. [32]

Ως αποτέλεσμα λαμβάνεται ένα διάγραμμα περίθλασης, οι κορυφές του οποίου δηλώνουν την κρυσταλλική δομή και μόνο σε αυτές υπάρχει ανάκλαση της ακτινοβολίας. Όσο πιο οξεία είναι η κορυφή τόσο πιο κρυσταλλική είναι η ένωση. Από το εύρος των κορυφών, επίσης, μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων.

Η ταυτοποίηση των φάσεων των προϊόντων διάβρωσης στα διαβρωμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε μέσω περιθλασιμετρίας ακτινών X. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με περιθλασιόμετρο Bruker D8 – Focus με ακτινοβολία από CuK α φιλτραρισμένη από νικέλιο, εφαρμοζόμενη τάση 40kV, ένταση 40 mA και με μήκος κύματος $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, και γωνία 2θ από 20° έως 100° και βήμα $0.03^\circ / 1.5\text{sec}$.



Εικόνα 36: Σχηματική απεικόνιση Περιθλασιόμετρου Ακτινών X, [32]

2.7. Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις

Όπως αναφέρθηκε, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μέσω δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Από την συγκεκριμένη μέτρηση δημιουργείται ποτενσιοδυναμικό διάγραμμα πόλωσης κατά το οποίο το ρεύμα αναπαριστά το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης στην άνοδο ή αντίστοιχα αναγωγής στην κάθοδο και εκφράζεται είτε ως το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, είτε ως πυκνότητα ρεύματος.

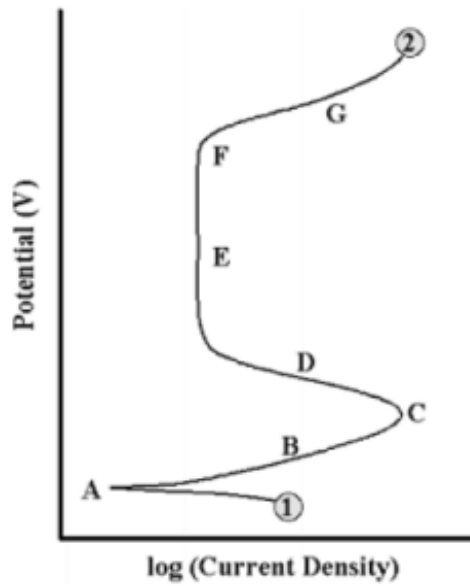
Στην Εικόνα 37 απεικονίζεται ένα τυπικό διάγραμμα πόλωσης (I-V) κατά το οποίο η διεργασία ξεκινά από το σημείο 1 και ολοκληρώνεται στο σημείο 2. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στα χαρακτηριστικά σημεία της καμπύλης:

1. Ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP): Εντοπίζεται στο σημείο A. Σε αυτήν την τιμή δυναμικού το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική ουδετερότητα και συνεπώς το ρεύμα διάβρωσης είναι κοντά στο μηδέν.
2. Καθοδικό τμήμα: Ορίζεται ως το τμήμα για δυναμικά μικρότερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις τιμές δυναμικού το προς διάβρωση δοκίμιο είναι αρνητικά

φορτισμένο, συνεπώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής. Ακόμη γίνεται εισδοχή κατιόντων υδρογόνου (H^+) σε αυτό.

3. Ανοδικό τμήμα: Ορίζεται ως το τμήμα για δυναμικά μεγαλύτερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις τιμές δυναμικού το προς διάβρωση δοκίμιο είναι θετικά φορτισμένο, συνεπώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις οξειδωσης στο μεταλλικό υλικό. Το ανοδικό τμήμα μπορεί να διακριθεί στις ακόλουθες περιοχές:

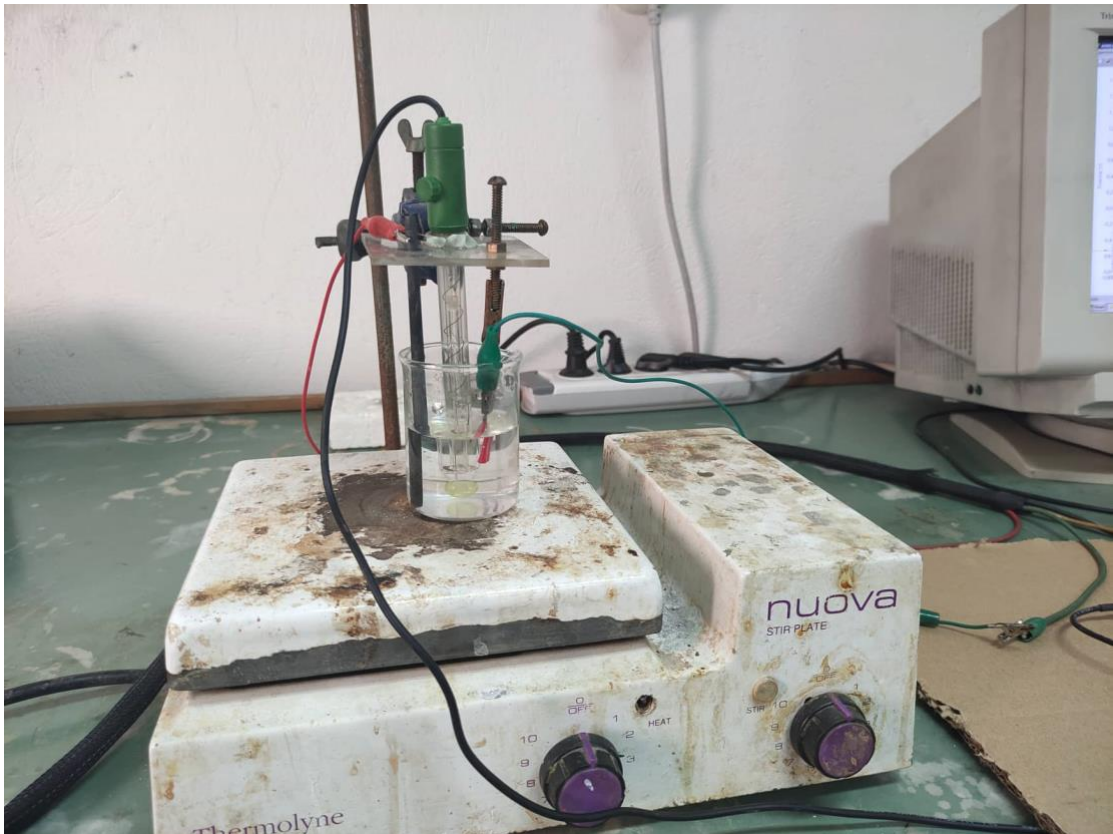
- Περιοχή AB: Στην περιοχή αυτή η τιμή του ρεύματος αυξάνεται απότομα για μικρή αύξηση της τιμής του δυναμικού, οδηγώντας σε έντονη διάβρωση του μετάλλου.
- Σημείο C: Το σημείο αυτό είναι γνωστό ως δυναμικό παθητικοποίησης καθώς με την αύξηση του δυναμικού, η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται.
- Σημείο D: Είναι το σημείο στο οποίο το ρεύμα φτάνει σε μια χαμηλή τιμή της πυκνότητας του.
- Περιοχή E: Στην περιοχή αυτή το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον παρουσιάζει σημαντική αύξηση, δημιουργώντας στην επιφάνεια του μετάλλου παθητικοποιημένο στρώμα οξειδίων το οποίο εμποδίζει την διάβρωση του μετάλλου. Χαρακτηριστικό είναι ότι η καμπύλη σε εκείνη την περιοχή είναι κάθετη στον άξονα του ρεύματος. Με την περαιτέρω αύξηση του δυναμικού εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος το προστατευτικό οξείδιο τελικά καταστρέφεται και η διάβρωση του μετάλλου συνεχίζεται.
- Σημείο F: Όταν η τιμή του δυναμικού φτάσει το σημείο F, το οποίο ονομάζεται και δυναμικό διάσπασης, παρατηρείται αμέσως ραγδαία αύξηση του εφαρμοζόμενου ρεύματος (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.



Εικόνα 37: Τυπικό διάγραμμα πόλωσης I-V

2.7.1. Πειραματική διάταξη ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Η μελέτη της διάβρωσης πραγματοποιήθηκε με την δημιουργία ηλεκτροχημικού κελιού (Εικόνα 38) στο οποίο εμβαπτίστηκαν τα δοκίμια προς εξέταση. Εκεί εκτελέστηκαν οι



Εικόνα 38: Πειραματική διάταξη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

απαραίτητες ηλεκτροχημικές μετρήσεις βασισμένες στο δυναμικό του δοκιμίου και στην πυκνότητα του διαρρέοντος ρεύματος. Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος η εσωτερική διάταξη ενός ηλεκτροχημικού κελιού περιλαμβάνει 4 βασικά στοιχεία:

- Τον ηλεκτρολύτη (electrolyte): Εντός αυτού εμβαπτίζεται το ηλεκτρόδιο εργασίας.
- Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE): Αποτελεί την άνοδο του ηλεκτροχημικού κελιού, δηλαδή είναι το ηλεκτρόδιο το οποίο θα διαβρωθεί.
- Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode, AE): Αποτελεί την κάθοδο του ηλεκτροχημικού κελιού και επιταχύνει την διαδικασία της διάβρωσης καθώς παράλληλα κλείνει το κύκλωμα.
- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE): Είναι ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode, SCE), ως προς το οποίο ορίζεται η τιμή του δυναμικού.



Εικόνα 39: Ποτενσιοστάτης, ηλεκτροχημικό κελί και λογισμικό καταγραφής του ρεύματος. Εξωτερικά της διάταξης, μέρος του συστήματος αποτελεί και ο ποτενσιοστάτης (Εικόνα 39), 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.

Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς της συγκόλλησης ως προς τη διάβρωση, πραγματοποιήθηκαν τεστ ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl στους 25, 50 και 80°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Το διάλυμα προετοιμάστηκε χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό και NaCl αναλυτικού βαθμού. Τα διαφορετικά δοκίμια με εκτεθειμένη μόνο την ζώνη συγκόλλησης, μόνο την ζώνη του χάλυβα AISI 4140, και μόνο την ζώνη του χυτοσιδήρου GG25, δρούσαν ως το ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα δρούσε ως το ηλεκτρόδιο αναφοράς και γραφίτης που δρούσε ως το βοηθητικό ηλεκτρόδιο συντελούσαν ένα συμβατικό κελί τριών ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 38. Οι δοκιμές διεξήχθησαν κατά το πρότυπο ASTM G5 [33], χρησιμοποιώντας έναν Amel ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη μοντέλου 2551 σε συνδυασμό με λογισμικό Vpeak.

Αρχικά, καθιερώθηκε ένα δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) 15 λεπτά πριν από τις ηλεκτροχημικές δοκιμές και ύστερα πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή πόλωσης με ρυθμό σάρωσης 0.1 mV/s και από τιμές -250 μέχρι +1600mV. Οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του δυναμικού διάβρωσης, της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης και τα διαγράμματα ανοδικής και καθοδικής καμπύλης των δοκιμίων.

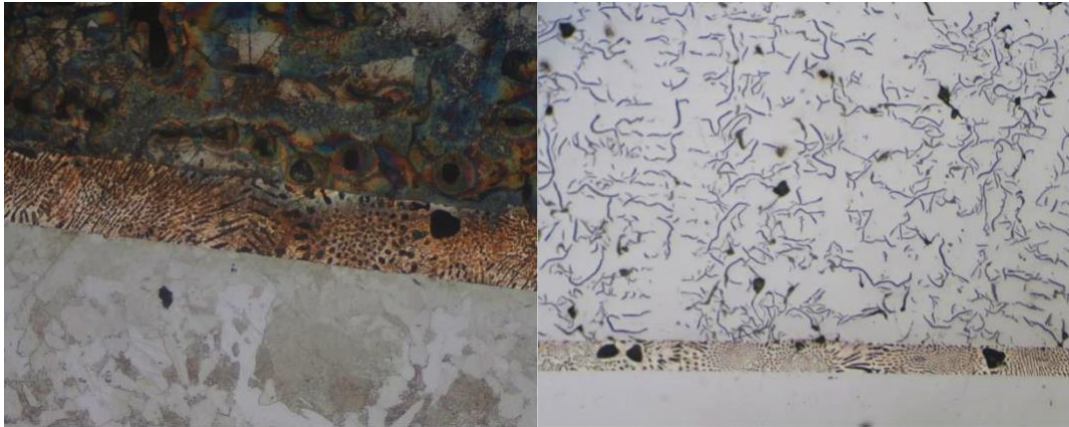
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Χαρακτηρισμός Μικροδομής

3.1.1. Οπτικό μικροσκόπιο – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

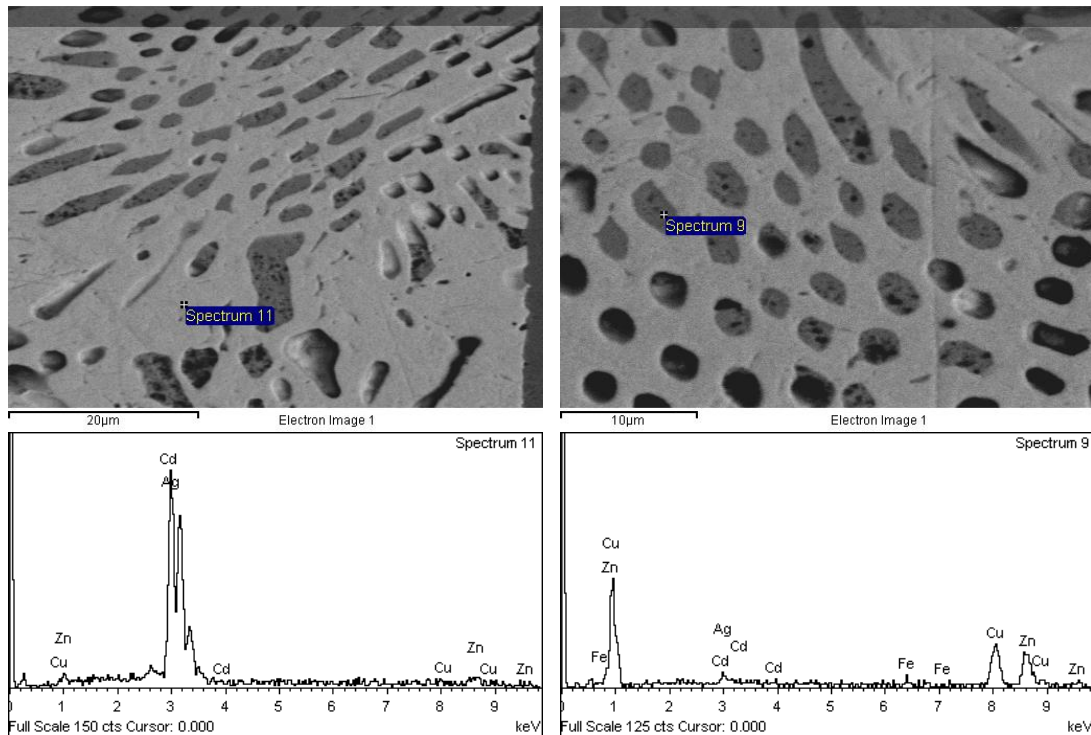
Τα χαρακτηριστικά της μικροδομής της περιοχής της συγκόλλησης, της περιοχής της θερμικά επηρεασμένης ζώνης, και της περιοχής των βασικών μετάλλων, μελετήθηκαν αρχικά με το οπτικό μικροσκόπιο από το οποίο τραβήχτηκαν χαρακτηριστικές φωτογραφίες για κάθε περιοχή, και ύστερα με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), τραβήχτηκαν μικρογραφίες της κάθε περιοχής σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Το οπτικό μικροσκόπιο βοηθάει στον αρχικό οπτικό χαρακτηρισμό των διαφόρων φάσεων, και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων μέσω (EDS) και για την καλύτερη ταυτοποίηση των μικροδομικών χαρακτηριστικών. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, υπέστησαν μεταλλογραφική προετοιμασία και εξετάστηκαν μετά από στίλβωση και χημική προσβολή.

Με μια πρώτη ματιά στις φωτογραφίες της ζώνης συγκόλλησης από το οπτικό μικροσκόπιο (Εικόνα 40, Εικόνα 41), παρατηρείται πως σε όλες τις περιπτώσεις το μέταλλο πλήρωσης παρουσίασε καλή ικανότητα διαβροχής με τον χυτοσίδηρο και με τον χάλυβα. Οι διεπιφάνειες των ενώσεων φαίνονται άρτιες, δεν εμφανίζονται ελαττώματα ή ατέλειες στη ζώνη συγκόλλησης και δεν εντοπίζονται πόροι κοντά στη διεπιφάνεια με τα δύο μητρικά υλικά. Επίσης, η συμπεριφορά εξάπλωσης του μετάλλου πλήρωσης δεν δείχνει κάποια διάθεση για ρωγμάτωση. Τα παραπάνω είναι ιδιαίτερα θετικά δεδομένης της φύσης του γκρίζου χυτοσιδήρου, καθώς τείνει να σχηματίζει μεγάλες νιφάδες γραφίτη που εμποδίζουν τη διαβροχή της μεταλλικής επιφάνειας και κατ'έπекταση υποβαθμίζουν την ακεραιότητα της συγκόλλησης. Το μέγεθος της θερμικά επηρεαζόμενης ζώνης φαίνεται να είναι αρκετά περιορισμένο και στα δύο μητρικά υλικά, περίπου 300μm (Εικόνα 51) για τον χυτοσίδηρο και 50μm (Εικόνα 48) για τον χάλυβα, και πρέπει να οφείλεται κυρίως στο θερμοκρασιακό εύρος που έλαβε χώρα η συγκόλληση.



Εικόνα 41: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου- διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης-χάλυβα AISI4140
Εικόνα 40: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου- διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης-χυτοσιδήρου GG25

Οι φάσεις που υπάρχουν στο λιωμένο μέταλλο πλήρωσης έχουν κυρίως σφαιρικό σχήμα, αλλά παρατηρούνται και μορφολογίες που έχουν βελονοειδές σχήμα, οι οποίες λογικά δημιουργήθηκαν λόγω των συνθηκών ψύξης (Εικόνα 52). Παρατηρούνται επίσης και κάποιοι ευμεγέθεις κόκκοι πιθανώς της ίδιας φάσης. Από την στοιχειακή ανάλυση φαίνεται πως η ζώνη συγκόλλησης αποτελείται από δύο διακριτές φάσεις. Ένα στερεό διάλυμα Ag πλούσιο σε Cd (Εικόνα 42), και μια φάση Cu (Εικόνα 43), στερεό διάλυμα ξανά, πλούσια σε Zn, η οποία είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη μέσα στην μητρική φάση του αργύρου. Ο Cu και ο Zn έχουν παρόμοια ατομική ακτίνα και ανήκουν στην ίδια σειρά του περιοδικού πίνακα, ενώ ο Ag και ο Zn σε διαφορετική. Ομοίως, ο Ag και το Cd, επίσης με παρόμοια ατομική ακτίνα, βρίσκονται στην ίδια σειρά του περιοδικού πίνακα. Ως αποτέλεσμα, η διαλυτότητα του Zn στον Cu είναι πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη του Zn στον Ag, και αντίστοιχα η διαλυτότητα του Cd στον Ag είναι πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη του Cd στον Cu. Επομένως, κατά την ψύξη από την θερμοκρασία συγκόλλησης, το στερεό διάλυμα που αποτελείται από χαλκό και ψευδάργυρο, το οποίο παρουσιάζει υψηλότερο σημείο τήξης, κρυσταλλώθηκε πρώτο, μέσα στην υγρή μήτρα του στερεού διαλύματος αργύρου και καδμίου. Ως αποτέλεσμα, δημιουργήθηκε η παρούσα μικροδομή του μετάλλου πλήρωσης στην ζώνη συγκόλλησης.

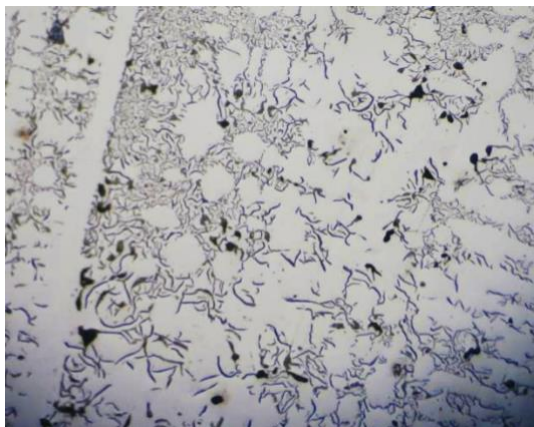


Εικόνα 42: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, με στοιχειακή ανάλυση της μητρικής φάσης Ag-Cd στην ζώνη συγκόλλησης

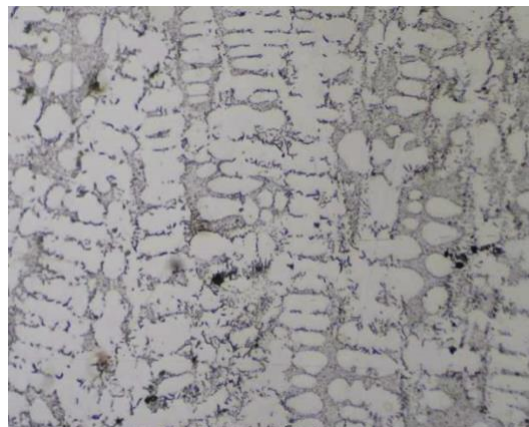
Εικόνα 43: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, με στοιχειακή ανάλυση της φάσης Cu-Zn στην ζώνη συγκόλλησης

Η μικροδομή του χυτοσιδήρου GG25 αποτελείται από υψηλή πυκνότητα νιφάδων γραφίτη τύπου D και E (Εικόνα 44) οι οποίες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες σε μια μήτρα περλιτικής μικροδομής. Αυτού του είδους ο γραφίτης εμφανίζεται συνήθως λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του χυτοσιδήρου σε πυρίτιο και σχηματίζεται κατά την διαδικασία στερεοποίησης. Οι νιφάδες γραφίτη στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη φαίνεται να έχουν διογκωθεί και επιμηκυνθεί και μοιάζουν περισσότερο με τύπου C (Εικόνα 40, Εικόνα 45), ενώ η αντίστοιχη μέση απόσταση των πλακιδίων του περλίτη παρατηρείται πως έχει αυξηθεί σε σχέση με την μορφολογία του περλίτη μακριά από την περιοχή συγκόλλησης. Η εν λόγω παρατήρηση θα πρέπει να αποδοθεί στην αύξηση της θερμοκρασίας στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη κοντά στην ζώνη συγκόλλησης. Ίσως όμως να οφείλεται και στην προεργασία με φλόγα ασετιλίνης η οποία διήρκεσε για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 650°C στην επιφάνεια των υλικών προς συγκόλληση. Η διαδικασία γραφίτοποίησης εξαρτάται τόσο από τη θερμική κατεργασία του κράματος όσο και από τον επακόλουθο ρυθμό ψύξης, καθώς ο άνθρακας διαχέεται από τους κόκκους περλίτη και συσσωρεύεται σε προϋπάρχουσες λεπτότερες νιφάδες γραφίτη [34], [35]. Με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των πλακιδίων του περλίτη, είναι αναμενόμενη η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων

του υλικού στην περιοχή αυτή. Από την στοιχειακή ανάλυση του χυτοσιδήρου παρατηρούνται δύο διαφορετικές φάσεις του σιδήρου. Μία εμπλουτισμένη σε P (Εικόνα 53), η οποία περιέχει μικρές ποσότητες Cr και Mn, και μία φάση σιδήρου που περιέχει περίπου 2.5%κ.β (Εικόνα 55) σε Si. Στην Εικόνα 56 παρουσιάζεται με την στοιχειακή του ανάλυση ένα κατακρήμνισμα τύπου MnS.



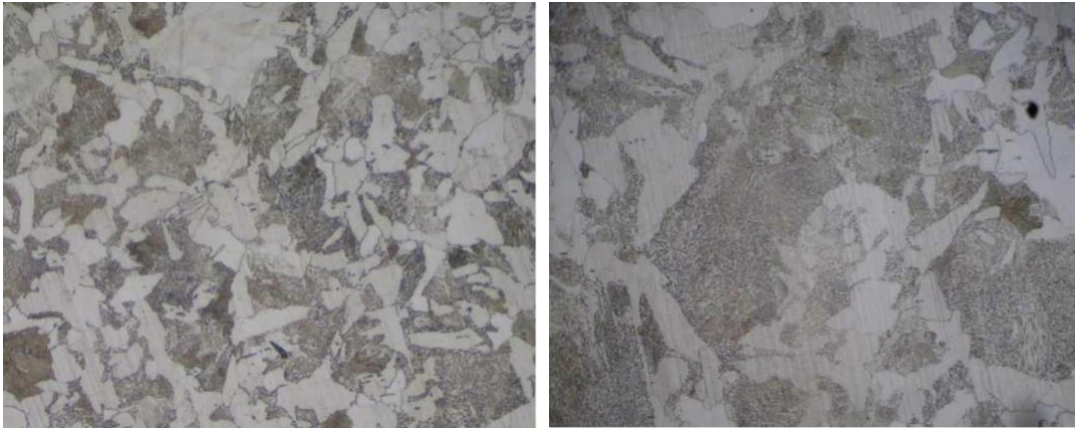
Εικόνα 45: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου- χυτοσίδηρος GG25 κοντά στην ζώνη συγκόλλησης



Εικόνα 44: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου- χυτοσίδηρος GG25 μακριά από την ζώνη συγκόλλησης

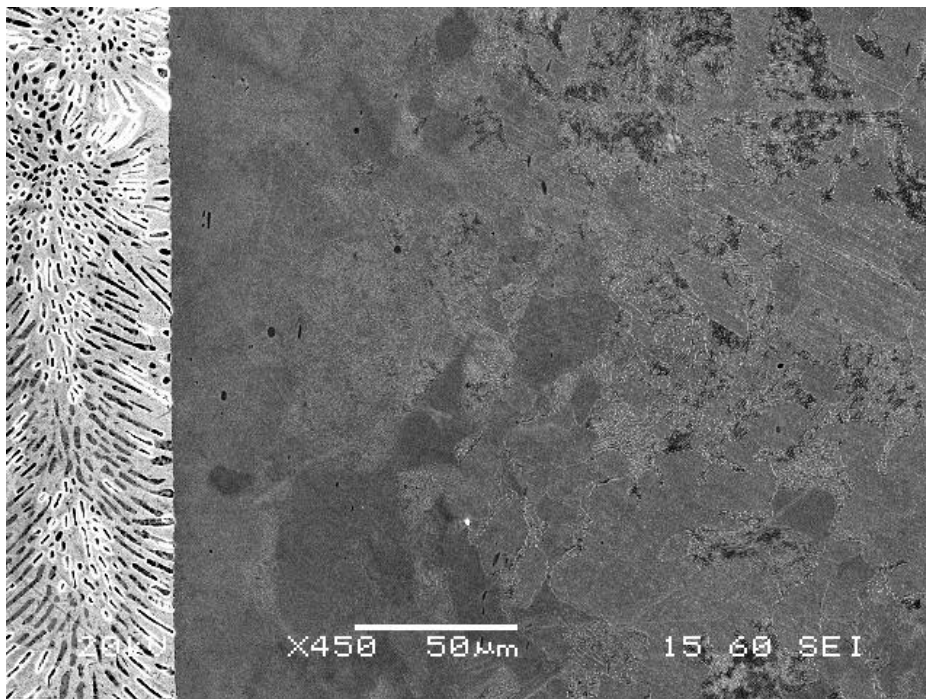
Η μικροδομή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης στην διεπιφάνεια του μητρικού υλικού, χάλυβα AISI 4140, και της ζώνης συγκόλλησης, αποτελείται από σχετικά χονδρόκοκκο φερρίτη και διασκορπισμένα καρβίδια, με τη μορφή ράβδων ή σφαιρικού σχήματος. Κατά τη θέρμανση τα καρβίδια κατακρημνίζονται στον μαρτενσίτη, μετατρέποντας τη μικροδομή σε σκληρυμένο μαρτενσίτη. Ωστόσο, οι κόκκοι κοντά στη ζώνη συγκόλλησης υφίσταντο υψηλότερες μέγιστες θερμοκρασίες και για μεγαλύτερο διάστημα, πιθανότατα στην περιοχή των 600-650°C και, κατά συνέπεια, επανακρυσταλλώθηκαν. Αυτό το φαινόμενο, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα για τον χυτοσίδηρο, μπορεί να οφείλεται στην προεργασία των επιφανειών προς συγκόλληση με φλόγα ασετιλίνης στους 650°C για 15 λεπτά, η οποία να έδωσε αρκετό χρόνο για να μετασχηματιστεί ο μαρτενσίτης σε φερρίτη και σεμεντίτη. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε επίσης και από την ύπαρξη καρβιδίων σφαιροειδούς σχήματος στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη, κυρίως σεμεντίτη, τα οποία αναπτύσσονται κατά τον μετασχηματισμό του μαρτενσίτη, σε φερρίτη και καρβίδια, στην περιοχή θερμοκρασιών 550 και 650°C [36]. Η μικροδομή στο εσωτερικό του χάλυβα, μακριά από τη ζώνη συγκόλλησης και την θερμικά επηρεασμένη ζώνη αποτελείται από επαναφερμένο

μαρτενσίτη(Εικόνα 46, Εικόνα 47), όπως παραλήφθηκε το υλικό πριν από τη συγκόλληση. Λόγω της ομοιόμορφης θέρμανσης ολόκληρου του υλικού κατά την συγκόλληση, ο μαρτενσίτης μερικώς μετασχηματίζεται σε φερρίτη και η τελική μικροδομή αποτελείται από κόκκους φερρίτη και επαναφερμένο μαρτενσίτη (Εικόνα 49, Εικόνα 50). Στην Εικόνα 54 παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη κοντά στην ζώνη συγκόλλησης.

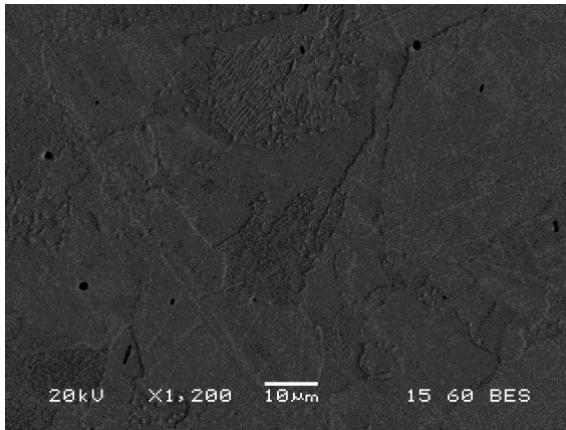


Εικόνα 46: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-χάλυβας AISI 4140

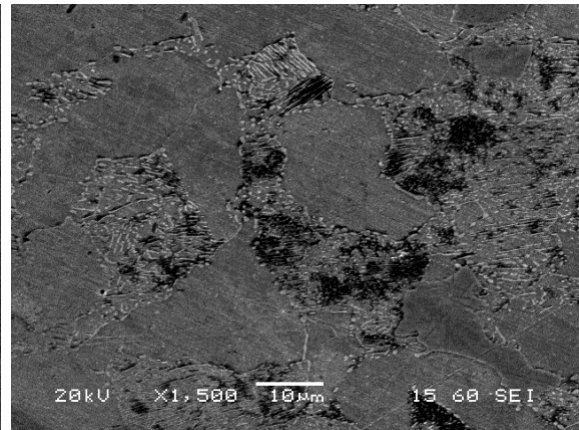
Εικόνα 47: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου-χάλυβας AISI 4140 σε μεγέθυνση



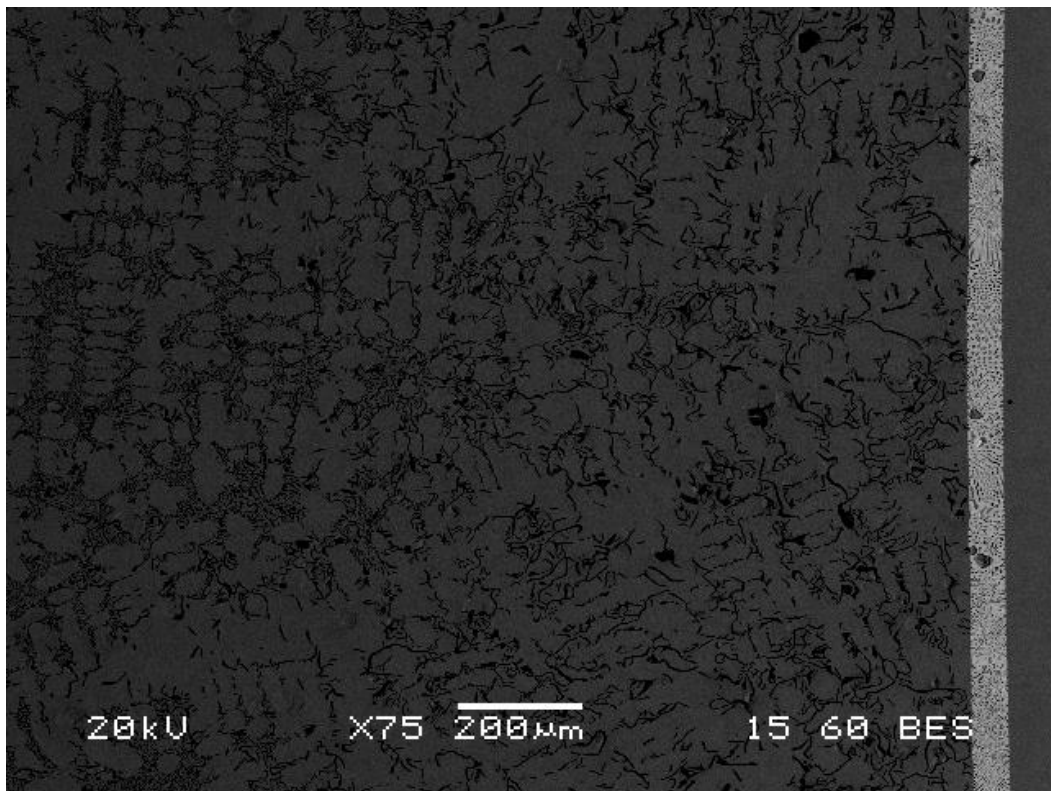
Εικόνα 48: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, δευτερογενών ηλεκτρονίων-διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης και χάλυβα AISI 4140



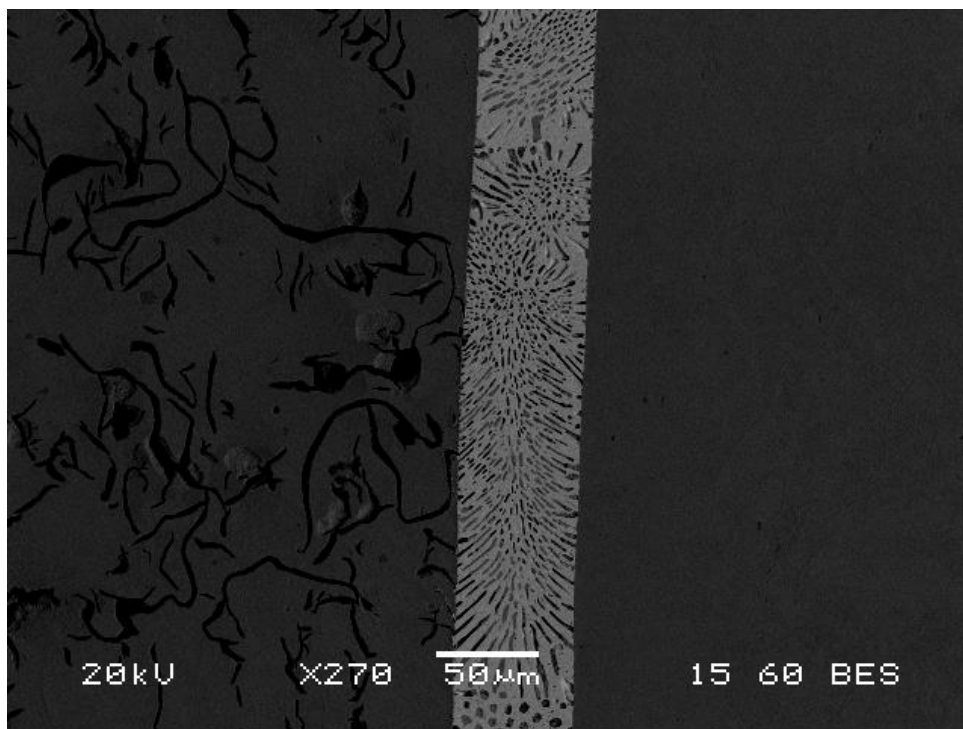
Εικόνα 49: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-φάσεις χάλυβα AISI 4140



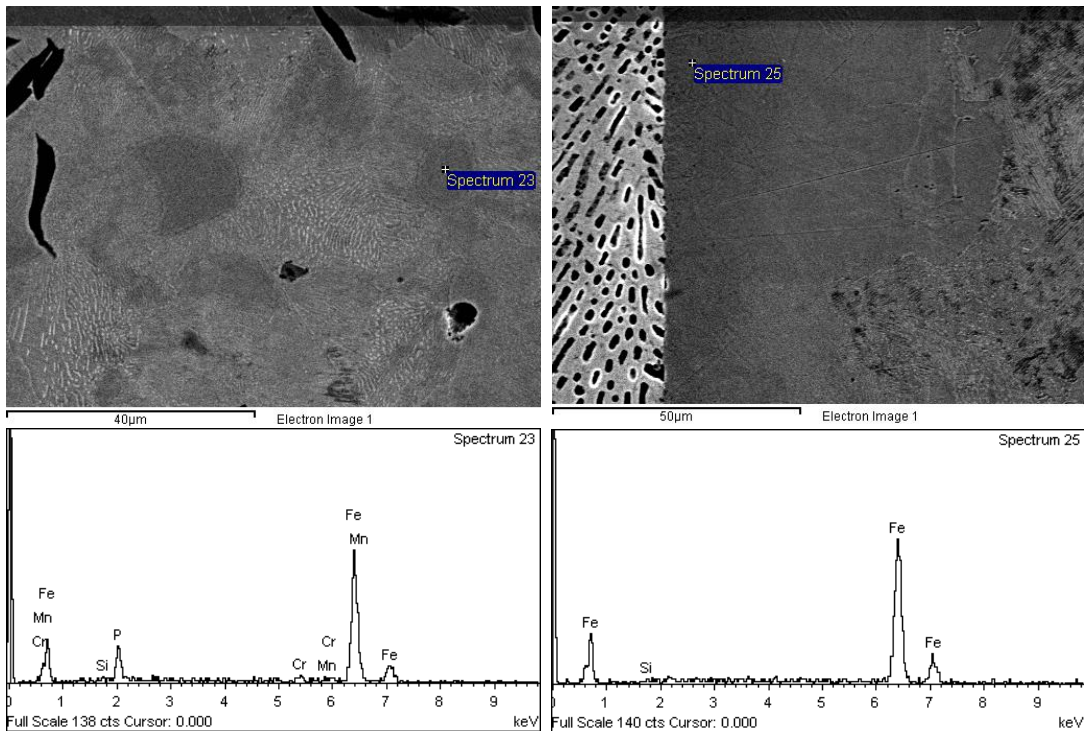
Εικόνα 50: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, δευτερογενών ηλεκτρονίων-φάσεις χάλυβα AISI 4140



Εικόνα 51: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-διεπιφάνεια ζώνης συγκόλλησης και χυτοσιδήρου GG25

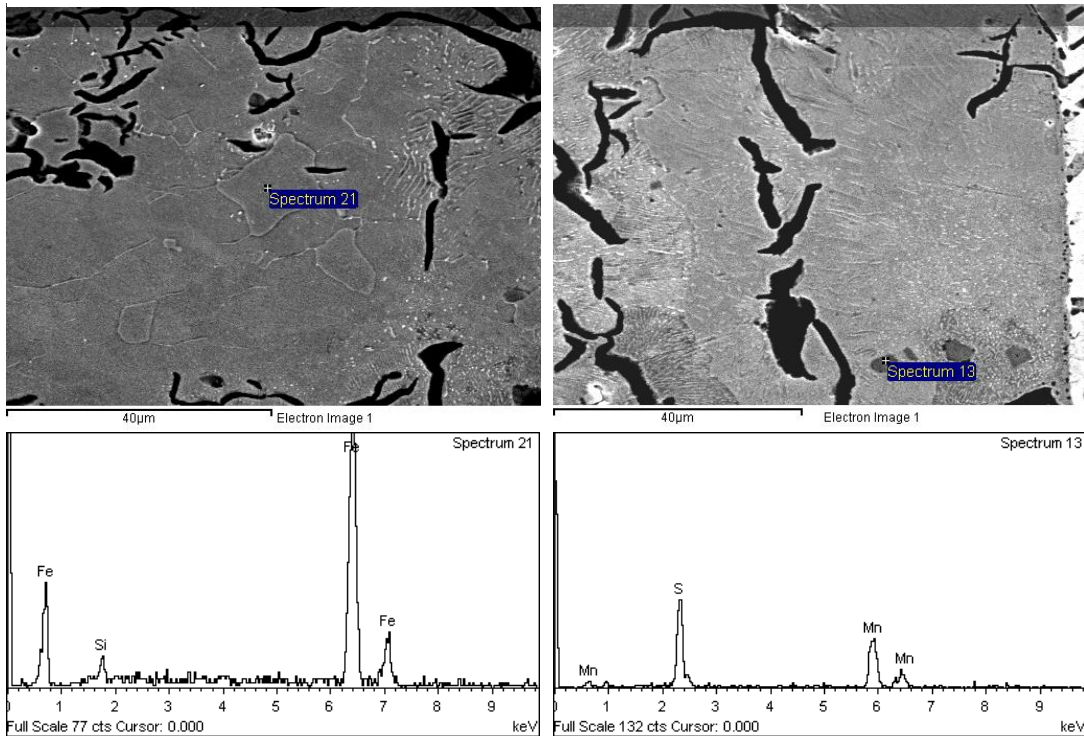


Εικόνα 52: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-μικροδομή ζώνης συγκόλλησης



Εικόνα 53: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση σε φάση του GG25

Εικόνα 54: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση σε φάση του GG25



Εικόνα 55: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη του AISI 4140

Εικόνα 56: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με στοιχειακή ανάλυση σε κατακρήμνισμα του GG25

3.2. Μέθοδοι ανάλυσης μηχανικών ιδιοτήτων

3.2.1. Σκληρομέτρηση Vickers

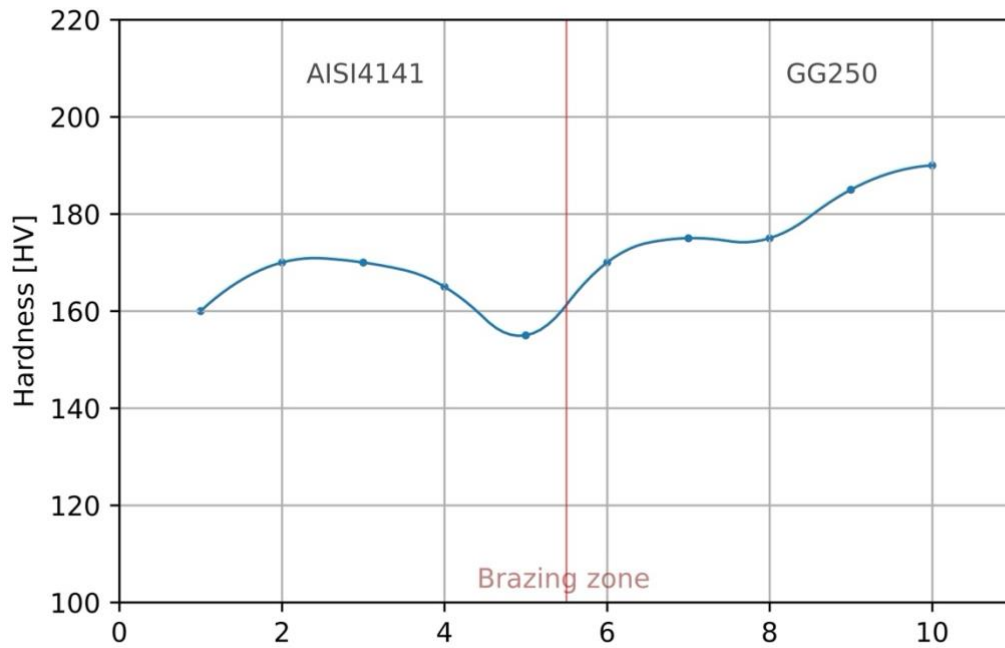
Οι δοκιμές σκληρότητας των δοκιμίων της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο σκληρομέτρησης Vickers χρησιμοποιώντας το σκληρόμετρο τύπου Vickers, του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, με σταθερό φορτίο 196N. Διεξήχθησαν 2 σειρές μετρήσεων διαδοχικά κατά το μήκος του χάλυβα, της ζώνης συγκόλλησης και του χυτοσιδήρου για να ληφθεί μια γενική ιδέα για τη σκληρότητα σε κάθε περιοχή. Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων για κάθε δείγμα.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων Vickers

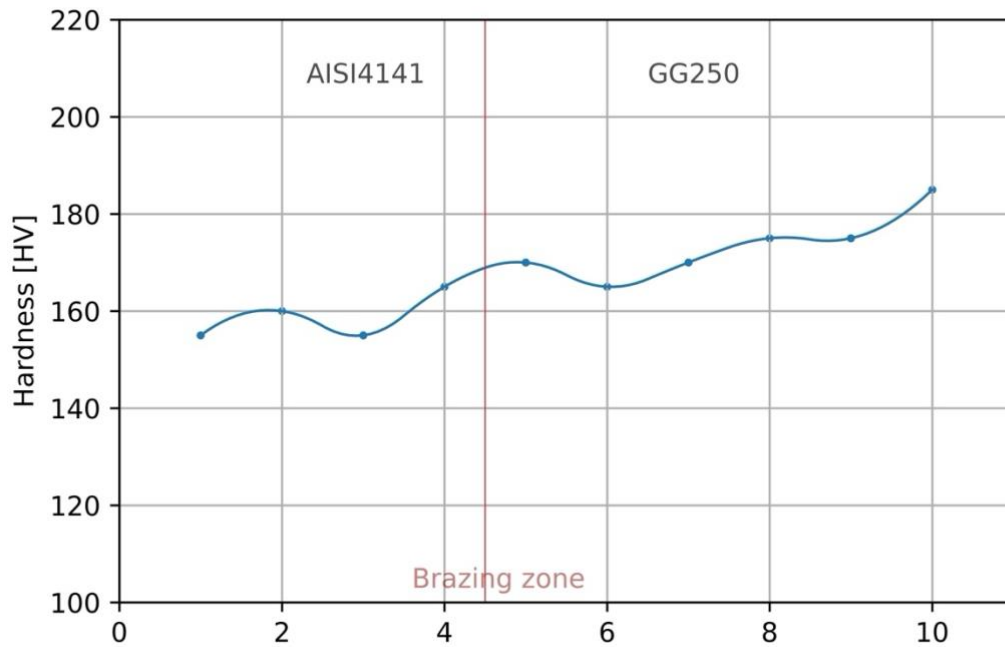
| AISI4140 | 1 ^η Σειρά μετρήσεων | | | | | 2 ^η Σειρά μετρήσεων | | | | | | M.O. | T.A. |
|----------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | 155 | 165 | 170 | 170 | 160 | 165 | 155 | 160 | 155 | - | - | | |
| GG25 | 1 ^η Σειρά μετρήσεων | | | | | 2 ^η Σειρά μετρήσεων | | | | | | M.O. | T.A. |
| | 190 | 185 | 175 | 175 | 170 | 185 | 175 | 175 | 170 | 165 | 170 | | |

Τα δεδομένα του Πίνακα 12 οπτικοποιήθηκαν με τη βοήθεια εικόνων για την καλύτερη κατανόηση και σύγκρισή τους. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 57 και στην Εικόνα 58, στο αριστερό μέρος των διαγραμμάτων παρουσιάζονται οι διαδοχικές σκληρομετρήσεις στην περιοχή του χάλυβα, η ερυθρά κάθετη γραμμή σηματοδοτεί την περιοχή της συγκόλλησης, και στο δεξιό μέρος παρουσιάζονται οι διαδοχικές μετρήσεις στην περιοχή του χυτοσιδήρου.

Παρατηρείται πως η περιοχή του χάλυβα έχει σε γενικές γραμμές χαμηλότερη σκληρότητα από την περιοχή του χυτοσιδήρου, και θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε πως περίξ της περιοχής συγκόλλησης υπάρχει μία τάση για ελάττωση των τιμών σκληρότητας και από τις δύο περιοχές των μητρικών υλικών, σε σχέση με τις τιμές σκληρότητας μακρύτερα από τη ζώνη συγκόλλησης. Στη συνέχεια, θεωρήθηκε απαραίτητο να πραγματοποιηθούν μετρήσεις με το μικροσκληρόμετρο για να μελετηθεί κατά μήκος η σκληρότητα των διαφορετικών ζωνών της μικροδομής, ειδικότερα στην θερμικά επηρεασμένη ζώνη, στην ζώνη συγκόλλησης, και γειτονικά της και από τις δύο μεριές, ώστε να αποκτηθεί μια πλήρης εικόνα για την επίρεια του brazing στην σκληρότητα των υλικών.



Εικόνα 57: Προφίλ σκληρότητας 1ης σειράς μετρήσεων



Εικόνα 58: Προφίλ σκληρότητας 2ης σειράς μετρήσεων

3.2.2. Μικροσκληρομέτρηση Vickers

Οι δοκιμές μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν με τον μετρητή σκληρότητας HV-1000 του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών. Λήφθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας Vickers (HV) κάθετα της ζώνης συγκόλλησης, ξεκινώντας από την περιοχή του χάλυβα, σε απόσταση 6mm από την ζώνη συγκόλλησης, προχωρώντας με διαδοχικά βήματα των 500μm προς τη ζώνη συγκόλλησης, και ύστερα μπαίνοντας στην περιοχή του χυτοσιδήρου, ακολουθώντας το ίδιο βήμα, μέχρι την απόσταση των 6mm από τη ζώνη συγκόλλησης. Πρόσθετες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 500μm πριν και μετά τη ζώνη συγκόλλησης, στις διεπιφάνειες AISI4140-Silvalloy50 και Silvalloy50-GG25, καθώς και στην ζώνη συγκόλλησης για να αποκτηθεί μια πιο συνεκτική εικόνα της μικροσκληρότητας σε αυτές τις περιοχές. Οι μετρήσεις γίνανε με δύναμη 100gf(0.98N) και χρόνο διείδυσης 15sec.

Πίνακας 13: Μέση τιμή μικροσκληρότητας HV για κάθε περιοχή του δείγματος

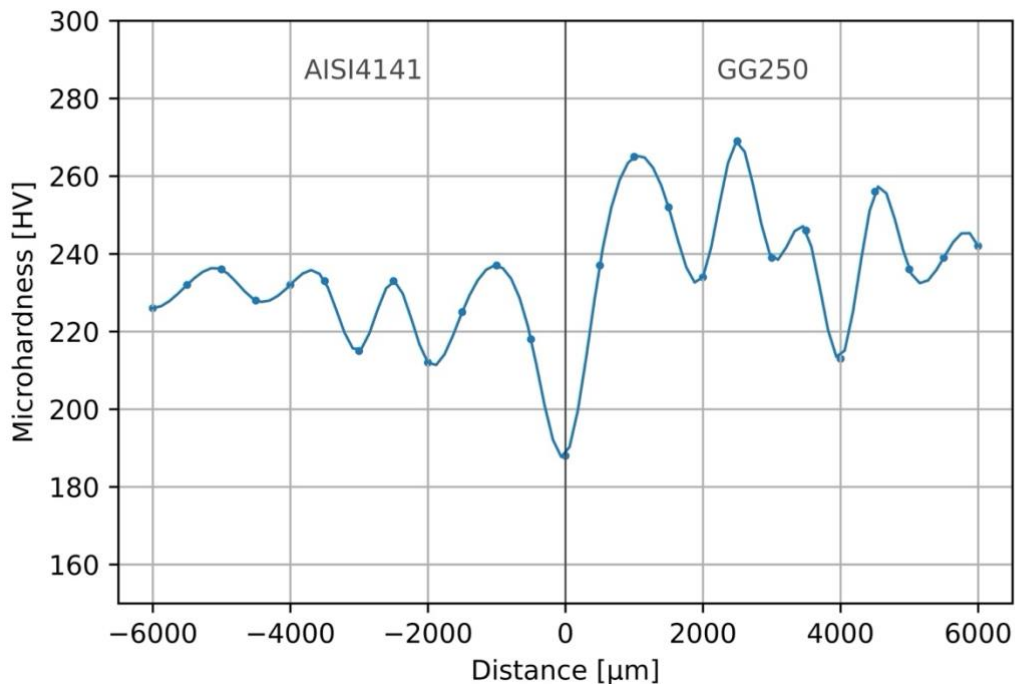
| AISI4140 (-6000 με - 1000 μm) | -500μm | AISI4140- Silvalloy50 interface | Brazing zone | GG25- Silvalloy50 interface | +500μm | GG25 (1000-6000 μm) |
|--|--------|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|--------|---------------------------|
| 228 | 217 | 177 | 183 | 220 | 235 | 241 |

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζεται η μέση τιμή μικροσκληρότητας για κάθε περιοχή της συγκόλλησης. Περιλαμβάνει τη μέση τιμή για το μητρικό υλικό AISI4140 από τις μετρήσεις σε απόσταση -6000μm μέχρι και τα -1000 μm από τη ζώνη συγκόλλησης, την μέση τιμή από 5 μετρήσεις σε απόσταση -500μm από την ζώνη συγκόλλησης, την μέση τιμή από 3 μετρήσεις στη διεπιφάνεια AISI4140-Silvalloy50, την μέση τιμή από 10 μετρήσεις μέσα από τη ζώνη συγκόλλησης, την μέση τιμή από 3 μετρήσεις στη διεπιφάνεια Silvalloy50-GG25, την μέση τιμή από 5 μετρήσεις στα +500μm από τη ζώνη συγκόλλησης και την μέση τιμή από το μητρικό υλικό GG25 από τις μετρήσεις σε απόσταση +1000μm μέχρι και τα 6000μm από τη ζώνη συγκόλλησης.

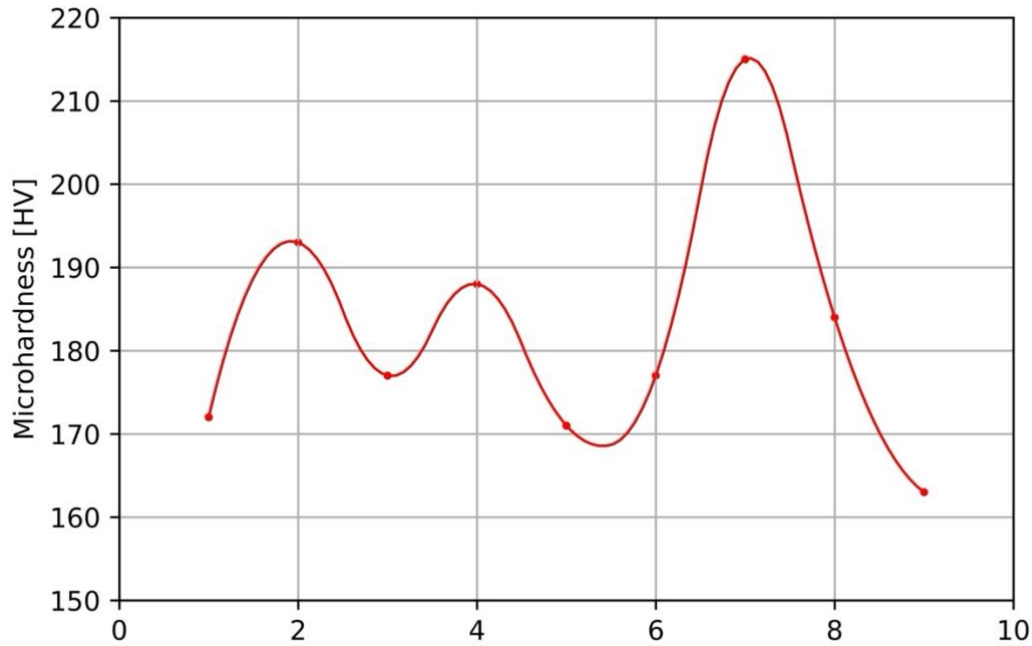
Η μέση μικροσκληρότητα Vickers των μητρικών υλικών AISI4140 και GG25, μετρήθηκε στα 228 HV και 241 HV αντίστοιχα. Παρατηρείται πως οι τιμές μικροσκληρότητας της περιοχής συγκόλλησης είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές των μητρικών μετάλλων, με τη χαμηλότερη μέση τιμή μικροσκληρότητας να αγγίζει τα 183 HV. Αξίζει να σημειωθεί πως στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη των δύο μητρικών υλικών, στα -500μm και +500μm,

παρατηρήθηκε αισθητή μείωση της μικροσκληρότητας στα 217 HV για τον χάλυβα και στα 235 HV για τον χυτοσίδηρο.

Στην Εικόνα 59 και στην Εικόνα 60 παρουσιάζονται οι τιμές μικροσκληρομέτρησης Vickers για το προφίλ ολόκληρης της περιοχής σύνδεσης (των μητρικών υλικών AISI4140 και GG25 και της περιοχής συγκόλλησης) και για τη ζώνη συγκόλλησης (Silvalloy50) αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 59, οι αρνητικές τιμές του άξονα x αναφέρονται στον μικροκραματωμένο χάλυβα AISI4140, οι θετικές τιμές αναφέρονται στον γκρίζο χυτοσίδηρο GG25, και η αρχή του άξονα x, αντιστοιχεί στην ζώνη τήξης, δηλαδή στο μέταλλο πλήρωσης Silvalloy50. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, η περλιτική ζώνη στην περίπτωση του χυτοσιδήρου παρουσίασε μορφολογία με ευρύτερα πλακίδια, επιδεινώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες κοντά στη διεπιφάνεια. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του χάλυβα, η θερμικά επηρεασμένη ζώνη του αποτελείται από σχετικά χονδροειδείς κόκκους φερρίτη με καρβίδια ραβδοειδούς και σφαιροειδούς σχήματος, γεγονός που οδήγησε στη πτώση των τιμών της μικροσκληρότητας.



Εικόνα 59: Προφίλ μικροσκληρότητας των μητρικών υλικών και της ζώνης συγκόλλησης



Εικόνα 60: Προφίλ μικροσκληρότητας στην περιοχή της συγκόλλησης (Silvalloy50)

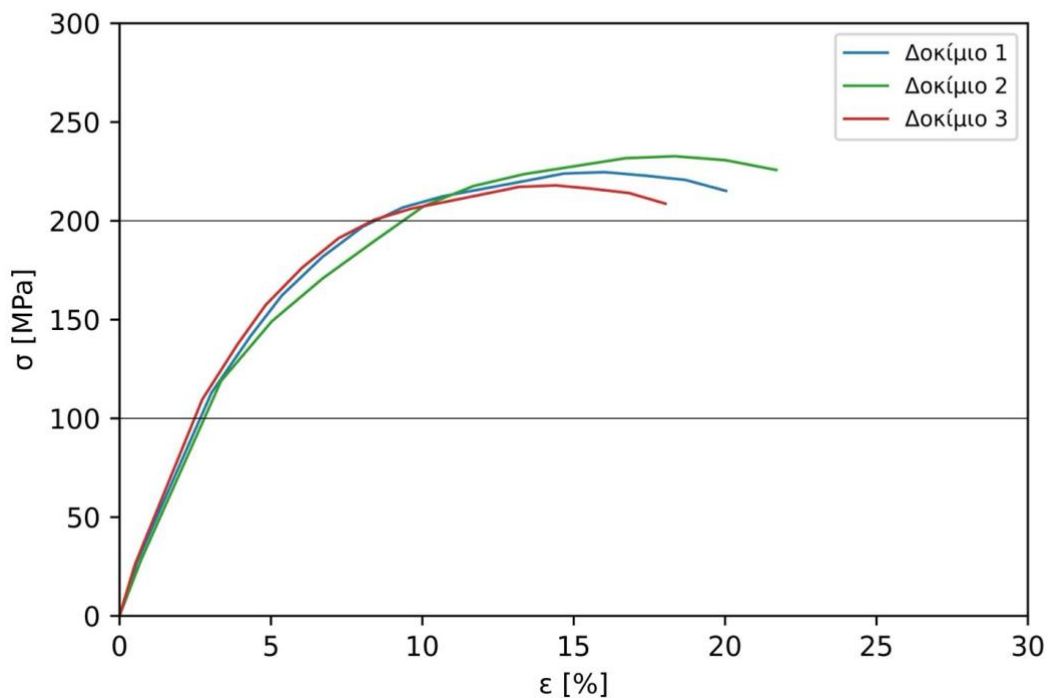
3.2.3. Δοκιμή Εφελκυσμού

Μετά την ολοκλήρωση των μεθόδων εξέτασης της σκληρότητας και μικροσκληρότητας, το τελικό στάδιο μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων αποτέλεσε η δοκιμή εφελκυσμού. Στην συνέχεια, στην Εικόνα 61, παρατίθενται τα διαγράμματα μηχανικής καταπόνησης 3 δοκιμίων, τα οποία έχουν συγκολληθεί με την μέθοδο μεσαίων θερμοκρασιών σε ατμοσφαιρικό φούρνο και έχουν κοπεί σε διαστάσεις σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E8M, καθώς και ο Πίνακας 14 με τις κύριες μηχανικές ιδιότητες που ελήφθησαν από τη δοκιμή αυτή. Σημειώνεται πως χρησιμοποιήθηκε ολόκληρη η διατομή της συγκόλλησης ώστε να εκτιμηθεί η ονομαστική τάση.

Πίνακας 14: Μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων από δοκιμή εφελκυσμού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

| | Συμβατικό όριο διαρροής [MPa] | Όριο 0.2% 0.2% [MPa] | Όριο θραύσης [MPa] | Μέγιστη εφελκυστική αντοχή [MPa] | Επιμήκυνση [%] |
|-----------|-------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------------------|----------------|
| Δοκίμιο 1 | 127 | | 215 | 225 | 20 |
| Δοκίμιο 2 | 130 | | 226 | 233 | 22 |
| Δοκίμιο 3 | 128 | | 208 | 219 | 18 |

Στην Εικόνα 61, το δοκίμιο 1 παρουσιάζεται με μπλε χρώμα, το δοκίμιο 2 με πράσινο χρώμα και το δοκίμιο 3 με κόκκινο χρώμα. Τα αποτελέσματα από την εφελκυστική δοκιμή παρουσιάζουν ικανοποιητική τιμή εφελκυστικής αντοχής, κατά μέσο όρο στα 225MPa, και τυπική συμπεριφορά ελαστικής-πλαστικής παραμόρφωσης, με μέση τιμή ολκιμότητας στο εύρος 18-22%. Παρατηρήθηκε πως η αστοχία προήλθε από την περιοχή του μετάλλου πλήρωσης(Silvalloy50), γεγονός αναμενόμενο, δεδομένου ότι η συγκόλληση ήταν επιτυχής, καθώς η εφελκυστική αντοχή της περιοχής αυτής είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή των βασικών μετάλλων(του χάλυβα AISI4140 και του χυτοσιδήρου GG25). Μπορούμε, επομένως, να συμπεράνουμε πως από τη συγκόλληση brazing δημιουργήθηκαν κοινές διεπιφάνειες χωρίς ελαττώματα με καλή ικανότητα διαβροχής και στα δύο βασικά μέταλλα, καθώς δεν είχαμε αστοχία που προκλήθηκε από αυτές τις περιοχές της ένωσης.



Εικόνα 61: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα τρία δοκίμια εφελκυσμού

3.3. Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός διάβρωσης

3.3.1. Δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης

Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στην ηλεκτροχημική μέθοδο των δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και προσπάθεια χαρακτηρισμού της συμπεριφοράς των δοκιμών ως προς την διάβρωση. Οι παράμετροι και η μεθοδολογία των δοκιμών έχουν αναφερθεί ήδη στο πειραματικό μέρος. Ο χαρακτηρισμός τους βασίζεται στη μορφολογία της καμπύλης, στη θέση της πάνω στο διάγραμμα και στις χαρακτηριστικές παραμέτρους των καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Σε κάθε διάγραμμα θα περιέχονται τρεις καμπύλες: την καμπύλη για την περιοχή της ζώνης συγκόλλησης η οποία αναφέρεται σε περιοχή με εκτεθειμένη κυρίως την ζώνη συγκόλλησης, την καμπύλη για την περιοχή του χάλυβα AISI 4140 η οποία αναφέρεται σε περιοχή με εκτεθειμένη μόνο επιφάνεια του χάλυβα AISI 4140 και την καμπύλη για την περιοχή του χυτοσιδήρου GG25 η οποία αναφέρεται σε περιοχή με εκτεθειμένη μόνο την επιφάνεια του χυτοσιδήρου GG25. Τα διαγράμματα αποσκοπούν, στον προσδιορισμό της επιρροής της θερμοκρασίας του λουτρού (25°C, 50°C και 80°C) στο υλικό κατά την διαδικασία της διάβρωσης και στην ποιοτική σύγκριση της συμπεριφοράς της κάθε περιοχής του δοκιμίου ως προς την διάβρωση.

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικά μεγέθη της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (I_{corr})) των δοκιμών για τις τρεις περιοχές (χάλυβα AISI 4140, χυτοσίδηρο GG25 και ζώνη συγκόλλησης) και για τις τρεις θερμοκρασίες του λουτρού διάβρωσης.

Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά ηλεκτροχημικά μεγέθη της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

| Θερμοκρασία λουτρού | AISI 4140 | | GG25 | | Brazing zone | |
|---------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| | E_{corr} [mV] | I_{corr} [log(A/cm ²)] | E_{corr} [mV] | I_{corr} [log(A/cm ²)] | E_{corr} [mV] | I_{corr} [log(A/cm ²)] |
| 25°C | -536 | -6.94 | -514 | -7.05 | -510 | -7.22 |
| 50°C | -550 | -5.91 | -535 | -6.15 | -527 | -6.26 |
| 80°C | -566 | -5.20 | -551 | -5.40 | -543 | -5.52 |

Στην Εικόνα 62, στην Εικόνα 63, και στην Εικόνα 64 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των τριών περιοχών των δοκιμών, χάλυβας AISI 4140, χυτοσίδηρος GG25 και ζώνη συγκόλλησης, σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%κ.β. με pH=3

στους 25°C, 50°C και 80°C αντίστοιχα. Γίνεται επίσης η θεώρηση ότι το E_{corr} ταυτίζεται με την τιμή του OCP.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των καμπύλων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης παρατηρείται μια αναλογικότητα στην μείωση της αντίστασης απέναντι στη διάβρωση, σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού διάβρωσης και για τις τρεις περιοχές των δειγμάτων. Σε καμία από τις θερμοκρασίες λουτρού δεν παρατηρείται παθητική περιοχή μετά το σημείο του OCP σε κάποια περιοχή των δοκιμίων. Δηλαδή σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μια συνεχής διάλυση και απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του μετάλλου, χωρίς να υπάρχει δημιουργία συμπαγών οξειδίων τα οποία να παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου και εμποδίζουν την περαιτέρω διάβρωση.

Ένας σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό της αντίστασης στην διάβρωση σε διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης είναι το OCP. Συνήθως όσο πιο θετική είναι η τιμή του, τόσο μικρότερη είναι η τάση του υλικού να διαβρωθεί. Και στα τρία διαγράμματα το δοκίμιο με εκτεθειμένη την ζώνη συγκόλλησης φαίνεται να εμφανίζει την μικρότερη τάση προς διάβρωση, καθώς χαρακτηρίζεται από το θετικότερο OCP και αντιστοίχως ακολουθεί το δοκίμιο με εκτεθειμένη την περιοχή του χυτοσιδήρου GG25 το οποίο έχει θετικότερη τιμή OCP από το δοκίμιο με εκτεθειμένη την ζώνη του χάλυβα AISI 4140 το οποίο είναι τελευταίο.

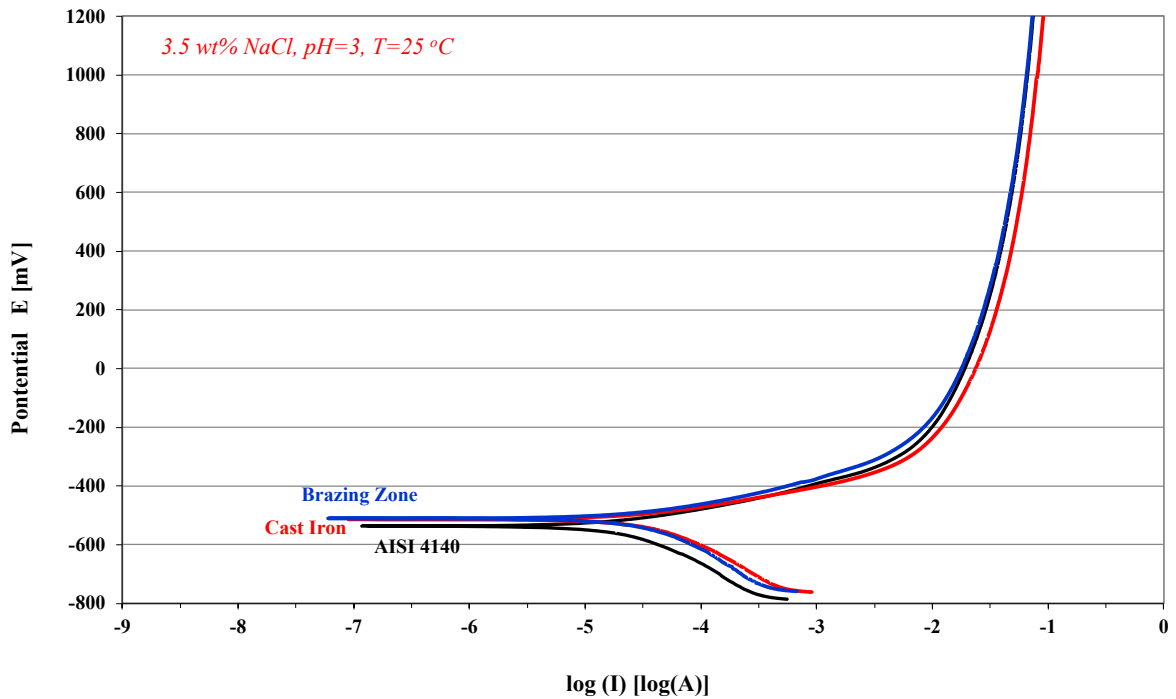
Το δεύτερο κριτήριο είναι η τιμή πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (I_{corr}), δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος συγκεκριμένα στο OCP, η οποία όσο χαμηλότερη είναι τόσο καλύτερη είναι η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του υλικού. Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο, η καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσιάζεται σε όλες τις θερμοκρασίες του λουτρού διάβρωσης, ξανά, από το δοκίμιο με εκτεθειμένη την ζώνη συγκόλλησης, ακολουθούμενο από το δοκίμιο με εκτεθειμένη την ζώνη του χυτοσιδήρου GG25, και τέλος από το δοκίμιο με εκτεθειμένη την ζώνη του χάλυβα AISI 4140.

Από τα παραπάνω, είναι φανερό πω η αντίσταση στη διάβρωση μεταφράζεται σε αυτά τα διαγράμματα μέσω της υψηλής τάσης και της χαμηλής πυκνότητας ρεύματος των καμπυλών. Επομένως, είναι επιθυμητό οι θέσεις των καμπυλών των δοκιμίων να τείνουν προς τα πάνω και αριστερά στο διάγραμμα, διότι με αυτόν τον τρόπο υποδηλώνεται η δυσκολία του επιθετικού περιβάλλοντος να υποβαθμίσει και να κατακερματίσει το προς εξέταση υλικό. [31]

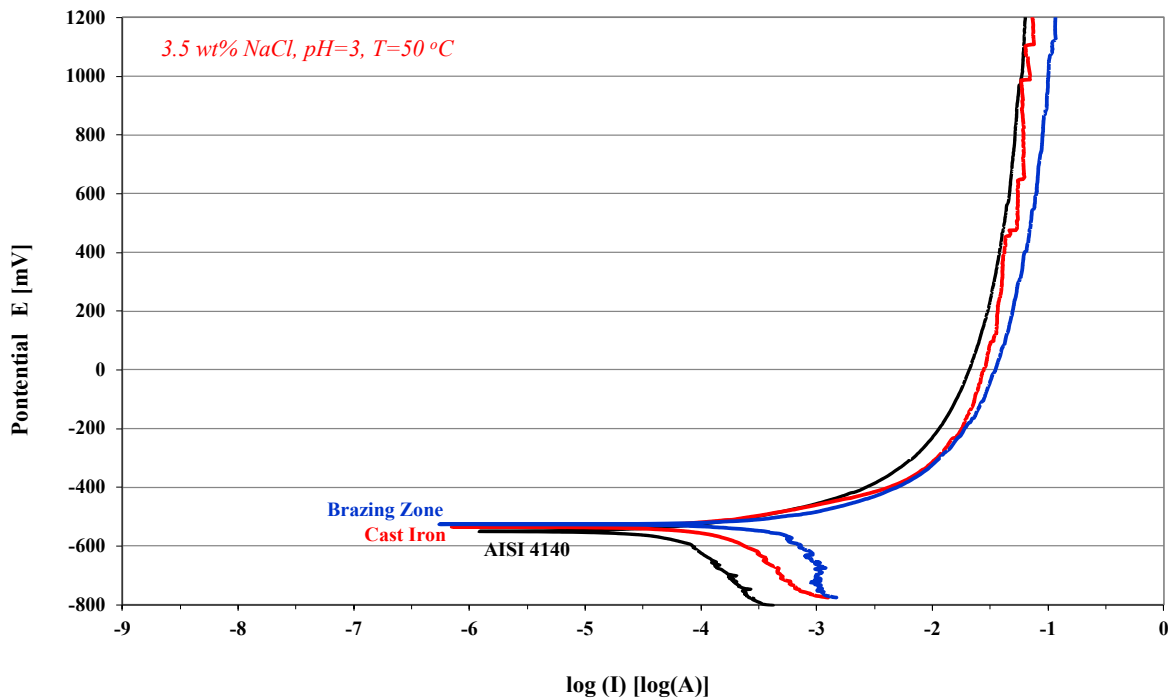
Εκτός από την πυκνότητα ρεύματος στο OCP, σημαντική είναι και η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος και στο υπόλοιπο εύρος της μέτρησης και πιο συγκεκριμένα μετά από το σημείο του OCP. Και στα τρία διαγράμματα, και οι τρεις διαφορετικές εκτεθειμένες περιοχές σχηματίζουν πανομοιότυπες καμπύλες διάβρωσης μετά το OCP, με τις τιμές πυκνότητας ρεύματος να ανεβαίνουν με απότομο ρυθμό υποδηλώνοντας την ταχεία διάβρωση που λαμβάνει χώρα σε κάθε περιοχή. Οι καμπύλες παρουσιάζουν μια συνεχή διάβρωση των υλικών χωρίς κάποιο ίχνος σχηματισμού προστατευτικών οξειδίων ή την ύπαρξη ζώνης παθητικοποίησης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Για την θερμοκρασία διαβρωτικού λουτρού στους 25°C και οι τρεις καμπύλες «πατάνε» οριακά η μία πάνω στην άλλη χωρίς να εμφανίζουν σημαντικές διαφορές. Για τις θερμοκρασίες 50°C και 80°C, αρχίζουν να αποκλίνουν λίγο η μία από την άλλη μετά την τιμή των -400mV.

Συνοψίζοντας, η συμπεριφορά απέναντι στη διάβρωση της ζώνης brazing είναι καλύτερη από την συμπεριφορά του χάλυβα και του χυτοσιδήρου σε όλες τις θερμοκρασίες λουτρών διάβρωσης, αποτέλεσμα λογικό καθώς αποτελείται από στοιχεία τα οποία διαβρώνονται δυσκολότερα από τα άλλα υλικά. Αυτή, όμως, η διαφοροποίηση δεν είναι έντονη, διότι το εκτεθειμένο μέρος της ζώνης συγκόλλησης περιέχει κατά ένα μεγάλο μέρος και επιφάνεια του χάλυβα και του χυτοσιδήρου εκτεθειμένη στο λουτρό διάβρωσης, καθώς η ζώνη συγκόλλησης είναι αρκετά μικρή. Ως συνέπεια, λαμβάνεται ένας «μέσος όρος» στην συμπεριφορά της ζώνης συγκόλλησης κατά την διάβρωση.

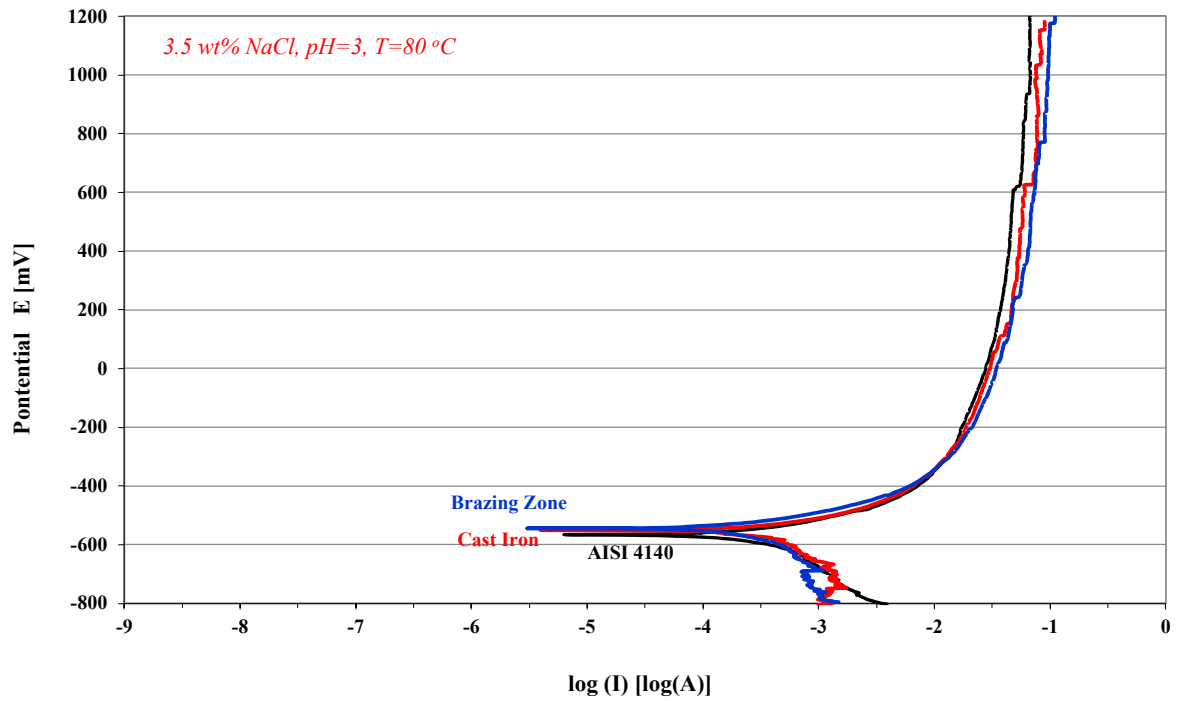
Τόσο οι ανοδικές όσο και οι καθοδικές αντιδράσεις ενισχύθηκαν λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του λουτρού. Διαπιστώθηκε ότι με τη μείωση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη, η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (I_{corr}) μειώθηκε και το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) μετατοπίστηκε προς μια πιο καθοδική πλευρά. Συγκριτικά, όλα τα υλικά παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες έναντι της διάβρωσης στους 25°C, ενδιάμεσες ιδιότητες στους 50°C και τις χειρότερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στους 80°C. Αντίστοιχα, σε κάθε θερμοκρασία λουτρού, παρατηρήθηκε πως η ζώνη συγκόλλησης παρουσίασε καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σχέση με τον χυτοσίδηρο, ο οποίος με την σειρά του παρουσίασε καλύτερη αντίσταση στην διάβρωση από τον χάλυβα. Καθώς μεγάλωνε η θερμοκρασία εμβάπτισης, το I_{corr} σε όλες τις περιπτώσεις αυξανόταν σταδιακά, υποδεικνύοντας ότι αυξανόταν και ο ρυθμός διάβρωσης, δεδομένου ότι η θερμοκρασία είναι η κινητήρια δύναμη για τη διάχυση ιόντων στα πιο ενεργά κράματα.



Εικόνα 62: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων με την ζώνη συγκόλλησης, την περιοχή του χάλυβα και την περιοχή του χυτοσιδήρου, σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, pH=3 και θερμοκρασία λουτρού 25°C



Εικόνα 63: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων με την ζώνη συγκόλλησης, την περιοχή του χάλυβα και την περιοχή του χυτοσιδήρου, σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, pH=3 και θερμοκρασία λουτρού 50°C



Εικόνα 64: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης των δοκιμίων με την ζώνη συγκόλλησης, την περιοχή του χάλυβα και την περιοχή του χυτοσιδήρου, σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, pH=3 και θερμοκρασία λουτρού 80°C

3.4. Χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων διάβρωσης

3.4.1. Περιθλασιμετρία ακτινών X

Η ταυτοποίηση των φάσεων των προϊόντων διάβρωσης, που σχηματίστηκαν, κατά την δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης με θερμοκρασία ηλεκτρολύτη στους 25°C, 50°C και 80°C, στην επιφάνεια της ζώνης συγκόλλησης, της περιοχής του χάλυβα, και της περιοχής του χυτοσιδήρου, διερευνήθηκε με περίθλαση ακτινών X (XRD).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν δίνονται ομαδοποιημένα τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για κάθε διαβρωμένη επιφάνεια (τον χάλυβα AISI 4140, τον χυτοσίδηρο GG25, και την ζώνη συγκόλλησης), με την Εικόνα 65 να αναφέρεται στα δείγματα που διαβρώθηκαν σε θερμοκρασία 25°C, την Εικόνα 66 να αναφέρεται στα δείγματα που διαβρώθηκαν σε θερμοκρασία 50°C, και την Εικόνα 67 να αναφέρεται αντίστοιχα στα δείγματα που διαβρώθηκαν σε θερμοκρασία λουτρού 80°C. Σε κάθε διάγραμμα, τα αποτελέσματα κάθε δείγματος αναπαρίστανται με διαφορετικό χρώμα, ανάλογα με την επιφάνεια που ήταν εκτεθειμένη στο λουτρό διάβρωσης. Το κίτρινο χρώμα συμβολίζει τα δείγματα που είχαν εκτεθειμένη στο λουτρό διάβρωσης την ζώνη συγκόλλησης, το κόκκινο την εκείνα που είχαν εκτεθειμένη την περιοχή του χυτοσιδήρου, και το μπλε χρώμα αναφέρεται στα δείγματα τα οποία είχαν εκτεθειμένη στο λουτρό διάβρωσης την επιφάνεια του χάλυβα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταυτοποίηση των φάσεων είναι εφικτή για ελάχιστο κλάσμα όγκου 2% και ελάχιστο μέσο μέγεθος κόκκων 0,2 μm. Εξίσου, σημαντικές παράμετροι για την ταυτοποίηση των φάσεων, είναι η ομοιομορφία της διασποράς τους και η μορφολογία τους. [31]

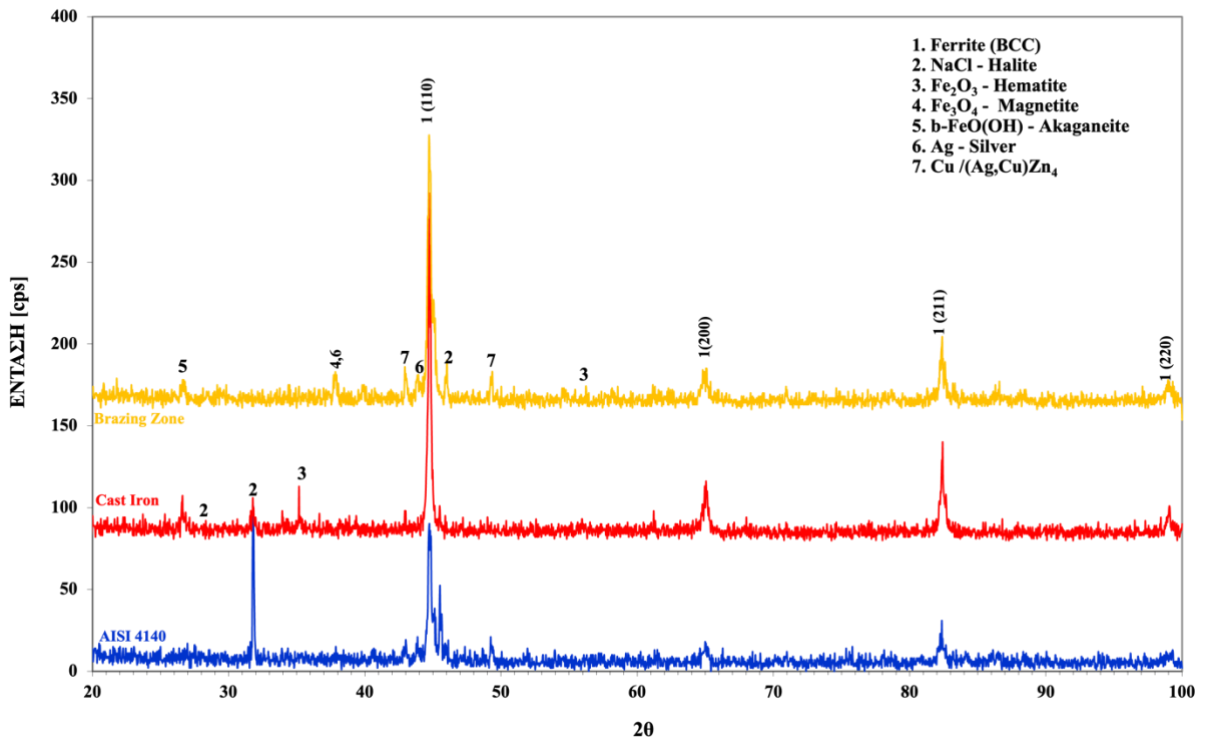
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης δεν μεταβλήθηκε σημαντικά λόγω των μεταβολών της θερμοκρασίας του διαβρωτικού λουτρού. Σε όλα τα δείγματα και όλες τις θερμοκρασίες ανιχνεύθηκαν τα τυπικά προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου, αιματίτης (Fe₂O₃), μαγνητίτης (Fe₃O₄) και ακαγενίτης (β-FeOOH), τα οποία παρήχθησαν και κάλυψαν εν μέρει τη ζώνη συγκόλλησης κατά τη διάρκεια της διάβρωσης τόσο του φαιού χυτοσιδήρου όσο και του μικροκραματωμένου χάλυβα. Παρατηρήθηκε επίσης ύπαρξη NaCl σε όλα τα δείγματα, πράγμα λογικό καθώς ο ηλεκτρολύτης στον οποίον βυθίστηκαν περιείχε NaCl σε 3.5%κ.β. περιεκτικότητα.

Η ανίχνευση των υποστρωμάτων σιδήρου έδειξε ανακλάσεις 2θ που αντιστοιχούν σε 44,76°(110), 65,05°(200), 82,29°(211) και 98,66°(220), με τον προσανατολισμό (110) να

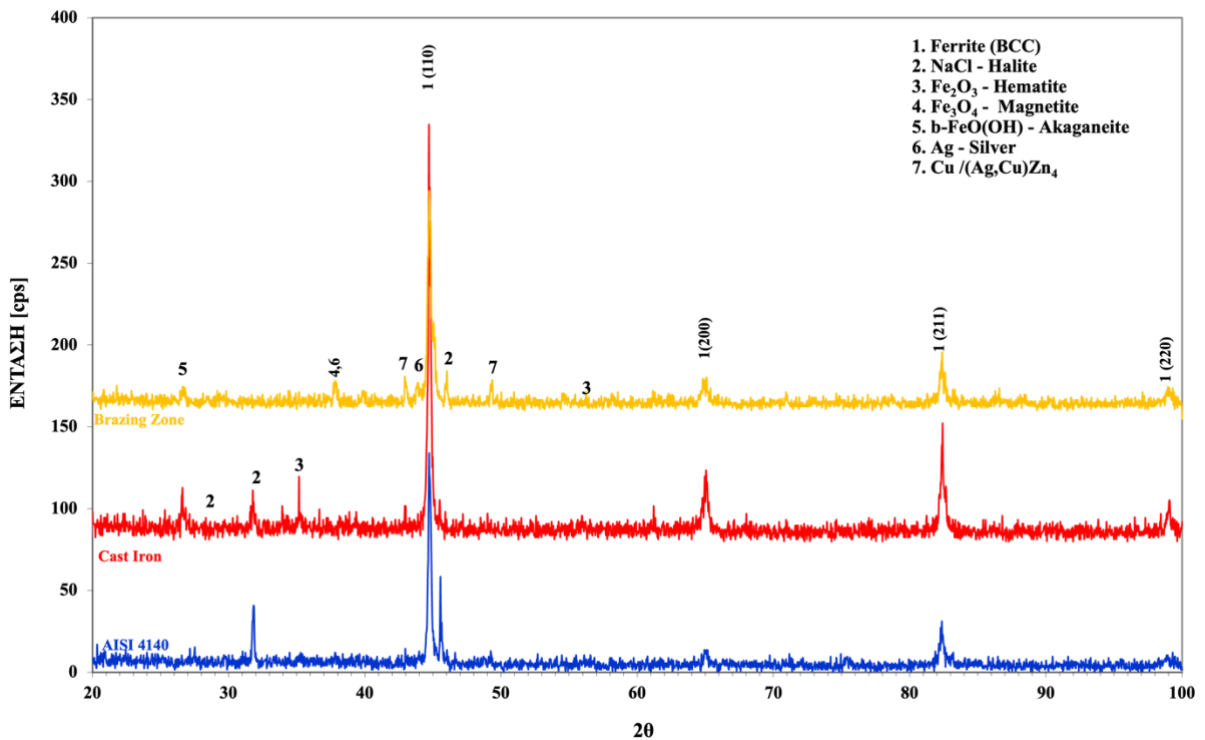
παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ένταση περίθλασης. Η ύπαρξή τους σε όλα τα δείγματα, υποδηλώνει την περλιτική μικροδομή του χυτοσιδήρου και την επαναφερμένη μαρτενσιτική μικροδομή του χάλυβα η οποία ταυτοποιείται μέσω του φερρίτη. Είναι λογικό να ανιχνεύονται και στην ζώνη συγκόλλησης, καθώς εκατέρωθεν της υπάρχουν τα δύο μητρικά υλικά, από την μια μεριά ο φαιός χυτοσίδηρος GG25, και από την άλλη μεριά ο μικροκραματωμένος χάλυβας AISI 4140.

Στην ζώνη συγκόλλησης, πέρα από τα προαναφερθέντα, ανιχνεύτηκε επίσης στερεό διάλυμα Ag και στερεό διάλυμα Cu με Ag και Zn, τα οποία συνιστούν τις δύο φάσεις του υλικού πλήρωσης που ταυτοποιήθηκαν με το SEM.

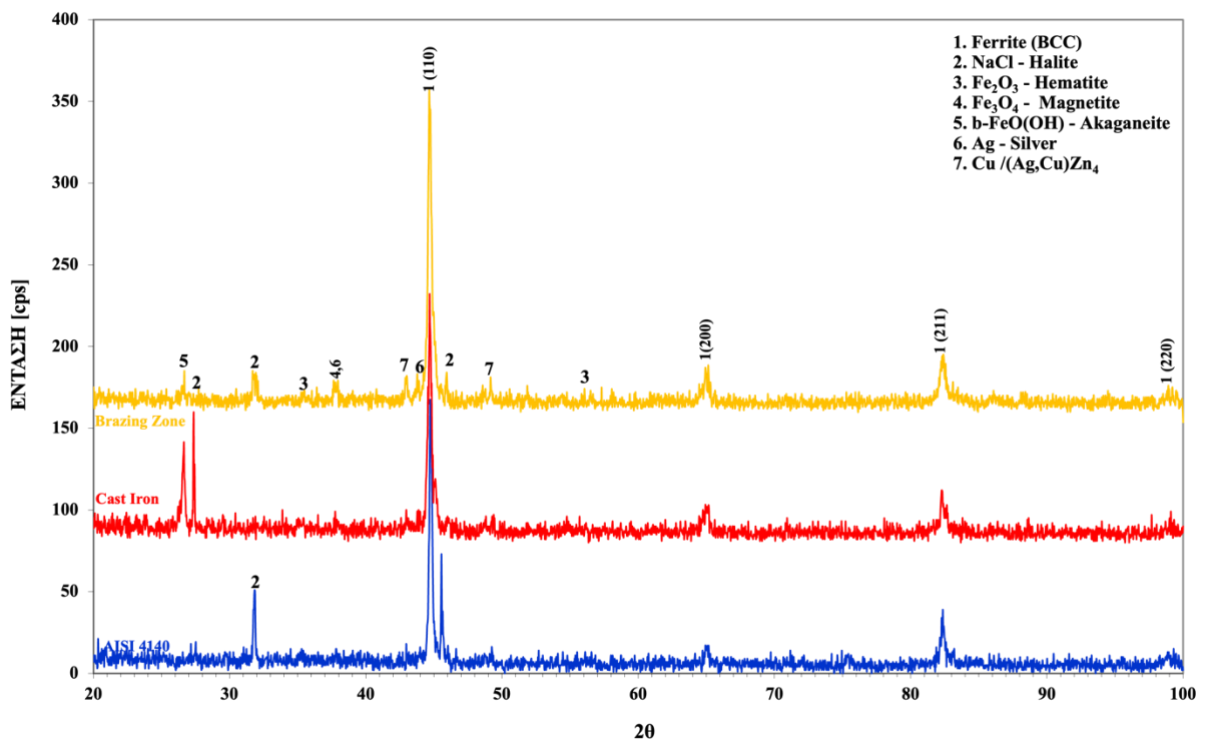
Η ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης και των ποσοστών τους, τα οποία υπάρχουν στην επιφάνεια των μητρικών υλικών και της ζώνης συγκόλλησης, βασίζεται σε ένα ποσοστό στην τυχαιότητα, διότι το μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων διάβρωσης αποδесμεύεται από την επιφάνεια διάβρωσης και διαφύγει προς το υδατικό διάλυμα του ηλεκτρολύτη, καθώς είναι ευδιάλυτα και διαλύονται γρήγορα στο λουτρό διάβρωσης. Για αυτόν τον λόγο, τα προϊόντα διάβρωσης ανιχνεύονται σε τόσο χαμηλό ποσοστό και δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συγκριτικό πόρισμα για την ποσοτικοποίηση αυτών ανάλογα με τη θερμοκρασία λουτρού και από δείγμα σε δείγμα. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, με την συνεχή διάβρωση των δοκιμίων χωρίς ύπαρξη ζώνης παθητικοποίησης, καθώς τα παραγόμενα οξείδια απομακρύνονται άμεσα από την επιφάνεια του μετάλλου. Όποτε μπορεί να γίνει σαφές ότι στο κεφάλαιο αυτό έγινε προσπάθεια μόνο ταυτοποίησης και όχι ποσοτικοποίησης των προϊόντων διάβρωσης.



Εικόνα 66: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X των δειγμάτων με εκτεθειμένη την επιφάνεια του AISI 4140, του GG25 και της ζώνης συγκόλλησης, τα οποία διαβρώθηκαν μέσω δοκιμής ποτενοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%κ.β. στους 25°C



Εικόνα 65: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτινών X των δειγμάτων με εκτεθειμένη την επιφάνεια του AISI 4140, του GG25 και της ζώνης συγκόλλησης, τα οποία διαβρώθηκαν μέσω δοκιμής ποτενοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%κ.β. στους 50°C

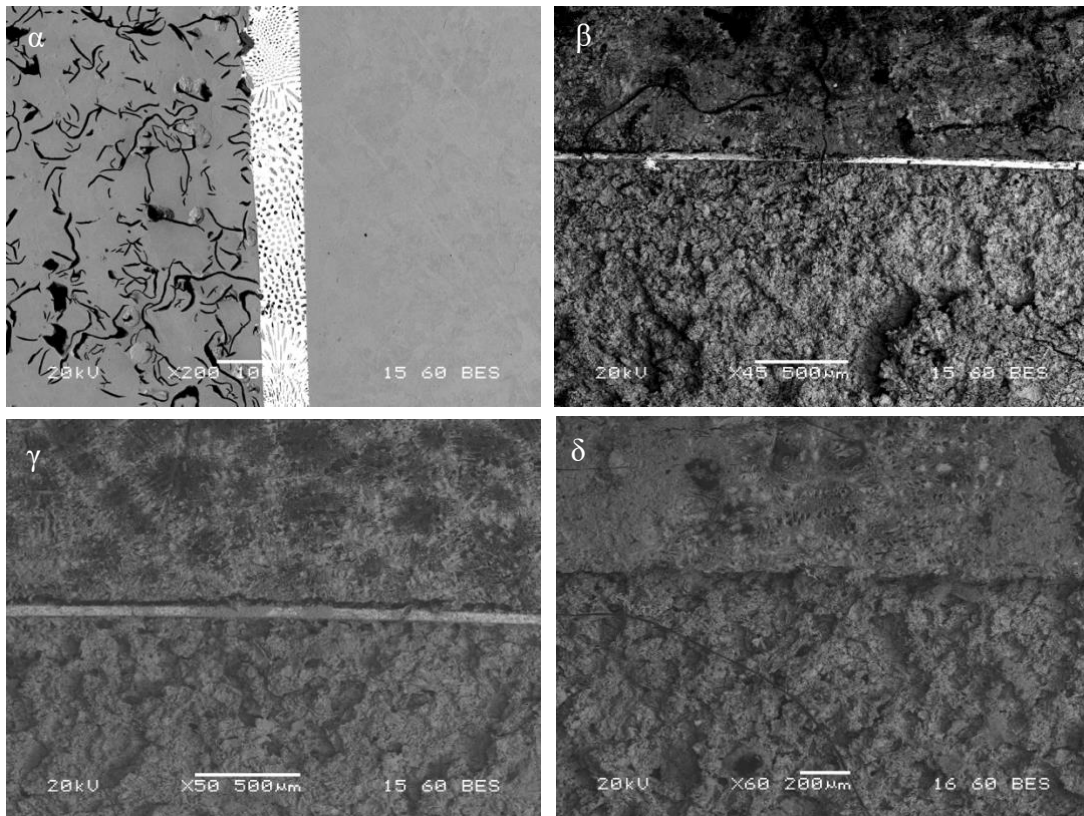


Εικόνα 67: Συγκριτικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των δειγμάτων με εκτεθειμένη την επιφάνεια του AISI 4140, του GG25 και της ζώνης συγκόλλησης, τα οποία διαβρώθηκαν μέσω δοκιμής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%κ.β. στους 80°C

3.4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-EDS

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφική μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών όλων των δοκιμών που υποβλήθηκαν σε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, μέσω της Ηλεκτρονική Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), με σκοπό το χαρακτηρισμό των προϊόντων διάβρωσης, και της συμπεριφοράς των μικροδομών, αλλά και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάμεσα στα δείγματα από τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες του λουτρού διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται εικόνες μικροδομής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με στοιχειακές αναλύσεις και εικόνες μικροδομής δευτερογενών ηλεκτρονίων. Παρατίθενται επίσης παραδείγματα από την αρχική κατάσταση των as received δειγμάτων κατευθείαν μετά τη συγκόλληση, ως αρχή σύγκρισης με τα διαβρωμένα δοκίμια.

Στην Εικόνα 68 παρουσιάζονται μικρογραφίες μικρής μεγέθυνσης τις γενικότερης περιοχής συγκόλλησης για τα δείγματα, as received(α) και ποτενσιοδυναμικής πόλωσης στους 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ) αντίστοιχα, με σκοπό την μακροσκοπική σύγκριση των αποτελεσμάτων της διάβρωσης για τα δύο βασικά μέταλλα, για την ζώνη συγκόλλησης και πέριξ της. Ο χάλυβας φαίνεται να διαβρώνεται με πιο έντονο τρόπο από τον χυτοσίδηρο, με εμφανείς κατακερματισμένες κοιλότητες, ενώ στον χυτοσίδηρο παρατηρείται μακροσκοπικά ο σχηματισμός συμπαγέστερων οξειδίων από τον χάλυβα. Στην ζώνη συγκόλλησης, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του λουτρού διάβρωσης, παρατηρείται μερική μέχρι και ολοκληρωτική επικάλυψη της ζώνης brazing από τα προϊόντα της διάβρωσης(δ). Στην μικρογραφία (β) εμφανίζεται το δείγμα διάβρωσης στους 25°C και παρατηρείται σχεδόν σε όλο το μήκος του, ρωγμάτωση της ζώνης συγκόλλησης κοντά στην περιοχή της διεπιφάνειάς της με τον χυτοσίδηρο GG25. Παρατηρείται επίσης μια κοιλότητα και από τις δύο μεριές της ζώνης brazing, στην διεπιφάνειες επαφής με τον GG25 και τον AISI 4140, η οποία γίνεται ολοένα και βαθύτερη, με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Για όλα τα παραπάνω φαινόμενα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του λουτρού διάβρωσης, τα αποτελέσματα είναι εντονότερα.



Εικόνα 68: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-γενικότερη περιοχή της συγκόλλησης στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ)

Στην συνέχεια, θα γίνει μια μικρή αναφορά στην κατάσταση των βασικών μετάλλων, χάλυβας AISI 4140 και χυτοσίδηρος GG25, για τα δείγματα θερμοκρασίας λουτρού διάβρωσης 25°C. Δεν θα γίνει περαιτέρω ανάλυση για μεγαλύτερες θερμοκρασίες διάβρωσης, διότι τα φαινόμενα μόνο οξύνονται, χωρίς να αλλάζει η φύση τους, και έχουν ήδη προσδιοριστεί τα προϊόντα διάβρωσης στο προηγούμενο κεφάλαιο μέσω XRD. Στις μικρογραφίες στην Εικόνα 69 παρατίθεται ο χάλυβας στην κατάσταση as received(α) και διαβρωμένη με θερμοκρασία λουτρού 25°C(β, γ, δ), για σύγκριση, καθώς και δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης για την κάθε περιοχή. Μπορεί να παρατηρηθεί πως έχει διαβρωθεί ομοιόμορφα στην επιφάνειά του, με πιο έντονη διάβρωση κοντά στην ζώνη brazing και είναι επικαλυμμένος με προϊόντα διάβρωσης όπως φαίνεται στην στοιχειακή ανάλυση της μικρογραφίας (β) και (γ). Επίσης παρατηρείται πως τα προϊόντα διάβρωσης δεν είναι τόσο συμπαγή καθώς στην στοιχειακή ανάλυση της μικρογραφίας (δ) η περιεκτικότητα του σιδήρου είναι κοντά στις τιμές του as received δείγματος, γεγονός που υποδεικνύει πως το υπόστρωμα είναι εκτεθειμένο.

Στις μικρογραφίες της Εικόνα 70 εμφανίζεται ο χυτοσίδηρος σε κατάσταση as received(α) και διαβρωμένη στους 25°C(β, γ, δ), μαζί με τα δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης για την κάθε περιοχή. Παρατηρείται ομοιόμορφη διάβρωση στην επιφάνειά του και εντονότερη διάβρωση κοντά στη ζώνη συγκόλλησης από ότι στον χάλυβα. Τα προϊόντα διάβρωσης εμφανίζονται πιο συμπαγή στην επιφάνειά του από ότι στον χάλυβα και με την στοιχειακή ανάλυση στις ρωγμές των οξειδίων(δ) διακρίνονται περιεκτικότητες σιδήρου πλησιέστερες προς αυτές του as received δείγματος, που υποδεικνύει, όπως και στον χάλυβα πως η επιφάνεια δεν είναι πλήρως καλυμμένη από οξείδια και είναι ακόμα εκτεθειμένο το υπόστρωμα σε κάποια σημεία.

Στον Πίνακα 16 εμφανίζονται οι περιεκτικότητες για τα δείγματα των μικρογραφιών από την στοιχειακή ανάλυσή τους για την καλύτερη σύγκρισή τους στα δείγματα as received, τις οξειδωμένες επιφάνειες και τα υποστρώματα του χάλυβα και του χυτοσιδήρου στα διαβρωμένα δείγματα. Για την στοιχειακή ανάλυση του as received χυτοσιδήρου, χρησιμοποιήθηκε η φάση που είναι πλούσια σε P, και μπορούμε να δούμε πως στο διαβρωμένο δείγμα η περιεκτικότητά του P έχει μειωθεί αρκετά, και στην στοιχειακή ανάλυση του υποστρώματος του διαβρωμένου δείγματος έχει εξαλειφθεί πλήρως κάθε ίχνος P.

Πίνακας 16: Δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης για τον χάλυβα και τον χυτοσίδηρο στην κατάσταση as received και σε διαβρωμένη κατάσταση στους 25°C

| Στοιχείο | Χάλυβας AISI 4140 [at%] | | | Χυτοσίδηρος GG25 [at%] | | |
|-----------|-------------------------|-------------|-----------|------------------------|-------------|-----------|
| | As received | Διαβρωμένος | Υπόστρωμα | As received | Διαβρωμένος | Υπόστρωμα |
| Si | 0.24 | - | - | 1.01 | 1.22 | - |
| P | - | - | - | 15.63 | 2.00 | - |
| S | - | - | - | - | 0.63 | - |
| Cr | 0.40 | - | - | 1.26 | - | 0.32 |
| Mn | 0.49 | 3.06 | 5.02 | 0.51 | 1.47 | 3.48 |
| Fe | 98.86 | 66.67 | 93.66 | 81.58 | 44.85 | 95.54 |
| Cu | - | - | - | - | - | - |
| O | - | 20.44 | - | - | 38.92 | - |
| Na | - | 9.12 | 0.50 | - | 5.94 | - |
| Cl | - | 0.71 | 0.82 | - | 1.28 | 0.66 |

Όσον αφορά την ζώνη του brazing, θα αναλυθούν ξεχωριστά οι συμπεριφορές της μητρικής φάσης Ag-Cd και της φάσης Cu-Zn. Η εξέλιξη της φάσης του χαλκού από το δείγμα as received και στις θερμοκρασίες διάβρωσης 25°C, 50°C και 80°C παρουσιάζεται, οπτικά με μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, συνοδευόμενες από την στοιχειακή ανάλυση στην κάθε θερμοκρασία αντίστοιχα, στην Εικόνα 71. Στους 25°C(β) τα φαινόμενα διάβρωσης είναι ήπια για αυτήν την φάση, ενώ στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες 50°C(γ) και 80°C(δ) παρατηρείται έντονη προσβολή της φάσης Cu-Zn.

Φαίνεται ότι σε αυτήν την φάση έχουμε φαινόμενα αποψευδαργύρωσης, καθώς η περιεκτικότητα της φάσης σε Zn, επιφανειακά, μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι να εξαλειφθεί τελείως στο δείγμα των 80°C(δ). Η αποψευδαργύρωση είναι μια μορφή διάβρωσης η οποία ανήκει στην κατηγορία της επιλεκτικής απόπλυσης. Παράλληλα φαίνεται να ανιχνεύεται ZnCl₂ στην στοιχειακή ανάλυση του δείγματος των 50°C(γ) στην Εικόνα 72, η οποία απεικονίζει την απόθεση προϊόντων διάβρωσης πάνω στην ζώνη συγκόλλησης. Το φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης παρατηρείται από την μορφολογία των κοιλοτήτων διάβρωσης στις θέσεις που αρχικά υπήρχε η φάση στερεού διαλύματος Cu-Zn, οι οποίες γίνονται ολοένα και πιο έντονες με την αύξηση της θερμοκρασίας διάβρωσης.

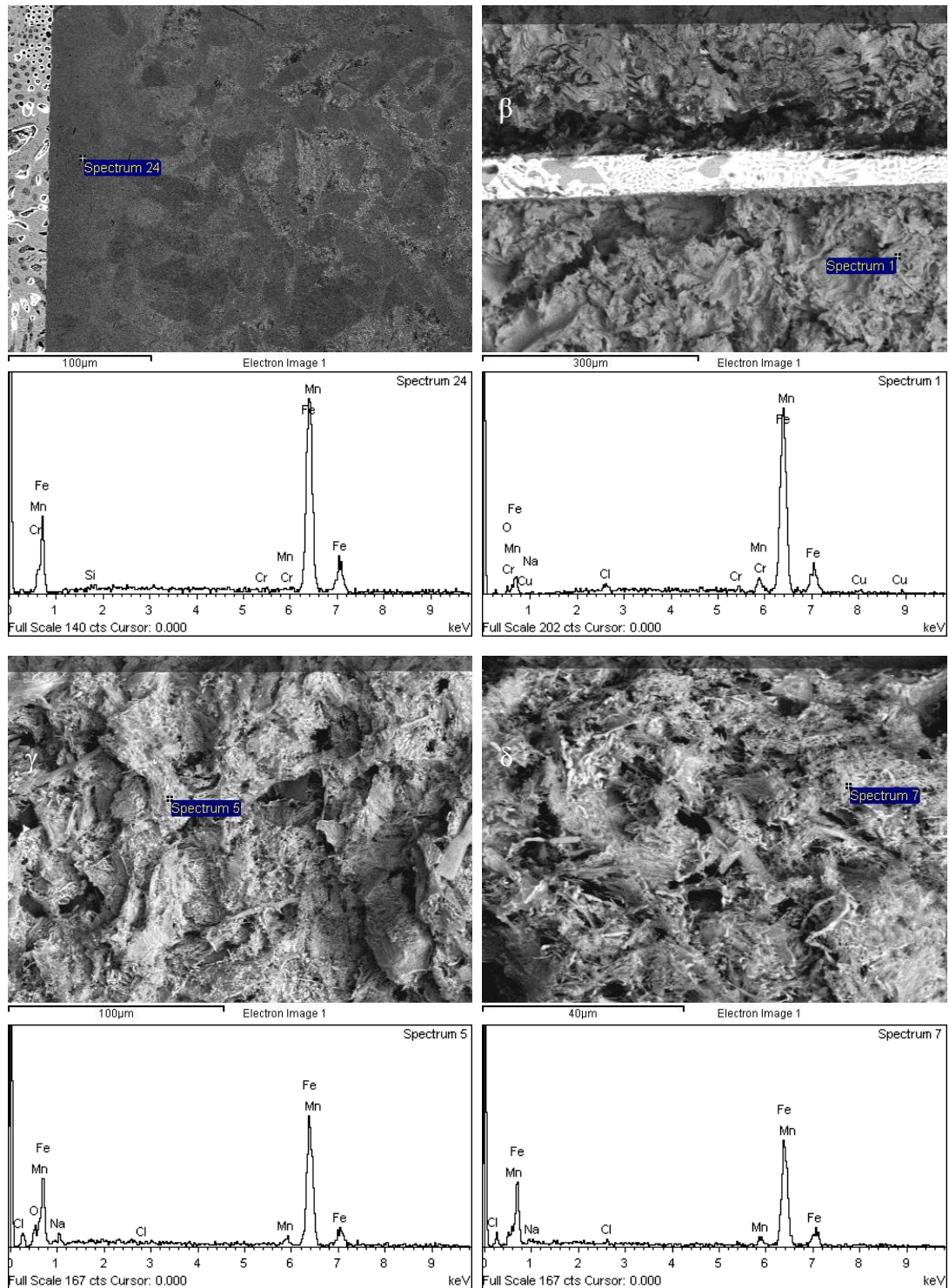
Ο Zn έχει μεγάλη τάση να διαλύεται, ενώ ο Cu έχει μεγάλη τάση να ανάγεται, με το E° για τον ψευδάργυρο να είναι -763 mV, ενώ το E° για τον χαλκό να είναι 337 mV, γεγονός που δείχνει τις παραπάνω τάσεις. Η διάλυση των λιγότερο ευγενών ατόμων του Zn ξεκίνησε στην επιφάνεια και επέτρεψε τον σταδιακό σχηματισμό διασυνδεδεμένων διαδρομών του λιγότερο ευγενούς στοιχείου στην δυαδική φάση στερεού διαλύματος Cu-Zn, επιτρέποντας έτσι τη συνέχεια της επιλεκτικής απόπλυσης από την επιφάνεια, σε ορισμένο βάθος, αφήνοντας πίσω ένα πορώδες επιφανειακό στρώμα εμπλουτισμένο με Cu. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οδηγήσει σε περιοχές ανάπτυξης ψαθυρών ρωγμών, οι οποίες οδηγούν συνήθως σε μηχανικές αστοχίες, καθώς και στην απελευθέρωση άλλων κραματικών στοιχείων.

Η εξέλιξη της μητρικής φάσης του αργύρου από το δείγμα as received(α) και στις θερμοκρασίες λουτρού διάβρωσης 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ) παρουσιάζεται, οπτικά με μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, συνοδευόμενες από την στοιχειακή ανάλυση στην κάθε θερμοκρασία αντίστοιχα, στην Εικόνα 72. Παρατηρείται πως η φάση του αργύρου υποφέρει αισθητά λιγότερο από την φάση του χαλκού λόγω της διάβρωσης,

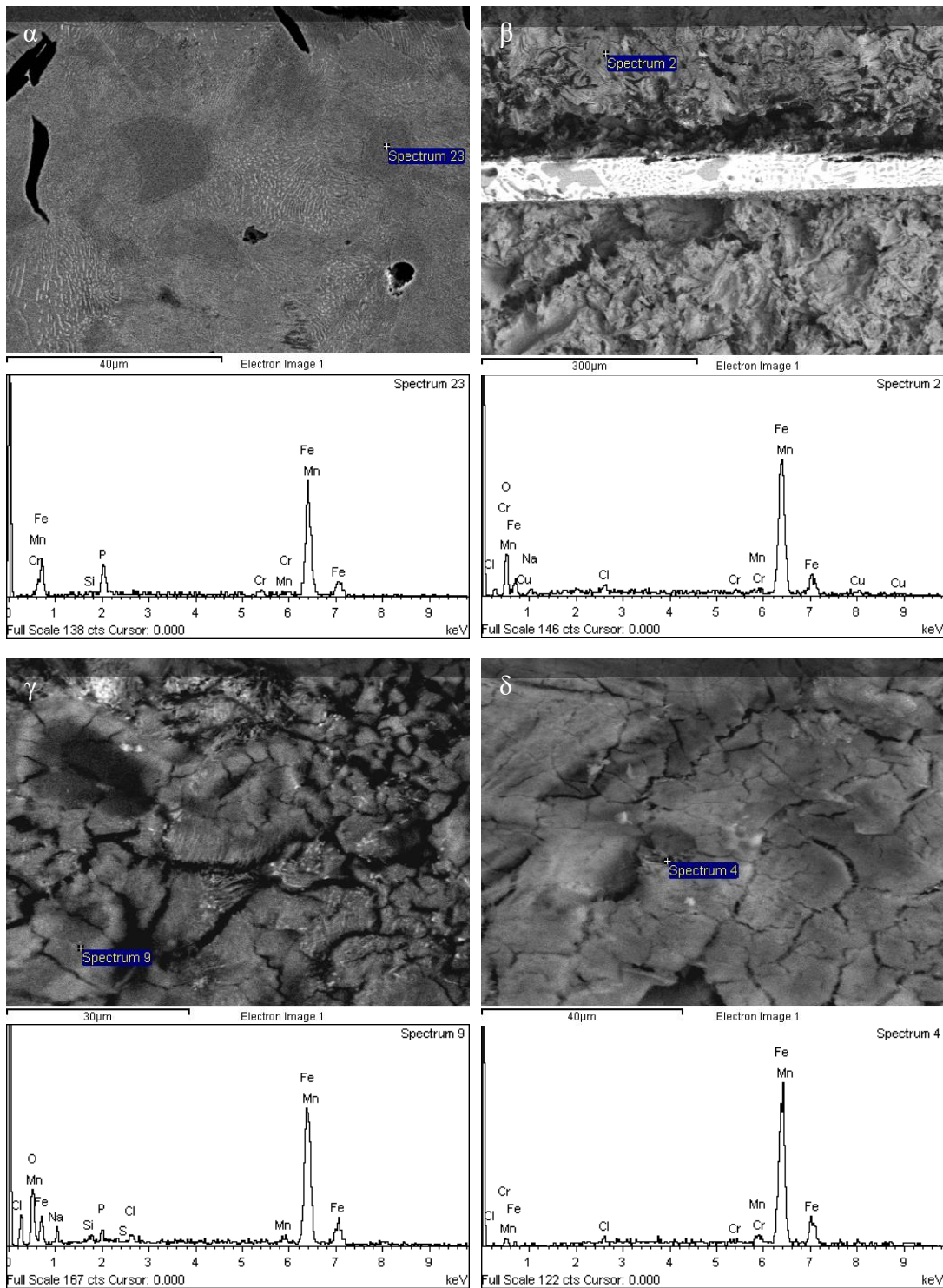
διότι δεν ανιχνεύθηκαν προϊόντα διάβρωσης αργύρου και συνήθως ο άργυρος καθίσταται παθητικός στα περισσότερα διαλύματα αλογόνων, λόγω του σχηματισμού ενός πολύ λεπτού στρώματος αλογόνων στην επιφάνειά του.

Στην εικόνα (β), κοντά στην διεπιφάνεια μεταξύ ζώνης brazing και χυτοσιδήρου, φαίνεται να υπάρχει διάρρηξη και αποκόλληση της ζώνης συγκόλλησης. Αυτό θα πρέπει να αποδοθεί στα μεγαλύτερα φαινόμενα διάχυσης ατόμων σιδήρου στην διεπιφάνεια μεταξύ ζώνης brazing και GG25, καθώς ο χυτοσίδηρος παρουσιάζει χαμηλότερο σημείο τήξεως σε σχέση με τον χάλυβα. Συνεπώς, η δημιουργία μεικτών οξειδίων σιδήρου εντός της ζώνης, κατά την διάβρωση του δείγματος, έχει σαν αποτέλεσμα την διάρρηξη και την αποκόλλησή της λόγω του μεγαλύτερου όγκου των οξειδίων.

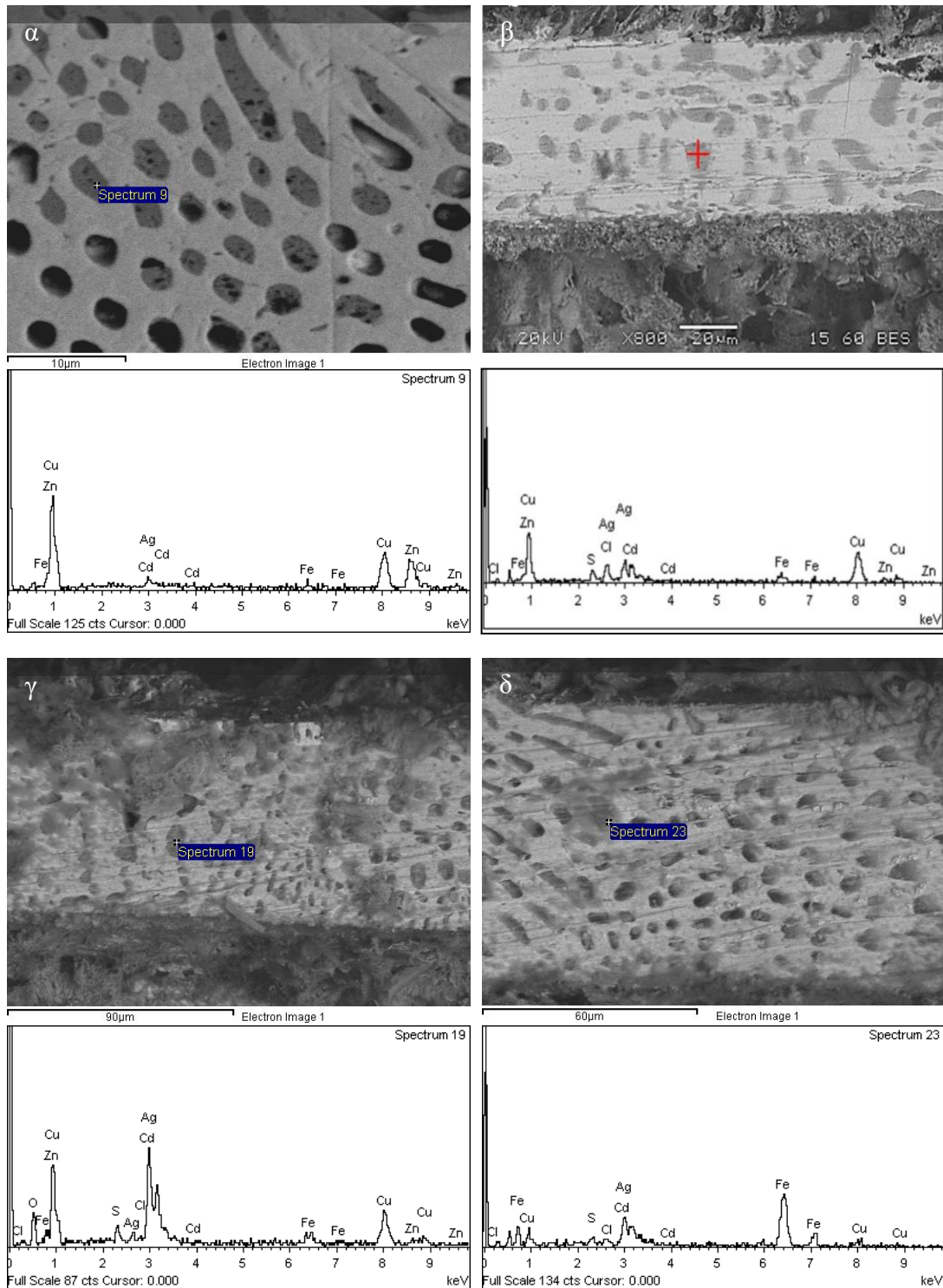
Τέλος, στην εικόνα (δ), και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στην Εικόνα 73, στην επιφάνεια των δειγμάτων των 80°C εμφανίζονται συσσωματώματα Ag μεγέθους 1 με 3 μm, τα οποία εμφανίζουν αμελητέα ποσότητα Cl στην ανάλυση EDS. Η περιεκτικότητα σε Cl που παρατηρείται από την ανάλυση EDS δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να θεωρηθεί ότι τα συσσωματώματα αυτά είναι AgCl, οπότε είναι ασφαλές να θεωρηθεί πως πρόκειται για συσσωρεύσεις καθαρού Ag που σχηματίστηκαν από τη διαδικασία διάβρωσης. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε επίσης από [37]. Γίνεται η υπόθεση πως όσος Ag διαλύεται λόγω της διάβρωσης, διότι πράγματι στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρείται διάβρωση της μητρικής φάσης Ag σε κάποιο βαθμό(γ, δ), σχηματίζει AgCl, το οποίο έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στον ηλεκτρολύτη και εν τέλει κατακρημνίζεται ως ίζημα στην επιφάνεια της ζώνης συγκόλλησης.



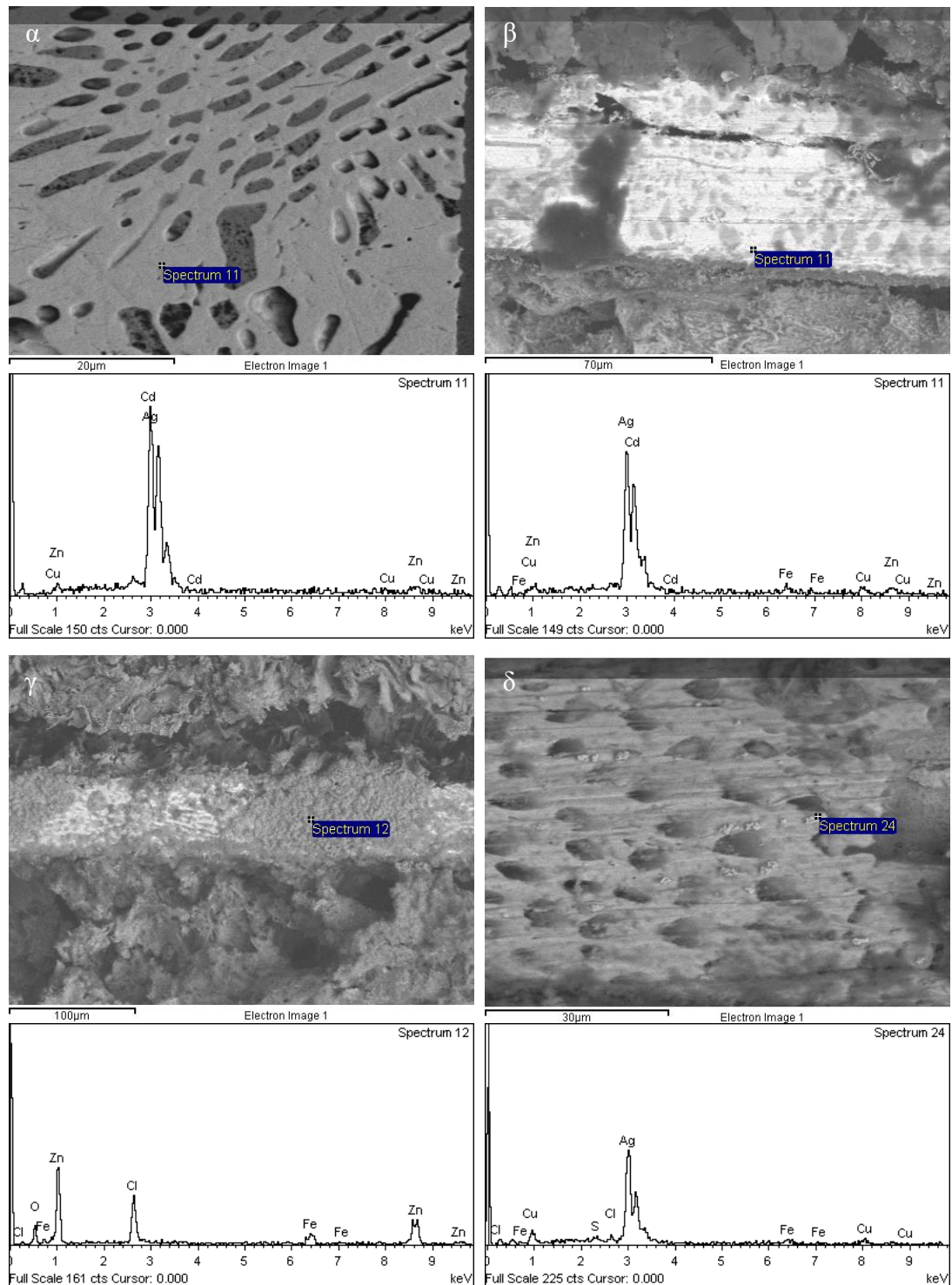
Εικόνα 69: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-περιοχή του χάλυβα στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β, γ, δ), σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση από EDS



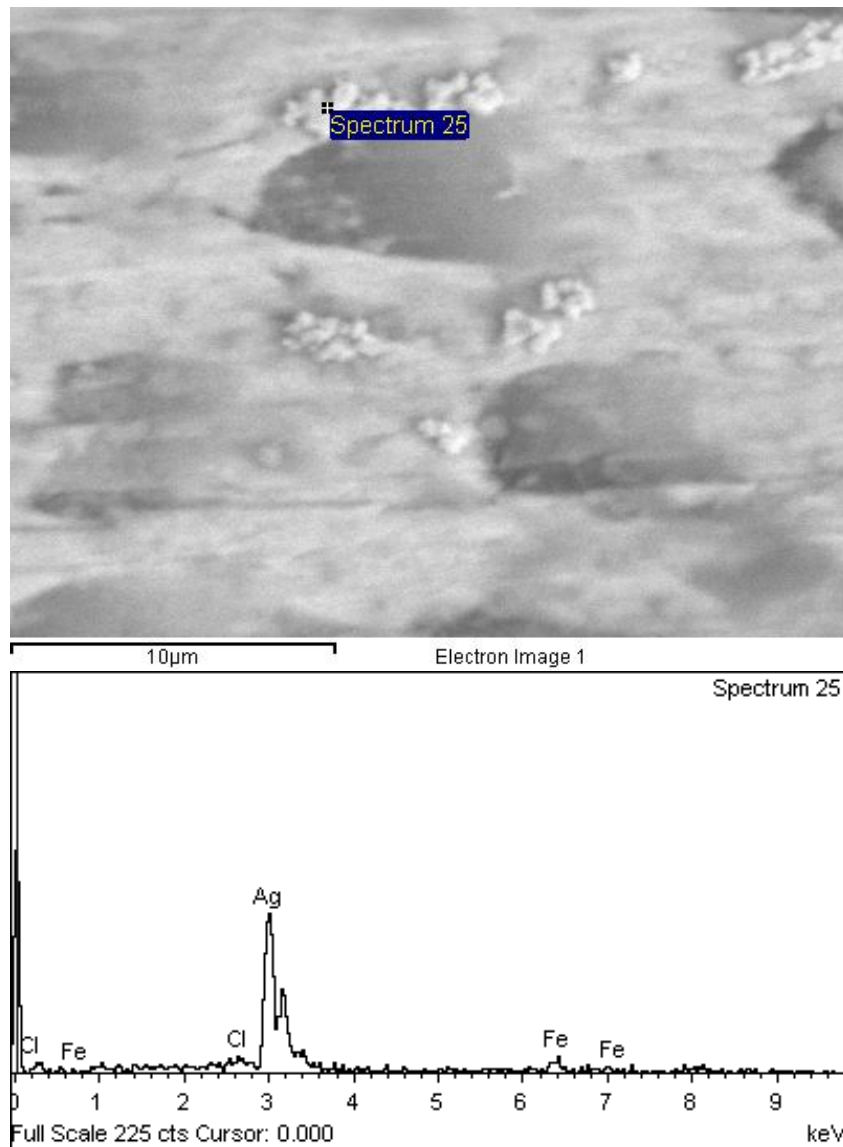
Εικόνα 70: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-περιοχή του χυτοσιδήρου στα δείγματα as received (α), και διαβρωμένα στους 25°C (β, γ, δ), σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση από EDS



Εικόνα 71: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-φάση Cu-Zn της ζώνης συγκόλλησης στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ) συνοδευόμενες από τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις από EDS



Εικόνα 72: Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-μητρική φάση Ag της ζώνης συγκόλλησης στα δείγματα as received(α), και διαβρωμένα στους 25°C(β), 50°C(γ) και 80°C(δ) συνοδευόμενες από τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις από EDS



Εικόνα 73: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων-δείγμα θερμοκρασίας 80°C που παρουσιάζει μεγεθυμένα τα συσσωματώματα Ag σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση με το EDS

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1. Χαρακτηρισμός συγκόλλησης

Από τον αρχικό χαρακτηρισμό των δοκιμίων της συγκόλλησης brazing, του χάλυβα AISI 4140 και του χυτοσιδήρου GG25 με μέταλλο πλήρωσης το Silvalloy50, με την χρήση οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με στοιχειακό αναλυτή, παρήχθησαν από την παρούσα εργασία τα εξής συμπεράσματα:

- Παρατηρήθηκε πως σε όλες τις περιπτώσεις το μέταλλο πλήρωσης παρουσίασε καλή ικανότητα διαβροχής με τον χυτοσίδηρο και με τον χάλυβα. Οι διεπιφάνειες των ενώσεων φαίνονται άρτιες, δεν εμφανίζονται ελαττώματα ή ατέλειες στη ζώνη συγκόλλησης και δεν εντοπίζονται πόροι κοντά στη διεπιφάνεια με τα δύο μητρικά υλικά. Η συμπεριφορά εξάπλωσης του μετάλλου πλήρωσης δεν δείχνει κάποια διάθεση για ρωγμάτωση. Το μέγεθος της θερμικά επηρεαζόμενης ζώνης φαίνεται να είναι αρκετά περιορισμένο και στα δύο μητρικά υλικά, περίπου 300μm για τον χυτοσίδηρο και 50μm για τον χάλυβα.
- Η ζώνη συγκόλλησης αποτελείται από δύο διακριτές φάσεις, ένα στερεό διάλυμα Ag πλούσιο σε Cd το οποίο αποτελεί την μητρική φάση, και μια φάση στερεού διαλύματος Cu-Zn, ομοιόμορφα κατανεμημένη μέσα στην μητρική φάση του αργύρου.
- Η μικροδομή του GG25 αποτελείται από νιφάδες γραφίτη οι οποίες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες σε μια περλιτική μήτρα. Οι νιφάδες γραφίτη στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη έχουν διογκωθεί και επιμηκυνθεί, ενώ η αντίστοιχη μέση απόσταση των πλακιδίων του περλίτη έχει αυξηθεί. Με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των πλακιδίων του περλίτη, είναι αναμενόμενη η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού στην περιοχή αυτή. Από την στοιχειακή ανάλυση του χυτοσιδήρου παρατηρούνται δύο διαφορετικές φάσεις του σιδήρου, μία εμπλουτισμένη σε P, η οποία περιέχει μικρές ποσότητες Cr και Mn, και μία φάση σιδήρου που περιέχει περίπου 2.5%κ.β Si, καθώς και κάποια κατακρημνίσματα τύπου MnS.
- Η μικροδομή της θερμικά επηρεασμένης ζώνης του AISI 4140 αποτελείται από σχετικά χονδρόκοκκο φερρίτη και διασκορπισμένα καρβίδια. Η μικροδομή στο

εσωτερικό του χάλυβα, αποτελείται από επαναφερμένο μαρτενσίτη όπως παραλήφθηκε, και λόγω της ομοιόμορφης θέρμανσης του υλικού κατά την συγκόλληση, ο μαρτενσίτης μερικώς μετασχηματίστηκε σε φερρίτη και η τελική μικροδομή αποτελείται από κόκκους φερρίτη και επαναφερμένο μαρτενσίτη.

4.2. Ανάλυση μηχανικών ιδιοτήτων

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των σκληρομετρήσεων και της εφελκυστικής δοκιμής προκύπτουν τα παρακάτω για τις μηχανικές ιδιότητες του συγκολλημένου δοκιμίου:

- Η μέση μικροσκληρότητα Vickers του AISI4140 και GG25, μετρήθηκε στα 228 HV και 241 HV αντίστοιχα. Οι τιμές μικροσκληρότητας της περιοχής συγκόλλησης είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές των μητρικών μετάλλων, με τη χαμηλότερη μέση τιμή μικροσκληρότητας στα 183 HV. Στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη και των δύο μητρικών υλικών παρατηρείται μικρή, αλλά αισθητή μείωση της μικροσκληρότητας στα 217 HV για τον χάλυβα και στα 235 HV για τον χυτοσίδηρο, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις αλλαγές στις μικροδομές των βασικών υλικών στις περιοχές τις θερμικά επηρεασμένης ζώνης που παρατηρήθηκαν με το SEM.
- Τα αποτελέσματα από την εφελκυστική δοκιμή παρουσιάζουν ικανοποιητική τιμή εφελκυστικής αντοχής, κατά μέσο όρο στα 225MPa, και τυπική συμπεριφορά ελαστικής-πλαστικής παραμόρφωσης, με μέση τιμή ολκιμότητας στα 20%.
- Η αστοχία προήλθε από την περιοχή του μετάλλου πλήρωσης, γεγονός που δηλώνει την επιτυχία της συγκόλλησης και λαμβάνεται το συμπέρασμα πως από τη συγκόλληση brazing δημιουργήθηκαν κοινές διεπιφάνειες χωρίς ελαττώματα με καλή ικανότητα διαβροχής και στα δύο βασικά μέταλλα, καθώς δεν είχαμε αστοχία που προκλήθηκε από αυτές τις περιοχές της ένωσης.

4.3. Χαρακτηρισμός δοκιμής διάβρωσης

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης βγαίνει το παρακάτω πόρισμα:

- Υπήρξε μια αναλογικότητα στην μείωση της αντίστασης απέναντι στη διάβρωση, σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού διάβρωσης για όλα τα δείγματα. Σε όλες τις περιπτώσεις και θερμοκρασίες παρατηρήθηκε συνεχής διάλυση και απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του μετάλλου, χωρίς τον σχηματισμό κάποιας περιοχής παθητικοποίησης μετά το OCP.
- Με κριτήριο την τιμή OCP και I_{corr} σε κάθε θερμοκρασία λουτρού, παρατηρήθηκε πως η ζώνη συγκόλλησης παρουσίασε καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σχέση με τον χυτοσίδηρο GG25, ο οποίος με την σειρά του παρουσίασε καλύτερη αντίσταση στην διάβρωση από τον χάλυβα AISI 4140.
- Τόσο οι ανοδικές όσο και οι καθοδικές αντιδράσεις ενισχύθηκαν λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του λουτρού. Καθώς μεγάλωνε η θερμοκρασία εμβάπτισης, το I_{corr} σε όλες τις περιπτώσεις αυξανόταν σταδιακά, υποδεικνύοντας την αύξηση του ρυθμού διάβρωσης.
- Όλα τα υλικά παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες έναντι της διάβρωσης στους 25°C, ενδιάμεσες ιδιότητες στους 50°C και τις χειρότερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στους 80°C.

4.4. Αποτελέσματα διάβρωσης

Μέσω της περιθλασιμετρίας ακτινών X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση με το EDS πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης και των επιπτώσεων της διάβρωσης στα βασικά μέταλλα και στην ζώνη συγκόλλησης. Τα συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- Η σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης δεν μεταβλήθηκε σημαντικά λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη.
- Σε όλα τα δείγματα και όλες τις θερμοκρασίες ανιχνεύθηκαν προϊόντα διάβρωσης σιδήρου, αιματίτης(Fe_2O_3), μαγνητίτης(Fe_3O_4) και ακαγενίτης($\beta\text{-FeOOH}$), τα οποία

παρήχθησαν και κάλυψαν εν μέρει τη ζώνη συγκόλλησης κατά τη διάρκεια της διάβρωσης τόσο του φαιού χυτοσίδηρου όσο και του μικροκραματωμένου χάλυβα.

- Στην ζώνη συγκόλλησης, ανιχνεύτηκε στερεό διάλυμα Ag και στερεό διάλυμα Cu με Ag και Zn, τα οποία συνιστούν τις δύο φάσεις του υλικού πλήρωσης που ταυτοποιήθηκαν με το SEM.
- Με τη στοιχειακή ανάλυση εντοπίστηκαν προϊόντα διάβρωσης που συνάδουν με αυτά που εντοπίστηκαν και με το XRD.
- Από τις μικρογραφίες του SEM χάλυβας φαίνεται να διαβρώνεται με πιο έντονο τρόπο από τον χυτοσίδηρο, λογικό, καθώς είχε την χειρότερη συμπεριφορά από τα τρία υλικά στην δοκιμή ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Στον χυτοσίδηρο παρατηρείται μακροσκοπικά ο σχηματισμός συμπαγέστερων οξειδίων από τον χάλυβα.
- Υπήρξε ρωγμάτωση της ζώνης συγκόλλησης κοντά στην περιοχή του GG25, σε μεγάλη έκταση του δοκιμίου, καθώς και έντονα διαβρωμένη κοιλότητα εκατέρωθεν της ζώνης brazing, η οποία αυξάνει σε βάθος και έκταση, με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Στη ζώνη συγκόλλησης παρατηρήθηκαν φαινόμενα αποψευδαργύρωσης της φάσης Cu-Zn τα οποία επιδεινώθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας διάβρωσης. Ο εντοπισμός $ZnCl_2$ στην επιφάνεια επιβεβαίωσε το φαινόμενο αυτό.
- Η μητρική φάση του Ag παρουσίασε μεγαλύτερη αντίσταση στην διάβρωση, με λίγη επιφανειακή φθορά στους $80^{\circ}C$ και κατακρημνισμένα συσσωματώματα Ag στην επιφάνειά της που υποδηλώνουν πως παρόλη την αντίσταση, ένα ποσοστό Ag διαβρώθηκε στις μεγάλες θερμοκρασίες.
- Η ακεραιότητα της συγκόλλησης κλονίζεται ολοκληρωτικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και την επιλεκτική απόπλυση του Zn από την ζώνη συγκόλλησης, με αποτέλεσμα να μπορεί να οδηγηθεί εύκολα σε αστοχία με την αύξηση κάποιας μηχανικής τάσης.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. M. Schwartz, *Brazing*. ASM International, 2003.
- [2] ASM International, *Welding Brazing and Soldering*, vol. Volume 6. ASM International, 1993.
- [3] D. R. Milner and R. L. Apps, *Introduction to Welding and Brazing*. Pergamon Press, 1968.
- [4] D. P. Sekulic, *Advances in brazing*. Woodhead Publishing in Materials, 2013.
- [5] American Welding Society, *Brazing Handbook*. 2007.
- [6] W. D. Callister, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. 2000.
- [7] W. R. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*. Wiley-Interscience, 2008.
- [8] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, 2000.
- [9] L. L. Shreir, R. A. Jarman, and G. T. Burstein, *Corrosion*. Butterworth-Heinemann, 1994.
- [10] ASM International, *Corrosion*, vol. 13. ASM International, 1987.
- [11] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [12] W. D. Jr. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*. Wiley, 2015.
- [13] Β. Χριστοδουλάτος, “ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΟΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΤΥΠΟΥ WASPALΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ 3.5 % κ.β. NaCl ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΕ ΥΨΗΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ,” ΕΜΠ, Αθήνα, 2021.
- [14] ASM Handbook, *Properties and Selections: Irons Steels and High Performance Alloys*, vol. 1. 1990.
- [15] Γ. Δ. Παπαδημητρίου, *Γενική Μεταλλογνωσία 2*. Εκδόσεις ΕΜΠ, 2000.
- [16] ASM International, *Metals Handbook*. 1998.

- [17] M. Murakami, Y. Takanaga, N. Nakada, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, “Microstructure and Mechanical Property of Copper Bearing Eutectoid Steel,” *ISIJ Int.*, vol. 48, no. 10, pp. 1467–1472, 2008, doi: 10.2355/isijinternational.48.1467.
- [18] Y. A. Shen, X. F. Liang, X. F. Sun, and X. L. Wang, “The Transformation of Martensite and Analysis of its Microstructure and Properties in Carbon Steel,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1120–1121, pp. 989–992, Jul. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1120-1121.989.
- [19] H. Bhadeshia and R. Honeycombe, “Formation of Martensite,” in *Steels: Microstructure and Properties*, Elsevier, 2017, pp. 135–177. doi: 10.1016/B978-0-08-100270-4.00005-6.
- [20] Total Materia, “<https://www.totalmateria.com/articles/Art62.htm>.”
- [21] ASTM Steel, “<https://www.astmsteel.com/product/aisi-alloy-4140-steel-bar/>.”
- [22] MatWeb, “<https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=44f3dc940be640bcb4fe2c9fbcbcb979>.”
- [23] Iron Foundry, “<http://www.iron-foundry.com/astm-a48-class-40.html>, <http://www.metals-china.com/DIN-1691-GG25-gray-cast-iron.html>.”
- [24] Γ. Χ. Μπαξεβάνης, “Μελέτη Συγκόλλησης με Δέσμη Ηλεκτρονίων (Electron Beam) Μικροκραματωμένου Χάλυβα με Υπερκράμα Νικελίου,” ΕΜΠ, Αθήνα, 2021.
- [25] Γ. Λάμπρου, “Παραγωγή Κραμάτων Κοβαλτίου-Χρωμίου Μέσω Τρισδιάστατης Εκτύπωσης για Οδοντιατρικές Εφαρμογές,” ΕΜΠ, Αθήνα, 2021.
- [26] American Society for Testing and Materials, “ASTM E384, Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials,” 2011
- [27] American Society for Testing and Materials, “ASTM E8M, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials,” 2016
- [28] Π. Παναγοπούλου, “ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΠΛΗΡΩΣΗΣ (FILLER METALS) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΜΕΣΑΙΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΚΕΝΟΥ (VACUUM FURNACE BRAZING),” ΕΜΠ, Αθήνα, 2018.

- [29] P. Whiteside, J. Chininis, and H. Hunt, “Techniques and Challenges for Characterizing Metal Thin Films with Applications in Photonics,” *Coatings*, vol. 6, no. 3, p. 35, Aug. 2016, doi: 10.3390/coatings6030035.
- [30] Γ. Δ. Παπαδημητρίου, *Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Μεταλλογνωσίας 2*. 2001.
- [31] Ά. Ι. Καλδέλης, “ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ, ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ, ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΤΥΠΟΥ WASPALOY,” ΕΜΠ, Αθήνα, 2018.
- [32] K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy, and T. Endo, “High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO₃/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films,” *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 03, no. 01, pp. 72–89, 2013, doi: 10.4236/ampc.2013.31A010.
- [33] American Society for Testing and Materials, “ASTM G5, Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements,” 2004
- [34] L. Collini, G. Nicoletto, and R. Konečná, “Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 488, no. 1–2, pp. 529–539, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.11.070.
- [35] J. R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Cast Irons*. ASM International, 1996.
- [36] G. Krauss, *Steel: Heat Treatment and Processing Principles*. ASM International, 1990.
- [37] H. Lin, G. S. Frankel, and W. H. Abbott, “Analysis of Ag Corrosion Products,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. C345–C355, 2013, doi: 10.1149/2.055308jes.