



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

« ΕΡΓΟΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ 316L »



ΜΑΝΤΑ ΕΜΜΑΝΟΥΕΛΑ

Καθηγητής Χρήστος Ν. Παναγόπουλος, Επιβλέπων

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΗΣ 2012

Εισαγωγή

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία επιχειρήθηκε η μελέτη της προδιάθεσης για εργοδιάβρωση των ανοξείδωτων χαλύβων 316L, σε συνθήκες διαβρωτικού περιβάλλοντος, που προσομοιάζει με αυτό του θαλασσινού νερού. Η Διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

Για την αποτίμηση της προδιάθεσης για εργοδιάβρωση του ανοξείδωτου χάλυβα πραγματοποιήθηκαν πειράματα εφελκυσμού σε διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης (10^{-6} s^{-1} , $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 10^{-5} s^{-1} , $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), σε διαβρωτικό διάλυμα NaCl (3.5% w/v, pH = 5.4). Σκοπός της μελέτης ήταν να προσομοιωθούν οι ακραίες και οι ενδιάμεσες καταστάσεις εργοδιάβρωσης των λειτουργικών συνθηκών πρακτικού ενδιαφέροντος, κυρίως στη ναυπηγική.

Η παρούσα εργασία αποτελείται από το θεωρητικό και το πειραματικό μέρος. Στο θεωρητικό μέρος γίνεται αναφορά στην ιστορία των χαλύβων, στα είδη των ανοξείδωτων χαλύβων καθώς και στις μορφές διάβρωσης τους, με ιδιαίτερη έμφαση στην εργοδιάβρωση. Εν συνεχεία στο πειραματικό μέρος παρατίθενται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis is the examination of 316L stainless steel failure by the act of stress corrosion cracking detrimental effect .

For the determination of sensitivity to stress corrosion cracking, slow strain rate tensile tests took place, for different strain rates between 10^{-6} and $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. The corrosive environment was a 3,5% w/v sodium chloride solution at ambient temperature and pH=5,4.

The purpose of this scientific report is the simulation of the intermediate kinetic stages of the evolution of stress corrosion cracking under real conditions. The most important point of this work is the evaluation of chemico-mechanical synergetic parameters .These parameters promote the initiation and propagation of stress corrosion cracking in nautical environments.

By the determination and control of these parameters, inhibition of stress corrosion cracking is possible and the time to failure is exceeded.

Περιεχόμενα

Τίτλος	Σελίδες
Κεφάλαιο 1	<u>1</u>
1.1. Χάλυβες	<u>1</u>
1.2 Ταξινόμηση των χαλύβων	<u>2</u>
1.3 Μέθοδοι παραγωγής χαλύβων	<u>3</u>
1.4 Ανοξειδωτοι χάλυβες	<u>5</u>
1.4.1 Γενικά	<u>5</u>
1.4.2 Κραματικές προσθήκες των ανοξειδωτων χαλύβων	<u>5</u>
1.4.3 Ταξινόμηση των ανοξειδωτων χαλύβων	<u>8</u>
1.4.4 Διμερές διάγραμμα Fe – Cr	<u>9</u>
1.4.5. Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	<u>12</u>
1.4.5.1. Εισαγωγή	<u>12</u>
1.4.6. Μηχανικές ιδιότητες	<u>15</u>
1.4.7 Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	<u>16</u>
1.4.7.1 Γενικά	<u>16</u>
1.4.7.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των μαρτενσιτικών ανοξειδωτων χαλύβων	<u>17</u>
1.4.8. Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες	<u>18</u>

1.4.8.1 Εισαγωγή	<u>18</u>
1.4.8.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των φερριτικών ανοξείδωτων χαλύβων	<u>19</u>
Κεφάλαιο 2	<u>20</u>
2.1 Εφαρμογές των ανοξείδωτων χαλύβων στη ναυπηγική	<u>20</u>
2.2 Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες στα πλοία	<u>20</u>
Κεφάλαιο 3	<u>25</u>
3.1. Η διάβρωση του ανοξείδωτου χάλυβα	<u>25</u>
3.2 Μηχανισμός διάβρωσης των ανοξείδωτων χαλύβων	<u>26</u>
3.3. Μορφές διάβρωσης των ανοξείδωτων χαλύβων	<u>29</u>
3.3.1 Ομοιόμορφη προσβολή	<u>29</u>
3.3.2 Γαλβανική διάβρωση	<u>30</u>
3.3.3 Διάβρωση εσοχής (crevice)	<u>30</u>
3.3.4 Βελονισμός (pitting)	<u>31</u>
3.3.5 Περικρυσταλλική διάβρωση	<u>31</u>
3.3.6. Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση(Εργοδιάβρωση)	<u>32</u>
Κεφάλαιο 4	<u>34</u>
4.1 Διάβρωση υπό μηχανική τάση των ανοξείδωτων χαλύβων	<u>34</u>
4.2 Γενικές Αρχές	<u>34</u>

4.3 Εργοδιάβρωση- Χαρακτηριστικά της	<u>35</u>
4.3.1 Γενικά	<u>35</u>
4.3.2 Ευαισθητοποίηση-Sensitization	<u>36</u>
4.3.3 Εργοδιάβρωση σε χλωριούχο περιβάλλον	<u>39</u>
4.3.4 Επίδραση της χημικής σύστασης του οστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα	<u>40</u>
4.3.5 Επίδραση του τάσης παραμόρφωσης	<u>41</u>
4.3.6 Επίδραση μικροδομής	<u>42</u>
4.4 Συναφείς Μελέτες	<u>44</u>
Κεφάλαιο 5	<u>46</u>
5.1 Υλικό	<u>46</u>
5.2 Κοπή των δοκιμίων	<u>47</u>
5.3 Λείανση	<u>47</u>
5.4 Στίλβωση	<u>48</u>
5.5 Ηλεκτροχημική προσβολή	<u>48</u>
5.6 Εξέταση των δοκιμίων στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο	<u>49</u>
5.7 Καθαρισμός με υπερήχους	<u>50</u>
5.8 Περίθλαση ακτίνων X (X- Ray Diffraction)	<u>50</u>
5.9 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	<u>52</u>
5.10 Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής	<u>54</u>

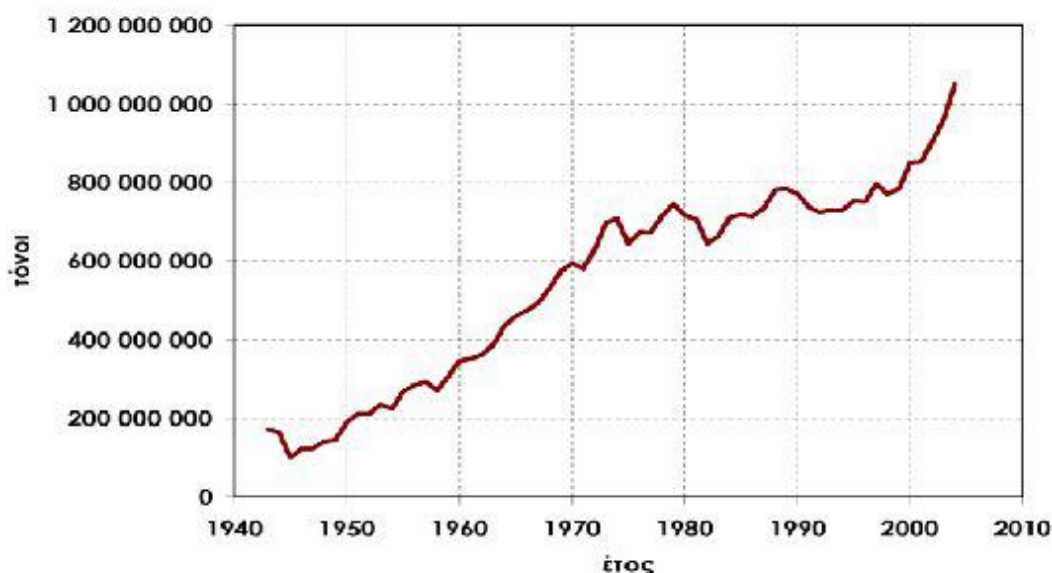
στοιχείων (EDAX)	
5.11 Μικροσκληρότητα	<u>54</u>
5.12 Μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων	<u>56</u>
5.13 Δοκιμή Διάβρωσης (Ποτενσιοδυναμική)	<u>56</u>
5.14 Δοκιμή εφελκυσμού	<u>58</u>
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα – συζήτηση	<u>63</u>
6.1. Οπτική Μικροσκοπία	<u>63</u>
6.2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	<u>64</u>
6.3. Μέτρηση της Μικροσκληρότητας	<u>66</u>
6.4 Μέτρηση Τραχύτητας	<u>67</u>
6.5 Ποτενσιοδυναμική Διάβρωση	<u>67</u>
6.6 Σταδιακή Ποτενσιοδυναμική Διάβρωση	<u>69</u>
6.7. Εφελκυσμός δοκιμίων ανοξειδωτου χάλυβα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες(αέρα)	<u>76</u>
6.8 Εργοδιάβρωση δοκιμίων ανοξειδωτου χάλυβα παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (NaCl 3.5% w/v)	<u>82</u>
6.9 Μέτρηση τραχύτητας της θραυσιγενούς επιφάνειας των εφελκυσμένων δοκιμίων	<u>106</u>
6.10 Ηλεκτροχημική προσβολή	<u>108</u>

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα	<u>111</u>
Κεφάλαιο 8: Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	<u>112</u>
Ευχαριστίες	<u>113</u>
Βιβλιογραφία	<u>114</u>

Κεφάλαιο 1

1.1 Χάλυβες

Οι χάλυβες, αποτελούν κράματα σιδήρου - άνθρακα (Fe – C), με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη ή ίση του 1,5% κ.β., και αποτελούν βασικό και αναπόσπαστο κομμάτι της παγκόσμιας βιομηχανίας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.1, η Παγκόσμια παραγωγή χάλυβα είναι αύξουσα. Αποτελεί το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το ξύλο και την πέτρα και χρησιμοποιείται από την αρχιτεκτονική και τη ναυπηγική μέχρι την κατασκευή χειρουργικών εργαλείων. Ο χάλυβας αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βιομηχανικά υλικά και οι χαλυβουργίες (εργοστάσια παραγωγής χάλυβα) ανήκουν στη «βαριά βιομηχανία». Σε παλαιότερες εποχές, η βιομηχανική παραγωγή μιας χώρας αξιολογούνταν από την παραγωγή της σε χάλυβα. Ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται, οι χάλυβες περιέχουν σε μικρές ποσότητες και άλλα στοιχεία κράματωσης τα οποία τροποποιούν τις φυσικοχημικές ή ακόμα και τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Το ποσοστό δηλαδή των στοιχείων αυτών είναι τέτοιο σε κάθε χάλυβα, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες για την προβλεπόμενη εφαρμογή. [5]



Εικόνα 1.1.1: Η εξέλιξη της παραγωγής χάλυβα από το 1940 .

1.2 Ταξινόμηση των χάλυβων

Οι χάλυβες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες (Grades) ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, την περαιτέρω κατεργασία τους, την κρυσταλλική τους δομή ή και την τελική τους χρήση. [5]

Ως προς την χημική τους σύσταση, οι χάλυβες ταξινομούνται ως εξής:

- ❖ Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες (αγγλ. carbon steels). Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%). Χρησιμοποιούνται πολύ και συγκολλούνται εύκολα. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:
 - χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (αγγλ. mild steels· $C < 0,30\%$)
 - χάλυβες μέτριας περιεκτικότητας σε άνθρακα (αγγλ. medium carbon steels· $0,30\% < C < 0,60\%$)
 - χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (αγγλ. high carbon steels· $0,60\% < C < 1,00\%$)
 - χάλυβες πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (αγγλ. ultra-high carbon steels· $1,00\% < C < 2,00\%$)

- ❖ Κραματωμένοι χάλυβες (αγγλ. alloy steels), δηλ. κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι:
 - ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης, όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες ($Cr > 10,5\%$), οι ταχυχάλυβες ($C \sim 0,7\%$, $Cr \sim 4,0\%$, $5,0\% < Mo < 10\%$, $1,5\% < W < 18,0\%$, $0\% < Co < 8,0\%$), κλπ
 - ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, νικέλιο κ.ά., σε ποσοστό που δεν ξεπερνά συνολικά το 10 % κ.β., ($0,7\% < C < 1,4\%$, $Mn < 0,3\%$)

Ανάλογα με τις χρήσεις τους διακρίνονται σε:

- ❖ Χάλυβες κατασκευών
- ❖ Ανοξείδωτους χάλυβες

- ❖ Χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών.
- ❖ Εργαλειοχάλυβες

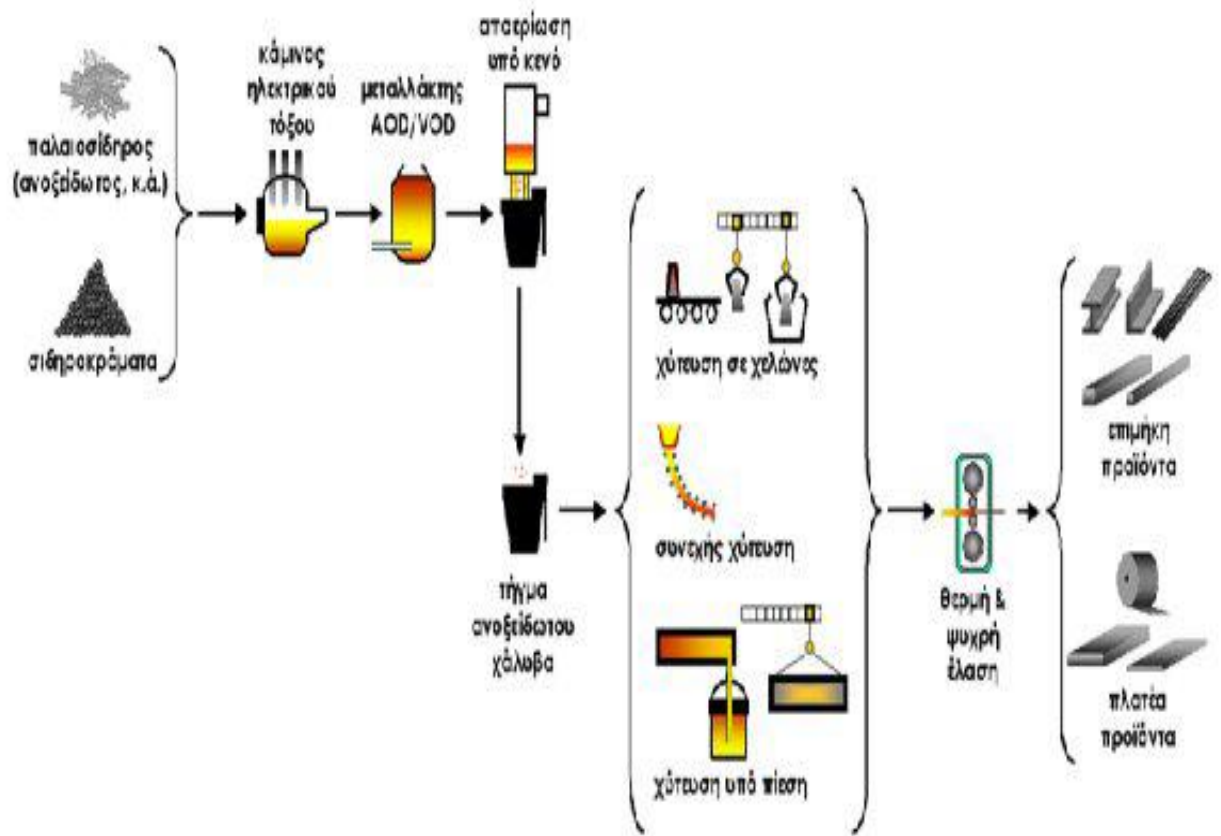
1.4 Μέθοδοι παραγωγής χάλυβων

Οι σημαντικότερες μέθοδοι παραγωγής χάλυβα είναι οι ακόλουθες :

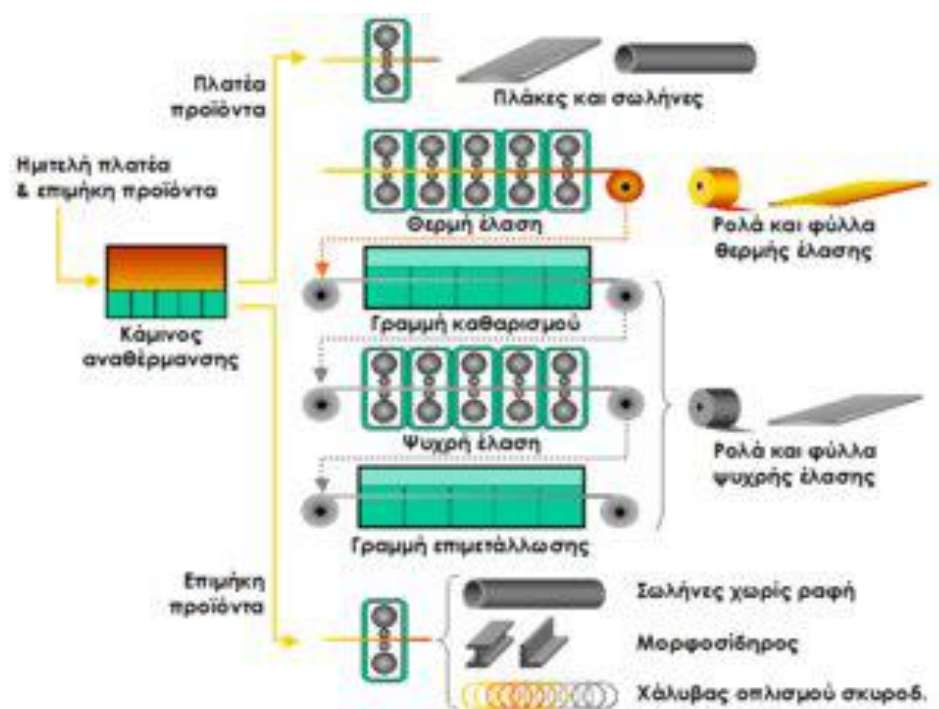
- Με την άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (δηλαδή αναγωγή σε στερεά κατάσταση) σε φρεατώδη κάμινο για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου, και την μετατροπή του σπογγώδους σιδήρου σε χάλυβα μέσα σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου.
- Με την ανάτηξη παλαιοσιδήρου (scrap) σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF)

Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής χυτοσιδήρου και ημιτελών προϊόντων χάλυβα και στο Σχήμα 1.3 το σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής τελικών προϊόντων χάλυβα.

Στην Ελλάδα, όλη η παραγωγή χάλυβα (περίπου 2,5 εκατ. τόνοι ετησίως) προέρχεται από την ανάτηξη παλαιοσιδήρου και προορίζεται κυρίως για την παραγωγή μπετόβεργας. Η ελληνική παραγωγή χάλυβα σημείωσε πολύ σημαντική άνοδο μετά το 2000. [5]



Εικόνα 1.3.1: Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής χυτοσιδήρου και ημιτελών προϊόντων χάλυβα.



Εικόνα 1.3.2: Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής τελικών προϊόντων χάλυβα.

1.5 Ανοξειδωτοι χάλυβες

1.4.1 Γενικά

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι υψηλής αντοχής σε διάβρωση σε διάφορα περιβάλλοντα, και ιδιαίτερα στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα. Το κυρίαρχο στοιχείο κραμάτωσης είναι το χρώμιο, όπου απαιτείται συγκέντρωση τουλάχιστο 11 % κ.β. Η αντίσταση τους στη διάβρωση μπορεί να βελτιωθεί με προσθήκη νικελίου και μολυβδαινίου. Ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι το πιο γνωστό και ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό κατασκευών για εφαρμογές όπου απαιτείται ιδιαίτερη αντοχή σε διάβρωση. Μέχρι την παρασκευή φθηνού τιτανίου και κραμάτων του, ο ανοξειδωτος χάλυβας αποτελεί το μοναδικό υλικό που παρέχει μεγάλο βαθμό προστασίας από τη διάβρωση. Η ονομασία «ανοξειδωτος χάλυβας» δεν αποδίδεται σε ένα συγκεκριμένο υλικό, αλλά σε μια ομάδα κραμάτων, που παρουσιάζουν αντοχή σε διάβρωση. Υπάρχουν πάνω από 70 περίπου είδη ανοξειδωτων χαλύβων και πολλά κράματα. Όλα τα κράματα έχουν ως βάση το σίδηρο με προσθήκες κραματικών στοιχείων όπως χρώμιο, νικέλιο και μικρές προσθήκες άνθρακα, χαλκού, μολυβδαινίου, σεληνίου και τιτανίου. Εκτός από την καλή αντοχή τους σε διάβρωση, σε γενικές γραμμές, οι ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, καλή κατεργασιμότητα και δε μολύνουν το περιβάλλον. Τα κραματικά στοιχεία είναι εκείνα που αποδίδουν τις ιδιότητες στους ανοξειδωτους χάλυβες. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πιο σημαντικά κραματικά στοιχεία που εμπεριέχονται στους ανοξειδωτους χάλυβες και οι ιδιότητες που τους προσδίδουν. [6]

1.4.2 Κραματικές προσθήκες των ανοξειδωτων χαλύβων

Οι σημαντικότερες κραματικές προσθήκες των ανοξειδωτων χαλύβων, δηλαδή το χρώμιο Cr, ο άνθρακας C και το νικέλιο Ni, καθώς και ο ρόλος τους στις ιδιότητες των χαλύβων αυτών παρουσιάζονται αναλυτικά στις ακόλουθες παραγράφους. [7]

Χρόμιο, Cr

Το χρώμιο είναι λιγότερο ευγενές στοιχείο σε σχέση με το σίδηρο. Το χρώμιο σαν κραματικό στοιχείο των χαλύβων, είναι πολύ συνηθισμένο και χρησιμοποιείται σε όλες τις περιεκτικότητες από 0,5% και πάνω. Ενώ στους κοινούς χάλυβες προστίθεται με σκοπό την αύξηση της εμβαιότητας και της αντοχής σε ερπυσμό, στους ανοξείδωτους χάλυβες χρησιμοποιείται κυρίως για τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες που προσφέρει μέσω του οξειδίου που σχηματίζεται. Οι αντιδιαβρωτικές αυτές ιδιότητες εμφανίζονται όταν η περιεκτικότητα (%) σε Cr είναι μεγαλύτερη από 5%. Ωστόσο, οι ανοξείδωτοι χάλυβες περιέχουν Cr σε ποσοστό μεγαλύτερο του 12% και αυτός είναι ο κύριος λόγος που δεν σκουριάζουν με την έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα και διατηρούν τη μεταλλική τους λάμψη. Συνέπεια αυτών των ιδιοτήτων είναι η ευρεία χρήση τους στη διακόσμηση και την οικοδομική, ακόμα και σε περιπτώσεις που οι απαιτήσεις για αντιδιαβρωτικές ιδιότητες είναι μειωμένες. Η αντοχή των ανοξείδωτων χαλύβων στη διάβρωση βασίζεται στο γεγονός ότι υπό διαβρωτικές συνθήκες το Cr σχηματίζει έναν προστατευτικό στρώμα οξειδίου (Cr_2O_3) πολύ ανθεκτικό, συμπαγές και με καλή συνάφεια με το υπόστρωμα. Επίσης, η στοιβάδα αυτή είναι συνεχής και αδιάβροχη σε υγρά και αέρια και δεν προσβάλλεται από τα περισσότερα αντιδραστήρια. Η επιφανειακή αυτή ιδιότητα ονομάζεται παθητικοποίηση. Έτσι ο σχηματισμός του οξειδίου στην επιφάνεια του χάλυβα οδηγεί σε "παθητική κατάσταση" σε αντιδιαστολή με τη "δραστική κατάσταση" όπου το μέταλλο είναι γυμνό. Ο σχηματισμός του οξειδίου συμβαίνει αυτόματα και ταχύτατα με μια απλή έκθεση του γυμνού μετάλλου στον αέρα. Εναλλακτικός τρόπος και αποδοτικότερος, ίσως, είναι μέσω εξαναγκασμένης παθητικοποίησης, που πραγματοποιείται με βύθιση του μετάλλου μέσα σε ισχυρά οξειδωτικό μέσο για μερικά λεπτά. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το πάχος του προστατευτικού στρώματος οξειδίου δεν υπερβαίνει τα 100 με 300 Å (0,01 έως 0,03 μm). Σε τόσο μικρά πάχη το οξείδιο διατηρεί τη διαφάνεια του και έτσι το μέταλλο δε χάνει την στιλπνότητα και τη μεταλλική του λάμψη. Σε αναγωγική ατμόσφαιρα το οξείδιο καταστρέφεται και έτσι ο χάλυβας μεταπίπτει στη "δραστική" του κατάσταση, επομένως, δεν μπορεί να αντέξει στη διάβρωση. Για το λόγο αυτό οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι κατά κανόνα ακατάλληλοι για χρήση σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Αξιοσημείωτη και μοναδική είναι η δράση του χρωμίου και στους πυρίμαχους χάλυβες, δηλαδή σε ανοξείδωτους χάλυβες ανθεκτικούς στην οξείδωση υψηλής

θερμοκρασίας. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Cr, τόσο μεγαλώνει και η αντοχή τους για τις υψηλές θερμοκρασίες .

Άνθρακας, C

Ο ρόλος του άνθρακα C κρίνεται πολυσύνθετος κατά την προσθήκη του στα κράματα χάλυβα, καθώς αλληλεπιδρά με τα βασικά κραματικά στοιχεία, χρώμιο και νικέλιο. Το νικέλιο δεν σχηματίζει καρβίδια, ούτε συμμετέχει στο σχηματισμό καρβιδίων άλλων στοιχείων. Από την άλλη, το χρώμιο είναι πολύ ισχυρό καρβιδιογόνο στοιχείο, ισχυρότερο του μαγγανίου και του σιδήρου. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που αντικαθιστά το σίδηρο στη δημιουργία του σεμεντίτη μέχρι περιεκτικότητας 15% Cr, σχηματίζοντας έτσι μικτά καρβίδια Fe - Cr. Γενικά, αν και η προσθήκη του άνθρακα εξυπηρετεί ορισμένες σκοπιμότητες, όπως είναι η αύξηση της αντοχής του κράματος, εντούτοις, αποτελεί αρνητικό στοιχείο για την αντοχή του κράματος στη διάβρωση. Αυτό συμβαίνει γιατί ο άνθρακας δεσμεύει χρώμιο υπό μορφή καρβιδίων, με αποτέλεσμα η μήτρα του κράματος να γίνει φτωχότερη σε χρώμιο και κατά συνέπεια πιο ευαίσθητη σε διάβρωση. Επιπρόσθετα, δημιουργεί στο κράμα καρβίδια και με αυτόν τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιταχύνουν τη διάβρωση. Γίνεται λοιπόν εύκολα κατανοητός ο λόγος για τον οποίο το ποσοστό του άνθρακα στους ανοξειδωτους χάλυβες είναι εξαιρετικά χαμηλό.

Νικέλιο, Ni

Το νικέλιο είναι πιο ευγενές στοιχείο από το σίδηρο, σε αντίθεση με το χρώμιο, οπότε η προστατευτική του δράση δεν προκύπτει από το σχηματισμό στρώματος οξειδίου, αλλά από το γεγονός ότι το κράμα γίνεται πιο ευγενές, γεγονός που το καθιστά ανθεκτικό όχι μόνο σε οξειδωτικό περιβάλλον, αλλά και σε ελαφρώς οξειδωτικό ή και αναγωγικό, επεκτείνοντας έτσι τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και τις εφαρμογές του και σε άλλα περιβάλλοντα. Γνωρίζοντας ότι το Ni είναι ισχυρά γ-φερρογόνο στοιχείο, το οποίο προκαλεί δομικούς μετασχηματισμούς και σταθεροποιεί τον ωστενίτη (δηλαδή τη γ - φάση), αποτελεί τη βασική κραματική πρόσμιξη για την παραγωγή των ανοξειδωτων ωστενιτικών χάλυβων. Συνεπώς, το Ni δε βελτιώνει μόνο τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του κράματος, μέσω του εξευγενισμού του, αλλά μεταβάλλει σημαντικά και τις τελικές ιδιότητες του κράματος. Έτσι, η προσθήκη Ni αυξάνει σε σημαντικό βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Χαρακτηριστικό

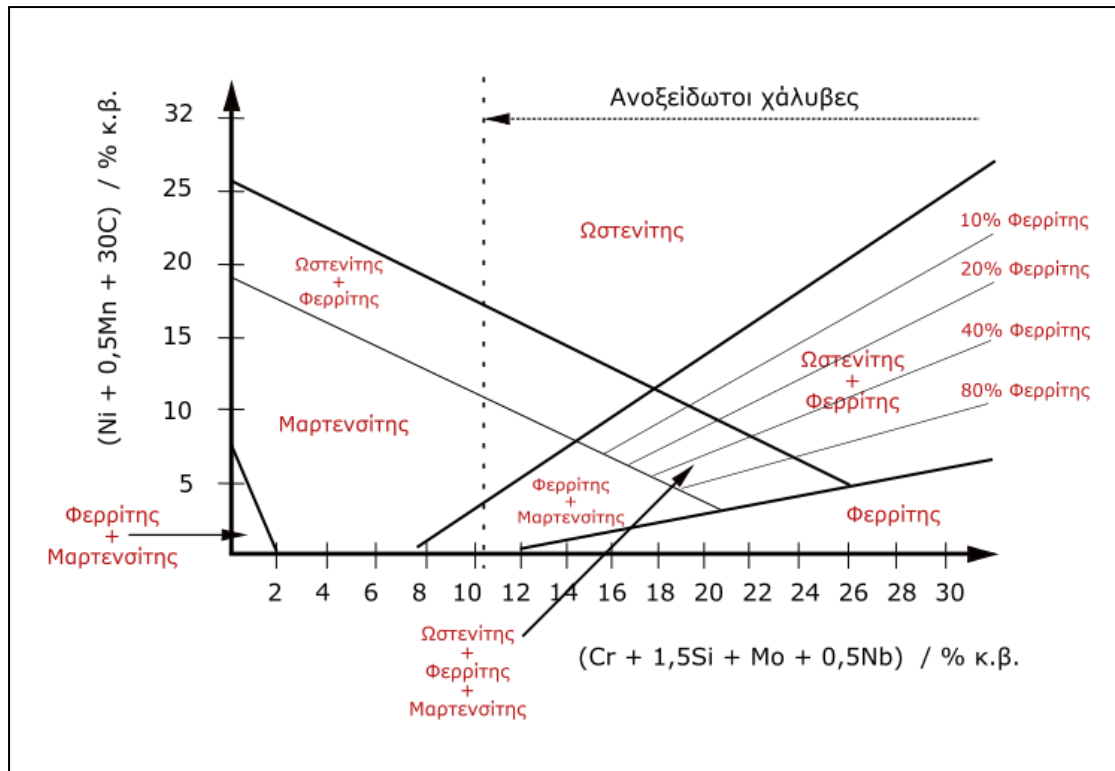
παράδειγμα αποτελεί η αύξηση της δυσθραυστότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες, που επιτυγχάνεται μέσω της μετατόπισης της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή περιοχή έως και κατά -50°C . Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι οι νικελιούχοι ανοξειδωτοί χάλυβες αποτελούν τη βέλτιστη λύση στο πρόβλημα της διάβρωσης. Η χρήση του στοιχείου αυτού δεν είναι ευρεία σε πληθώρα εφαρμογών λόγω του κόστους του νικελίου με αποτέλεσμα την περιορισμένη επιλογή του τόσο από τους μηχανικούς, όσο και από τους πλοιοκτήτες λόγω υψηλού κόστους ναυπήγησης.

1.4.3 Ταξινόμηση των ανοξειδωτων χαλύβων

Οι ανοξειδωτοί χάλυβες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες με βάση το κυρίαρχο συστατικό της φάσης της μικροδομής (Διάγραμμα 1.4.3.1). Η ευρύτητα των μηχανικών τους ιδιοτήτων σε συνδυασμό με την άριστη αντίστασή τους στη διάβρωση, καθιστούν τους ανοξειδωτους χάλυβες υλικά πολλαπλών εφαρμογών. Οι τρεις βασικές κατηγορίες είναι οι ακόλουθες [2] [8] [4]:

1. Ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες
2. Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες
3. Φερριτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες

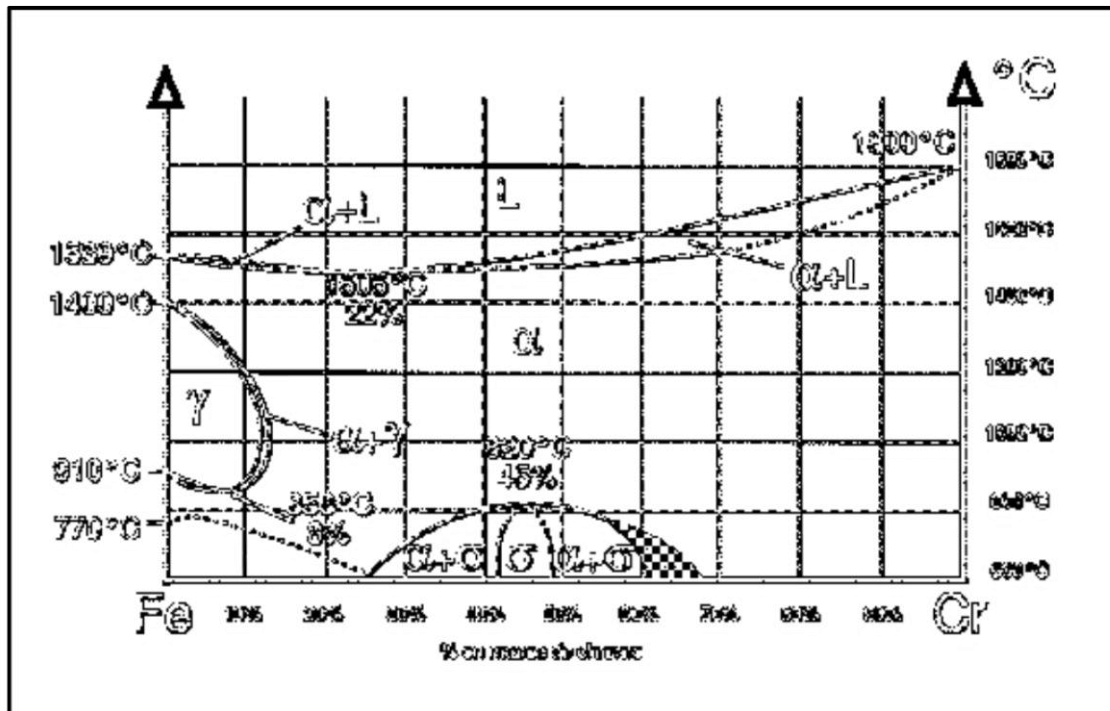
Οι μαρτενσιτικοί και οι φερριτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες περιέχουν το Cr και μόνο σαν κραματικό στοιχείο, ενώ η τελευταία περιέχει πάντοτε και Ni επιπλέον του Cr. Στις ναυπηγικές εφαρμογές γίνεται ευρεία χρήση ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, με σημαντικότερο αντιπρόσωπο της κατηγορίας αυτής τον ανοξειδωτο χάλυβα 316L κατά ASTM.



Εικόνα 1.4.3.1: Η κατάταξη ακατέργαστων ανοξειδωτων χάλυβων κατά Schaffler.

1.4.4 Διμερές διάγραμμα Fe – Cr

Για να κατανοήσουμε όμως σε βάθος την παραπάνω ταξινόμηση αλλά και τον τρόπο που αυτή προκύπτει κρίνεται απαραίτητο να ανατρέξουμε στο διμερές διάγραμμα σιδήρου - χρωμίου (Fe - Cr), όπως αυτό εικονίζεται στο Εικόνα 1.4.4.1., και να παρατηρήσουμε πώς διαφοροποιείται με την προσθήκη του άνθρακα. [2]



Εικόνα 1.4.4.1. Διμερές διάγραμμα σιδήρου – χρωμίου.

Από το διάγραμμα της εικόνας 1.4.4.1. προκύπτουν οι ακόλουθες θεμελιώδεις παρατηρήσεις:

- Το Cr και ο Fe έχουν αμοιβαία μερική διαλυτότητα, τόσο στην υγρή όσο και στη στερεή τους κατάσταση. Αυτό είναι φυσικό επειδή τα στοιχεία αυτά έχουν το ίδιο σθένος, την ίδια κρυσταλλική δομή και παραπλήσιο ατομικό αριθμό.
- Το Cr, σε αντίθεση με το Fe, δεν έχει εδροκεντρωμένη αλλοτροπική μορφή και έτσι περιορίζει την περιοχή γ του διαγράμματος σε έναν "βρόγχο", ο οποίος περιβάλλεται από τη διφασική περιοχή $\alpha+\gamma$. Στην υπόλοιπη έκταση του διαγράμματος επικρατεί η χωροκεντρωμένη κυβική δομή α , όπως φαίνεται άλλωστε χαρακτηριστικά και στην ακόλουθη Εικόνα 1.4.4.2
- Η μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα σε Cr που μπορεί να εντοπιστεί στο "βρόγχο" αυτό είναι περίπου 12-13%. Αυτό συνεπάγεται άμεσα ότι η ωστενιτική φάση δεν υπάρχει σε καμία θερμοκρασία για τα κράματα εκείνα που περιέχουν χρώμιο (Cr) άνω της οριακής αυτής περιεκτικότητας.

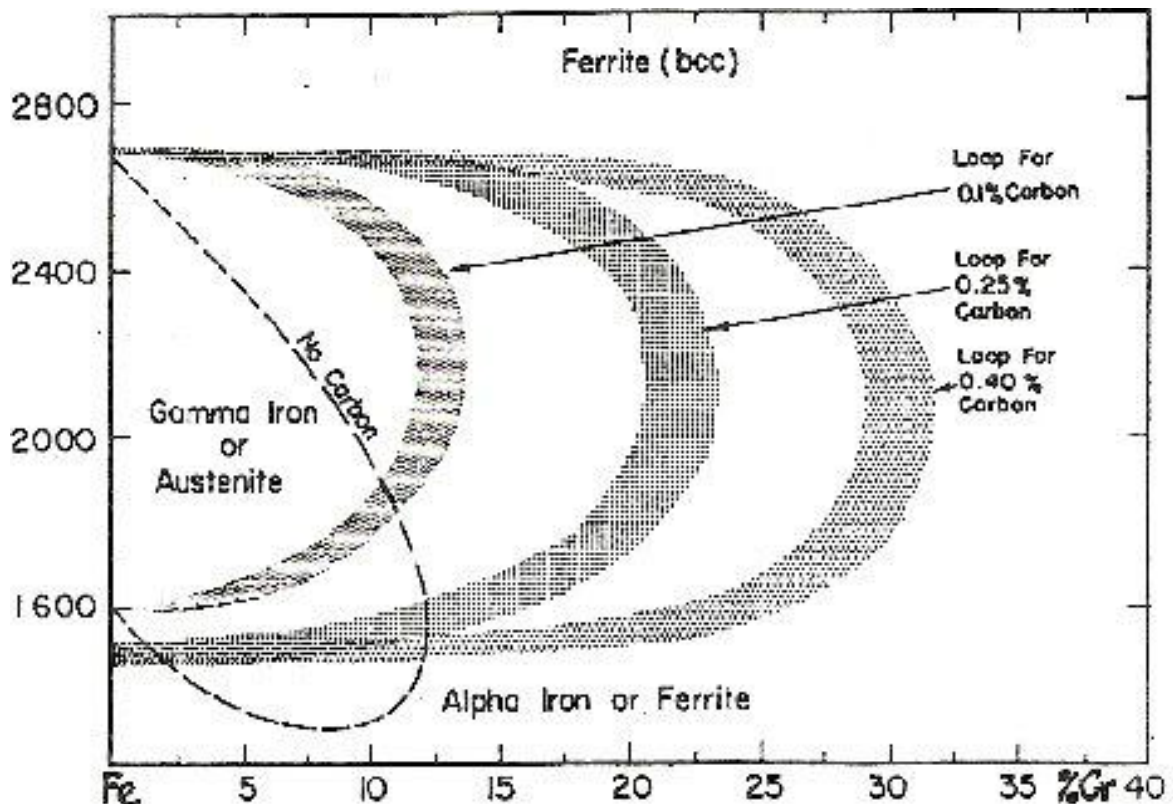
Γύρω από την ισοατομική αναλογία Fe και Cr εμφανίζεται η "φάση σ ", που αντιστοιχεί σε ποσοστό 45%κ.β Cr. Η φάση αυτή εμφανίζεται μόνο σε θερμοκρασίες μικρότερες των 820°C, ενώ σε υψηλότερες τιμές διαλύεται. Αριστερά και δεξιά της

υπάρχουν οι διαφασικές περιοχές $\alpha+\sigma$, των οποίων η έκταση δεν είναι σαφώς καθορισμένη. Αποτέλεσμα αυτού είναι η εμφάνιση της φάσεως σ ακόμη και σε κράματα με περιεκτικότητα 20% σε Cr, υπό ορισμένες βέβαια συνθήκες.

□ Η παρουσία κραματικών στοιχείων, ο μακροδιαφορισμός ή ο μικροδιαφορισμός του κράματος αποτελούν μερικούς από τους παράγοντες που ευνοούν την δημιουργία φάσεως σ . Ακόμα, η παρατεταμένη θέρμανση του κράματος σε θερμοκρασίες που η φάση είναι σταθερή, όπως για παράδειγμα αυτή των 500 °C, συμβάλει στην εμφάνισή της.

□ Η δημιουργία της φάσεως σ έχει σαν αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση της δυσθραυστότητας του κράματος. Έτσι η εμφάνιση της κρίνεται απαγορευμένη και αποτελεί θα λέγαμε τον μεγαλύτερο κανόνα αποφυγής για τις εφαρμογές συγκολλήσεων στο πεδίο των ανοξείδωτων χαλύβων.

□ Η περιεκτικότητα του κράματος σε άνθρακα καθορίζει τη μορφή και την έκταση του "βρόγχου", δηλαδή η προσθήκη του διαστέλλει το "βρόγχο", (Εικόνα 1.4.4.2). [2]



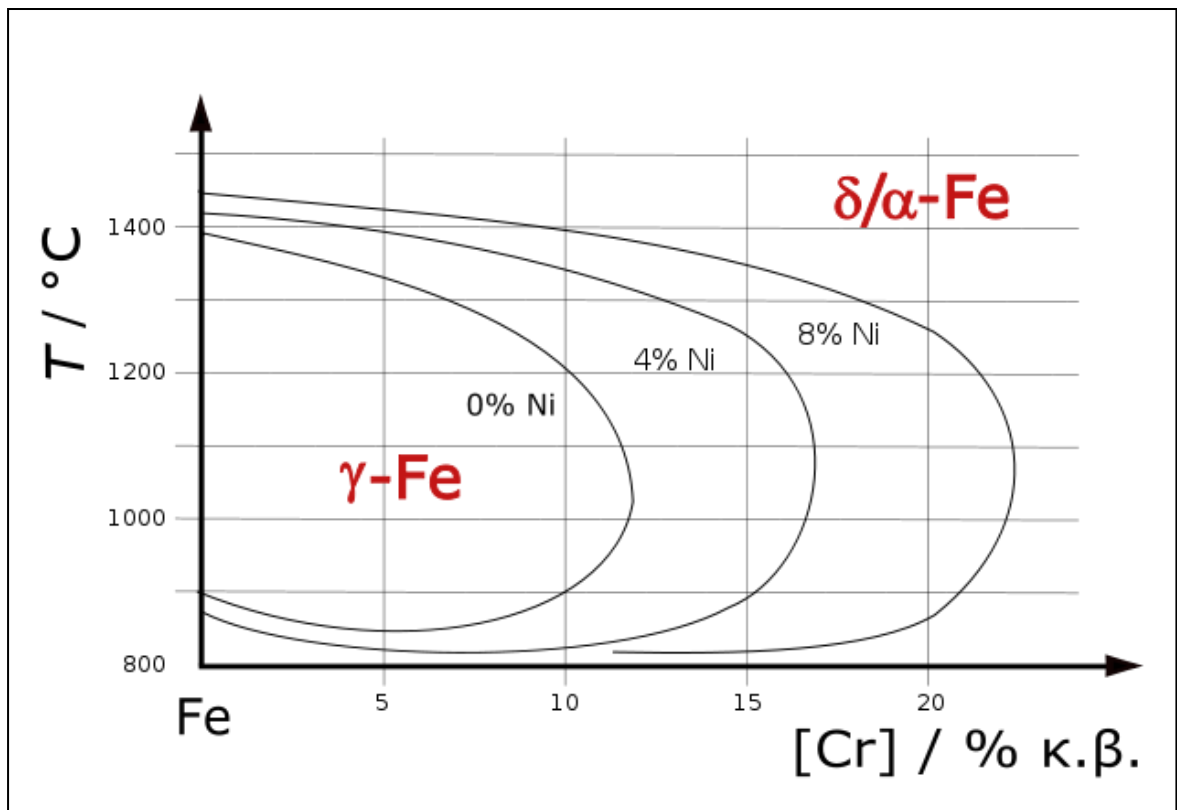
Εικόνα 1.4.4.2. Επίδραση αυξανόμενης περιεκτικότητας σε άνθρακα στην μορφή και την έκταση του βρόγχου γ .

1.4.5. Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

1.4.5.1. Εισαγωγή

Οι ωστενιτικοί χάλυβες είναι εκείνοι που παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σύγκριση με τις υπόλοιπες κατηγορίες ανοξειδωτων χάλυβων, ενώ έχουν και καλή αντοχή σε διάβρωση. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες έχουν ως στοιχεία κραμάτωσης το Ni και το Cr, ενώ κρυσταλλώνονται σε κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (f.c.c.). Η προσθήκη σημαντικής ποσότητας νικελίου σε κράματα του σιδήρου σταθεροποιεί την ωστενιτική φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στο Εικόνα 1.4.5.1. Ο άνθρακας παραμένει σε χαμηλά ποσοστά για να ελαχιστοποιεί την κατακρήμνιση καρβιδίων του χρωμίου.

Ο C προστίθεται για τη βελτίωση της αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το N προστίθεται σε μερικά κράματα για την αύξηση της αντοχής κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα κράματα που αυξάνουν την αντοχή τους με προσθήκη N χαρακτηρίζονται με το πρόθεμα N που ακολουθεί την ονομασία της σειράς AISI 300. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες γενικά έχουν καλή ολκιμότητα και προσφέρουν καλή διαμορφωσιμότητα και συγκολλησιμότητα. Αν και υπάρχει μια ποικιλία ωστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων, η κατηγορία 300 είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη. Ο τύπος 316, όπου είναι και ο υπό μελέτη χάλυβας, μολυβδαίνιο και γι' αυτό έχουν μεγαλύτερη αντίσταση σε βελονισμούς σε θαλάσσιο και βιομηχανικό περιβάλλον περισσότερο από τους τύπους 304. Παραλλαγές του 316 είναι οι 316L με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, οι 316N με πρόσθετο άζωτο, οι 316F με υψηλότερο ποσοστό θείου για βελτιωμένη μηχανική κατεργασιμότητα και οι 316H. [4] [6] [3] [2]



Εικόνα 1.4.5.1 Η προσθήκη νικελίου αυξάνει την σταθερότητα του ωστενίτη, σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων Fe - Cr.

Το 'L' δείχνει ότι τα ποσοστά περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι μικρότερα από 0.03% κατά βάρος και έχουν βελτιωμένη αντοχή σε διακρυσταλλική διάβρωση σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Οι σειρές με βαθμό H όπως 304H, 321H και 384H περιέχουν άνθρακα περισσότερο από 0.04%. και χρησιμοποιούνται για μεγαλύτερη αντοχή σε διάδοση ρωγμών που εμφανίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι υπερωστενιτικοί (superaustenitic) ανοξείδωτοι χάλυβες όπως το κράμα AL-6XN και 254SMO, εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση σε διάβρωση από βελονισμούς και σπηλαιώδη διάβρωση μέσα σε χλωριούχο περιβάλλον λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε μολυβδαίνιο (>6%) και πρόσθετα αζώτου. Τα κραματικά στοιχεία στον υπερωστενιτικό χάλυβα τον καθιστούν οικονομικά ακριβότερο σε σχέση με τους άλλους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

Σύμφωνα με επιστημονικές μελέτες, οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες είναι οι καλύτεροι σε συνθήκες διάβρωσης, αφού η προστασία τους εξαρτάται από την ποιότητα του οξειδίου που δημιουργείται στην επιφάνειά τους.

Οι σημαντικότερες σειρές των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.5.

Πίνακας 1.4.5. Χαρακτηριστικοί Ωστενιτικοί Ανοξείδωτοι Χάλυβες

Grade	C	Mn	Si	Cr	Ni	Άλλα
301	0.15	2	1	16.00-18.00	6.00-8.00	-
302	0.15	2	3	17.00-19.00	8.00-10.00	-
302B	0.15	2	3	17.00-19.00	8.00-10.00	-
304	0.08	2	1	18.00-20.00	8.00-12.00	-
304L	0.03	2	1	18.00-20.00	8.00-12.00	-
305	0.12	2	1	17.00-19.00	10.00-13.00	-
310	0.25	2	1.5	24.00-26.00	19.00-22.00	-
310S	0.08	2	1.5	24.00-26.00	19.00-22.00	-
314	0.25	2	3	23.00-26.00	19.00-22.00	-
316	0.08	2	1	16.00-18.00	10.00-14.00	-
316L	0.03	2	1	16.00-18.00	10.00-14.00	2.00/3.00 Mo
316F	0.08	2	1	16.00-18.00	10.00-14.00	1.75-2.50 Mo

1.4.6. Μηχανικές ιδιότητες

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες δε σκληραίνονται παρά μόνο με ψυχρή κατεργασία. Η θερμή διαμόρφωση δεν προκαλεί τη σκλήρυνση. Οι ωστενιτικοί είναι σκληροί και ελατοί. Όλοι οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες γίνονται εύθραυστοι με τη μείωση της θερμοκρασίας και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή σε περιπτώσεις που οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι μικρότερες από -18°C . Όμως, οι ανοξείδωτοι χάλυβες δεν γίνονται εύθραυστοι με τη μείωση της θερμοκρασίας και έτσι χρησιμοποιούνται συστηματικά, όπου απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία. Επίσης, η αύξηση του ποσοστού Ni μειώνει την επιτρεπόμενη θερμοκρασία λειτουργίας. Η αντοχή των χαλύβων αυτών βελτιώνεται σημαντικά με ψυχρή κατεργασία. Επίσης, γενικά δεν μπορούν να αυξήσουν την αντοχή τους με κατακρήμνιση ή μετασχηματισμό. Ορισμένα ειδικά κράματα που περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά Ni και Ti, αυξάνουν την αντοχή τους με κατακρήμνιση $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Επίσης είναι δυνατός ο σχηματισμός μαρτενσίτη σε ορισμένους τύπους ωστενιτικών χαλύβων, που όμως συμβαίνει υπό ειδικές συνθήκες. Στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες μπορεί να παρατηρηθεί μια ποικιλία κατακρημνισμάτων, ανάλογα με τη σύσταση και τη θερμική κατεργασία. Τα καρβίδια υπάρχουν σε κάθε ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα, καθώς το Cr έχει ισχυρά καρβιδιογόνο δράση. Επίσης υπάρχουν προσθήκες και άλλων στοιχείων που σχηματίζουν καρβίδια, όπως το Mo, το Nb και το Ti.

Η κατακρήμνιση καρβιδίων $M_{23}C_6$ έχει σημαντική επίδραση στην αντοχή σε διάβρωση. Τα καρβίδια αυτά κατακρημνίζονται πολύ γρήγορα στα όρια των κόκκων σε θερμοκρασίες από 700 έως 900 $^{\circ}\text{C}$. Η παρουσία των καρβιδίων αυτών στα όρια των κόκκων μπορεί να οδηγήσει σε περικρυσταλλική διάβρωση με την έκθεση σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα.

Οι φάσεις σ , χ , η , G και Laves, σχηματίζονται κυρίως στους ανοξείδωτους χάλυβες που περιέχουν Mo, Nb και Ti, μετά από παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες και έχουν ως αποτέλεσμα την ψαθυροποίηση των χαλύβων.

1.4.7 Μαρτενσιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες

1.4.7.1 Γενικά

Στην κατηγορία αυτή των ανοξείδωτων χαλύβων ανήκουν εκείνοι οι χάλυβες που επιδέχονται ωστενιτοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες και κατά την βαφή τους αποκτούν μαρτενσιτική δομή. Είναι δηλαδή φανερό πως οι μαρτενσιτικοί χάλυβες μπορούν να ληφθούν μόνο όταν το κράμα περνάει από τη φάση του ωστενίτη. Η περιεκτικότητα τους σε Cr είναι μικρότερη από 13% κ.β και σε άνθρακα έως 0,15%. Στην περίπτωση που το ποσοστό του άνθρακα είναι υψηλότερο, μέχρι και 1,1%, σχηματίζονται καρβίδια, που όπως αναφέραμε και παραπάνω δεσμεύουν κάποια ποσότητα χρωμίου, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την αντοχή του κράματος σε διάβρωση. Ταυτόχρονα η έκταση του "βρόγχου" γ επεκτείνεται και έτσι λαμβάνουμε μαρτενσιτικούς χάλυβες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χρώμιο. Τυπική κατηγορία μαρτενσιτικού χάλυβα με υψηλό ποσοστό Cr είναι ο "440" με περιεκτικότητες Cr 16 - 18% και C 0.6 - 1.2%. Όταν όμως η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι μηδενική, τότε θα πρέπει το ποσοστό του χρωμίου να είναι μικρότερο του 13%, έτσι ώστε να επιδέχεται το κράμα ωστενιτοποίηση. Ανάλογη δράση προς αυτή του C έχουν και άλλες γ -φερρογόνες κραματικές προσθήκες, όπως είναι το νικέλιο, το οποίο διαστέλλει την έκταση του "βρόγχου" γ . Οι συνθέσεις συνήθως αυτές περιέχουν 0 - 4% νικέλιο σε αντικατάσταση του άνθρακα, όπως για παράδειγμα 20%Cr, 4% Ni και <0,15%C. Η τελευταία αυτή σύνθεση ευνοεί την αντοχή σε διάβρωση λόγω του υψηλού ποσοστού χρωμίου και του χαμηλού άνθρακα, ενώ εξασφαλίζει τη μαρτενσιτική δομή που έχει το βασικό πλεονέκτημα της υψηλής μηχανική αντοχής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μαρτενσιτικού χάλυβα αποτελεί ο "410" (κατά ASTM), με ποσοστό χρωμίου 11,5 - 13,5% και άνθρακα κάτω από 0,15. [2] [4] [7]

1.4.7.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των μαρτενσιτικών ανοξειδωτων χαλύβων

Οι μαρτενσιτικοί χάλυβες είναι αυτόβαπτοι, που σημαίνει ότι βάφονται με απλή απόψυξη στον αέρα ακόμα και για πάχη 15 cm. Οι χρήσεις και οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με εκείνες των συνήθων ελαφρά κραματωμένων χαλύβων επιβελτίωσης, επειδή όπως και εκείνοι, μπορούν να υποστούν διάφορους συνδυασμούς θερμικών κατεργασιών και να αποκτήσουν έτσι ένα ευρύ φάσμα μηχανικών ιδιοτήτων. Άλλωστε οι μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες σκληραίνονται και διαμορφώνονται ακριβώς όπως και τα απλά κράματα χάλυβα. Όμως, έναντι αυτών έχουν το σημαντικό μειονέκτημα του μεγαλύτερου κόστους και έτσι περιορίζεται η χρήση τους. Αντίθετα έχουν το πλεονέκτημα της καλύτερης αντοχής σε διάβρωση. Από πλευράς μηχανικής αντοχής μπορούν να φτάσουν τιμές της τάξεως των 160 kP/mm² ή και περισσότερο. Σε σύγκριση με όλους τους ανοξειδωτους χάλυβες έχουν τη μικρότερη αντοχή σε διάβρωση. Η εν ψυχρώ διαμόρφωσή τους είναι σχετικά δύσκολη και έχουν χαμηλή κατεργασιμότητα και συγκολλησιμότητα. Οι κυριότερες εφαρμογές τους είναι σε εγκαταστάσεις χημικών και πετροχημικών βιομηχανιών σε συνθήκες χαμηλής διαβρωτικότητας, αεροστροβίλους και υδροστροβίλους, ή και σε εξαρτήματα αεροσυμπιεστών. Οι χάλυβες με υψηλή και μέση περιεκτικότητα σε άνθρακα χρησιμοποιούνται σε σκληρά σφυρήλατα εργαλεία, όπως είναι τα μαχαίρια των μηχανών και εκείνα του νοικοκυριού, και σε εργαλεία χειρουργικής και οδοντιατρικής, τα οποία απαιτούν καθαρή και απρόσβλητη επιφάνεια και μεγάλη αντοχή. Συμπερασματικά λοιπόν, θα λέγαμε ότι χρησιμοποιούνται κυρίως όπου απαιτείται σκληρότητα, αντοχή και θερμική αντίσταση. Συνδυασμός στον οποίο και ανταποκρίνονται λόγω της μαρτενσιτικής δομής τους. Στον Πίνακα 1.4.7.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διαφορετικές κατηγορίες των μαρτενσιτικών ανοξειδωτων χαλύβων και τα κραματικά τους στοιχεία .

Πίνακας 1.4.7.2. Χαρακτηριστικοί Μαρτενσιτικοί Ανοξειδωτοι Χάλυβες

Grade	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	S	P
410	0.15	0.5	1.0	11.5-13.0	-	-	0.03	0.04
416	0.15	1.0	1.25	12.0-14.0	0.60	-	0.15	0.04
420	0.15-0.40	1.0	1.0	12.0-14.0	-	-	0.03	0.04
431	0.20	1.0	1.0	15.0-17.0	1.25-2.0	-	0.03	0.04

1.4.8. Φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες

1.4.8.1 Εισαγωγή

Όταν ένα κράμα σιδήρου - χρωμίου περιέχει Cr σε ποσοστό μεγαλύτερο του 13%, τότε κατά την απόψυξή του θα στερεοποιηθεί και θα δώσει φερρίτη, χωρίς να συμβεί κανένας άλλος μετασχηματισμός μέχρι το κράμα να αποκτήσει θερμοκρασία ίδια με εκείνη του περιβάλλοντος. Ένας τέτοιος χάλυβας ονομάζεται φερριτικός, διότι η μήτρα του αποτελείται από φερρίτη. Κάθε τέτοιος χάλυβας δεν επιδέχεται μαρτενσιτική βαφή, σε αντίθεση με τους μαρτενσιτικούς, αφού σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και αν βρίσκεται δεν "διέρχεται" από την ωστενιτική κατάσταση. Συμβατικά, οι φερριτικοί χάλυβες ορίζονται ως εκείνοι οι χρωμιούχοι χάλυβες που περιέχουν χρώμιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 13%. Ένα τέτοιο κράμα θα περιέχει και C, οπότε απαιτείται αντίστοιχη αύξηση της περιεκτικότητας σε Cr έτσι ώστε αυτός να παραμείνει στην φερριτική περιοχή και να μη μειωθεί το ποσοστό του χρωμίου από την δέσμευση του C. Στην πράξη οι φερριτικοί χάλυβες περιέχουν χρώμιο σε ποσοστό 16 - 17% και χαμηλές περιεκτικότητες σε άνθρακα (0,05 - 0,1%) που τους προσδίδουν δομή φερρίτη και καρβιδίων. Οι φερριτικοί χάλυβες έχουν κυβική χωροκεντρωμένη δομή, μέχρι τη θερμοκρασία τήξης τους. Κατά τη θέρμανσή τους, επειδή δεν υφίστανται αλλοτροπικό μετασχηματισμό, ευνοείται η αύξηση του μεγέθους των κόκκων και έτσι άμεσο αποτέλεσμα είναι η μείωση της μηχανικής τους αντοχής και της δυσθραυστότητάς τους. Η μεγέθυνση των κόκκων μπορεί να επέλθει κατά τη χρήση του σε υψηλές θερμοκρασίες ή και κατά τη διαδικασία θερμής έλασης στο στάδιο της παραγωγής τους. Η μεγέθυνση του κόκκου συνεχίζεται με κάθε επόμενη αναθέρμανση, χωρίς βέβαια να υπάρχει το ενδεχόμενο μετασχηματισμού που θα εκλέπτυνε τον κόκκο και θα αποκαθιστούσε ικανοποιητική δυσθραυστότητα, όπως συμβαίνει στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες μέσω της διαδικασίας της εξομάλυνσης. Μοναδική δυνατότητα εκλέπτυνσης του κόκκου είναι η ανακρυστάλλωση μετά από ενδοτράχυνση, που εφαρμόζεται στο στάδιο της μορφοποίησης ενός αντικειμένου. Εξαιτίας του κινδύνου αυτού οι φερριτικοί χάλυβες χρησιμοποιούνται μόνο σε ελάσματα μικρού πάχους, ώστε αυτό να αποτελεί εμπόδιο στην υπερβολική ανάπτυξη του μεγέθους των κόκκων. Εναλλακτική αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού είναι η προσθήκη άνθρακα, που δημιουργεί καρβίδια στα όρια των κόκκων και εμποδίζει την μετακίνηση τους, αλλά μειώνει την αντοχή σε

διάβρωση. Οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες είναι μαγνητικοί και σε σύγκριση με τους μαρτενσιτικούς παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση, αλλά μικρότερη μηχανική αντοχή. Παρουσιάζουν πολύ υψηλή αντοχή σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και δεν μπορούν να σκληρυνθούν μέσω θερμικής κατεργασίας. Γενικά θα λέγαμε ότι περιέχουν Cr σε ποσοστό από 13% έως και 30%. [2] [3] [4]

1.4.8.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μεταλλουργικά φαινόμενα των φερριτικών ανοξείδωτων χάλυβων

Οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν πολύ αξιόλογες ιδιότητες και εφαρμογές, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου απαιτείται εγγυημένη αντοχή, η χρήση τους απαγορεύεται. Είναι ανθεκτικότεροι στη διάβρωση από τους μαρτενσιτικούς, αν και υστερούν έναντι των ωστενιτικών, από τους οποίους όμως είναι πολύ οικονομικότεροι. Βασικό τους μειονέκτημα είναι η δυσθραυστότητα. Έχουν πολύ χαμηλή δυσθραυστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κρυογονικές εφαρμογές, σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς. Η θερμοκρασία μετάπτωσης από την όλκιμη στην ψαθυρή θραύση είναι πολύ υψηλή, κατά περίπτωση μεταξύ 50 και 200°C. Συνηθισμένες εφαρμογές τους είναι στη βιομηχανία οχημάτων, στις οικιακές ηλεκτρικές συσκευές, στην παραγωγή μεταλλικών επίπλων, στην οικοδομική και τη διακοσμητική. Δηλαδή σε περιπτώσεις όπου απαιτείται η ύπαρξη στιλπνών ελασμάτων με μεταλλική λάμψη που δεν σκουριάζουν. Τέλος, να αναφέρουμε τις πυρίμαχες εφαρμογές τους, όπως είναι οι καυστήρες, οι φούρνοι και οι ψηστιέρες. Στον Πίνακα 1.4.8.2. παρουσιάζονται οι σημαντικότερες σειρές φερριτικών ανοξείδωτων χάλυβων. [2] [4]

Πίνακας 1.4.8.2. Χαρακτηριστικοί Φερριτικών Ανοξείδωτοι Χάλυβες

Grade	C	Si	Cr	Mn	Mo	S	P
405	0.08	1.0	11.5-14.5	1.0	-	0.03	0.04
429	0.12	1.0	14.0-16.0	1.0	-	0.03	0.04
430	0.12	1.0	16.0-18.0	1.0	-	0.03	0.04
446	0.12	1.0	23.0-27.0	1.0	-	0.03	0.04

Κεφάλαιο 2

2.1 Εφαρμογές των ανοξειδωτων χαλύβων στη ναυπηγική

Η χρήση των ανοξειδωτων χαλύβων στην ναυπηγική, παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, δεν ήταν διαδεδομένη. Τα τελευταία όμως χρόνια έχει αρχίσει και χρησιμοποιείται πολύ περισσότερο. Σε αυτό έχει συντελέσει και η αύξηση των ναυπηγήσεων πλοίων μεταφοράς φυσικού αερίου (LNG), αερίων πετρελαίου (LPG) και πλοίων που μεταφέρουν χημικά (chemical tankers). Στους προαναφερθέντες τύπους πλοίων χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ανοξειδωτοι χάλυβες, σαν υλικό κατασκευής των δεξαμενών φορτίου και των σωληνώσεών τους.

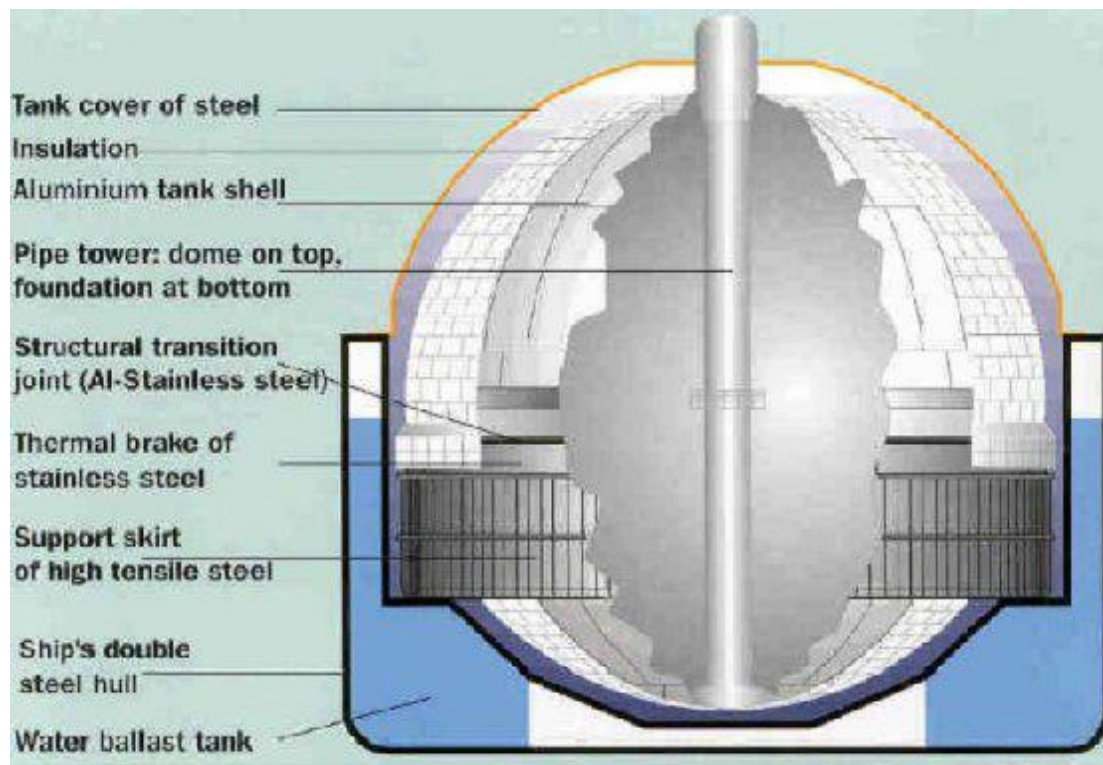
2.2 Ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες στα πλοία

Όπως έχει προαναφερθεί, η χρήση των ανοξειδωτων χαλύβων εστιάζεται πιο πολύ στην κατασκευή των δεξαμενών φορτίου σε LNG, LPG και σε chemical tankers. Οι δεξαμενές φορτίου, οι σωληνώσεις και ο απαραίτητος εξοπλισμός είναι κατασκευασμένοι από ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα. Δύο πολύ σημαντικοί παράγοντες για την επιλογή των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων είναι η πολύ καλή τους συγκολλησιμότητα και η αντίστασή τους στην διάβρωση. Επίσης, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (π.χ. 316L), λόγω του ότι έχουν πολύ χαμηλό ποσοστό άνθρακα, δεν είναι ευαίσθητοι σε περικρυσταλλική διάβρωση και ως εκ τούτου, κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, δεν υπόκεινται σε καμία μεταβολή φάσης. Επιπλέον, με τη χρησιμοποίηση ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων υπάρχει μειωμένη πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης λόγω υδρογόνου. [10-12]

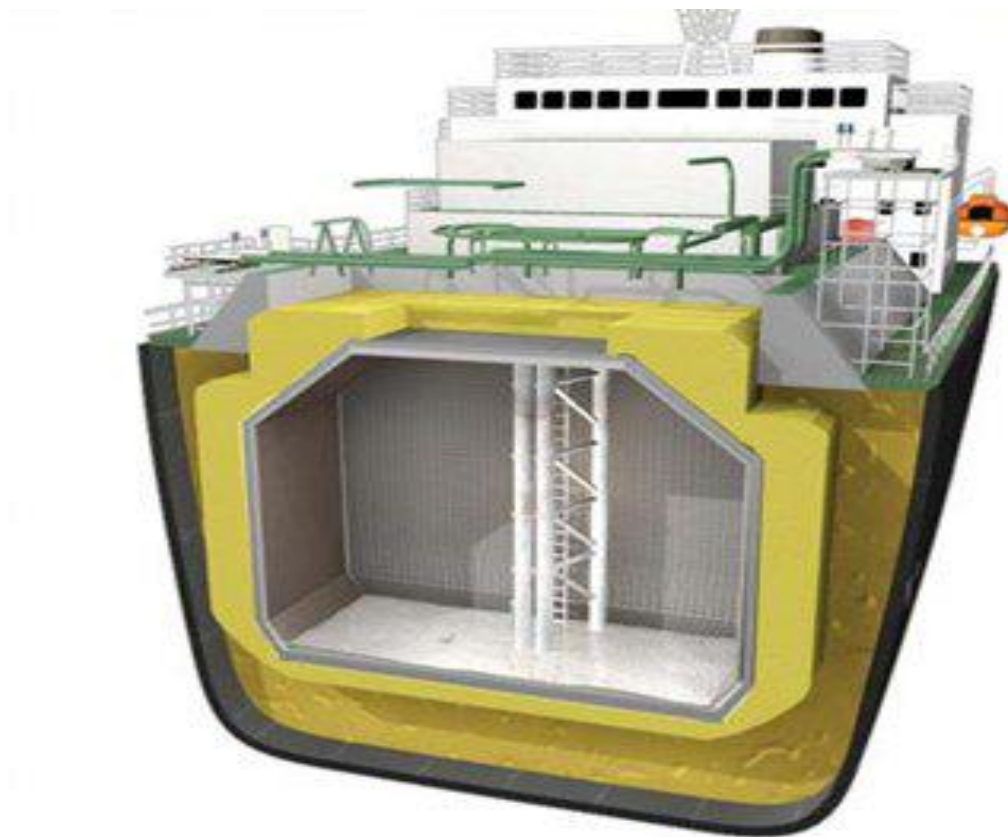
Στη συνέχεια παρουσιάζονται διάφοροι τύπο δεξαμενών πλοίων τύπου LNG και LPG κατασκευασμένες από ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα.



Εικόνα 2.2.1: Δεξαμενή τύπου C.



Εικόνα 2.2.2: Δεξαμενή τύπου Kvaerner – Moss.



Εικόνα 2.2.3: Τομή πλοίου LNG με δεξαμενές τύπου Membrane GTT Mark III.

Επίσης, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χρησιμοποιείται ευρέως στις δεξαμενές των chemical tankers, καθώς και σε όλες τις σωληνώσεις των πλοίων ανεξαιρέτως τύπου. Ακόμα, βασικό υλικό στα συστήματα θερμάνσεως του πετρελαίου είναι ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας και στην πλειονότητά του ο εν λόγω 316L.

Επιπλέον, σε όλους τους προαναφερθέντες τύπους πλοίων, οι παντός είδους αντλίες είναι κατασκευασμένες από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα. Μία ενδεικτική αντλία κατασκευασμένη από 316L φαίνεται στην εικόνα 3.11.



Εικόνα 2.2.4: Αντλία πετρελαίου κατασκευασμένη από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 316L



Εικόνα 2.2.5: Έλικα ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα πλοίων για πλεύση στους πάγους

Σε αρκετά μικρά σκάφη, κότερα και ιστιοπλοϊκά χρησιμοποιείται ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας για την κατασκευή των δεξαμενών πετρελαίου Diesel και νερού, στον άξονα που συνδέει την μηχανή με την έλικα και φυσικά την έλικα, όπως έχει προαναφερθεί.

Συμπερασματικά, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χρησιμοποιείται σε αρκετά σημεία των πλοίων και αυτό φανερώνει την χρησιμότητα και την υπεροχή του έναντι άλλων υλικών.

Κεφάλαιο 3

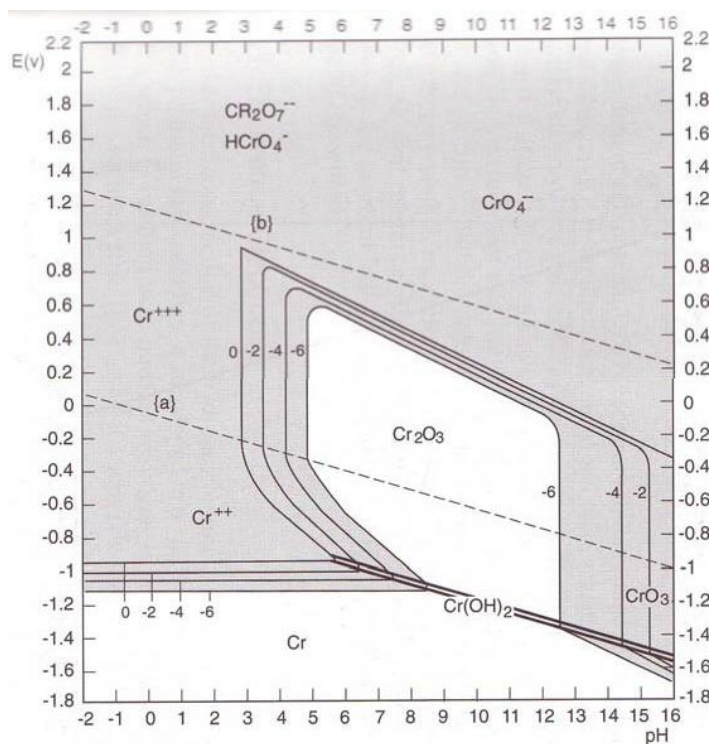
3.1. Η διάβρωση του ανοξείδωτου χάλυβα

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ –ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ

Με τον όρο «διάβρωση» (corrosion) εννοούμε την καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρήστευση ενός υλικού εξαιτίας χημικής ή ηλεκτροχημικής ή μηχανικής δράσης του υλικού με το περιβάλλον του. Η διάβρωση ορίζεται ως καταστροφική δοκιμή, μέσω πραγματοποίησης προσβολής ενός μετάλλου. Η διεργασία της διάβρωσης των μεταλλικών υλικών είναι ηλεκτροχημική, δηλαδή μία χημική αντίδραση στην οποία υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα χημικό συστατικό σε ένα άλλο και συνήθως αρχίζει από την επιφάνεια. Το πρόβλημα της διάβρωσης των μετάλλων είναι σημαντικών διαστάσεων. Σε οικονομικούς όρους έχει υπολογισθεί ότι περίπου 5% του εισοδήματος ενός εκβιομηχανισμένου κράτους διατίθεται στην πρόσληψη της διάβρωσης και συντήρηση ή στην αντικατάσταση χαμένων προϊόντων ή μολυσμένων σαν αποτέλεσμα μίας διαβρωτικής αντίδρασης. Όλες οι συνέπειες της διάβρωσης είναι ευρέως διαδεδομένες. Ο ανοξείδωτος χάλυβας και άλλα παρόμοια κράματα πλούσια σε χρώμιο χαρακτηρίζονται από την παθητικοποίηση. Η υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο και η ισχυρή χημική συγγένεια αυτού με το οξυγόνο, οδηγεί στο σχηματισμό ενός συνεχούς προστατευτικού οξειδίου χρωμίας. Το οξείδιο αυτό διαθέτει την ικανότητα της αυτοεπούλωσης. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από τον όρο παθητικοποίηση. Ανοξείδωτοι χάλυβες είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί στη διάβρωση σε ένα ευρύ φάσμα ατμοσφαιρών σαν αποτέλεσμα της παθητικότητας. Αυτοί περιέχουν τουλάχιστον 11% χρώμιο, το οποίο, σαν στοιχείο κραμάτωσης σε στερεό διάλυμα του σιδήρου, ελαχιστοποιεί το σχηματισμό σκουριάς. Υπάρχουν πολλές σειρές ανοξείδωτων χαλύβων, κάθε μια από τις οποίες έχει τις δικές της φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, καθώς και συγκεκριμένη αντοχή σε διάβρωση. Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται οι μορφές διάβρωσης που παρουσιάζουν οι ανοξείδωτοι χάλυβες δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση(αγγ. Stess corrosion cracking), λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν επηρεάζονται όλες οι σειρές των ανοξείδωτων χαλύβων στον ίδιο βαθμό. [2] [14] [15]

3.2 Μηχανισμός διάβρωσης των ανοξειδωτων χαλύβων

Η αντοχή των ανοξειδωτων χαλύβων έναντι της διάβρωσης βασίζεται στην ακεραιότητα του λεπτού παθητικού στρώματος, το οποίο προσδίδει χαμηλούς ρυθμούς διάβρωσης σε υδατικό περιβάλλον. Η αστοχία του παθητικού στρώματος έχει ως αποτέλεσμα εντοπισμένες μορφές διάβρωσης όπως οι βελονισμοί και η διάβρωση χαραγής, αλλά και ρωγμάτωση από διάβρωση λόγω μηχανικής καταπόνησης. Ο μηχανισμός της αντοχής έναντι της διάβρωσης των ανοξειδωτων χαλύβων διαφέρει από αυτόν των ανθρακούχων χαλύβων, των κραματωμένων χαλύβων και των περισσότερων άλλων μετάλλων. Στις περιπτώσεις αυτές δημιουργείται ένα στρώμα οξειδίων το οποίο προστατεύει το μέταλλο έναντι του περιβάλλοντος. Ο βαθμός της προστασίας που παρέχει το στρώμα αυτό, εξαρτάται από το πάχος των οξειδίων, τη συνέχειά του, τη συνοχή και τη συνάφειά του με το μέταλλο, καθώς και με τη δυνατότητα διάχυσης του οξυγόνου και του μετάλλου στο στρώμα των οξειδίων. Κατά την οξείδωση των ανοξειδωτων χαλύβων σε υψηλές θερμοκρασίες ο μηχανισμός της προστασίας του ανοξειδωτου χάλυβα είναι παρόμοιος. Ωστόσο σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ανοξειδωτοι χάλυβες δε σχηματίζουν ένα στρώμα πραγματικών οξειδίων, αλλά ένα παθητικό στρώμα. Ένας από τους μηχανισμούς που έχει προταθεί για τη δημιουργία του παθητικού στρώματος, αναφέρεται στο σχηματισμό ενός στρώματος ενυδατωμένων οξειδίων, το οποίο είναι συνεχές, χωρίς πόρους και το οποίο επαναδημιουργείται παρουσία οξυγόνου αν καταστραφεί. Πιο αναλυτικά, οι ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν ικανοποιητική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στα περισσότερα διαβρωτικά περιβάλλοντα (με εξαίρεση τα ιδιαίτερα όξινα). Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού (της τάξης των nm), συνεκτικού υμενίου οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο αποτρέπει τη περαιτέρω διάχυση των διαβρωτικών ιόντων (π.χ. χλωριόντα) στις επιφανειακές στοιβάδες του ανοξειδωτου χάλυβα. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι η χημική σταθερότητα του οξειδίου και η επικείμενη διαβρωτική προστασία που αυτό επιφέρει στον ανοξειδωτο χάλυβα εξαρτάται από τη τιμή του pH του διαλύματος καθώς και από τη συγκέντρωση αυτού. Η προστασία του ανοξειδωτου χάλυβα από το λεπτό στρώμα χρωμίας περιορίζεται για τιμές pH= 9 ως 13 του διαλύματος. Στην περιοχή αυτή το οξείδιο του χρωμίου είναι ελάχιστα ευδιάλυτο στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται παθητική περιοχή και να προστατεύεται ο ανοξειδωτος χάλυβας.



Εικόνα 3.2.1.: Διάγραμμα Pourbaix για τη χημική σταθερότητα χρωμίας σε υδατικό διάλυμα.

Τα διαγράμματα Pourbaix επιτρέπουν τον εντοπισμό ζωνών διάβρωσης και παθητικοποίησης ενός μετάλλου. Επίσης λαμβάνονται πληροφορίες για τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια του μετάλλου για τις διάφορες τιμές pH διαλύματος και δυναμικού. Τα διαγράμματα αυτά δίνουν πληροφορίες μόνο ως προς τη θερμοδυναμική της διάβρωσης και όχι σε ότι αφορά στην κινητική της.

Οι τρεις συνηθέστεροι σταθεροποιητές της ωστενιτικής φάσης – το νικέλιο, το μαγγάνιο και το άζωτο – συμβάλλουν στην παθητικοποίηση. Το χρώμιο, που αποτελεί το σημαντικότερο κραματικό στοιχείο είναι το ίδιο πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση και συναντάται συχνότερα από το σίδηρο στο παθητικό στρώμα. Η παθητικοποίηση αποτελεί φαινόμενο που παρουσιάζεται σε συγκεκριμένο περιβάλλον. Το εύρος των συνθηκών για τις οποίες μπορεί να εμφανιστεί παθητικοποίηση εξαρτάται από το συγκεκριμένο περιβάλλον, τη σειρά και τη σύσταση των ανοξειδωτών χαλύβων. Όταν οι συνθήκες ευνοούν τη διατήρηση της παθητικής κατάστασης τότε οι ανοξειδωτοί χάλυβες παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Αν η παθητική κατάσταση καταστραφεί και οι συνθήκες δεν ευνοούν την επαναδημιουργία του στρώματος της παθητικοποίησης,

τότε οι ανοξειδωτοι χάλυβες διαβρώνονται όπως οι ανθρακούχοι ή οι χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης. Η παρουσία του οξυγόνου αποτελεί σημαντική παράμετρο για την αντοχή σε διάβρωση των ανοξειδωτων χαλύβων. Η αντοχή σε διάβρωση γίνεται μέγιστη όταν ο χάλυβας εκτίθεται στο περιβάλλον και η επιφάνεια διατηρείται ελεύθερη από αποθέσεις εξαιτίας της ροής του περιβάλλοντος. Η επιλογή του κατάλληλου ανοξειδωτου χάλυβα μπορεί να εξασφαλίσει την ασφαλή λειτουργία για μεγάλο χρονικό διάστημα με ελάχιστη διάβρωση, ενώ ένας ανοξειδωτος που δεν ανήκει στην κατάλληλη σειρά μπορεί να διαβρωθεί και να παρουσιάσει διάβρωση σε χρονικό διάστημα μικρότερο από έναν απλό ανοξειδωτο χάλυβα, ο οποίος μπορεί να αστοχήσει εξαιτίας ομοιόμορφης διάβρωσης. Η επιλογή συνεπώς της κατάλληλης σειράς θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη το κόστος, αλλά και τυχόν διαφοροποιήσεις του διαβρωτικού περιβάλλοντος της κατασκευής κατά τη λειτουργία ή τη διακοπή της.

[2] [4] [15]

Στη συνέχεια, περιγράφεται ο ρόλος στη διάβρωση των σημαντικότερων κραματικών στοιχείων των ανοξειδωτων χαλύβων, δηλαδή του χρωμίου, του νικελίου, του αζώτου και του μολυβδαινίου. Τα κραματικά αυτά στοιχεία καταλύουν τη φύτρωση της χρωμίας και επιταχύνουν το ρυθμό ανάπτυξης αυτής και τη σταθεροποίηση της .

Το χρώμιο Cr

Το Cr αποτελεί το σημαντικότερο στοιχείο στο σχηματισμό του παθητικού στρώματος και παρέχει αντίστοιχες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Το παθητικό στρώμα παρατηρείται καταρχήν σε περιεκτικότητες 11% Cr, αλλά είναι ασθενές και παρέχει ελάχιστη προστασία. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Cr σε ποσοστά 17-20%, τυπική σύσταση των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων ή 26 έως 29% που είναι η σύσταση των νέων φερριτικών ανοξειδωτων χαλύβων, αυξάνεται σημαντικά η σταθερότητα του παθητικού στρώματος.

Το νικέλιο Ni

Το νικέλιο Ni, σταθεροποιεί την ωστενιτική δομή, με αποτέλεσμα την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών. Επιπλέον, είναι αποτελεσματικό

στην επαναπαθητικοποίηση, ιδιαίτερα σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Η αύξηση του ποσοστού του νικελίου σε ποσοστά 8 έως 10% μειώνει την αντοχή σε ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking, SCC), αλλά περαιτέρω αύξηση αποκαθιστά την αντοχή του υλικού σε SCC. Η αντοχή σε SCC επιτυγχάνεται σε περιεκτικότητα 30% Ni, για την πλειοψηφία των συνθηκών λειτουργίας των ανοξειδωτων χαλύβων. Σε τέτοιες περιεκτικότητες το Ni αυξάνει το όριο διαρροής, την αντοχή σε αναγωγικά οξέα και τη δυσθραυστότητα .

Το άζωτο N

Το άζωτο N συμβάλει στην αντοχή των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων στη διάβρωση με βελονισμούς, αφού επιβραδύνει το σχηματισμό σ- φάσεων χρωμίου – σιδήρου και αυξάνει την αντοχή του χάλυβα. Το άζωτο είναι απαραίτητο στις σειρές των duplex ανοξειδωτων χαλύβων και αυξάνει την αντοχή σε διάβρωση της ωστενιτικής φάσης. Το άζωτο είναι επιβλαβές για τις μηχανικές ιδιότητες των φερριτικών σειρών.

Το μολυβδαίνιο Mo

Το Mo σε συνδυασμό με το Cr είναι πολύ αποτελεσματικό στη σταθεροποίηση του παθητικού στρώματος σε περιβάλλον χλωριόντων. Το στοιχείο αυτό είναι πολύ αποτελεσματικό στην αύξηση της αντοχής για την έναρξη της διάβρωσης με βελονισμούς και της σπηλαιώδους διάβρωσης .

3.3. Μορφές διάβρωσης των ανοξειδωτων χαλύβων

Εξυπηρετεί να ταξινομήσουμε τη διάβρωση με βάση τον τρόπο που αυτή εκδηλώνεται. Η διάβρωση των μετάλλων ταξινομείται στις ακόλουθες μορφές: ομοιόμορφη, γαλβανική, σπηλαιώδης (crevice), βελονισμού, περικρυσταλλική και διάβρωση υπό μηχανική τάση. [2] [3]

3.3.1 Ομοιόμορφη προσβολή

Ομοιόμορφη προσβολή είναι μία μορφή ηλεκτροχημικής διάβρωσης που εκδηλώνεται με ισοδύναμη ένταση πάνω σε ολόκληρη την εκτιθέμενη επιφάνεια. Ορισμένα παραδείγματα περιλαμβάνουν αμάτωμα των ασημικών και γενική

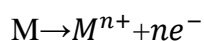
σκωρίαση των χαλύβων και του σιδήρου. Θεωρείται η πιο συνήθης μορφή διάβρωσης καθώς επίσης είναι η λιγότερο δυσάρεστη διότι μπορεί να προβλεφτεί και προσχεδιαστεί με σχετική ευκολία

3.3.2 Γαλβανική διάβρωση

Η γαλβανική διάβρωση παρουσιάζεται όταν δύο μέταλλα ή κράματα με διαφορετικές συστάσεις συνδέονται ηλεκτρικά ενώ είναι εκτεθειμένα σε έναν ηλεκτρολύτη. Το περισσότερο δραστικό ή το λιγότερο ευγενές μέταλλο στο συγκεκριμένο περιβάλλον θα υποστεί διάβρωση ενώ το πιο αδρανές μέταλλο, η κάθοδος, θα προστατευτεί από τη διάβρωση. Ανάλογα με τη φύση του διαλύματος μία ή περισσότερες από τις αναγωγικές αντιδράσεις, θα πραγματοποιηθούν στην επιφάνεια του καθοδικού υλικού. Ο ρυθμός της γαλβανικής προσβολής εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος επιφανειών καθόδου και ανόδου που είναι εκτεθειμένες στον ηλεκτρολύτη, και ο ρυθμός σχετίζεται άμεσα με τον λόγο των επιφανειών καθόδου-ανόδου. Συνεπώς, για μία δεδομένη καθοδική επιφάνεια, μία μικρότερη άνοδος θα διαβρωθεί πιο γρήγορα απ' ό,τι μία μεγαλύτερη. Η αιτία γι' αυτό είναι ότι ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος δηλαδή το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας που υφίσταται διάβρωση και όχι απλώς το ρεύμα. Άρα μία μεγάλη πυκνότητα ρεύματος προκύπτει για την άνοδο όταν η επιφάνειά της είναι μικρότερη από αυτή της καθόδου.

3.3.3 Σπηλαιώδης διάβρωση (crevise)

Η διάβρωση εσοχής είναι μία μορφή ηλεκτροχημικής διάβρωσης που μπορεί να πραγματοποιηθεί σαν συνέπεια της διαφοράς συγκέντρωσης ιόντων ή διαλυτών αερίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και μεταξύ δύο περιοχών του ίδιου μεταλλικού τεμαχίου. Για ένα τέτοιο στοιχείο συγκέντρωσης, διάβρωση πραγματοποιείται στο χώρο που έχει τη χαμηλότερη συγκέντρωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του τύπου αποτελούν οι σχισμές και εσοχές ή κάτω από εναποθέσεις ακαθαρσιών ή προϊόντα διάβρωσης όπου παρατηρείται τοπική μείωση διαλυμένου οξυγόνου και το διάλυμα είναι στάσιμο. Η εσοχή πρέπει να είναι αρκετή στενή για να δημιουργεί στασιμότητα και αρκετά ευρεία ώστε να εισχωρεί το διάλυμα. Το πλάτος της είναι μερικά χιλιοστά της ίντσας. Μετά τη αφαίρεση του οξυγόνου στην εσοχή, εκδηλώνεται οξείδωση του μετάλλου σε αυτή τη θέση σύμφωνα με την Εξίσωση 1.1:



όπου,

M : συμβολίζει το υποθετικό μέταλλο

M^{n+} : ένα θετικά φορτισμένο ιόν

n : ηλεκτρόνια σθένους,

e^- : συμβολίζει ένα ηλεκτρόνιο

Ηλεκτρόνια από αυτή την ηλεκτροχημική αντίδραση καθοδηγούνται μέσω του μετάλλου σε παράπλευρες περιοχές. Το διάλυμα μέσα στην εσοχή, σε πολλά υδατικά περιβάλλοντα, έχει βρεθεί να αναπτύσσει μεγάλες συγκεντρώσεις από ιόντα H^+ και Cl^- , τα οποία είναι ιδιαίτερα διαβρωτικά. Αρκετά κράματα τα οποία επιδεικνύουν παθητικότητα είναι ευάλωτα στη διάβρωση εσοχής αφού τα προστατευτικά λεπτά επιστρώματά τους συνήθως καταστρέφονται από τα ιόντα H^+ και Cl^- .

3.3.4 Βελονισμός (pitting)

Βελονισμός είναι μία μορφή διάβρωσης στην οποία σχηματίζονται μικρές οπές ή κοιλώματα. Δεισδύουν συνήθως από το επάνω προς το κάτω μέρος μίας οριζόντιας επιφάνειας σε κάθετη κατεύθυνση. Ο εν λόγω τύπος διάβρωσης χαρακτηρίζεται ύπουλος αφού προχωρεί χωρίς να εντοπιστεί με μικρή απώλεια υλικού μέχρι την τελική εκδήλωση αστοχίας. Η οξειδωση συμβαίνει μέσα στην ίδια εσοχή(κοιλότητα) με μηχανισμό παρόμοιο με αυτόν της διάβρωσης εσοχής. Πιθανολογείται ότι η βαρύτητα προκαλεί την ανάπτυξη των βελονισμών(κοιλοτήτων) προς τα κάτω, το διάλυμα στην κορυφή της κοιλότητας γίνεται πιο πυκνό και συμπυκνωμένο όσο συνεχίζεται η ανάπτυξη των κοιλοτήτων. Έχει παρατηρηθεί ότι επιδεικνύουν μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση από βελονισμό, δείγματα των οποίων οι επιφάνειες έχουν λειανθεί. Ευάλωτοι σ' αυτή τη μορφή διάβρωσης χαρακτηρίζονται οι ανοξείδωτοι χάλυβες, όμως η κραμάτωση με μολυβδαίνιο περίπου 2% αυξάνει αρκετά την αντίστασή τους. [3]

3.3.5 Περικρυσταλλική διάβρωση

Περικρυσταλλική, είναι μία μορφή διάβρωσης η οποία συμβαίνει κατά μήκος των ορίων των κόκκων για μερικά κράματα και σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Ο συγκεκριμένος τύπος διάβρωσης είναι χαρακτηριστικός σε μερικούς ανοξείδωτους χάλυβες, οι οποίοι όταν θερμανθούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 800° C για

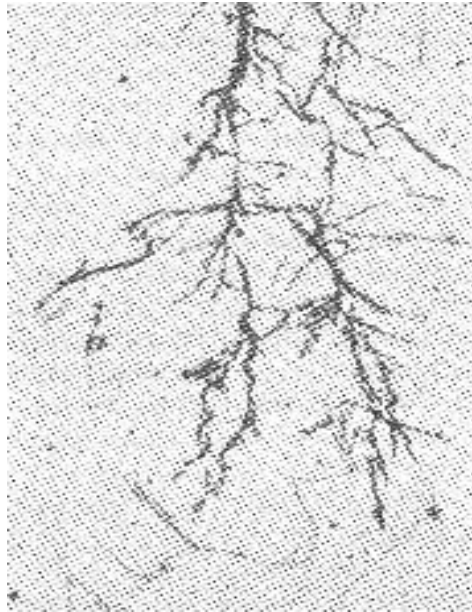
μεγάλη χρονική περίοδο, αυτά τα κράματα ευαισθητοποιούνται στην περικρυσταλλική προσβολή. Θεωρείται ότι τέτοιου είδους θερμική διεργασία επιτρέπει το σχηματισμό μικρών κατακρημνισμένων καρβιδίου του χρωμίου ($Cr_{23}C_6$) μετά από αντίδραση του χρωμίου και του άνθρακα στον ανοξείδωτο χάλυβα. Τα σωματίδια αυτά σχηματίζονται κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Το χρώμιο και ο άνθρακας πρέπει να διαχυθούν στα όρια των κόκκων ώστε να σχηματίσουν τις κατακρημνίσεις, γεγονός που αφήνει μία ζώνη απογυμνωμένη σε χρώμιο γειτονικά προς τα όρια των κόκκων. Συνεπώς αυτή η περιοχή των ορίων των κόκκων είναι πλέον ιδιαίτερα ευάλωτη στη διάβρωση. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες μπορούν να προστατευτούν από την περικρυσταλλική διάβρωση με τα ακόλουθα μέτρα:

- 1) Χαμηλώνοντας την περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη του 0,03% κ.β. ώστε ο σχηματισμός καρβιδίου να είναι ελάχιστος.
- 2) Υποβάλλοντας το ευαισθητοποιημένο υλικό σε μία θερμική κατεργασία υψηλής θερμοκρασίας κατά την οποία όλα τα καρβίδια του χρωμίου επαναδιαλύονται και
- 3) Κραμάτωση του ανοξείδωτου χάλυβα με ένα άλλο μέταλλο, το οποίο έχει μεγαλύτερη τάση να σχηματίζει καρβίδια απ' ό,τι το χρώμιο ώστε το τελευταίο να παραμείνει στο στερεό διάλυμα.

3.3.6. Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Η ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress corrosion cracking - SCC) του ανοξείδωτου χάλυβα, προκαλείται από τη συνδυασμένη επίδραση παραμενουσών τάσεων, διαβρωτικού περιβάλλοντος (παρουσία χλωριόντων) και υψηλών θερμοκρασιών. Συνθήκες υγρασίας και μεταφοράς θερμότητας που προωθούν την συγκέντρωση χλωριόντων είναι εξαιρετικά σημαντικές σε ότι αφορά την έναρξη της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (Εικόνα 3.3.6.1.). [2] [3]

Η περιεκτικότητα σε νικέλιο, καθορίζει την ευαισθησία των ανοξείδωτων χαλύβων σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, οι οποίοι δεν περιέχουν νικέλιο, και τα κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο δεν υπόκεινται σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.



Εικόνα 3.3.6.1. Διάδοση της ρωγμής διακρυσταλλικά στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (ανοξειδωτος χάλυβας, 500x).

Η πιο κοινή μορφή διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση για τα οστενιτικά κράματα 18-8 προέρχεται από χλωρίοντα. Το πιο συνηθισμένο είναι το χλωριούχο νάτριο, που βρίσκεται τόσο στο νερό όσο και στην ατμόσφαιρα. Το χλωριούχο νάτριο συνήθως προκαλεί διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε θερμοκρασίες μεταξύ των 50°C και 200°C. Παρόλα αυτά, η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση μπορεί να συμβεί και σε θερμοκρασίες δωματίου.

Κεφάλαιο 4

4.1 Διάβρωση υπό μηχανική τάση των ανοξειδωτων χαλύβων(Εργοδιάβρωση)

Στο παρόν Κεφάλαιο μελετάται το θέμα της εργοδιάβρωσης των ανοξειδωτων χαλύβων και ειδικότερα των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, όπως τα δοκίμια που εξετάζονται στο πειραματικό μέρος.

4.2 Γενικές Αρχές

Διάβρωση υπό μηχανική φόρτιση, ρωγμάτωση υπό διάβρωση και μηχανική φόρτιση επιφέρεται από την συνδυασμένη ενέργεια μίας εφαρμοσμένης εφελκυστικής τάσης και ενός διαβρωτικού διαλύματος .Και οι δύο επιρροές είναι απαραίτητες. Στην πραγματικότητα ,μερικά υλικά τα οποία είναι ουσιαστικά αδρανή σε ένα συγκεκριμένο διαβρωτικό μέσο γίνονται ευάλωτα σε αυτή τη μορφή της διάβρωσης ,όταν εφαρμοστεί μία μηχανική τάση .Σχηματίζονται μικρές ρωγμές και μετά διαδίδονται σε μία κατεύθυνση κάθετη στην τάση με αποτέλεσμα να υπάρξει τελικά αστοχία. Η συμπεριφορά της θραύσης είναι χαρακτηριστική αυτής των ψαθυρών υλικών αν και το μεταλλικό κράμα είναι ενδογενώς όλκιμο . Επιπλέον ρωγμές μπορούν να σχηματιστούν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα τάσης, σημαντικά χαμηλότερα από την αντοχή σε εφελκυσμό .Τα περισσότερα κράματα είναι ευπαθή στη διάβρωση υπό μηχανική τάση σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, ιδιαίτερα σε επίπεδα τάσης μετρίου μεγέθους. Για παράδειγμα, οι περισσότεροι ωστενιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες υφίστανται διάβρωση υπό μηχανική τάση σε διαλύματα που περιέχουν ιόντα χλωρίου. Η τάση που προκαλεί ρωγμάτωση λόγω διάβρωσης υπό μηχανική τάση δεν χρειάζεται να εφαρμοστεί εξωτερικά. Μπορεί να αποτελεί μία παραμένουσα τάση που προκαλείται από γρήγορες θερμοκρασιακές αλλαγές και μη ομοιόμορφη συστολή ή για ένα κράμα δύο φάσεων , στο οποίο κάθε φάση έχει έναν διαφορετικό συντελεστή διαστολής. Επίσης ,αέρια και στερεά προϊόντα διάβρωσης που εγκλωβίζονται εσωτερικά μπορούν να προκαλέσουν εσωτερικές τάσεις .Ίσως το καλύτερο μέτρο που μπορεί να ληφθεί για τη μείωση ή την παντελή εξάλειψη της διάβρωσης υπό μηχανική τάση είναι να μειωθεί το μέγεθος της τάσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μειώνοντας το εξωτερικό φορτίο ή αυξάνοντας τη διατομή κάθετη στην

εφαρμοσμένη τάση. Επιπλέον, μία κατάλληλη θερμική διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανόπτηση τυχόν εσωτερικών θερμικών τάσεων. [2] [3]

4.3 Εργοδιάβρωση –Χαρακτηριστικά της

4.3.1 Γενικά

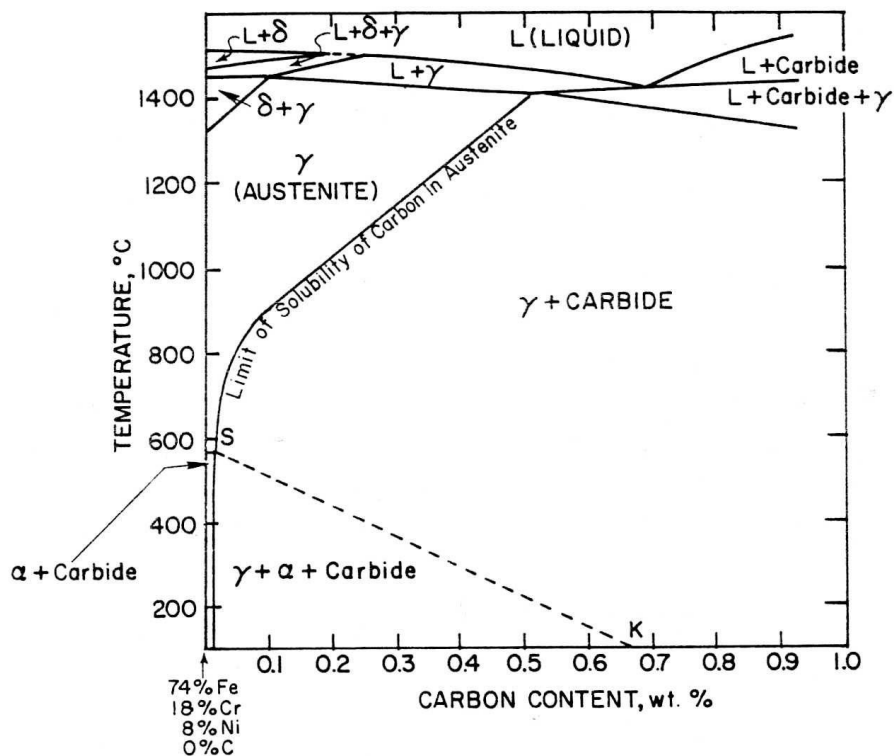
Οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι κράματα Fe που περιέχουν ένα ποσοστό Cr 11% w/w, ποσοστό το οποίο κρίνεται απαραίτητο για το σχηματισμό προστατευτικού οξειδίου Cr_2O_3 (χρωμίας)έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η επιδεκτικότητα στη διάβρωση σε διάφορα περιβάλλοντα. Στην εποχή μας ,η επιστημονική κοινότητα έχει συγκαταλέξει τουλάχιστον 180 διαφορετικά κράματα Fe-Cr τα οποία στοιχειοθετούν την ομάδα των ανοξείδωτων χάλυβων[15]. Επισημαίνεται βιβλιογραφικά ποσοστιαία συμμετοχή Cr μέχρι και 30% καθώς και άλλων α-φερρογόνων και γ-φερρογόνων, κραματικών στοιχείων έτσι ώστε να επιτευχθεί η βελτιστοποίηση των αντιδιαβρωτικών ,αντιτριβικών θερμομηχανικών και χημικομηχανικών ιδιοτήτων. Η επιδεκτικότητα των ανοξείδωτων χάλυβων στην εργοδιάβρωση (SCC) κρίνεται διακυμαινόμενη και ισχυρά εξαρτώμενη από τη χημική σύσταση, τη μικροδομή και τη θερμομηχανική ιστορία του δοκιμίου .Για παράδειγμα, οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες (σειρά 300) είναι επιδεκτικοί στην εργοδιάβρωση σε μερικά χλωριούχα περιβάλλοντα, ενώ οι φερριτικοί και οι μαρτενσιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες (σειρά 400) είναι επιδεκτικοί περισσότερο σε ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου(hydrogen embrittlement). Ακόμα και σήμερα ερευνητικά δεν υπάρχει κοινός άξονας και ταύτιση ως προς τους μηχανισμούς ανάπτυξης φαινομένων της εργοδιάβρωσης στους ανοξείδωτους χάλυβες .Γενικευμένα, διαχωρίζεται η εργοδιάβρωση με βάση το διαβρωτικό περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται, χλωριούχο (chloride SCC) , καυστικό (caustic SCC), και όξινο (polythionic acid SCC). Τέλος, ένα επιπρόσθετο είδος εργοδιάβρωσης διαχωρίζεται, καθώς αυτό αφορά στην επίδραση χημικομηχανικού περιβάλλοντος υπό αυξημένη θερμοκρασία (high temperature water SCC) [16]. Σε ότι αφορά το φαινόμενο της ψαθυροποίησης , λόγω εισδοχής υδρογόνου αυτό παρατηρείται στην εργοδιάβρωση υπό θειούχα περιβάλλοντα (sulfide SCC) καθώς τα ιόντα του θείου καταλύουν τη διεύδυση των κατιόντων υδρογόνου στο μέταλλο.

Κρίνεται αναγκαίος ο διαχωρισμός της εργοδιάβρωσης των ανοξείδωτων χάλυβων στη ρωγμάτωση ευαισθητοποιημένων (sensitized) δηλαδή απογυμνωμένων σε χρώμιο

και μη ευαισθητοποιημένων (non-sensitized) δηλαδή μη αποκραματωμένων σε χρώμιο. Ειδικότερα, η ομάδα των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων όταν υποστεί ευαισθητοποίηση κρίνεται ισχυρά πιο επιδεκτική στο φαινόμενο της εργοδιάβρωσης . Για το λόγο αυτό, ειδικά στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες κρίνεται αναγκαίος ο περιορισμός έως και η εξάλειψη της ευαισθητοποίησης για να περιοριστεί η επίδραση της εργοδιάβρωσης . [9]

4.3.2 Ευαισθητοποίηση -Sensitization

Ειδικότερα στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες (σειρά 300) έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη προσπάθεια ώστε να επιτευχθεί αντίσταση στην ευαισθητοποίηση. Το φαινόμενο αυτό, ως προς το μηχανισμό του σχετίζεται ισχυρά με την κατακρήμνιση ομάδων φάσεων καρβιδίων στα όρια των κόκκων της ωστενιτικής μήτρας . Για να κατανοήσουμε το φαινόμενο αυτό στην κλίμακα της μικροδομής είναι απαραίτητο να μελετήσουμε την διαλυτότητα του άνθρακα και τις περιοχές θερμοδυναμικής ισορροπίας της ωστενιτικής ,της φερριτικής φάσης αλλά και των καρβιδίων σε ένα διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων για ένα τυπικό ανοξειδωτο χάλυβα Fe-18Cr-8Ni με διακυμαινόμενη ποσοστιαία συμμετοχή σε άνθρακα .[16]



Εικόνα 4.3.2.1: Ψευδοδιμερές διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για ανοξείδωτο 18/8 με διακυμαινόμενη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων ,συμπεραίνουμε ότι για κράματα με ποσοστιαία συμμετοχή σε άνθρακα από 0,003-0,7% στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χαρακτηρίζονται από συνύπαρξη ωστενιτικής φάσης ,φερριτικής φάσης και ομάδων φάσεων καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$. Για τα εμπορικά όμως κράματα ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων που περιέχουνε υψηλά ποσοστά κραματικών στοιχείων σταθεροποίησης της ωστενιτικής φάσης (γ-φερρογόνα), η αντίδραση μετασχηματισμού : $\gamma + M_{23}C_6 \rightarrow \gamma + \alpha + M_{23}C_6$, χαρακτηρίζεται από πολύ αργή κινητική ώστε δεν δύναται να πραγματοποιηθεί σε πραγματικούς χρόνους απόψυξης από τις υψηλές θερμοκρασίες .Η παραπάνω παρατήρηση ισχύει και για την αντίδραση μετασχηματισμού φάσεων : $\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$ για περιεκτικότητα σε άνθρακα χαμηλότερη από 0,03%. [16]

Για τα εμπορικά κράματα, ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων ο μετασχηματισμός φάσεων του ωστενίτη σε α-φερρίτη πρακτικά αγνοείται καθώς στην πραγματικότητα τα κράματα αυτά χαρακτηρίζονται από θερμοδυναμική μεταστάθια ,παρουσιάζοντας

πλήρως ωστενιτική δομή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με κατάλληλη διαλυτότητα σε άνθρακα. Με βάση τη θερμοδυναμική ισορροπία ,περιεκτικότητα 0,03% σε άνθρακα χαρακτηρίζεται από πλήρη διαλυτότητα στην ωστενιτική μητρική φάση μονάχα για θερμοκρασίες άνω των 800°C. Σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων, ωστενιτικές δομές που περιέχουνε μεγαλύτερο ποσοστό από 0,03% άνθρακα , για κατάλληλα αργές ταχύτητες απόψυξης χαρακτηρίζονται από την κατακρήμιση ομάδων φάσεων καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$. Παρ' όλα αυτά ,για σχετικά γρήγορους ρυθμούς απόψυξης ,η αντίδραση αυτή της ακολουθίας των μετασχηματισμών φάσεων συμπιέζεται. Για παράδειγμα, ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες τύπου 304 ,που χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα σε άνθρακα μεγαλύτερη από 0,03% και έχουν θερμανθεί στους 1050°C ώστε να απομακρυνθούν ελαττώματα από την ψυχρή ή τη θερμή έλαση και να ρυθμιστεί κατάλληλα ο κρυσταλλογραφικός ιστός ,ψύχονται με γρήγορο ρυθμό απόψυξης που έχει ως αποτέλεσμα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος να παρουσιάζουν ωστενιτική δομή υπέρκορη σε άνθρακα(supersaturated) χωρίς τη συμμετοχή καρβιδίων. Εάν αυτό το υπέρκορο, μετασταθές, στερεό διάλυμα ωστενιτικής δομής επαναθερμανθεί σε υψηλές θερμοκρασίες που χαρακτηρίζουν τον βρόγχο θερμοδυναμικής ισορροπίας των φάσεων $\gamma + M_{23}C_6$, τότε επιπρόσθετη κατακρήμιση καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$,πλούσιων σε Cr θα λάβει χώρα στα όρια κόκκων της ωστενιτικής μητρικής φάσης. Συγκεκριμένοι συνδυασμοί χρόνου – θερμοκρασίας είναι ικανοί να οδηγήσουν στην κατακρήμιση των πλούσιων αυτών σε Cr καρβιδίων , χωρίς όμως δυναμικό ικανότητας επαναδιάχυσης του Cr ,πίσω στην ωστενιτική μήτρα. Το φαινόμενο αυτό ,οδηγεί σε αποκραμάτωση της μήτρας ως προς το Cr ,γειτονικά των καρβιδίων ,με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα συνεχές περικρυσταλλικό μονοπάτι, εύκολης διάδοσης της εργοδιάβρωσης. Αυτός ο τύπος δομής χαρακτηρίζεται από το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης ανεξάρτητα εάν η αποκραμάτωση της μήτρας σε Cr έχει προέλθει από σειρά θερμικών κατεργασιών ή από συγκόλληση. Ευαισθητοποίηση παρατηρείται και στους φερριτικούς και τους μαρτενσιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Η μεταλλουργική προσέγγιση για την παρεμπόδιση πραγματοποίησης του φαινομένου της ευαισθητοποίησης στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες διαχωρίζεται σε τρεις κύριους άξονες : (1) Η στροφή σε ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα(<0,03%),όπως οι τύπο 304L ,316L και 317L. (2) Επιπρόσθετη προσθήκη Ti (τύπος 321) ή Nb και Ta (τύπος 347) με άμεσο σκοπό την κατακρήμιση καρβιδίων

από υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της απόψυξης ώστε η παραμένουσα ποσοστιαία συμμετοχή του άνθρακα να είναι εξαιρετικά χαμηλή για την κατακρήμνιση περικρυσταλλικών καρβιδίων, πλούσιων σε Cr στις χαμηλότερες θερμοκρασίες . Οι τύποι 321 και 347 ανοξείδωτων χαλύβων προσφέρονται για θερμικές κατεργασίες σταθεροποίησης στους 900° και 925°C ώστε να επιτευχθεί μεγιστοποίηση του ποσοστού κατακρήμνισης καρβιδίων του Ti ή Nb .(3) Θερμική κατεργασία μεταθέρμανσης των συγκολλήσεων (postweld heat treatment) με σκοπό την επαναδιάχυση του Cr στην ωστενιτική μητρική φάση. Παρόλα αυτά, η σταθεροποιημένες μέσω θερμικών κατεργασιών ωστενιτικές δομές δύναται να εμφανίσουν επιδεκτικότητα σε διάβρωση τύπου knife-line attack και οι χαμηλές περιεκτικότητες σε άνθρακα, σχετίζονται με χαμηλότερες μηχανικές αντοχές .

4.3.3 Εργοδιάβρωση σε χλωριούχο περιβάλλον

Δοκιμή σε $MgCl_2$

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, χαρακτηρίζονται από το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για την εργοδιάβρωση σε χλωριούχο περιβάλλον, καθώς ήταν οι πρώτοι στους οποίους παρατηρήθηκε η επίδραση αυτού. Οι πιο πρόσφατες ερευνητικές μελέτες αναφέρονται σε αναβράζοντα διαλύματα $MgCl_2$,που αποτελούν ιδιαίτερα επιθετικά περιβάλλοντα. Οι περισσότερες ομάδες ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων ,αποκρίνονται ικανοποιητικά σε μακροχρόνιες περιόδους έκθεσης σε υψηλής συγκέντρωσης χλωριούχα περιβάλλοντα .Δηλαδή υπό την επίδραση λειτουργικών συνθηκών ,δεν εμφανίζουν διαρωγμάτωση υπό την παράλληλη ανάπτυξη χλωριδίων. Η δοκιμή σε χλωριούχο μαγνήσιο περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1945 και προτυποποιήθηκε μέσω του ASTM G36 .Σημειώνεται εδώ ,ότι το σημείο βρασμού του $MgCl_2$ είναι ισχυρά εξαρτώμενο από τη συγκέντρωση. Το πρότυπο συνιστά τη χρήση διαλύματος με σημείο βρασμού στους 155°C. Σημαντικές διακυμάνσεις έχουν παρατηρηθεί ως προς την επιδεκτικότητα στην εργοδιάβρωση των ανοξείδωτων χαλύβων 304 και 316 ,για διαφοροποιούμενες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις διαλυμάτων. Πειραματικές αναφορές με χρήση διαλύματος 40% $MgCl_2$ καταδεικνύουν ότι ,διατηρώντας το διάλυμα κοντά στο σημείο βρασμού για εκτεταμένες χρονικές περιόδους αυτό μεταστρέφεται σε πιο αλκαλικό. Η αύξηση της

αλκαλικότητας αναφέρεται πως προκαλεί διακυμάνσεις στην επιδεκτικότητα του χάλυβα 304 ως προς την εργοδιάβρωση, ενώ ακόμη διαφοροποιούμενη συμπεριφορά παρατηρείται για την εμβάπτιση σε καινούργια ή γηρασμένα διαλύματα. Η αύξηση της αλκαλικότητας μειώνει το ρυθμό διάδοσης διακρυσταλλικών ρωγματώσεων ενώ επαυξάνει την εξάρτηση της διάδοσης των ρωγματώσεων από το δυναμικό.

4.3.4 Επίδραση της χημικής σύστασης του ωστενιτικού ανοξειδώτου χάλυβα

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οι κραματικές προσθήκες εμφανίζουν συνήθως επιβλαβή χαρακτήρα ως προς την εργοδιάβρωση σε χλωριούχα περιβάλλοντα, υπάρχουν όμως και κραματικά στοιχεία που φέρουν ρόλο ευεργετικό ως προς τη συγκεκριμένη δοκιμή. Στην τελευταία κατηγορία ,ανήκουν τα Ni,Cd,Zn,Si,Be,Cu. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι ευεργετικός ρόλος του Ni , σχετίζεται μονάχα με τις ωστενιτικές δομές .Εάν προσδιοριστεί συμμετοχή αυτού ακόμη και σε μικρά ποσοστά στις φερριτικές δομές ,το Ni χαρακτηρίζεται ως επιβλαβές για την αντίσταση στην εργοδιάβρωση σε χλωριούχα περιβάλλοντα. Σε ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες ,εργοδιάβρωση υπό την επίδραση χλωριούχου περιβάλλοντος δύσκολα παρατηρείται όταν η περιεκτικότητα σε Ni φτάνει ή και ξεπερνά το 42%. Πρόσφατες μελέτες ,αποδεικνύουν μέσω της χρήσης προρωγματωμένων δοκιμίων, ότι το $MgCl_2$ δρα ως περιβάλλον πολύ πιο επιθετικά από το NaCl .Σε περιβάλλον NaCl η κρίσιμη απαιτούμενη περιεκτικότητα σε Ni του ωστενιτικού ανοξειδώτου για μείωση της επιδεκτικότητας στην εργοδιάβρωση κυμαίνεται μεταξύ 30-40%. Προσθήκη 0,2% Cd σε έναν ανοξειδωτο 304 παρατηρήθηκε να παρεμποδίζει τη ρωγμάτωση ,ενώ προσθήκη 1% Zn πενταπλασίασε την αντίσταση στην εργοδιάβρωση. Επιπρόσθετα, η συμμετοχή του Si αν και οριακά κρίνεται ευεργετική για εργοδιάβρωση σε περιβάλλον $MgCl_2$,επιφέρει ισχυρή βελτιστοποίηση στην αντίσταση σε εργοδιάβρωση σε περιβάλλοντα NaCl υψηλών θερμοκρασιών. Σε ότι αφορά στην επίδραση του Mo ,αυτή φαίνεται να είναι εξαρτώμενη από το περιβάλλον της δοκιμής .Για περιβάλλον $MgCl_2$,η προσθήκη Mo αρχικά μειώνει και εν συνεχεία αυξάνει την αντίσταση στη ρωγμάτωση, με την ελαχιστοποίηση αυτή να παρατηρείται για περιεκτικότητες περίπου 1,5% Mo . Για περιβάλλον NaCl έχει

παρατηρηθεί μονοτονική αύξηση της αντίστασης στη ρωγμάτωση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Mo. Σε ότι αφορά τον C και το Cr ,αυτά επιδεικνύουν ελάχιστη επίδραση ως προς την συμπεριφορά στην εργοδιάβρωση .Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες υψηλής καθαρότητας παρουσιάζουν αυξημένη αντίσταση στην εργοδιάβρωση σε $MgCl_2$ υπό συνθήκες βρασμού. Πιο συγκεκριμένα ,για περιεκτικότητες σε S χαμηλότερες από 0,003% παρατηρείται αύξηση της αντίστασης στην εργοδιάβρωση σε $MgCl_2$ στους 154°C. Αυτά τα κράματα υψηλής καθαρότητας ,εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στην εργοδιάβρωση διότι το δυναμικό της διάβρωσης τους δεν συμπίπτει τοπικά με το εύρος δυναμικού όπου πραγματοποιείται η εργοδιάβρωση.[19][20] [22] [23] [28]

4.3.5 Επίδραση της τάσης παραμόρφωσης

Πειραματικά έχει παρατηρηθεί, ότι μειώνοντας την εφαρμοζόμενη τάση, αυξάνει ο χρόνος για την αστοχία. Ενώ επιπρόσθετα, για τις χαμηλές τάσεις παρατηρείται ένα κατώφλι (threshold) για την έναρξη εφαρμογής του μηχανισμού της εργοδιάβρωσης. Εκτεταμένες μελέτες σε ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα 347 ,σε κατάσταση ομογενοποίησης απέδωσαν κατώτατο όριο της τάσης σε πειράματα εφελκυσμού στα 160MPa. Το κατώφλι του κρίσιμου παράγοντα έντασης τάσης για την εργοδιάβρωση(KISCC) προσδιορίστηκε με τον εφελκυσμό προρωγματωμένων δοκιμίων σε περιβάλλον $MgCl_2$ και NaCl .Κάτω από τους προσδιορισθέντες αυτούς κρίσιμους παράγοντες έντασης τάσης ,ο ρυθμός διάδοσης των ρωγματώσεων κρίνεται εξαιρετικά χαμηλός . Η μείωση του τασικού πεδίου είναι μία δύσκολα ελέγξιμη παράμετρος ,διότι παρόλη την προσπάθεια ελαχιστοποίησης των εφαρμοζόμενων τάσεων συνυπάρχει πάντα η αρνητική παρουσία των εφελκυστικών υπολειπόμενων τάσεων του υλικού .Για την αποφυγή του φαινομένου αυτού, εφαρμόζεται σειρά στοχευμένων θερμικών κατεργασιών αποτατικής ανόπτησης (stress-relief). Ολική αποτατική ανόπτηση, στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες επιτυγχάνεται σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 800-900°C καθώς επιτυγχάνεται παράλληλα ανακρυστάλλωση του διαμορφωμένου υλικού. Άλλη ερευνητική τάση, επιδίδεται στην εφαρμογή μερικής αποτατικής ανόπτησης σε θερμοκρασίες μεταξύ 400-600°C καθώς έχει παρατηρηθεί εμφανής βελτιστοποίηση στην αντίσταση σε εργοδιάβρωση. Επιπρόσθετα πεδίο θλιπτικών παραμενουσών

τάσεων, το οποίο αναπτύσσεται ελεγχόμενα μέσω της διαδικασίας shot peening αποδεικνύεται να επαυξάνει την αντίσταση στην εργοδιάβρωση σε διάφορα χλωριούχα περιβάλλοντα . Η επίδραση διαφόρων κατεργασιών εξομάλυνσης της επιφάνειας ,προκαλεί διακυμάνσεις του πεδίου των τάσεων λόγω τοπικής ενδοτράχυνσης ,μαρτενσιτικών μετασχηματισμών ,υπολειπόμενων τάσεων και μικροεγκοπών . Όλα τα παραπάνω, καθώς επιδρούν αρνητικά ως προς την εργοδιάβρωση πρέπει να περιορίζονται κάτω από την ελεγχόμενη ολοκλήρωση των κατεργασιών.

4.3.6 Επίδραση μικροδομής

Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών αναπτυχθέντων μικρογραφικών συστατικών στους ανοξειδωτους χάλυβες ,δίδεται ακολούθως , ενώ επισημαίνεται ότι πολλές από αυτές τις φάσεις σχετίζονται με την επίδραση των χλωροανιόντων στην εργοδιάβρωση. Η παρουσία νησίδων δ-φερρίτη στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες ,γενικά επιβελτιώνει την αντίσταση στην εργοδιάβρωση σε χλωριούχα περιβάλλοντα. Η θετική επίδραση του δ-φερρίτη ,γενικά οφείλεται στην αλληλεπίδραση αυτού και στην παρεμπόδιση διάδοσης των ρωγματώσεων διαμέσου της ωστενιτικής μήτρας .Για να παρατηρηθεί ικανοποιητική αντίσταση στην εργοδιάβρωση απαιτούνται υψηλά κλάσματα όγκου φερριτικής φάσης όπως αυτά που παρατηρούνται στους διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Σε ότι αφορά στην επίδραση της ανάπτυξης σ φάσης ,δεν έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη ερευνητική προσπάθεια ως προς τον προσδιορισμό της απόκρισης της στην εργοδιάβρωση υπό χλωριούχα περιβάλλοντα. Αλληλουχία μεταλλογραφικών μελετών αποδίδουν ανάπτυξη διακρυσταλλικών ρωγματώσεων ,αναπτυχθέντων μέσω εργοδιάβρωσης σε διάλυμα 42% $MgCl_2$,οι οποίες υπερπηδούν νησίδες ομάδων σ φάσης παραχθέντων σε τύπου ανοξειδωτων 316, 317 υψηλής περιεκτικότητας σε Si ύστερα από θέρμανση στους 871°C για 4 ώρες. Ερευνητικές μελέτες έχουν αποτύχει στο να αποδώσουν συγκεκριμένο μηχανισμό συσχέτισης μεταξύ της ανάπτυξης σουλφιδίων και διακρυσταλλικών ρωγματώσεων σε περιβάλλοντα $MgCl_2$. Η μόνη πειραματική υπόθεση αναφέρεται στο συσχετισμό μεταξύ έναρξης ρωγματώσεων (crack initiation) και ετερογενούς διασποράς περιορισμένου κλάσματος όγκου σουλφιδίων. [24]

Η πλαστική παραμόρφωση των οστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, επιδρά συνδυασμένα στην ενδοτράχυνση αυτών (work hardening) και στο μερικό μετασχηματισμό του μετασταθούς οστενίτη σε ομάδες φάσεων α-ε μαρτενσίτη. Παρ' όλα αυτά, κρίνεται εξαιρετικά δύσκολο να διαχωριστούν τα φαινόμενα που σχετίζονται με την ψυχρή διαμόρφωση (ενέργεια ενεργοποίησης επιπέδων ολίσθησης) από αυτά που συνοδεύουν το μετασχηματισμό προς σχηματισμό ομάδων μαρτενσιτών. Μελέτες σε οστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα 301 ,που χαρακτηρίζεται από μαρτενσιτικά προϊόντα κατά την ακολουθία των μετασχηματισμών στην ψυχρή παραμόρφωση, αποδεικνύουν ότι για συγκρίσιμα πεδία τάσεων (περίπου 300 MPa) το ψυχρά διαμορφωμένο και μερικώς μετασχηματισμένο υλικό επιδεικνύει μεγαλύτερους χρόνους ανοχής ως προς την αστοχία από αυτό που δεν έχει υποστεί κατεργασία. Σε κάθε περίπτωση, η ψυχρή έλαση αποδίδει αύξηση του ορίου διαρροής. [25]

Όπως αναφέρθηκε, το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά επιβλαβές στην αντίσταση στην εργοδιάβρωση ενώ σε αρκετές περιπτώσεις χαρακτηρίζεται και ως αιτία εμφάνισης αυτής. Το φαινόμενο της ευαισθητοποίησης αυξάνει την επιδεκτικότητα των οστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων σε περικρυσταλλική ρωγμάτωση για χλωριούχα περιβάλλοντα όπως αυτά που απαντώνται στο θαλασσινό νερό. Πειραματικά, έχει αποδειχτεί ότι η ευαισθητοποίηση προκαλεί περικρυσταλλική χλωριούχο εργοδιάβρωση στους τύπους 304 και 316 για διάλυμα περιεκτικότητας 0,1M NaCl στους 80°C. Ποσοτικά έχει προσδιοριστεί μέσω θραυστομηχανικής μελέτης, ότι το κατώφλι του κρίσιμου παράγοντα έντασης τάσης για την εργοδιάβρωση (K_{ISCC}) στον 304 ανοξειδωτο χάλυβα ,για δοκιμή σε διάλυμα 22% NaCl στους 105°C, γνωρίζει πτώση από τα $35\text{MPa}\sqrt{m}$ στα $9\text{MPa}\sqrt{m}$ ως αποτέλεσμα του φαινομένου της ευαισθητοποίησης. Γενικευμένα κρίνεται, ότι η ρωγμάτωση των ευαισθητοποιημένων ανοξειδωτων χαλύβων διαδίδεται κατά μήκος ενός περικρυσταλλικού μονοπατιού διάδοσης, σε αντίθεση με τους μη ευαισθητοποιημένους ανοξειδωτους χάλυβες, όπου κυριαρχεί κατά κύριο λόγο διακρυσταλλική διάδοση των ρωγματώσεων σε περιβάλλοντα όπως MgCl_2 . [26] [27]

4.4 Συναφείς Μελέτες

- Οι Meng Yan, Qian Peng ,Qiwei Yin μελέτησαν τη συμπεριφορά σε εργοδιάβρωση ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων 321 και 316NG σε μορφή συγκολλημένων σωλήνων ύστερα από την εφαρμογή καμπτικής καταπόνησης. Το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελούσε διάλυμα NaCl με διαφοροποιούμενες πυκνότητες. Με την παρατεταμένη επίδραση διάχυσης χλωροανιόντων κατά τη διάρκεια εφελκυστικών δοκιμών παρατηρήθηκε μείωση της μέγιστης τάσης θραύσης αλλά και της ολκιμότητας συγκριτικά με το υλικό αναφοράς. Αντίστροφη επίδραση παρουσίασε η αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης, η οποία οδήγησε στη μείωση της ολκιμότητας και στην αύξηση της μέγιστης τάσης θραύσης.
- Οι G.Bianchi,F.Mazza και S.Torchio μελέτησαν την ικανότητα αντίστασης ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα 304 έναντι εργοδιάβρωσης σε περιβάλλον HCl (από 0,5 ως 1M) υπό τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρατηρήθηκε δημιουργία τοπικών μικρογαλβανικών κελιών, λόγω αποκραμάτωσης των ορίων των κόκκων σε Cr μέσω του φαινομένου της ευαισθητοποίησης, η οποία οδήγησε στην ανάπτυξη διακρυσταλλικών ρωγματώσεων. Σημειώνεται ότι με την αύξηση της πυκνότητας του διαλύματος HCl προκλήθηκε αύξηση του ρυθμού διάβρωσης, με αποτέλεσμα οι επιφάνειες των δοκιμίων να χαρακτηρίζονται περισσότερο από το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης παρά από ρωγματώσεις. Εμφανής κατέστη και η ανάπτυξη βελονοειδούς διάβρωσης ενώ η μορφολογία των ρωγματώσεων έγινε διακριτή για χρόνο διάρκειας πειραμάτων μεγαλύτερο από 48 ώρες.
- Οι A.Turnbull, K.Mingard και J.D.Lord μελέτησαν την επίδραση των επιφανειακών κατεργασιών και ειδικότερα της λείανσης ως προς την επιδεκτικότητα στην εργοδιάβρωση ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα 304 σε περιβάλλον αναβράζοντος $MgCl_2$ (80C). Ως εναρκτήρια σημεία των ρωγματώσεων προσδιορίστηκαν οι περιοχές βελονοειδούς διάβρωσης (pits). Η πυκνότητα όμως των ρωγματώσεων φάνηκε να είναι ιδιαίτερα αυξημένη στον κάθετο άξονα ως προς τον άξονα της λείανσης. Επιπρόσθετα στον άξονα αυτό οι ρωγματώσεις χαρακτηριζόντουσαν από σημαντικά μικρότερο μήκος συγκριτικά με αυτές που είχαν αναπτυχθεί παράλληλα στον άξονα της λείανσης .Ακόμη σημεία έναρξης της βελονοειδούς διάβρωσης

παρατηρήθηκαν να είναι σημειακές ατέλειες της επιφάνειας σε περιοχές υψηλής τραχύτητας. Η κατεύθυνση διάδοσης των ρωγματώσεων σχετίστηκε άμεσα με το άθροισμα του επιβαλλόμενου τασικού πεδίου κατά την εφελκυστική φόρτιση και του πεδίου υπολειπόμενων τάσεων από τη λείανση. Σε κάθε περίπτωση ο άξονας υψηλής επιδεκτικότητας σε εργοδιάβρωση ήταν ο κάθετος άξονας ως προς τον άξονα της λείανσης.

- Οι Swati Ghosh, Vishav Preet Singh Rana και Vivekanand Kain μελέτησαν την επίδραση υπολειπόμενων τάσεων που αναπτύσσονται κατά τις παραγωγικές διαδικασίες διαμόρφωσης στην ικανότητα αντίστασης σε εργοδιάβρωση ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. Ιδιαίτερη βαρύτητα αποδόθηκε τόσο στη φύση (ορθές/διατμησιακές) όσο και στο πρόσημο των υπολειπόμενων τάσεων. Στα προς μελέτη δοκίμια που είχαν διαμορφωθεί σε σωλήνες οι ρωγματώσεις διέτρεχαν κάθετα τη διατομή αυτών και δεν ήταν εμφανείς στην εξωτερική επιφάνεια. Σε κάθε περίπτωση αναπτυσσότουσαν διακρυσταλλικά και χαρακτηριζόντουσαν από διακλαδώσεις. Για τα μηχανικώς κατεργασμένα δοκίμια εν συγκρίσει με τα μη κατεργασμένα ο χρόνος έναρξης ανάπτυξης ρωγματώσεων κρίθηκε σημαντικά μειωμένος ενώ οι ρωγματώσεις χαρακτηριζόντουσαν από μεγάλο βάθος (150 μm). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε τόσο σε περιβάλλον MgCl_2 (155C) όσο και σε συνδυασμένο περιβάλλον $5\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{N NaCl}$.

Κεφάλαιο 5

5.1 Υλικό

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το υλικό που μελετήθηκε είναι, όπως έχει προαναφερθεί, ο ανοξείδωτος χάλυβας 316L, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των Ωστενιτικών Ανοξείδωτων χαλύβων. Η χημική σύσταση του εν λόγω χάλυβα, δίνεται στον Πίνακα 5.1.1 και στον Πίνακα 5.1.2 άλλες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα 316L. Το υλικό προμηθεύτηκε υπό τη μορφή τυποποιημένων δοκιμίων εφελκυσμού .

Πίνακας 5.1. Χημική σύσταση (% κ.β.) σε στοιχεία κραμάτωσης του χάλυβα 316L.

Κραματικά στοιχεία του χάλυβα 316L	Χημική σύσταση (%κ.β.)
Άνθρακας	0.04 min-0.03max
Πυρίτιο	0.075 max
Θείο	0.03 max
Χρώμιο	16.00 min-18.00 max
Μολυβδαίνιο	2.00 min-3.00 max
Νικέλιο	10.00 min-14.00 max
Άζωτο	0.10 max
Μαγγάνιο	0.04 min-2.00 max
Φωσφόρος	0.045 max

Πίνακας 5.1.2. Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του ανοξείδωτου χάλυβα 316L.

Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα	8.027 gr/cm ³
Θερμική αγωγιμότητα (100°C)	16.2 W/m•K
Θερμική αγωγιμότητα (500°C)	21.4 W/m•K
Ηλεκτρική Αντίσταση (200°C)	74 microhm-cm
Μέτρο Ελαστικότητας (σε ένταση)	193 x 10 ³ MPa

Μαγνητική διαπερατότητα	H = 200 Oersteds
Σημείο τήξης	1371 – 1399 °C

5.2 Κοπή των δοκιμίων

Από την αρχική λαμαρίνα του οστενιτικού ανοξειδώτου χάλυβα πραγματοποιήθηκε κοπή δοκιμίων με τη βοήθεια δισκοτόμου. Τα δοκίμια αυτά, χρησιμοποιήθηκαν μετά από την λείανση, την στίλβωση και την ηλεκτροχημική προσβολή, για τη μελέτη της δομής του εν λόγω υλικού (μεταλλογραφία), τις μετρήσεις σκληρότητας, τις μετρήσεις ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, την παρατήρηση τους στο οπτικό και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθώς και για την ταυτοποίηση μέσω περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction). Οι παραπάνω πειραματικές τεχνικές πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά τις δοκιμές εφελκυσμού, χωρίς και με διαβρωτικό περιβάλλον.

Για τις δοκιμές του εφελκυσμού υπό διαβρωτικό περιβάλλον, που αποτελούν το επίκεντρο της διπλωματικής αυτής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν τα τυποποιημένα δοκίμια που προαναφέρθηκαν.

5.3 Λείανση

Η λείανση είναι μία διεργασία με την οποία εξαλείφονται οι τυχόν ανωμαλίες που υπάρχουν στην επιφάνεια των μετάλλων. Στην πραγματικότητα, μειώνεται η τραχύτητα της επιφάνειας του υλικού με αποτέλεσμα να αποκαλύπτεται η δομή του έπειτα από στίλβωση και κατάλληλη χημική ή ηλεκτροχημική προσβολή. Στα πειράματά μου, η λείανση πραγματοποιήθηκε σε ειδικό οριζόντιο περιστρεφόμενο λειαντικό τροχό με μία σειρά από λειαντικά χαρτιά που αντιστοιχούν σε διαφορετικό μέγεθος κόκκων του χαρτιού, με σκοπό να βελτιώνεται η ποιότητα της επιφάνειας των υλικών με κάθε πέρασμα. Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν ονομάζονται Waterproof abrasive papers-Smidrex. Αποτελούνται από καρβίδιο του πυριτίου. Το καρβίδιο του πυριτίου αποτελεί ένα πολύ καλό λειαντικό μέσο αφού είναι πολύ σκληρό, αδρανές και παρουσιάζει υψηλή αντοχή. Κατά τη διάρκεια της λείανσης στον περιστροφικό δίσκο, υπάρχει κατάλληλη τροφοδοσία απιονισμένου νερού ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα αύξησης της θερμοκρασίας λόγω της αναπτυσσόμενης τριβής.

Για τη διεργασία της λείανσης χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα λειαντικά χαρτιά:

- 220 grit
- 400 grit
- 600 grit
- 800 grit
- 1000 grit
- 1200 grit
- 2000 grit

Κατά τη λείανση δημιουργούνται γραμμές οι οποίες εξαλείφονται με κάθε νέο χαρτί αφού τοποθετήσουμε το δοκίμιο κάθετα ως προς τις προηγούμενες γραμμές.

5.4 Στίλβωση

Η στίλβωση είναι μία μέθοδος βελτίωσης της ποιότητας της επιφάνειας ενός υλικού και πραγματοποιείται μετά το πέρας της λείανσης, με σκοπό την απομάκρυνση γραμμών που προήλθαν από τους κόκκους του λειαντικού χαρτιού. Η στίλβωση πραγματοποιείται σε ειδικό περιστροφικό δίσκο, με κατάλληλο ύφασμα, στην επιφάνεια του οποίου έχουμε απλώσει αδαμαντόπαστα. Η πάστα έχει μικρό μέγεθος κόκκων της τάξεως των 3μm και των 1 μm, με παράλληλη χρήση λιπαντικού ώστε να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα της επιφάνεια και να απομακρυνθούν τυχόν σχηματιζόμενα οξείδια.

5.5 Ηλεκτροχημική προσβολή

Μετά τη στίλβωση, ακολουθεί ηλεκτροχημική προσβολή με κατάλληλο αντιδραστήριο, με σκοπό την εμφάνιση της μικροδομής του εξεταζόμενου υλικού. Η προσβολή πραγματοποιείται σε αγώγιμο καλούπι με εμβάπτιση του δοκιμίου στο αντιδραστήριο. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Oxalic Acid 10% w/v. Η τάση ήταν σταθερή στα 4 Volt ώστε να έχουμε αποκάλυψη της μικροδομής χωρίς συμμετοχή pitting. Μετά την ηλεκτροχημική προσβολή, η επιφάνεια του δοκιμίου γίνεται θαμπή. Στη συνέχεια, το δοκίμιο ξεπλένεται με αιθανόλη με σκοπό να σταματήσει η επίδραση του αντιδραστηρίου. Το βέλτιστο αποτέλεσμα επιτεύχθηκε σε χρόνο προσβολής 2min.

5.6 Εξέταση των δοκιμίων στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο παρέχει πολλές πληροφορίες για το υλικό που μελετάμε και ιδιαίτερα για την ανάπτυξη του μικρογραφικού ιστού, κυρίως μέγεθος, μορφολογία και κατανομή κόκκων καθώς και διδυμίων που χαρακτηρίζουν τις εδροκεντρωμένες κυβικές δομές .

Ένα απλό μικροσκόπιο, αποτελείται από ένα φακό ή ένα σύστημα φακών που προκαλεί τη σύγκλιση των φωτεινών ακτινών υπό μία μικρή εστιακή απόσταση, ενώ τα σύνθετα μικροσκόπια αποτελούνται από τον προσοφθάλμιο και τον αντικειμενικό φακό, που αποτελούν διπλό σύστημα για τη μεγέθυνση της εικόνας. Βασικό γνώρισμα του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου είναι ο ανακλαστήρας. Το φως που προέρχεται από την πηγή, περνά μέσα από αυτόν και οδηγείται μέσω του αντικειμενικού φακού που βρίσκεται πάνω στην τράπεζα του μικροσκοπίου. Συνεπώς, το φως ανακλάται και περνώντας πάλι μέσα από τον αντικειμενικό φακό φθάνει στον προσοφθάλμιο φακό για την παρατήρηση. Το φως που χρησιμοποιείται είναι πολωμένο γι' αυτό το σύστημα συμπληρώνεται από έναν πολωτή.

Τα εξεταζόμενα δοκίμια τοποθετούνται στην τράπεζα του μικροσκοπίου και με μετακίνηση της τράπεζας με ειδικούς μοχλούς διακρίνουμε διάφορες περιοχές του υλικού μας. Οι αντικειμενικοί φακοί είναι προσαρμοσμένοι σε ειδική περιστρεφόμενη διάταξη(revolver) για να μπορούν να παρεμβάλλονται εύκολα στην πορεία των ακτίνων και έχουν διάφορες μεγεθύνσεις για να προσφέρουν καλύτερη παρατήρηση. Επιπλέον, υπάρχουν ειδικά φίλτρα που προσαρμόζονται στην πορεία του φωτός και βοηθούν την παρατήρηση σε ορισμένες περιπτώσεις.

Στο μικροσκόπιο μπορεί να προσαρμοστεί με ειδικό τρόπο φωτογραφική μηχανή ώστε να τραβήξουμε φωτογραφίες που δείχνουν την εικόνα που βλέπει ο παρατηρητής στο μικροσκόπιο. Η πραγματική μεγέθυνση του μικροσκοπίου ισούται με το γινόμενο του αριθμού όλων των φακών συνολικά.

Το οπτικό μικροσκόπιο που υπάρχει στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας και στο οποίο έγιναν τα πειράματα και η παρατήρηση των δοκιμίων είναι τύπου Carl Zeiss 426126 SL100. Αποτελείται από την πηγή φωτός, τους φακούς που κατευθύνουν τη δέσμη, το διάφραγμα, τον αντικειμενικό και προσοφθάλμιο φακό, το ημιανακλαστικό κάτοπτρο και την τράπεζα του μικροσκοπίου.

5.7 Καθαρισμός με υπερήχους

Τα δοκίμια είναι πιθανόν στην επιφάνεια τους να έχουν ορισμένες ακαθαρσίες όπως οξείδια, λάδια, σκόνη (κυρίως από την κοπή). Ο καθαρισμός της επιφάνειας τους μπορεί να γίνει με τη χρήση υπερήχων με την ακόλουθη διαδικασία:

Τοποθετείται ο κατάλληλος διαλύτης (ακετόνη) σε ένα δοχείο και το υλικό που πρέπει να καθαριστεί. Τίθεται σε λειτουργία η συσκευή και αναπτύσσονται εντός του δοχείου ακουστικά κύματα υψηλής συχνότητας τα οποία μπορούν να καθαρίσουν την επιφάνεια του υλικού. Τα εξεταζόμενα δοκίμια βυθίζονται σε δοχείο που περιέχει ακετόνη για περίπου 15-20 min στη συσκευή παραγωγής υπερήχων. Στη συνέχεια αφήνονται να στεγνώσουν και είναι έτοιμα για περαιτέρω πειραματική κατεργασία. Η εν λόγω συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η METASON 120.

5.8 Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X είναι μία χρήσιμη μέθοδος για την ανάλυση των διαφόρων υλικών. Πρόκειται για μέθοδο που στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη και πραγματοποιείται με την εκπομπή δέσμης ακτίνων-X και την ανάκλαση αυτών των ακτίνων. Στα κρυσταλλικά υλικά η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, οπότε κατά την πρόσπτωση δέσμης ακτίνων- X συγκεκριμένου μήκους κύματος λ σε ένα κρυσταλλικό στερεό μπορούν να συμβούν δύο πράγματα. Είναι δυνατόν να έχουμε ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας στην περίπτωση που οι ανακλώμενες δέσμες δεν είναι ομοφασικές ή να παρατηρείται ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας αν οι ανακλώμενες δέσμες συμβάλλουν, για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ , που λέγεται γωνία Bragg. Η γωνία θ συνδέεται με το μήκος κύματος λ και την διαπλεγματική απόσταση d με την παρακάτω εξίσωση Bragg:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

όπου n είναι η τάξη της περίθλασης (συνήθως $n=1$).

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων- X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των

εξεταζόμενων φάσεων. Ακολουθεί στη συνέχεια ο προσδιορισμός των κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάπτυξης d και η ταυτοποίηση των φάσεων.

Όταν μια δέσμη ακτίνων- X προσπίπτει υπό κάποια γωνία θ σε ένα κρυσταλλικό σώμα, τότε η δέσμη αυτή σκεδάζεται από τα κρυσταλλικά επίπεδα του σώματος κατά γωνία θ . Επειδή ένα κρυσταλλικό σώμα αποτελείται από περισσότερα από ένα κρυσταλλικά επίπεδα, θεωρείται ότι το πρώτο τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται από το πρώτο κρυσταλλικό επίπεδο, το δεύτερο τμήμα σκεδάζεται από το δεύτερο και τα υπόλοιπα κατά όμοιο τρόπο. Κατά τη μελέτη των προσπιπτουσών ακτινοβολιών, έχει παρατηρηθεί ότι το δεύτερο τμήμα της ακτινοβολίας που προσκρούει στο δεύτερο κρυσταλλικό επίπεδο διανύει μεγαλύτερη απόσταση από αυτή που έχει διανύσει το πρώτο ανακλώμενο τμήμα της δέσμης. Η διαφορά της διαδρομής των δύο αυτών τμημάτων ακτινοβολίας ισούται με $2d\sin\theta$. Όταν η διαφορά της διαδρομής των δύο διαδοχικών τμημάτων της ακτινοβολίας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τότε εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο είναι δυνατός ο προσδιορισμός της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων του σώματος. Το μήκος κύματος λ των ακτίνων- X είναι γνωστό και έτσι η μόνη άγνωστη παράμετρος στην εξίσωση Bragg είναι η ζητούμενη πλεγματική απόσταση d . Μια τυπική διάταξη περίθλασης ακτίνων- X αποτελείται από πηγή ακτίνων- X με συγκεκριμένο μήκος κύματος, γωνιόμετρο και ανιχνευτή των ακτίνων (απαριθμητής). Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της γωνίας 2θ , οπότε από την προηγούμενη εξίσωση υπολογίζονται οι πλεγματικές αποστάσεις (hkl). Συνήθως, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πρότυπα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης και έτσι πραγματοποιείται ταυτοποίηση των συμμετεχουσών φάσεων του εκάστοτε υλικού.

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική φάση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της φάσης ή των φάσεων που συνιστούν την το κράμα. Με αυτόν τον τρόπο έγινε δομικός χαρακτηρισμός των δοκιμίων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το D5000 της εταιρίας SIEMENS.

5.9 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής πολλών υλικών σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας ενεργειακά ισχυρής προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με το προς εξέταση υλικό. Από αυτήν την αλληλεπίδραση προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τη μετατόπιση των ηλεκτρονίων από τις στοιβάδες των ατόμων των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Οι πληροφορίες ανιχνεύονται από διάφορους ανιχνευτές. Ως μέθοδος χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ποιοτική και για την ποσοτική αναγνώριση των στοιχείων που εκλύουν ακτίνες X λόγω του μεγάλου βάθους εστίασης και της υψηλής ανάλυσης. Επίσης, σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα επεξεργασίας χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών του υπό εξέταση δοκιμίου.

Το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Δείχνει διαφορές δυναμικού, μαγνητικά πεδία, διοχετεύσεις ηλεκτρονίων στο δείγμα και μερικές ατέλειες πλέγματος. Επίσης, φαίνονται και τα αποτελέσματα θέρμανσης, ψύξης, κάμψης, ιοντικής χάραξης, μετακίνησης ηλεκτρονίων και μερικών δυναμικών δράσεων την ώρα που συμβαίνουν.

Σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο, που χρησιμοποιεί φακούς για την εστίαση των φωτεινών ακτίνων σε κάποιο δείγμα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κάνει χρήση ηλεκτρομαγνητικών πηνίων για την καθοδήγηση μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία παράγει την εικόνα του δοκιμίου σε μια οθόνη. Με την χρήση των ηλεκτρομαγνητών και της δέσμης ηλεκτρονίων ο χρήστης μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερη ακρίβεια στο μέγεθος εστίασης και μεγαλύτερη καθαρότητα στην παραγόμενη εικόνα. Η μεγέθυνση που μπορεί να επιτύχει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι πάρα πολύ μεγαλύτερη από εκείνη ενός οπτικού. Η ανάλυση σε ένα οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να μεγεθύνει την εικόνα στο φακό μέχρι και 1000 φορές. Από την άλλη πλευρά η μεγέθυνση σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει και τις 1000000.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δοκιμίου ενώ τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται δημιουργούν ένα οπτικό σήμα μετά τη συλλογή και την ενίσχυσή τους. Η διάταξη αποτελείται από πηγή ηλεκτρονίων που δημιουργεί την αρχική δέσμη που εστιάζεται και οδεύει προς την επιφάνεια του υλικού. Η στήλη της παραγωγής των ηλεκτρονίων λειτουργεί σε συνθήκες κενού $<10^{-3}$ Pa) τόσο για τη σωστή καθοδήγηση της πρωτογενούς ακτινοβολίας και την αποφυγή συγκρούσεων με τα μόρια του αέρα, όσο και για την ικανοποιητική ποιότητα του εμφανιζόμενου στην οθόνη ειδώλου.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται στο ανώτερο μέρος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ύστερα από τη θέρμανση (φαινόμενο Joule) λεπτού νήματος βολφραμίου. Στη συνέχεια ακολουθεί μια κατακόρυφη πορεία, διαμέσου της οπτικής στήλης του μικροσκοπίου και εστιάζεται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών στο παρατηρούμενο δείγμα. Μετά την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δοκίμιο, παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται από ειδικούς ανιχνευτές και μετατρέπονται σε σήμα που μπορεί να ληφθεί από το σύστημα. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εξέταση ενός αντικειμένου στο SEM είναι η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Εάν το προς εξέταση δείγμα έχει μονωτικό χαρακτήρα συνήθως επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού (π.χ. επιχρυσωση).

Η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φτάνει μέχρι και τις 300000 φορές μεγέθυνση και τα δοκίμια δεν απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία για την παρατήρησή τους. Η εκπεμπόμενη - δευτερογενής ακτινοβολία μπορεί να είναι:

- *Ηλεκτρόνια Auger:* Προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τις υποστοιβάδες των επιφανειακών ατόμων, μέχρι βάθος 1 nm και το φάσμα που προκύπτει χρησιμοποιείται για την ανάλυση των επιφανειών.
- *Δευτερογενή ηλεκτρόνια:* Προκύπτουν από την σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφανειακής στοιβάδας και δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας.
- *Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια:* Από τις ελαστικές συγκρούσεις ανάμεσα στα επιφανειακά άτομα και τα πρωτογενή ηλεκτρόνια μπορούν να παραχθούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, με ενέργειες ανάμεσα στα 5 και 50 eV. Αυτά

δίνουν πληροφορίες για την σύσταση καθώς συσχετίζεται η αντίθεση πεδίου με το μέσο ατομικό αριθμό.

- *Ακτίνες X*: Παράγονται από το στρώμα της επιφάνειας του δοκιμίου μέχρι το βάθος το 1 μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια.

5.10 Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής στοιχείων (EDAX)

Μια σύγχρονη μέθοδος που παρέχει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός υλικού είναι εκείνη που πραγματοποιείται με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροαναλυτή Στοιχείων (Energy Dispersion X-rays Analysis). Κατά τη μέθοδο αυτή σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, τα ηλεκτρόνια πέτουν πάνω στις επιφανειακές στοιβάδες του υλικού που μελετάται και από το υλικό εκπέμπεται δευτερογενής ακτινοβολία ακτίνων- X, η οποία και καταγράφεται με ειδικό σύστημα. Από την ενέργεια των ηλεκτρονίων γίνεται ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση του δείγματος. Ο αναλυόμενος όγκος περιοχής διακυμαίνεται από 0.2-1.2 μm^3 .

5.11 Μικροσκληρότητα

Γενικά, η δοκιμή σκληρότητας πραγματοποιείται με πίεση ενός διεισδυτή γνωστής γεωμετρίας και μηχανικών ιδιοτήτων στο υπό μελέτη δοκίμιο. Ο διεισδυτής μπορεί να είναι σφαιρικός (Brinell), κωνικός (Rockwell), ή να έχει μορφή πυραμίδας (Vickers και Knoop). Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων της τάξης των μερικών δεκάδων γραμμαρίων, τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις. Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας με τη μέθοδο Vickers. Κατά τη μικροσκληρομέτρηση Vickers χρησιμοποιείται ως διεισδυτής πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής $\alpha=136^\circ$ και γνωστή δύναμη που κυμαίνεται από 5-1000gr Εικόνα 5.11.1. Η δύναμη εφαρμόζεται σταδιακά και η επαφή με την επιφάνεια του δοκιμίου διαρκεί 10-20 δευτερόλεπτα. Η δύναμη που εφαρμόζεται σύμφωνα με το εκάστοτε υλικό είναι σύμφωνη με το πρότυπο ASTM E 384. Μετά

την αφαίρεση της δύναμης μετρούνται οι δυο διαγώνιοι και χρησιμοποιείται ο μέσος όρος για τον υπολογισμό της σκληρότητας κατά Vickers σύμφωνα με τη σχέση:

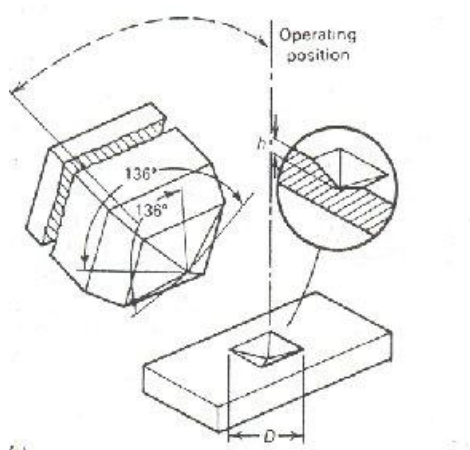
$$HV = \frac{2000 \times P \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = \frac{1854,4 \times P}{d^2},$$

όπου:

d: μέσος όρος διαγωνίων σε μm .

α : γωνία κορυφής = 136°

P: δύναμη σε gr.



Εικόνα 5.11.1. Σχηματική αναπαράσταση μικροσκληρομέτρησης Vickers.

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: τοποθετείται το δείγμα στην τράπεζα του οργάνου και μέσω του μικροσκοπίου που διαθέτει γίνεται εστίαση μέχρι να διακριθεί καθαρά η μικροδομή του δείγματος. Μετά προγραμματίζεται με όλες τις παραμέτρους που χρειάζεται και επιλέγεται ο χρόνος που θα διαρκέσει η διείσδυση, καθώς και το φορτίο που θα ασκήσει η πυραμίδα στην επιφάνεια του δοκιμίου. Γίνεται εστίαση στην περιοχή που είναι επιθυμητή η μέτρηση της σκληρότητας και αντικαθίσταται ο φακός του μικροσκοπίου με τον διεισδυτή. Πατώντας το κουμπί start η πυραμίδα διεισδύει στην επιφάνεια του υλικού δημιουργώντας ένα αποτύπωμα. Γυρίζοντας πάλι στο μικροσκόπιο υπολογίζονται (με τη βοήθεια γραμμών) οι διαγώνιοι της πυραμίδας που έχει σχηματιστεί. Τέλος, το λογισμικό

υπολογίζει από τις τιμές των διαγωνίων τις τιμές σκληρότητας σε HVN (Hardness Vickers Number). Κρίνεται αναγκαίο στις πρώτες μετρήσεις να δοκιμάζονται διάφορες τιμές τόσο για το φορτίο όσο και για το χρόνο ώστε να κρίνεται πιο αποτύπωμα είναι αντιπροσωπευτικό και χαρακτηρίζεται από απόλυτα ρομβοειδή γεωμετρία. Το μικροσκληρόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το τύπου Shimadzu HVM-2000 (φορτίο 100 gr) στο διεισδυτή για διάρκεια 10 sec .

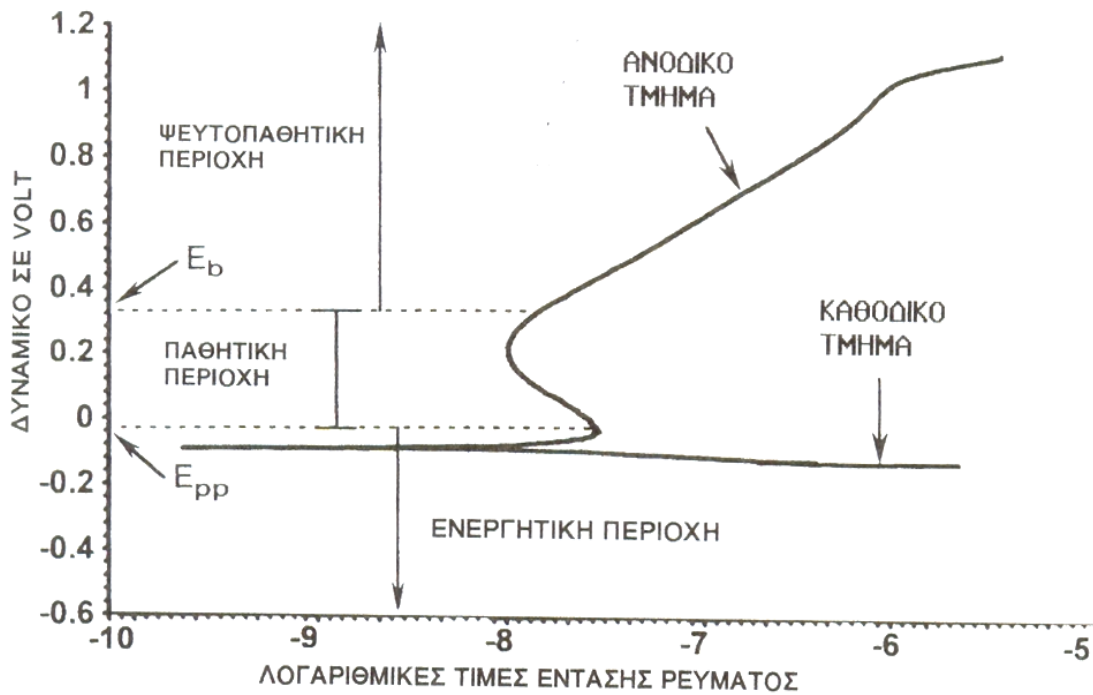
5.12 Μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων

Η τραχύτητα μίας επιφάνειας οφείλεται σε ανωμαλίες που μπορεί να έχει η επιφάνεια από την προέλευση της ή λόγω διάφορων διεργασιών που έχει υποστεί. Ένα υλικό που δεν έχει υποστεί λείανση παρουσιάζει μεγαλύτερη τραχύτητα από ένα λειασμένο, ενώ αν το υλικό έχει στιλβωθεί η τραχύτητα του είναι αμελητέα και η ποιότητα της επιφάνειας εξαιρετικά καλή.

Η τραχύτητα των δοκιμίων μετρήθηκε με ειδικό όργανο, το τραχύμετρο διαθέτει ακίδα που ακουμπά στην επιφάνεια και δίνει την τραχύτητα της σε μm . Οι μετρήσεις έγιναν ανά 1 cm από την θραυστιγενή επιφάνεια των εφελκυσμένων δοκιμίων παράλληλα στον άξονα εφελκυστικής φόρτισης .

5.13 Δοκιμή διάβρωσης (Ποτενσιοδυναμική)

Η ποτενσιοδυναμική διάβρωση χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της αντοχής σε διάβρωση των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 0.6M με pH = 5.4. Μία πρότυπη καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης φαίνεται στο σχήμα 6.12.1 . Το δυναμικό σάρωσης ορίζεται σε συγκεκριμένο εύρος τιμών χαμηλότερα και υψηλότερα από την τιμή του OCP (open circuit potential). Οι διαφορές δυναμικού μεταξύ ανόδου και ηλεκτρόδιου αναφοράς (καλομέλανας SCE) και οι διαφορές έντασης ρεύματος μεταξύ ανόδου και καθόδου καταγράφονται στον ποτενσιοστάτη. Τα δεδομένα επεξεργάζονται από ειδικά προγράμματα (softcorrIII) στον υπολογιστή και σχηματίζεται μία ποτενσιοδυναμική καμπύλη όπως είναι η ακόλουθη:



Εικόνα 5.13.1: Ποτενσιοδυναμική καμπύλη διάβρωσης

Στην καμπύλη παρατηρούμε τα ακόλουθα τμήματα:

Ανοδικό Τμήμα: Το δοκίμιο σε αυτό το τμήμα της καμπύλης διαβρώνεται, λειτουργεί δηλαδή ως δέκτης ηλεκτρονίων.

Καθοδικό Τμήμα: Το δοκίμιο σε αυτό το τμήμα της καμπύλης λειτουργεί ως δέκτης θετικά φορτισμένων ιόντων και δε διαβρώνεται. Σε αυτό το τμήμα γίνεται εισδοχή κατιόντων (π.χ. H^+).

Ενεργητική περιοχή: Κατά αυτό το στάδιο το δοκίμιο διαβρώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται με την αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού.

Παθητική περιοχή: Ο ρυθμός διάβρωσης του δοκιμίου στο κομμάτι αυτό της καμπύλης είναι αμελητέος. Η ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς έγκειται στο γεγονός ότι η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, διάλυμα χλωριούχου νατρίου, σταθεροποιείται σε χαμηλές τιμές λόγω σχηματισμού στην επιφάνεια του, ενός στρώματος προϊόντων διάβρωσης που εμποδίζουν την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό το μέταλλο παθητικοποιείται και η παραμονή του στο διάλυμα δεν επιφέρει περαιτέρω διάβρωση. Η παθητική περιοχή χαρακτηρίζεται πάντα από την μείωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης με αντίστοιχη αύξηση της τάσης.

Ψευδοπαθητική περιοχή: Σε αυτό το κομμάτι της καμπύλης το προστατευτικό στρώμα που είχε σχηματιστεί σπάει και η διάβρωση συνεχίζεται με αυξανόμενο ρυθμό (με την αύξηση του δυναμικού αυξάνεται ελαφρώς και το ρεύμα διάβρωσης).

Δυναμικό παθητικοποίησης E_{pp} (primary passivation potential): για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτήν ο ρυθμός διάβρωσης είτε σταθεροποιείται είτε μειώνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (αρχή της παθητικής περιοχής).

Δυναμικό E_b : για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτήν ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (τέλος παθητικής περιοχής).

Open circuit potential (OCP): είναι η τιμή εκείνη του δυναμικού για την οποία το προς διάβρωση δοκίμιο μετατρέπεται από κάθοδο σε άνοδο, αρχίζει δηλαδή το φαινόμενο της διάβρωσης. Η τιμή του O.C.P. αρχικά μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο ότι χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα προκειμένου να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα του υλικού που είχε σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούριο που να ανταποκρίνεται στις καινούριες πλέον συνθήκες. Ο χρόνος που χρειάζεται για να "προσαρμοστεί" το υλικό στις νέες συνθήκες σχηματίζοντας νέο προστατευτικό στρώμα καθορίζει την τιμή του O.C.P. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Versa Stat II και οι παράμετροι για τη δοκιμή διάβρωσης είναι οι ακόλουθες:

- Εύρος του δυναμικού. Το εύρος σάρωσης σε όλες τις διαβρώσεις ήταν από -1,2V ως 1,4V.
- Τύπος ηλεκτροδίου που χρησιμοποιήθηκε. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο καλομέλινα (S.C.E.)
- Το ρυθμό διάβρωσης του δείγματος, 0,8 mV/sec.
- Το pH του διαλύματος NaCl 0,6 M ήταν 5,4

5.14 Δοκιμή εφελκυσμού

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή. Συνίσταται στην υποβολή δοκιμίου σε εφελκυστική μονοαξονική φόρτιση κατά τη διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση Δl . Το μηχάνημα εφελκυσμού είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε, να προκαλεί την επιμήκυνση του υλικού με έναν

σταθερό ρυθμό, να μετράει το φορτίο που εφαρμόζεται στο υλικό, καθώς επίσης και την προκαλούμενη επιμήκυνση. Η δοκιμή εφελκυσμού είναι καταστροφική, εφόσον το υλικό παραμορφώνεται μόνιμα και θραύεται. Το εφαρμοζόμενο φορτίο και η αντίστοιχη επιμήκυνση καταγράφονται και σχεδιάζεται η λεγόμενη καμπύλη Τάσης - Παραμόρφωσης. Τα δοκίμια εφελκυσμού είναι συνήθως ράβδοι κυκλικής διατομής ή ελάσματα τυποποιημένων διαστάσεων σύμφωνα με πρότυπο E8M . Η επιμήκυνση μετράται στο κεντρικό τμήμα του δοκιμίου (λαιμός) που έχει σταθερή διατομή, ανάμεσα σε δύο χαραγές αναφοράς, που καθορίζουν το ωφέλιμο μήκος του δοκιμίου. Τα άκρα του δοκιμίου, με τα οποία θα συγκρατηθεί στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού, έχουν πλατύτερη διατομή.

Για την παρούσα εργασία, τα δοκίμια ανοξειδωτού χάλυβα κατασκευάστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο E8M, ενώ ο ρυθμός παραμόρφωσης επιλέχθηκε σταδιακά αυξανόμενος ως ακολούθως στα $10^{-6} s^{-1}$, $3 \times 10^{-6} s^{-1}$, $7 \times 10^{-6} s^{-1}$, $10^{-5} s^{-1}$, $5 \times 10^{-5} s^{-1}$ παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος και συγκεκριμένα θαλασσινού νερού (3,5%w/v NaCl με pH= 5.4 και μοριακότητα 0,6 M). Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα εφελκυσμού σε συνθήκες περιβάλλοντος (αέρα), με ρυθμό παραμόρφωσης $10^{-6} s^{-1}$, $10^{-5} s^{-1}$.



Εικόνα 5.14.1: Μηχανή εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Το απαιτούμενο φορτίο που παράγει μια ορισμένη επιμήκυνση καταγράφεται καθώς το δοκίμιο εφελκύεται με σταθερό ρυθμό. Προκύπτει έτσι η καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης.

Από κάθε δοκιμή εφελκυσμού η καμπύλη $F = f(\Delta l)$ ή $\sigma = f(\varepsilon)$, όπου " σ " είναι η ορθή εφελκυστική τάση από τη μηχανή του εφελκυσμού κ " ε " η παραμόρφωση.

Η μηχανική τάση, σ σε MPa (N/mm²), ορίζεται ως:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

όπου F (σε kN) είναι η δύναμη εφελκυσμού και A (σε mm²) η αρχική διατομή του δοκιμίου.

Η παραμόρφωση είναι η αύξηση του μήκους του δοκιμίου ανά μονάδα μήκους δοκιμής. Η παραμόρφωση, ε , ή ολκιμότητα ($\varepsilon\%$), ορίζεται ως:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

όπου l το μήκος του δοκιμίου για δεδομένο φορτίο και l_0 το αρχικό (μηδενική τάση) μήκος του δοκιμίου. Η καμπύλη του σχήματος, υποδιαιρείται σε δύο διακεκριμένες περιοχές:

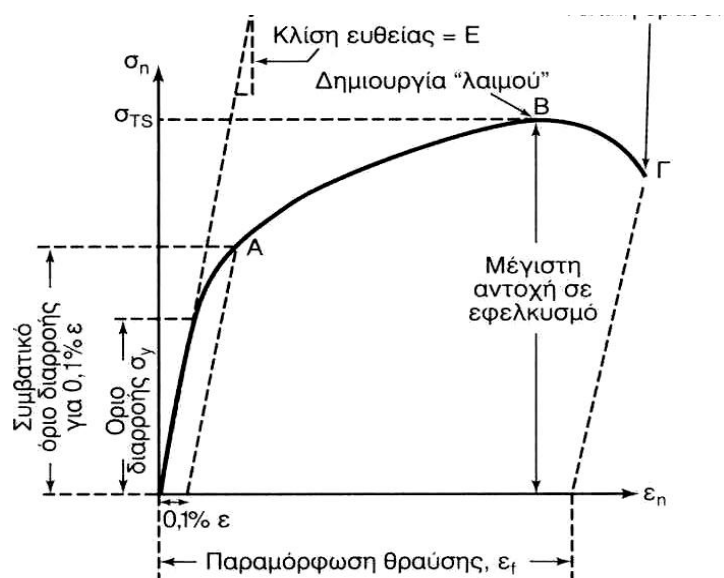
- Ελαστική περιοχή και
- Πλαστική περιοχή.

Ελαστική χαρακτηρίζεται η προσωρινή παραμόρφωση που αναιρείται τελείως όταν πάψει να υπάρχει η αιτία (το φορτίο) που την προκάλεσε, το δε δοκίμιο επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Η ελαστική περιοχή της καμπύλης του σχήματος είναι το αρχικό γραμμικό της τμήμα. **Πλαστική** είναι η μόνιμη παραμόρφωση που παραμένει και μετά την άρση της αιτίας που την προκάλεσε. Η πλαστική περιοχή είναι το μη γραμμικό τμήμα της καμπύλης και αρχίζει μόλις η ολική τάση υπερβεί το **όριο διαρροής**. Η Εικόνα 5.14.2 συνοψίζει τις βασικές μηχανικές ιδιότητες που προσδιορίζονται από ένα πείραμα εφελκυσμού. Η κλίση της εφαπτόμενης καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης στην ελαστική περιοχή είναι το **μέτρο ελαστικότητας**, E , ή

μέτρο Young. Η γραμμικότητα της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης στην ελαστική περιοχή είναι η γραφική παράσταση του **νόμου του Hooke**:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

όπου E, το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό.



Εικόνα 5.14.2: Οι βασικές μηχανικές ιδιότητες που προσδιορίζονται από ένα πείραμα εφελκυσμού.

1. μέτρο ελαστικότητας,
2. όριο διαρροής,
3. τάση θραύσης ,
4. ολκιμότητα .

Το μέτρο ελαστικότητας E εκφράζει το βαθμό ακαμψίας του υλικού, δηλαδή την αντίσταση σε πλαστική παραμόρφωση. Το όριο διαρροής, όπως και το E, έχει μεγάλη πρακτική σημασία. Εκφράζει την αντίσταση του υλικού σε μόνιμη παραμόρφωση και δείχνει την ευκολία με την οποία ένα μέταλλο μπορεί να διαμορφωθεί. Η μηχανική τάση συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι ενός μεγίστου, που ονομάζεται τάση θραύσης. Μετά την τάση θραύσης, το δοκίμιο αρχίζει να δημιουργεί «λαιμό», που ορίζεται ως ο εντοπισμός της παραμόρφωσης σε μια μικρή περιοχή του δοκιμίου και η μηχανική τάση στο διάγραμμα του σχήματος μειώνεται. Αυτή η μείωση της τάσης συμβαίνει διότι η μηχανική τάση και η

παραμόρφωση ορίζονται σε σχέση με τις αρχικές διαστάσεις του δοκιμίου. Η τάση συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι τη θραύση του δοκιμίου. Μια άλλη σημαντική μηχανική ιδιότητα που προσδιορίζεται με τη δοκιμασία του εφελκυσμού είναι η **ολκιμότητα**, που εκφράζει το μέγεθος της πλαστικής παραμόρφωσης που μπορεί να υποστεί ένα υλικό πριν θραυστεί. Η ολκιμότητα εκφράζεται είτε ως επί τοις εκατό επιμήκυνση μέχρι τη θραύση ή επί τοις εκατό μείωση της διατομής μέχρι τη θραύση. Ο συνδυασμός ολκιμότητας και αντοχής καθορίζει τη **δυσθραυστότητα**, η οποία προσδιορίζεται από την δοκιμή εφελκυσμού, ως το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης μέχρι το σημείο θραύσης. Η δυσθραυστότητα εκφράζει την ικανότητα του υλικού να απορροφά ενέργεια μέχρι τη θραύση.

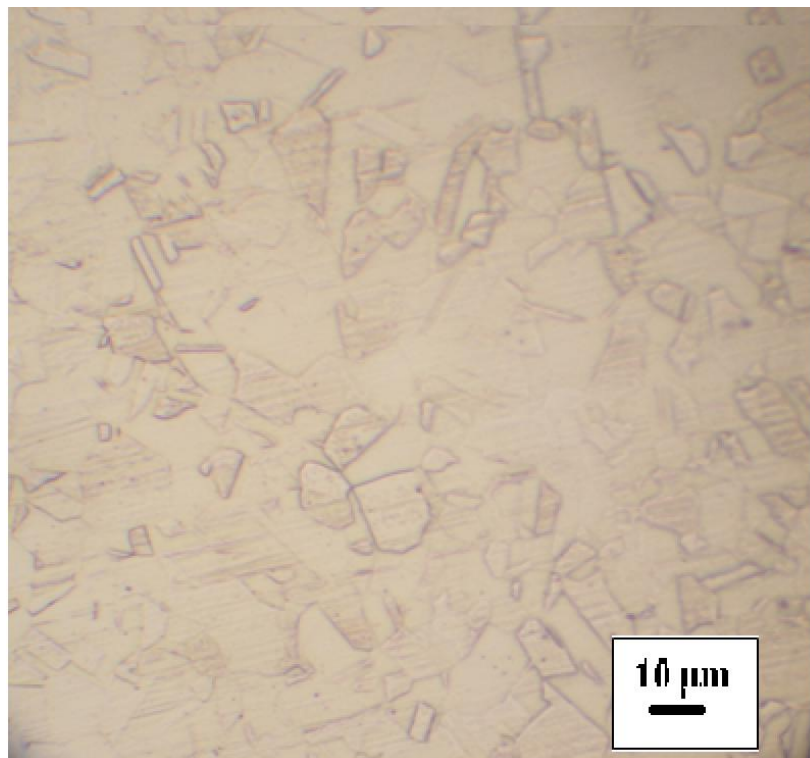
Το **όριο διαρροής** είναι συνήθως η μέγιστη τάση που επιτρέπεται να παραλάβει μια κατασκευή, διότι πέρα από αυτό υπάρχει μόνιμη παραμόρφωση. Για ασφάλεια χρησιμοποιείται ο λεγόμενος Συντελεστής Ασφαλείας, ο οποίος είναι πάντοτε μεγαλύτερος της μονάδας, ώστε να υποβαθμίσει το όριο διαρροής κατά συγκεκριμένο ποσοστό, ανάλογα με τις εκάστοτε λειτουργικές συνθήκες. Κατά αυτό το τρόπο ελαττώνεται η πιθανότητα αστοχίας υλικού σε περίπτωση καταπόνησης που θα ξεπεράσει τη μέγιστη επιτρεπτή λόγω βλάβης, λάθους ή ατυχήματος. Το όριο διαρροής εξαρτάται από τη φύση του υλικού και παίρνει διάφορες τιμές, από πολύ μικρές για κάποια πλαστικά, έως πολύ μεγάλες για υλικά όπως το τιτάνιο και διάφορα κράματα χάλυβα. Δεν έχουν όλα τα υλικά όριο διαρροής, παρά μόνο τα σχετικά όλκιμα, όπως τα μέταλλα, τα κράματα και τα πολυμερή. Τα ψαθυρά υλικά, όπως τα κεραμικά και τα μεγάλης σκληρότητας κράματα είναι δυνατόν να παρουσιάζουν ταχεία διάδοση ρωγμών και ψαθυρή αστοχία με θραύση αμέσως μόλις η τάση ξεπεράσει την ελαστική περιοχή. Τέλος, πολλές φορές σε διάφορα κράματα ή σε διάφορους τύπους χαλύβων παρατηρείται διαφορετικής μορφής καμπύλη $\sigma=f(\epsilon)$, στη γειτονιά του σημείου διαρροής, δηλαδή κατά το πέρασμα από την ελαστική στην πλαστική περιοχή, παρουσιάζεται μια ασυνέχεια του σημείου διαρροής και εμφανίζεται ένα ανώτερο και ένα κατώτερο σημείο διαρροής (πλατό διαρροής). Το φαινόμενο αυτό πολλές φορές οφείλεται στην ύπαρξη διαταραχών στις διεπιφάνειες των κόκκων. Γενικά, τα κράματα είναι ανθεκτικότερα, αλλά λιγότερο όλκιμα από τα καθαρά μέταλλα. Η θερμοκρασία, οι προσμίξεις, η θερμομηχανική διαμόρφωση του υλικού, η ταχύτητα φόρτισης του υλικού και το μέγεθος των κόκκων επηρεάζουν με τον ίδιο τρόπο κράματα και μέταλλα.

Κεφάλαιο 6

Αποτελέσματα – Συζήτηση

6.1. Οπτική Μικροσκοπία

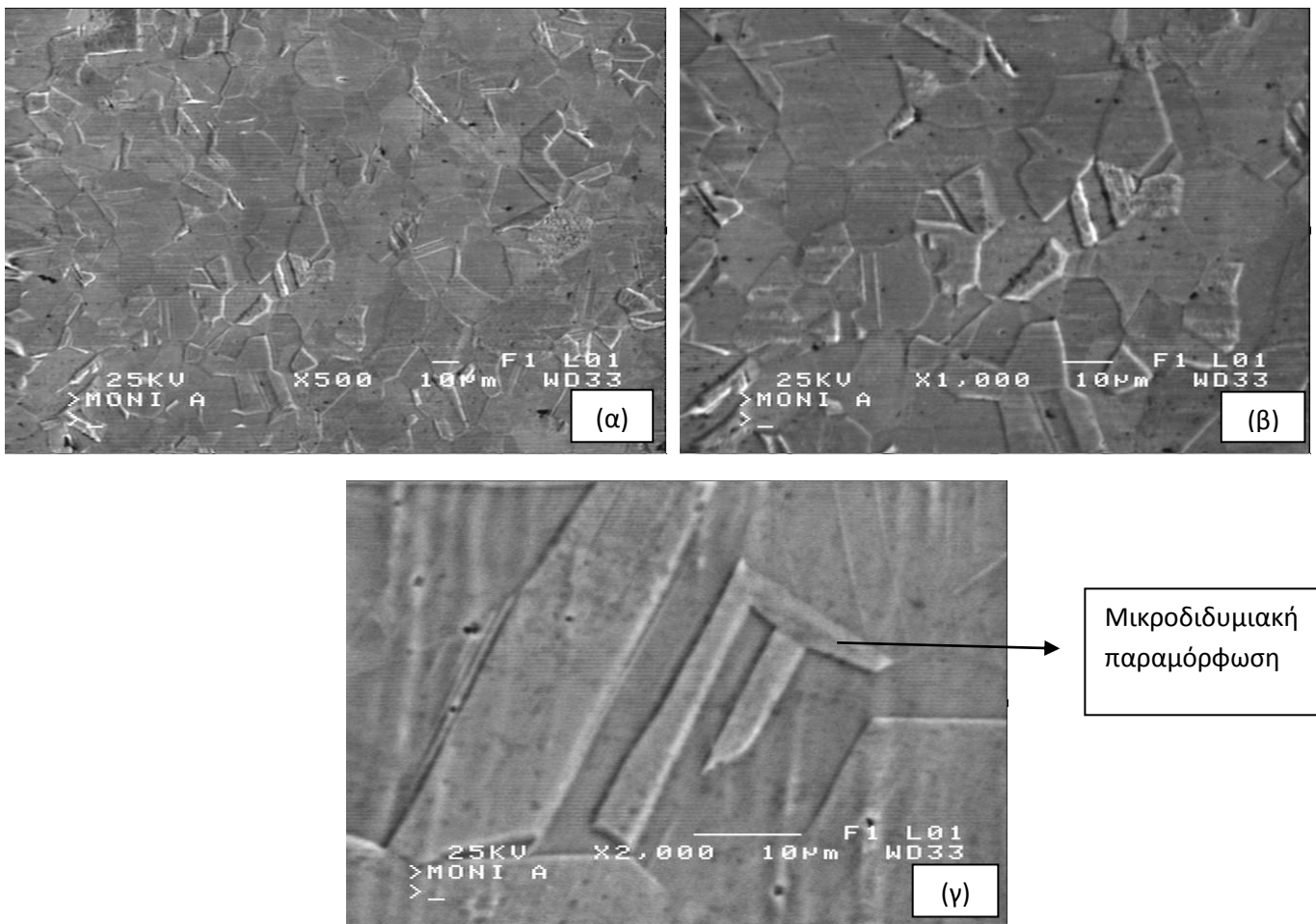
Πριν από την παρατήρηση τους στο οπτικό μικροσκόπιο, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ηλεκτροχημική προσβολή με οξαλικό οξύ (περιεκτικότητας 10% w/v) όπως προαναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος.



Εικόνα 6.1.1: Μεταλλογραφική παρατήρηση μέσω οπτικού μικροσκοπίου του μικρογραφικού ιστού.

Από την Εικόνα 6.1.1., παρατηρείται η κατανομή και το μέσο μέγεθος ωστενιτικών κόκκων (15-20 μm) που χαρακτηρίζονται κυρίως από πολυγωνική μορφολογία. Ευδιάκριτη είναι και η συμμετοχή ομάδων συστημάτων μικροδιδυμίων.

6.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης



Εικόνα 6.2.1: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) του ανοξειδωτου χάλυβα στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης .

Από τις Εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων (α),(β),(γ) για μεγεθύνσεις ×500, ×1000, ×2000,προσδιορίζεται το τοπογραφικό ανάγλυφο της ωστενιτικής μήτρας που χαρακτηρίζεται από εδροκεντρωμένη κυβική δομή. Οι κόκκοι χαρακτηρίζονται κυρίως από πολυγωνική-ισαξονική μορφολογία, με μέσο μέγεθος ανάπτυξης περίπου στα 15-20 µm. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ετερογένεια στους προσανατολισμούς ανάπτυξης των ωστενιτικών κόκκων, με παράλληλη σημαντική συμμετοχή τριπλών σημείων συνάντησης ορίων κόκκων καθώς και μικροδιδυμακή παραμόρφωση.

Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι το υλικό έχει υποστεί ενδοτράχυνση και διδυμακή παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της θερμοπλαστικής διαμόρφωσης υπό τις συνθήκες παραγωγής.

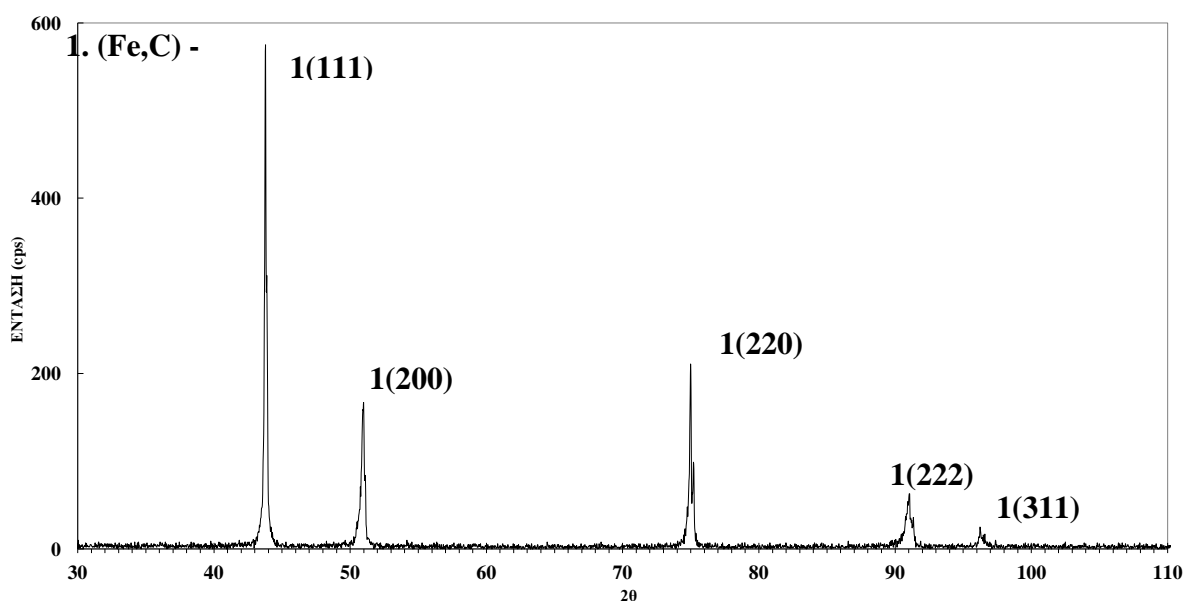
Τέλος σημειώνεται ότι, μέσω αντίθεσης πεδίου σε εικόνα οπισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων παρατηρήθηκε περιορισμένο κλάσμα όγκου περικρυσταλλικών καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$.

Πραγματοποιήθηκαν γενικές και σημειακές στοιχειομετρικές χημικές αναλύσεις των κόκκων της ωστενιτικής μητρικής φάσης μέσω της τεχνικής EDAX. Με την χρήση συσκευής Στοιχειακής Μικροανάλυσης EDAX συνδεδεμένης με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM προέκυψαν οι ακόλουθες χημικές αναλύσεις.

Πίνακας 6.2.1: Χημική σύσταση ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα με τη χρήση Μικροαναλυτή Στοιχείων EDAX.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Si	0.56
Mo	1.72
Ni	9.5
Mn	2.10
Cr	18
Fe	67.25

Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο Ακτίνων $-X$ για το δομικό χαρακτηρισμό του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα όπως ελήφθηκε. Πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των φάσεων του αρχικού δοκιμίου καθώς και προσδιορισμός των προτιμητέων επιπέδων ολίσθησης.



Εικόνα 6.2.2: Ακτινοδιάγραμμα ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα.

Σημειώνεται ότι, δεν έχει ταχτοποιηθεί μέσω περιθλασσιμετρίας ακτίνων-X η ύπαρξη καρβιδίων $M_{23}C_6$, ούτε φάση σ , γεγονός το οποίο δύναται να οφείλεται στο περιορισμένο κλάσμα όγκου και την ανομοιόμορφη κατανομή αυτών.

6.3.Μέτρηση της Μικροσκληρότητας

Οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας του οστενιτικού ανοξειδωτού άνθρακα πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Vickers και χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο HVM200 της εταιρείας Shimatzu, με φορτίο 100 gr με χρόνο παραμονής του διεισδυτή 15 seconds. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, πραγματοποιήθηκαν 15 επαναλήψεις και υπολογίστηκε ο μέσος όρος αυτών. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.3 Μέση σκληρότητα του ανοξειδωτού γάλυβα.

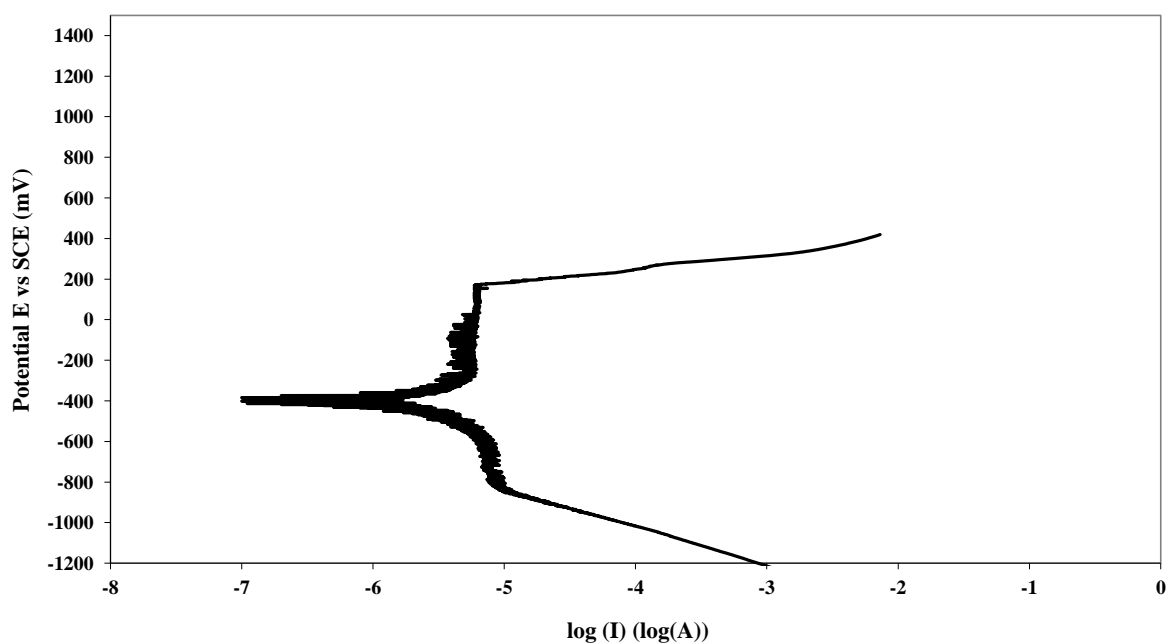
Μέτρηση	Σκληρότητα (HVN)
1	280
2	277
3	282
4	283
5	278
6	269
7	276
8	271
9	289
10	249
11	278
12	260
13	281
14	276
15	252
Μέσος όρος	273.4HVN \pm 10

6.4 Μέτρηση Τραχύτητας

Οι μετρήσεις της επιφανειακής τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του μηχανήματος Perthometer M4P, παράλληλα το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης. Η μέτρηση της τραχύτητας στην επιφάνεια του δοκιμίου (ανοξειδωτος χάλυβας) εμφάνισε μέσο όρο τιμών 0.15 μm .

6.5 Ποτενσιοδυναμική Διάβρωση

Τα δοκίμια του ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα υπέστησαν ποτενσιοδυναμική διάβρωση σε διάλυμα NaCl 3.5% w/v για την μελέτη της συμπεριφοράς του δοκιμίου, με θερμοκρασία αυτή του περιβάλλοντος και το pH σταθεροποιήθηκε σε τιμή 5.4. Στην εικόνα 6.5.1 παρουσιάζεται η καμπύλη της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης.



Εικόνα 6.5.1: Πρότυπο διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης του ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα.

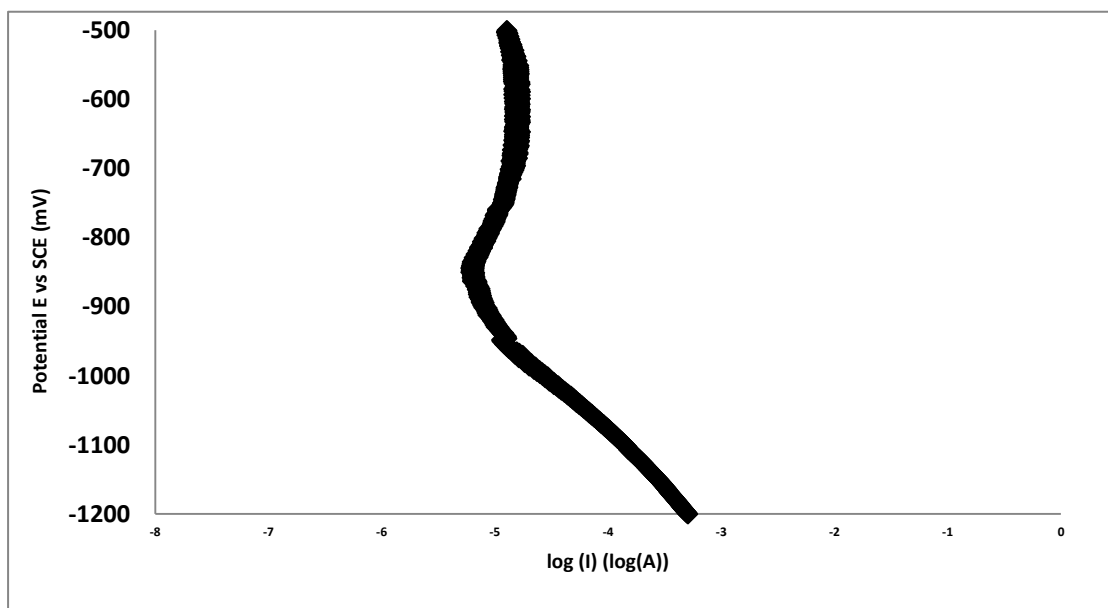
Με την βοήθεια της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης εξάγονται τα παρακάτω αποτελέσματα:

1. το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP) εμφανίζεται στο δυναμικό -370mV
2. στο καθοδικό κομμάτι το οποίο βρίσκεται κάτω από την τιμή του ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης, το δοκίμιο δεν διαβρώνεται καθώς είναι φορτισμένο αρνητικά και λειτουργεί ως δέκτης κατιόντων (H^+). Για το λόγο αυτό στην περιοχή αυτή πραγματοποιείται ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου (hydrogen induced cracking).
3. Αντίθετα για τις τιμές πάνω από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης, το δοκίμιο διαβρώνεται καθώς είναι φορτισμένο θετικά και γίνεται δέκτης ανιόντων (Cl^- , O^{2-} , OH^-). Για το λόγο αυτό έχουμε σχηματισμό χλωροπριόντων και οξειδίων το σιδήρου.
4. Σύμφωνα με το διάγραμμα εμφανίζεται το φαινόμενο της βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion). Το φαινόμενο αυτό δικαιολογείται ως διάλυση και επαναδημιουργία του προστατευτικού οξειδίου του δοκιμίου (dissolution – precipitation). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται μέχρι το πρότυπο χημικό δυναμικό διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου.
5. Για δυναμικά μεγαλύτερα του πρότυπου χημικού δυναμικού διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου ($E > 200\text{ mV}$), παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος για περιορισμένη αύξησης του δυναμικού. Γεγονός το οποίο, επισημαίνει τη σημαντική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης καθώς έχουμε διάχυση χλωριόντων μέσω του κατά τόπους διαλυμένου προστατευτικού οξειδίου.

Μετά την πραγματοποίηση του πειράματος ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για μεγάλο εύρος τιμών, επιλέχθηκαν συγκεκριμένες τιμές δυναμικού στο ανοδικό και στο καθοδικό κομμάτι για την σταδιακή διερεύνηση του μηχανισμού αυτού του φαινομένου. Οι τιμές που επιλέχθησαν ήταν στο ανοδικό κομμάτι τα 150mV , στο καθοδικό κομμάτι τα -500mV και στο ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης.

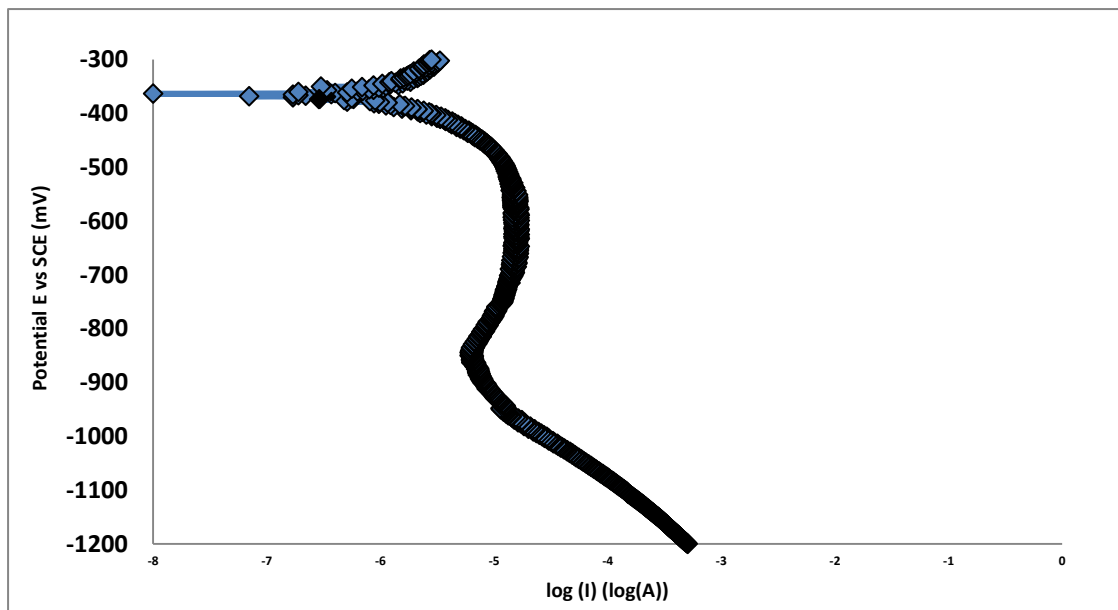
6.6 Σταδιακή Ποτενσιοδυναμική Διάβρωση

Μετά την πραγματοποίηση του πρότυπου ποτενσιοδυναμικού πειράματος διάβρωσης, επιλέχθηκαν προς εξέταση τρία διαφορετικά δυναμικά, στο καθοδικό κομμάτι, ανοδικό κομμάτι και στο ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα σταδιακής ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, ξεκινώντας από αυτό όπου έχει πραγματοποιηθεί τερματισμός στο καθοδικό κομμάτι της πρότυπης ποτενσιοδυναμικής καμπύλης.



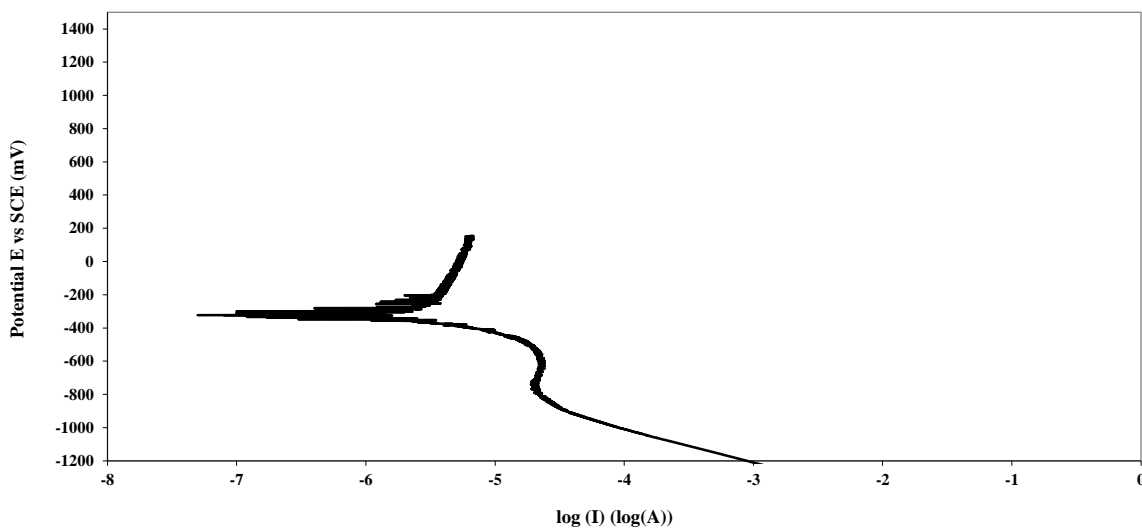
Εικόνα 6.6.1: Διάγραμμα σταδιακής ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης μέχρι δυναμικό -500mV Vs SCE στο καθοδικό τμήμα.

Στο καθοδικό κομμάτι της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης το δείγμα γίνεται δέκτης κατιόντων υδρογόνου καθώς είναι αρνητικά φορτισμένο. Για το λόγο αυτό παθαροποιείται λόγω διάχυσης υδρογόνου.



Εικόνα 6.6.2. : Διάγραμμα σταδιακής ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης μέχρι το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP).

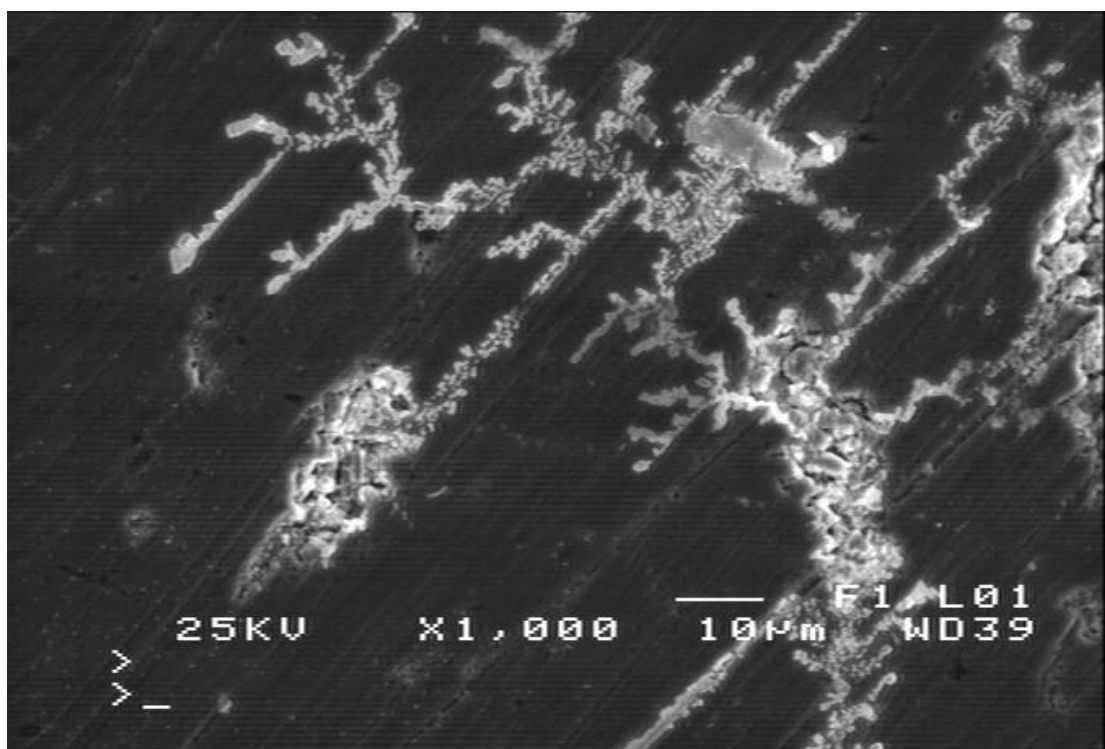
Σύμφωνα με την εικόνα 6.6.2, κατά την ποτενσιοδυναμική διάβρωση μέχρι το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα, μελετάται ο μηχανισμός μετάβασης από το καθοδικό στο ανοδικό κομμάτι της καμπύλης. Στο σημείο αυτό, το δοκίμιο παύει να είναι φορτισμένο αρνητικά με αποτέλεσμα να γίνεται δέκτης ανιόντων και να διαβρώνεται.



Εικόνα 6.6.3. : Διάγραμμα σταδιακής ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης μέχρι το δυναμικό 150mV Vs SCE στο ανοδικό τμήμα

Στο δυναμικό αυτό, παρατηρείται η συμμετοχή του φαινομένου βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion) καθώς και η διάλυση και ο επανασχηματισμός του προστατευτικού οξειδίου (dissolution precipitation). Το δυναμικό αυτό είναι χαμηλότερο από το πρότυπο χημικό δυναμικό διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου.

Μετά την περάτωση των σταδιακών ποτενσιοδυναμικών διαβρώσεων τα δοκίμια μελετήθηκαν μεταλλογραφικά στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Η μελέτη αυτή έγινε για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας ανάπτυξης πιθανών προϊόντων διάβρωσης. Ενδεικτικές φωτογραφίες καθώς και οι σημειακές στοιχειομετρικές χημικές αναλύσεις για κάθε τμήμα της σταδιακής ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης παρατίθενται ακολούθως. Μέσω των σημειακών στοιχειομετρικών αναλύσεων, πραγματοποιήθηκε μελέτη των πιθανών προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται στο ανοδικό τμήμα της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης διάβρωσης

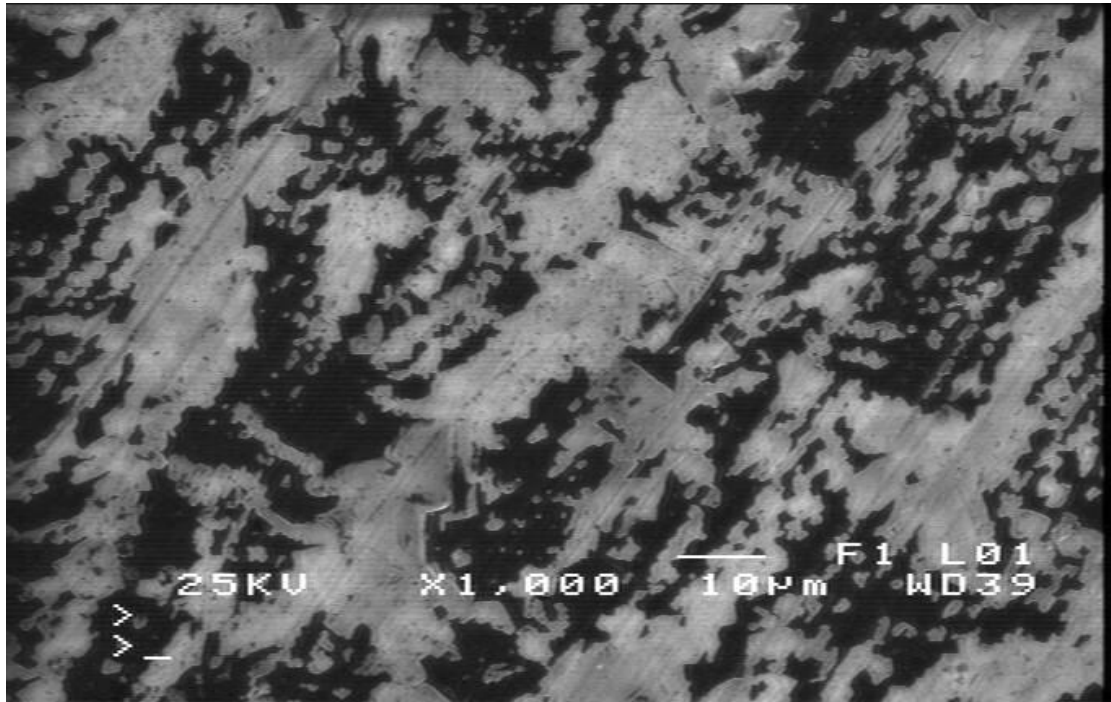


Εικόνα 6.6.4. :Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ($\times 1000$) μετά τη σταδιακή διάβρωση έως τα -500 mV Vs SCE με την χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Παρατηρείται στην Εικόνα 6.6.4., ψαθυροποίηση και διάδοση διακλαδιζόμενων ρωγματώσεων, η οποία αποδίδεται στην εισδοχή υδρογόνου καθώς το δοκίμιο είναι αρνητικά φορτισμένο. Η πυκνότητα των ρωγματώσεων κρίνεται αυξημένη σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από την επίδραση της διάχυσης του υδρογόνου.

Πίνακας 6.6.4.1.: Σημειακή χημική ανάλυση ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα μετά τη σταδιακή διάβρωση έως τα -500 mV ,με τη χρήση Μικροαναλυτή Στοιχείων EDAX.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Si	3.35
Mo	2.24
Ni	11.35
Mn	1.37
Cr	17.47
Fe	64.23

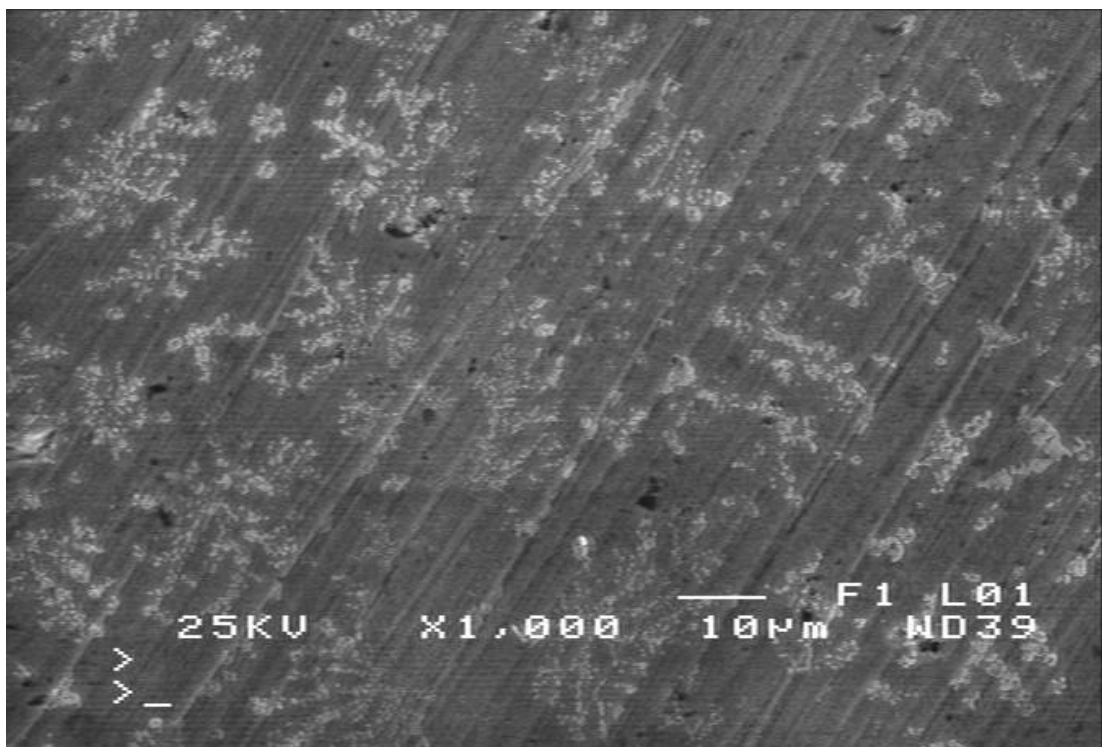


Εικόνα 6.6.5: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ($\times 1000$) μετά τη σταδιακή διάβρωση μέχρι το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης με την χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Παρατηρείται από την Εικόνα 6.6.5, ότι στο δυναμικό αυτό υπαρκτή είναι η ψαθυροποίηση λόγω εισδοχής υδρογόνου από το καθοδικό τμήμα ενώ παράλληλα αποτελεί σημείο μετάβασης προς το ανοδικό τμήμα και παρατηρείται έναρξη σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια, οξείδια).

Πίνακας 6.6.5.1.: Σημειακή χημική ανάλυση ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα στο ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης με τη χρήση Μικροαναλυτή Στοιχείων EDAX.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Si	0.44
Mo	2.55
Ni	10.33
Mn	1.72
Cr	17.67
Fe	67.30



Εικόνα 6.6.6: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου($\times 1000$) μετά τη σταδιακή διάβρωση έως τα 150mV Vs SCE με την χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Στην Εικόνα 6.6.6., παρατηρείται, η δενδριτική μορφολογία ανάπτυξης χλωριδίων του σιδήρου καθώς και οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου. Η ύπαρξη αυτών ταυτοποιείται μέσω σημειακών χημικών αναλύσεων. Η απόλυτη στοιχειομετρική χημική αναλογία δεν καθορίζεται καθώς δεν κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση των χλωριδίων και των οξειδίων μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, λόγω περιορισμένου κλάσματος όγκου και ανομοιόμορφης κατανομής αυτών.

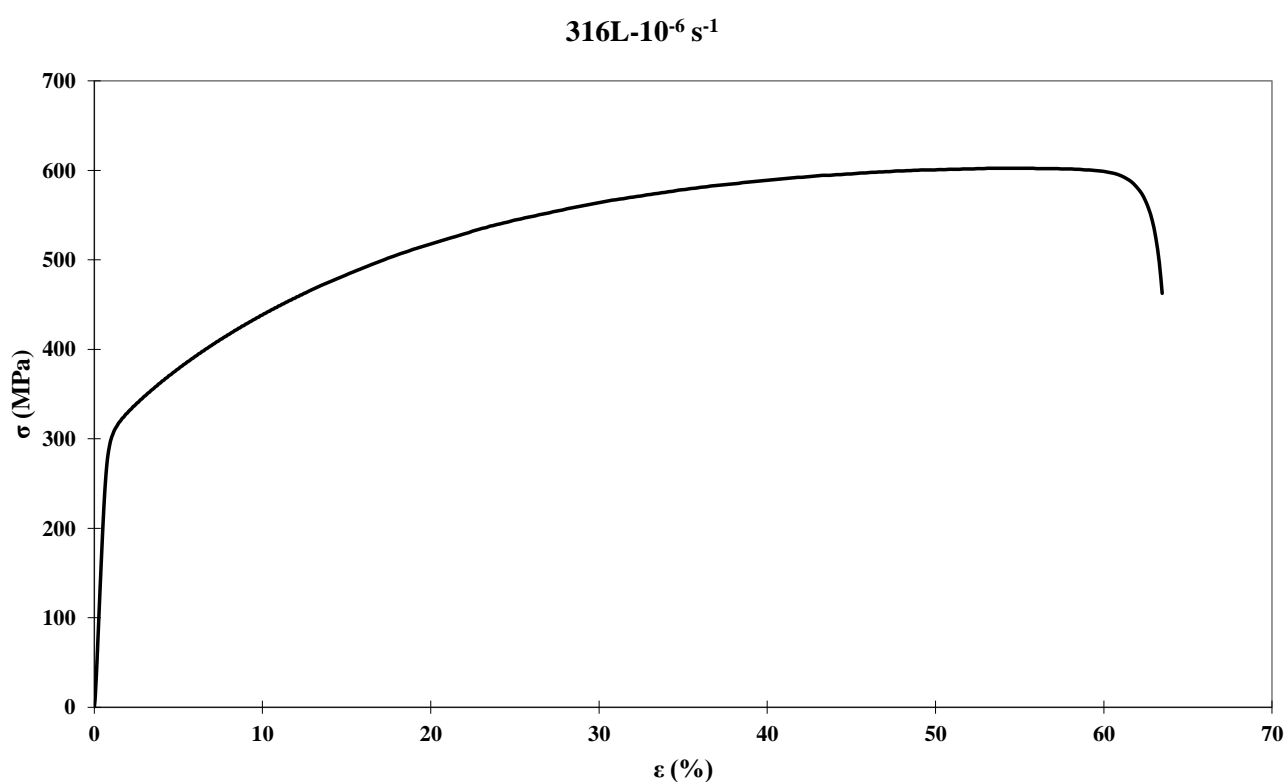
Πιθανολογείται και η ανάπτυξη σύνθετων ενώσεων σπινελίων κυρίως με συμμετοχή οξειδίων Ni/Fe/Cr.

Πίνακας 6.6.6.1: Σημειακή χημική ανάλυση ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα στο ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (πάνω σε προϊόν διάβρωσης) με τη χρήση Μικροαναλυτή Στοιχείων EDAX.

Χημικά Στοιχεία	% κ.β.
Si	0.45
Cl	0.17
Mo	4.02
Ni	9.88
Mn	1.92
Cr	17.28
Fe	66.28

6.7. Εφελκυσμός δοκιμίων ανοξείδωτου χάλυβα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

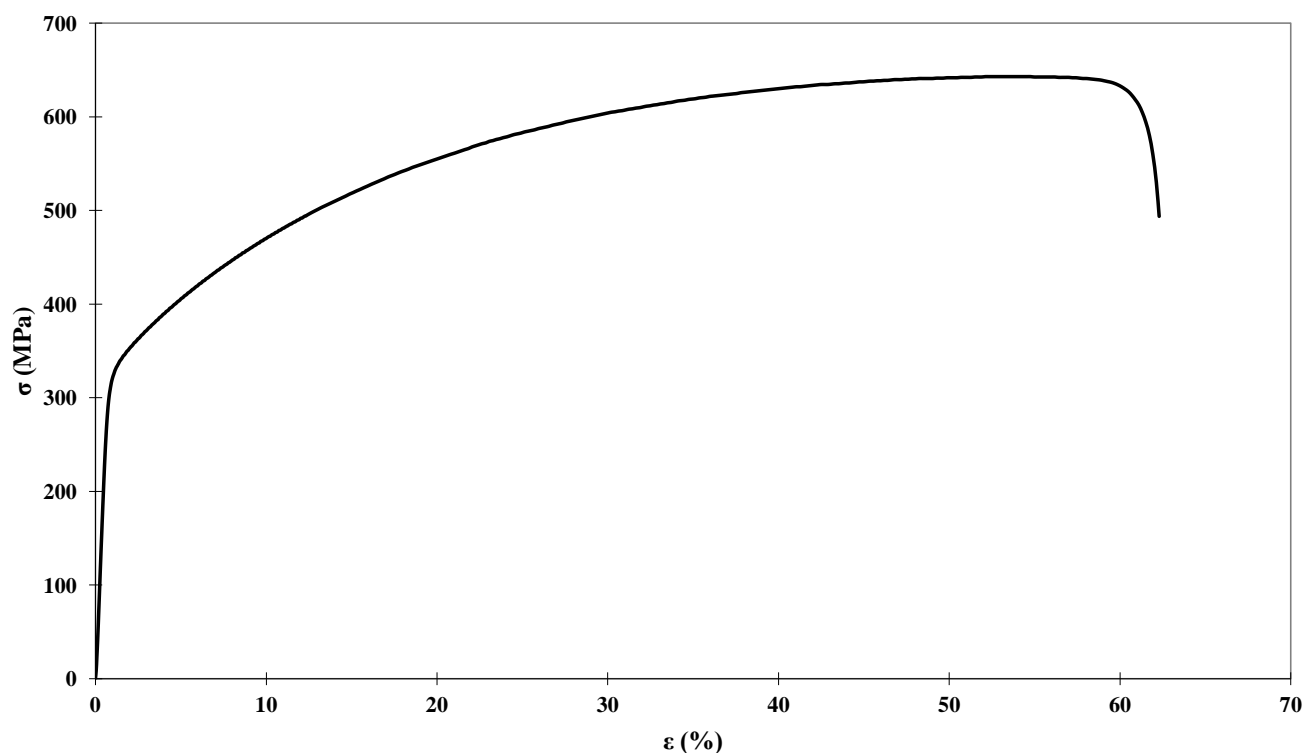
Αρχικά μελετήθηκε η συμπεριφορά του ανοξείδωτου χάλυβα σε δύο διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , 10^{-5} s^{-1} , παρουσία αέρα, ως πρότυπο για τα επόμενα πειράματα εργοδιάβρωσης που παρατίθενται στο κεφάλαιο 6.8.



Εικόνα 6.7.1: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 6.7.1 προκύπτει το συμπέρασμα, ότι για το χαμηλότερο ρυθμό παραμόρφωσης (10^{-6} s^{-1}), ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χαρακτηρίζεται από μέγιστη τάση θραύσης 600 MPa και ολκιμότητα 63.8%.

316L - 10^{-5} s^{-1}



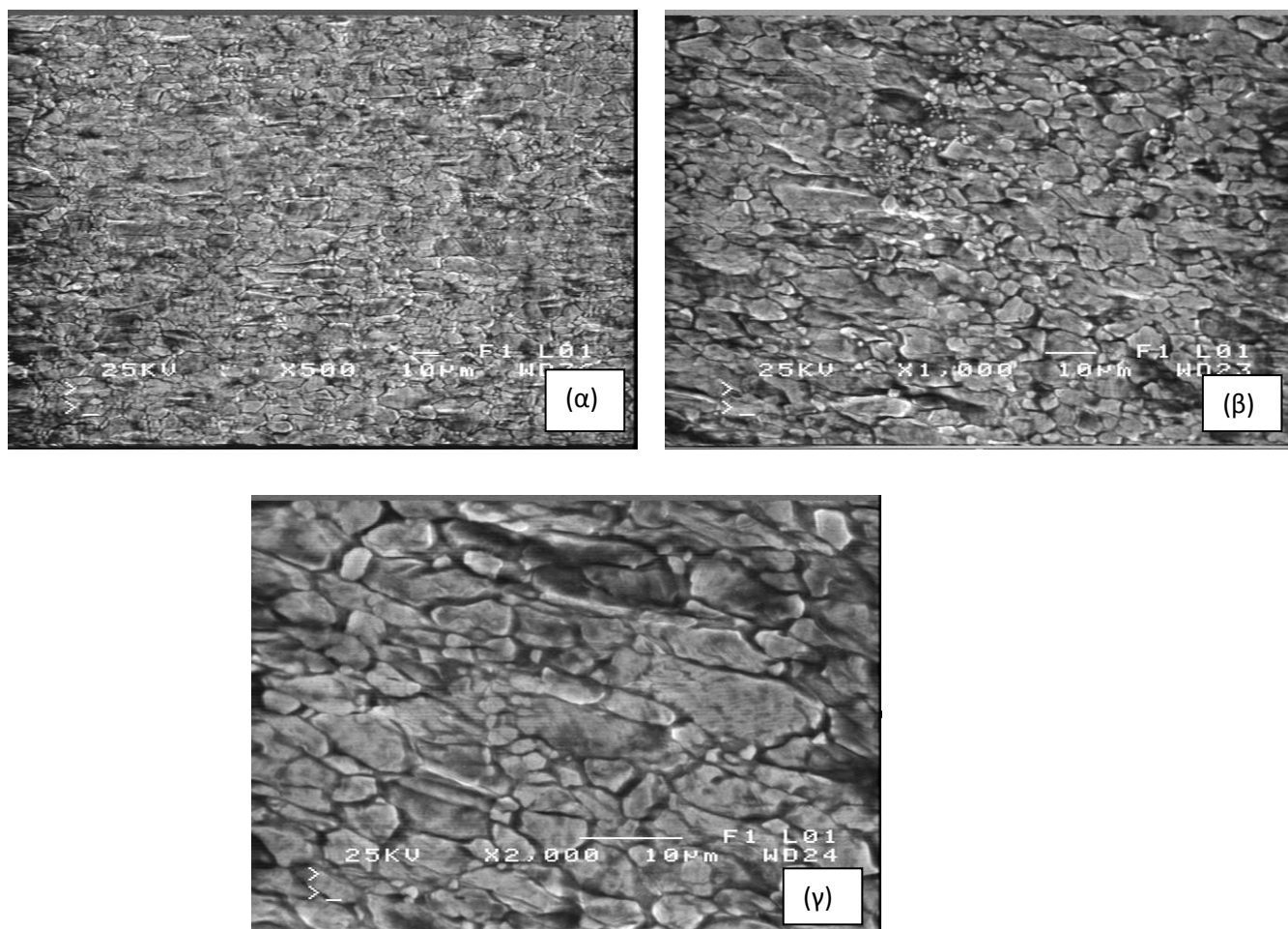
Εικόνα 6.7.2: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 6.7.2, παρατηρείται ότι για τον ενδιαμέσο ρυθμό παραμόρφωσης (10^{-5} s^{-1}), ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χαρακτηρίζεται από μέγιστη εφελκυστική τάση θραύσης 640 MPa και ολκιμότητα 62%.

Παρατηρείται από τα διαγράμματα των Εικόνων 6.7.1, 6.7.1, ότι με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης, αυξάνεται η μέγιστη αντοχή σε θραύση και μειώνεται σχετικά η ολκιμότητα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η παραμόρφωση στο διάγραμμα της Εικόνας 6.7.2, πραγματοποιείται σε λιγότερο χρόνο με αποτέλεσμα να μην προσανατολίζονται όλα τα επίπεδα παράλληλα με τα προτιμητέα επίπεδα ολίσθησης καθώς περιορίζεται ελαφρώς η ελεύθερη διάδοση των διαταραχών. Αυτό έχει ως συνέπεια, την ελαφριά αύξηση του ορίου θραύσης.

Μετά το πέρας των πειραμάτων του εφελκυσμού τα δοκίμια μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Παρατηρήθηκε η μορφολογία και η επιμήκυνση των κόκκων στην επιφάνεια των δοκιμίων κοντά στη θραύση καθώς και η μορφολογία της θραυσιγενούς επιφάνειας. Ενδεικτικές φωτογραφίες από την επιφάνεια των δοκιμίων και από την θραυσιγενή επιφάνεια δίδονται ακολούθως.

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , παρουσία αέρα

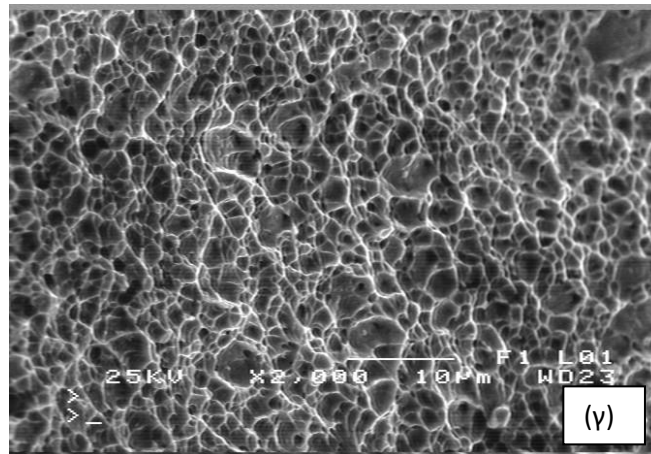
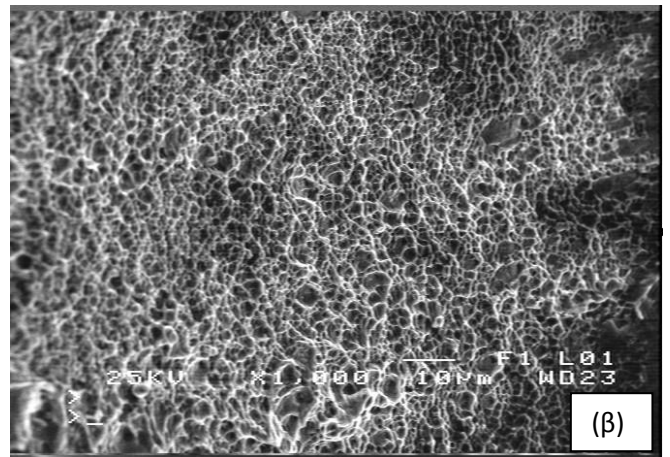
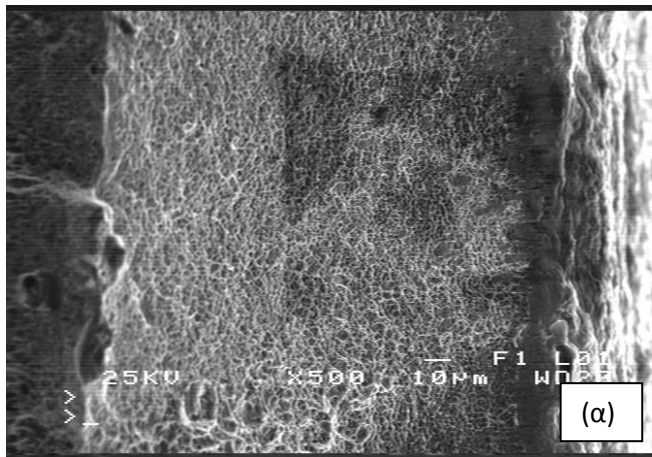


Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.7.3: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία αέρα με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} .

Από την παραπάνω Εικόνα 6.7.3, παρατηρείται η αυξημένη πυκνότητα ζωνών μικροπλαστικής παραμόρφωσης με προσανατολισμό παράλληλα στον άξονα εφελκυστικής φόρτισης. Η μορφολογία των κόκκων είναι επιμηκυμένη και η κατανομή του μέσου μεγέθους τους σχετικά ανομοιόμορφη.

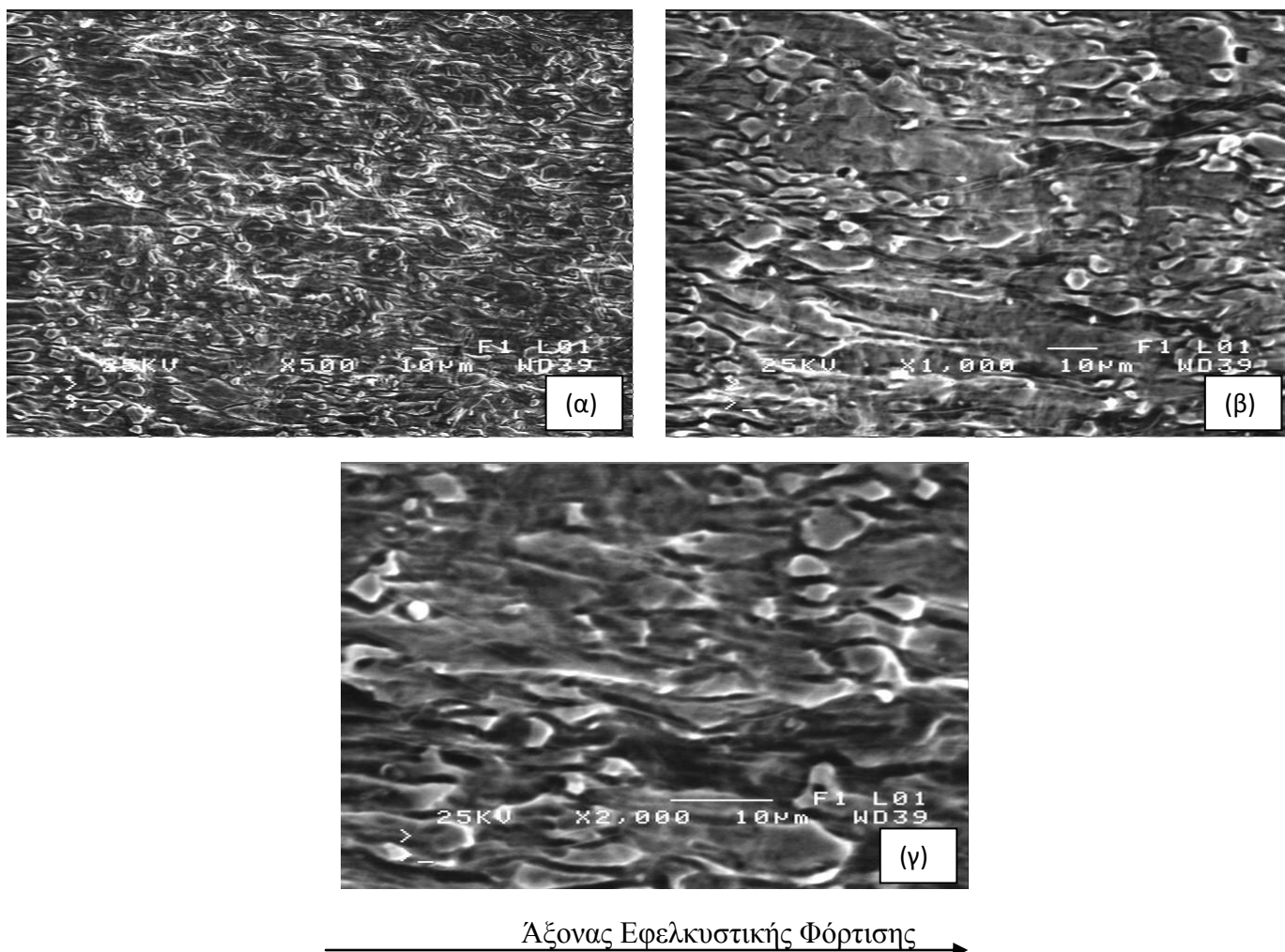
Εν συνεχεία, εμφανής είναι η ανάπτυξη δικτύου μικρορωγματώσεων με κυρίαρχη κατεύθυνση 45° από τον άξονα εφελκυσμού.



Εικόνα 6.7.4: Απεικόνιση στο κέντρο της θραυστιγενούς επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία αέρα με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} .

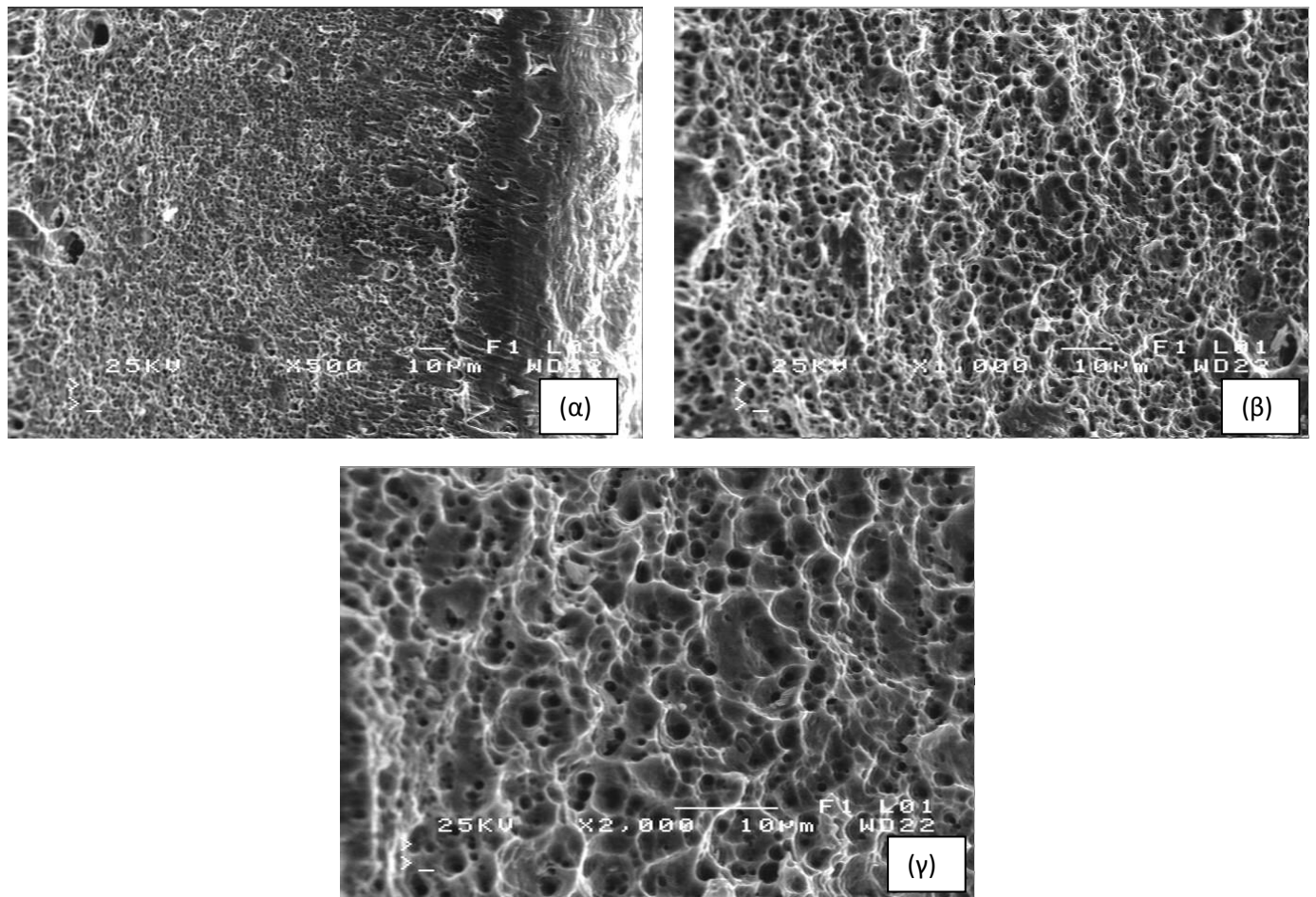
Παρατηρείται ότι η θραυστιγενής επιφάνεια χαρακτηρίζεται κυρίως από όγκιμου τύπου θραύση με την χαρακτηριστική μορφολογία κρατήρων (dimples).

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} , παρουσία ατμοσφαιρικών συνθηκών .



Εικόνα 6.7.5: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία αέρα με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} .

Παρατηρείται και πάλι η αυξημένη πυκνότητα ζωνών μικροπλαστικής παραμόρφωσης με προσανατολισμό παράλληλο στον άξονα εφελκυστικής φόρτισης , με εντονότερη όμως επιμήκυνση των κόκκων και μεγαλύτερη ανομοιομορφία στον προσανατολισμό αυτών σε σχέση με τον πιο αργό ρυθμό παραμόρφωσης. Και πάλι εμφανίζεται δικτύου μικρορωγματώσεων με κυρίαρχη κατεύθυνση 45° από τον άξονα εφελκυσμού.



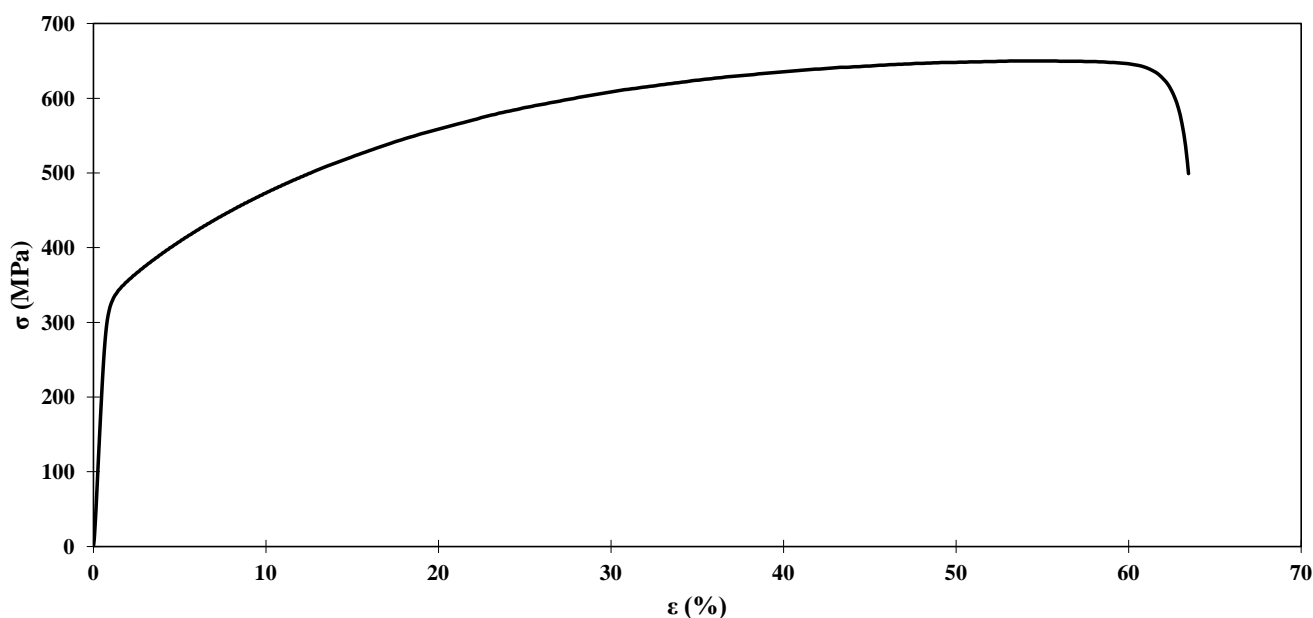
Εικόνα 6.7.6: Απεικόνιση στο κέντρο της θραυστιγενούς επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία αέρα με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} .

Από τις απεικονίσεις της Εικόνα 6.7.6, παρατηρείται ότι η θραυστιγενής επιφάνεια χαρακτηρίζεται από όλκιμη θραύση με συμμετοχή κρατήρων (dimples), με μεγαλύτερο όμως βάθος εν συγκρίσει με τον αργότερο ρυθμό παραμόρφωσης.

6.8 Εργοδιάβρωση δοκιμίων ανοξείδωτου χάλυβα παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (NaCl 3.5% w/v)

Στη συνέχεια για κάθε πείραμα της εργοδιάβρωσης τέθηκε ρυθμός παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 10^{-5} s^{-1} , $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (3,5%w/v NaCl με pH= 5.4 και μοριακότητα 0,6 M) . Ακολουθούν τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης για κάθε ένα από τα προαναφερθέντα πειράματα.

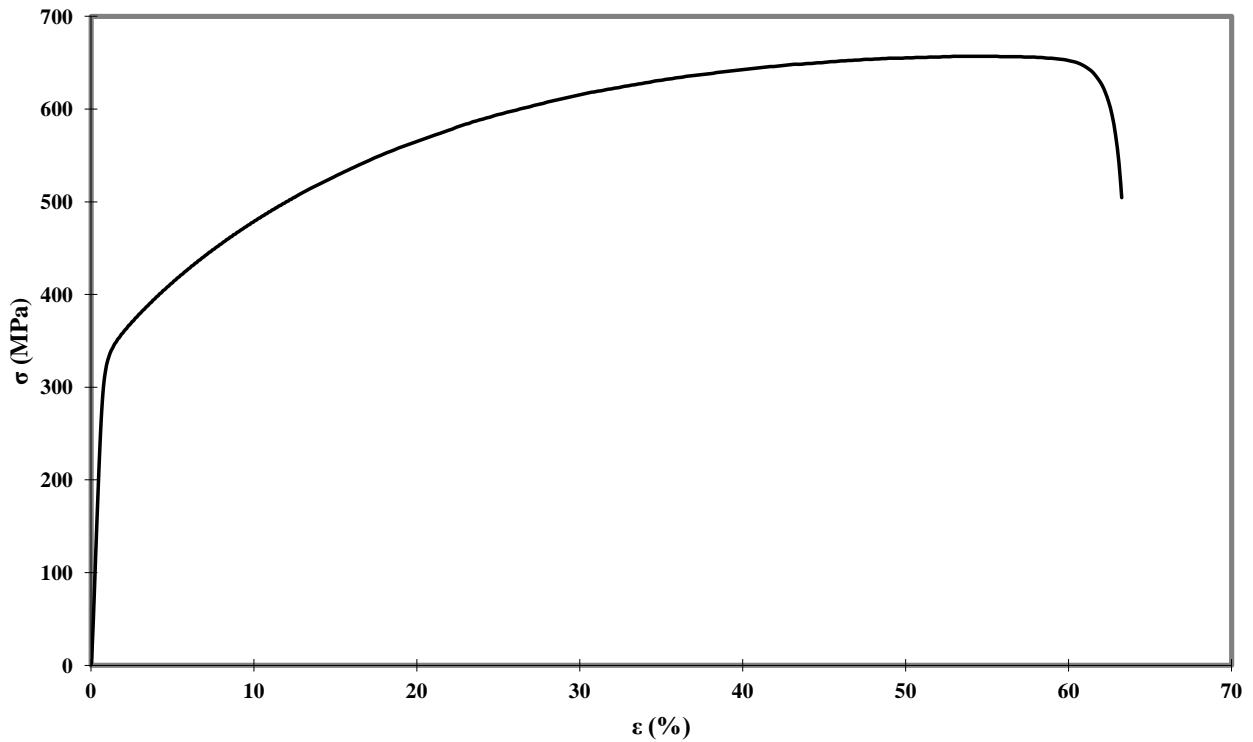
316L - 10^{-6} s^{-1} NaCl



Εικόνα 6.8.1: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 6.8.1, παρατηρείται ότι για ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} παρουσία χλωριούχου νατρίου, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας χαρακτηρίζεται από μέγιστη τάση θραύσης 650 MPa και ολκιμότητα 63%. Η σχετική μείωση της μέγιστης τάσης θραύσης και η σχετική μείωση της ολκιμότητα για τον ίδιο ρυθμό παραμόρφωσης (Εικόνα 6.8.1.) εν συγκρίσει με τις συνθήκες περιβάλλοντος (Εικόνα 6.7.1.) δύναται να οφείλεται στο σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια και οξείδια σιδήρου και νικελίου, καθώς και σπινέλιοι αυτών) που παρεμποδίζουν την διέξοδο των διαταραχών (egress of dislocations).

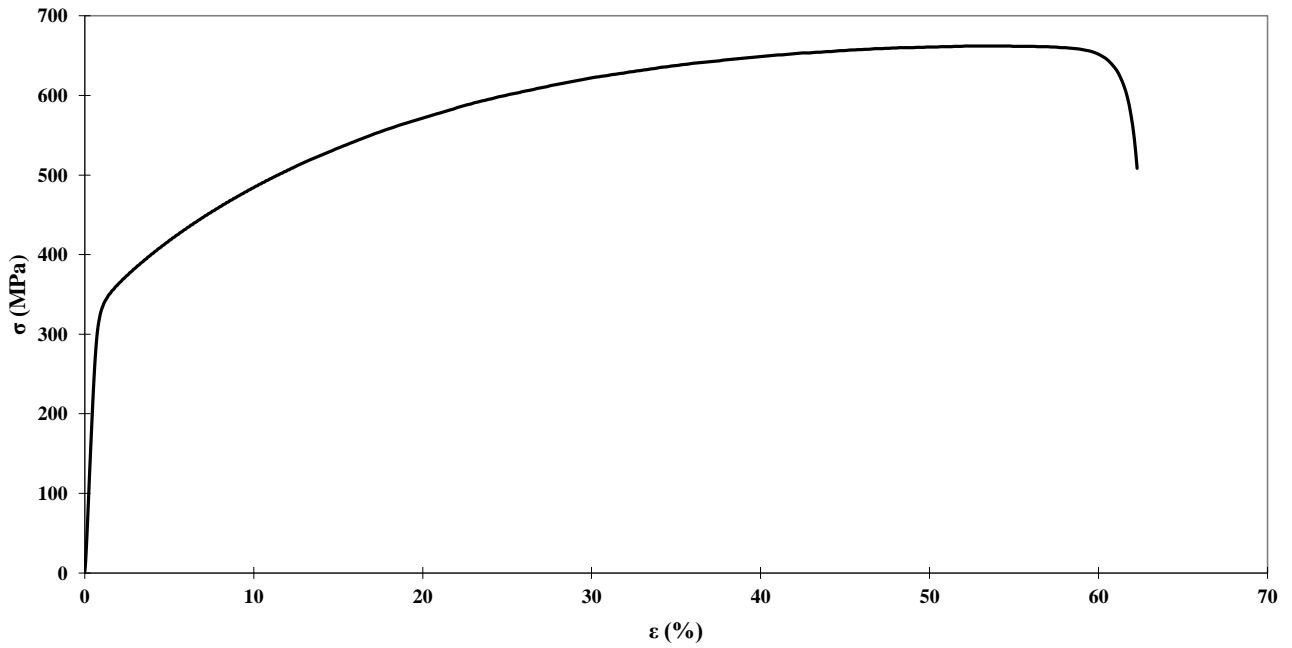
316L- $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ -NaCl



Εικόνα 6.8.2: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 6.8.2, προκύπτει ότι για ρυθμό παραμόρφωσης $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου, ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας χαρακτηρίζεται από μέγιστη τάση θραύσης 655 MPa και ολκιμότητα 62%.

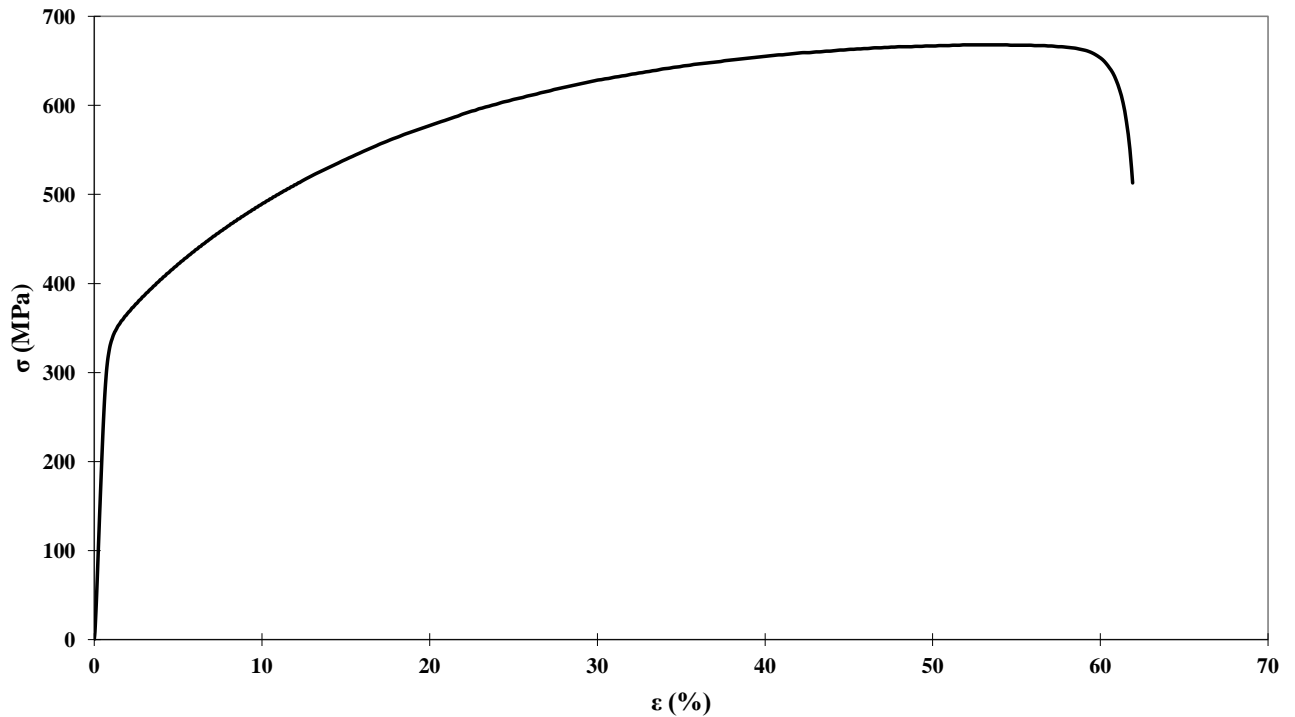
316L- 7×10^{-6} s⁻¹-NaCl



Εικόνα 6.8.3: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου.

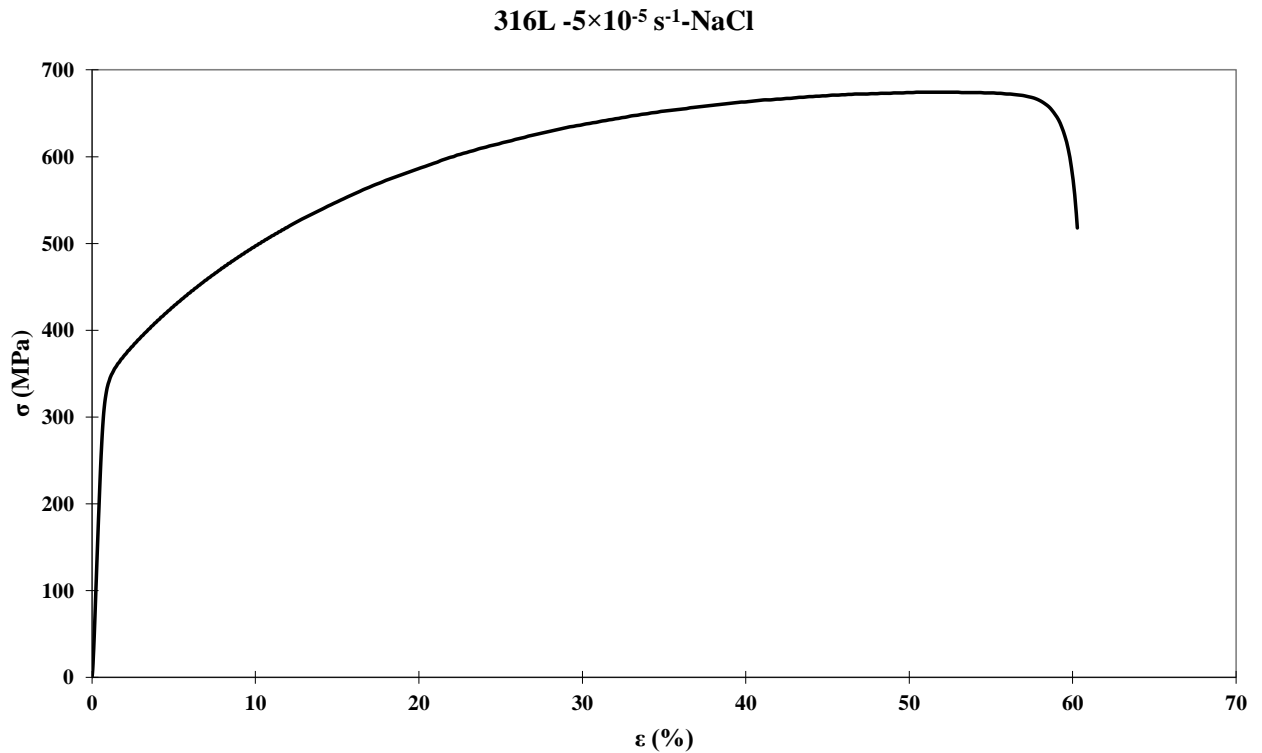
Για ρυθμό παραμόρφωσης $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου που προσομοιάζει στις συνθήκες του θαλασσινού νερού, ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας χαρακτηρίζεται από μέγιστη τάση θραύσης 660 MPa και ολκιμότητα 61%.

316L - 10^{-5} s^{-1} - NaCl



Εικόνα 6.8.4: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου.

Για ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} υπό συνθήκες διαβρωτικού περιβάλλοντος, NaCl, ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας χαρακτηρίζεται από μέγιστη τάση θραύσης 650 MPa και ολκιμότητα 61%. Η σχετική αύξηση της μέγιστης τάσης θραύσης και η σχετική μείωση της ολκιμότητας για τον ίδιο ρυθμό παραμόρφωσης (Εικόνα 6.8.4), εν συγκρίσει με τις συνθήκες περιβάλλοντος (Εικόνα 6.7.2.) δύναται να οφείλεται στο σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια και οξείδια σιδήρου και νικελίου, καθώς και σπινέλιοι αυτών) που παρεμποδίζουν την διέξοδο των διαταραχών (egress of dislocations).



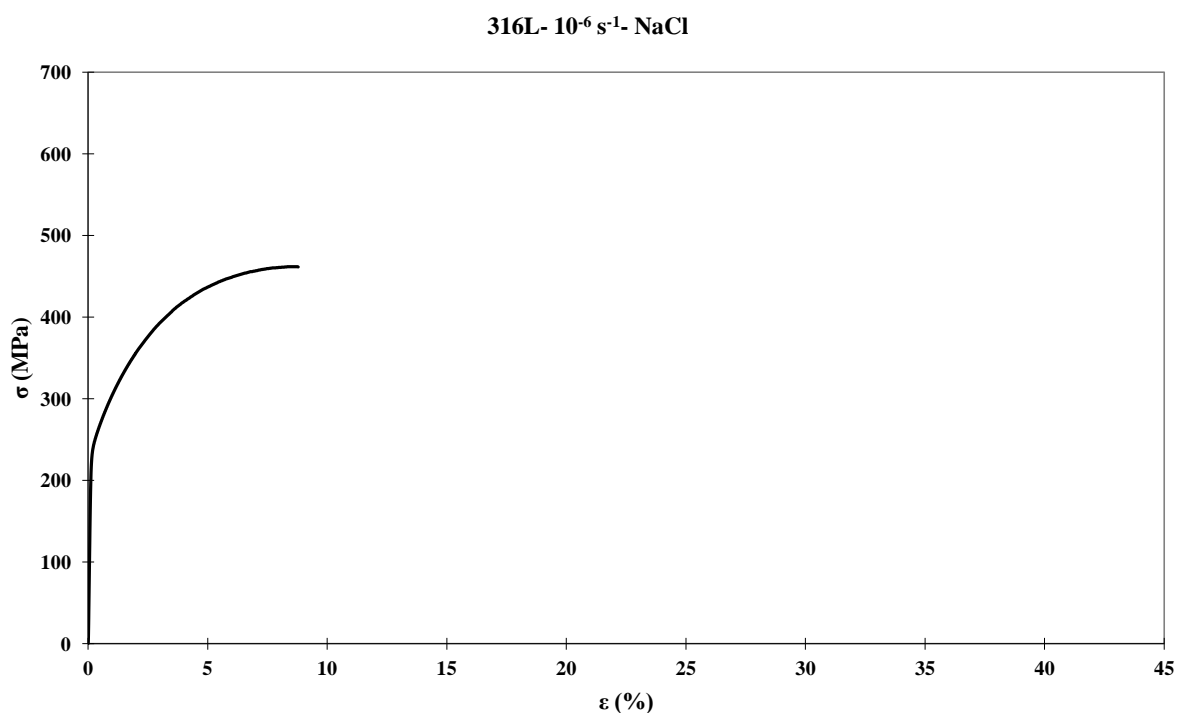
Εικόνα 6.8.5: Διάγραμμα Τάσης –Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 6.8.5, προκύπτει ότι για ρυθμό παραμόρφωσης $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου, ο ωστενιτικός ανοξειδωτός χάλυβας χαρακτηρίζεται από μέγιστη τάση θραύσης 675 MPa και ολκιμότητα 60%.

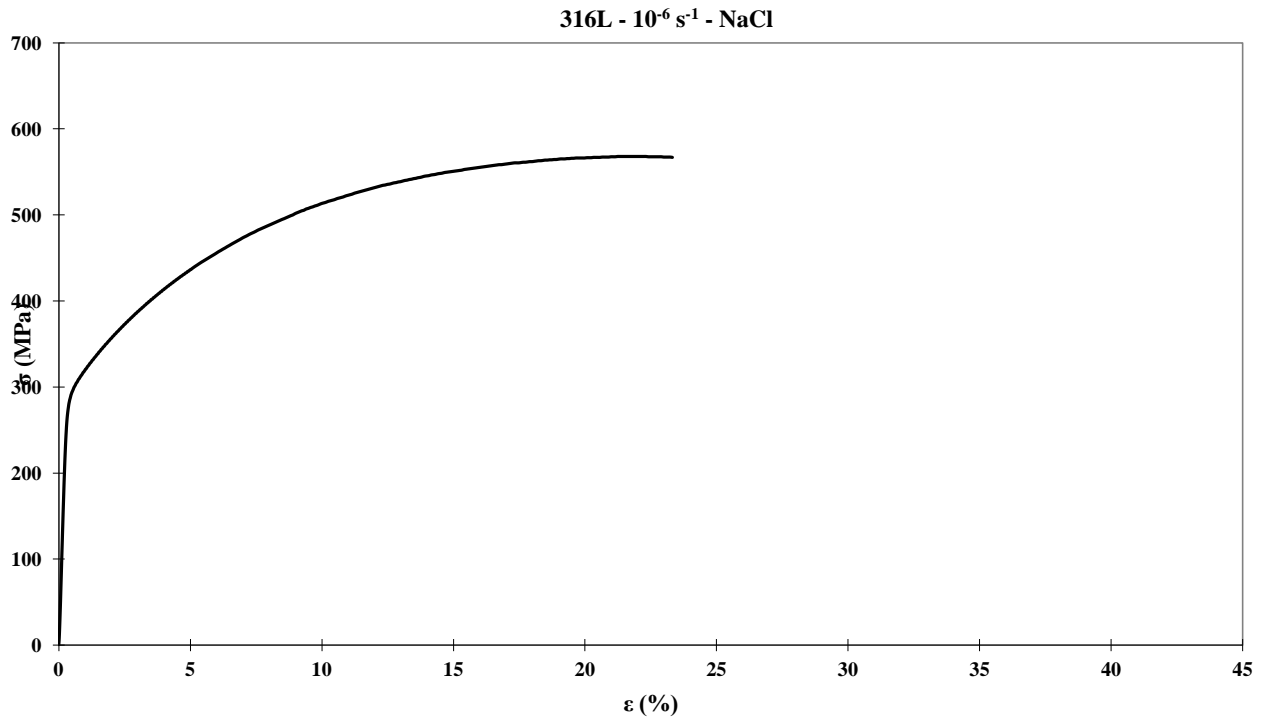
Με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης παρουσία χλωριούχου νατρίου παρατηρείται αύξηση της μέγιστης της μέγιστης αντοχής σε θραύση και μείωση της ολκιμότητας, γεγονός που αποδίδεται στο χρονικά περιορισμένο προσανατολισμό των επιπέδων ολίσθησης παράλληλα στα προτιμητέα επίπεδα ολίσθησης (χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης ολίσθησης) .

Όσο περιορίζεται η ανεμπόδιστη διάδοση και πολλαπλασιασμός των διαταραχών, μειώνεται η ολκιμότητα και αυξάνει η αντοχή.

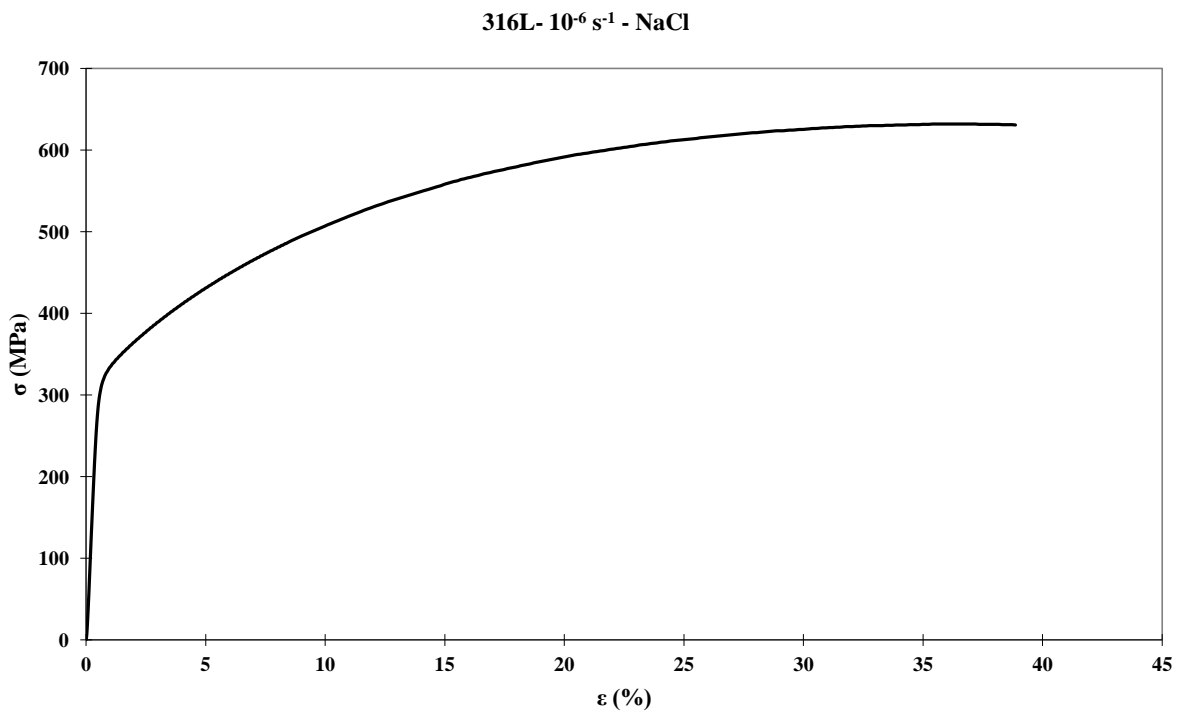
Μετά την πραγματοποίηση των πειραμάτων της εργοδιάβρωσης , επιλέχθηκε ο πιο αργός ρυθμός(10^{-6} s^{-1}) για περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού της παραμόρφωσης και της επίδρασης αυτού σταδιακά στη μικροδομή.. Σύμφωνα με το συνολικό διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης του ρυθμού 10^{-6} s^{-1} ,καθορίστηκε να μελετηθούν σταδιακά πειράματα εφελκυσμού παρουσία χλωριούχου νατρίου στις 9 ώρες , 20 ώρες , 30 ώρες ,με σκοπό την διερεύνηση της εργοδιάβρωσης σε διαφορετικές φάσεις παραμόρφωσης. Ακολουθούν τα διαγράμματα Τάσης – Παραμόρφωσης που προέκυψαν καθώς και ενδεικτικές φωτογραφίες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης των δοκιμίων για κάθε στάδιο. Σημειώνεται ότι η χρονική διάρκεια για το δεδομένο ρυθμό παραμόρφωσης του πειράματος μέχρι τη θραύση ήταν 35 ώρες.



Εικόνα 6.8.6.: Σταδιακό διάγραμμα Τάσης –Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου, στις 9 ώρες .

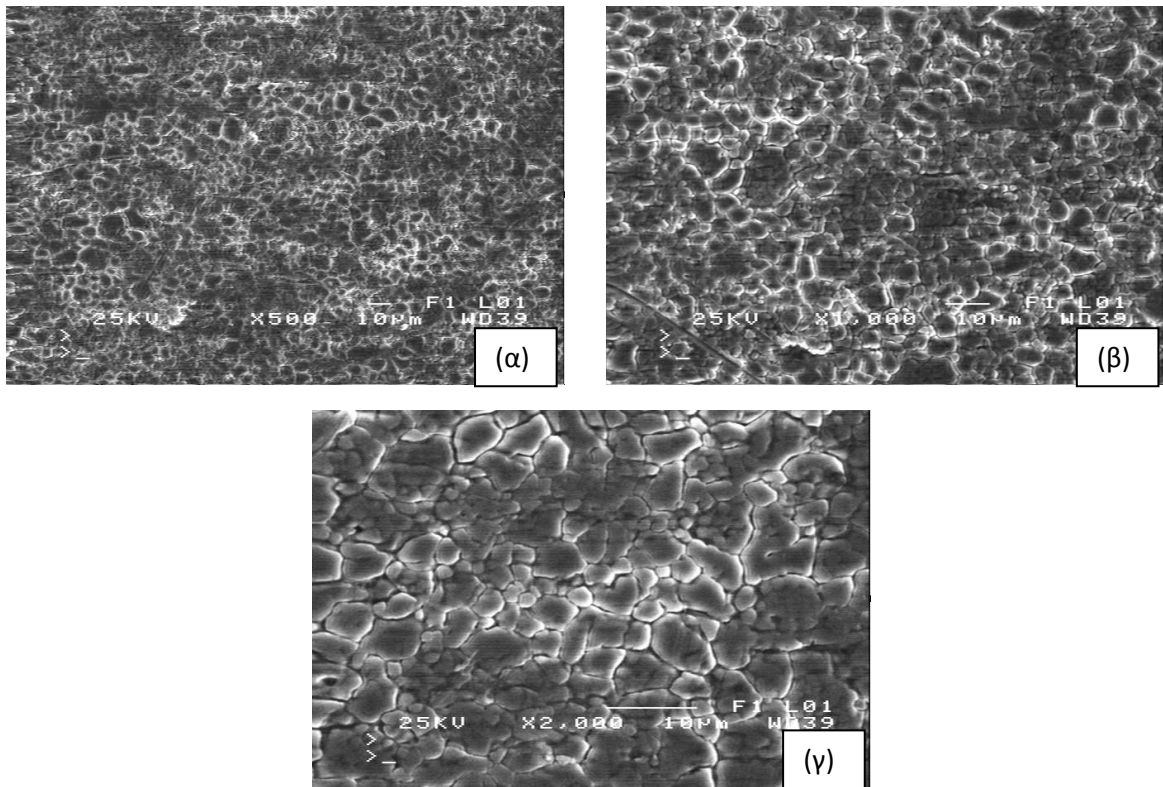


Εικόνα 6.8.7: Σταδιακό διάγραμμα Τάσης –Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου, στις 20 ώρες .



Εικόνα 6.8.8: Σταδιακό διάγραμμα Τάσης –Παραμόρφωσης ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα με $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ παρουσία χλωριούχου νατρίου, στις 30 ώρες .

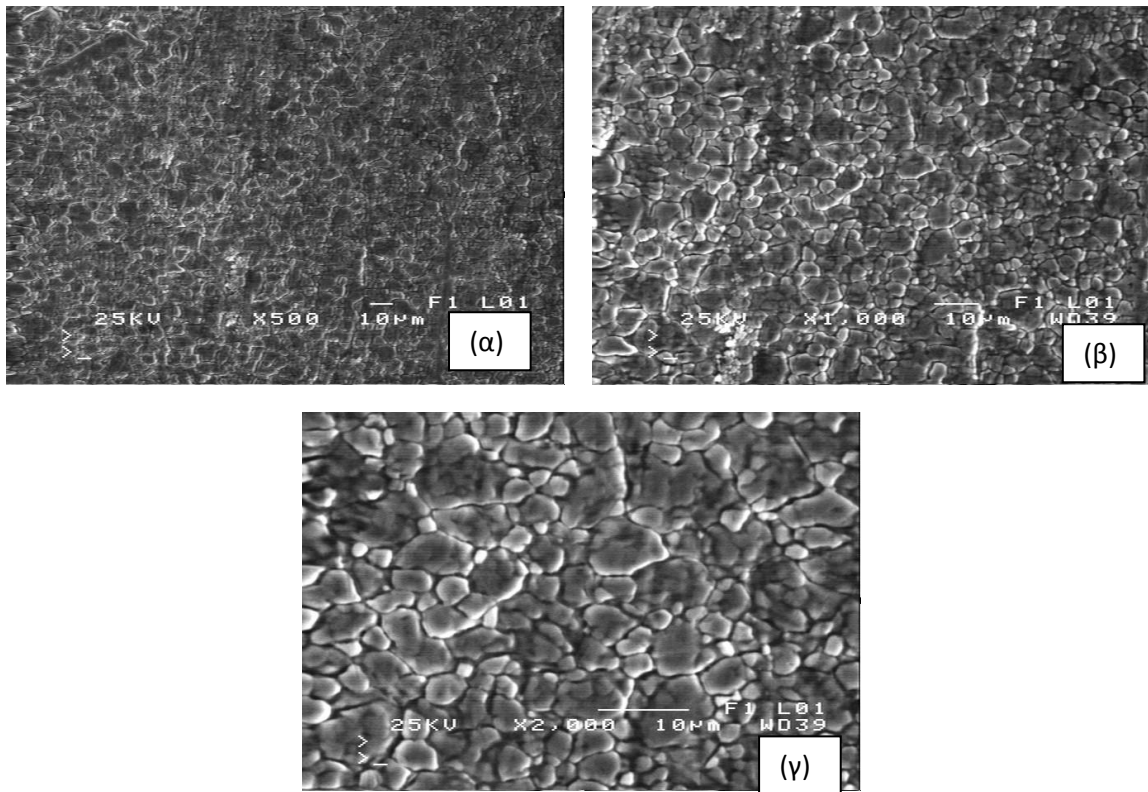
Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , σταδιακής εργοδιάβρωσης στις 9 ώρες .



Αξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.8.9: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα σταδιακής εργοδιάβρωσης με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , στις 9 ώρες.

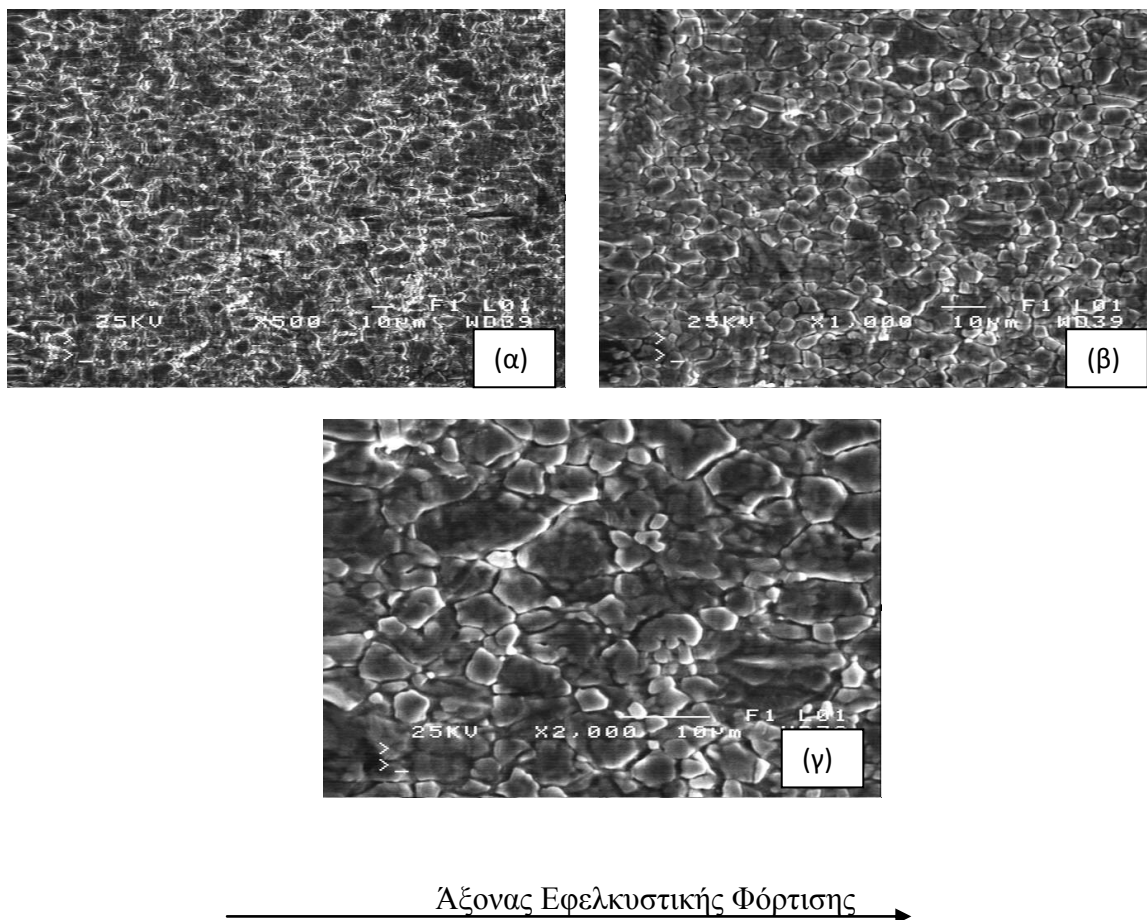
Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , σταδιακής εργοδιάβρωσης στις 20 ώρες .



Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.8.10: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα σταδιακής εργοδιάβρωσης με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , στις 20 ώρες.

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , σταδιακής εργοδιάβρωσης στις 30 ώρες .

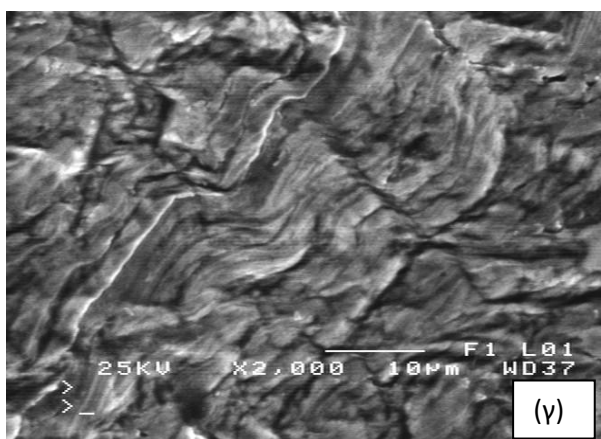
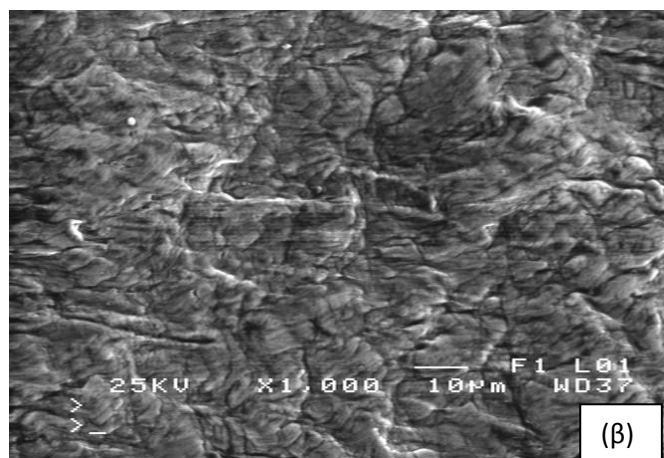
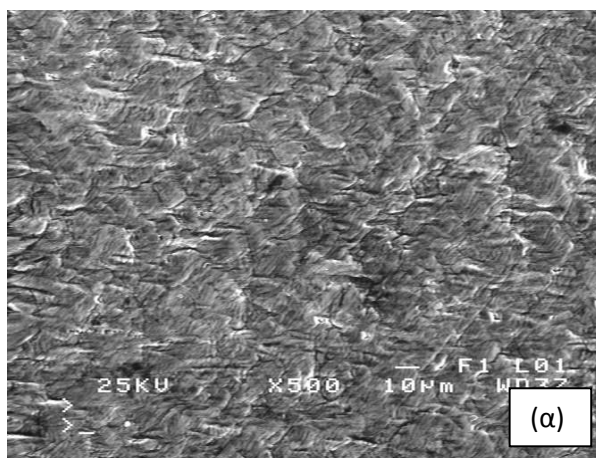


Εικόνα 6.8.11: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α) $\times 500$, (β) $\times 1000$, (γ) $\times 2000$) μετά από πείραμα σταδιακής εργοδιάβρωσης με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , στις 30 ώρες.

Στα απεικονίσεις των Εικόνων 6.8.9.,6.8.10,6.8.11, παρατηρείται σταδιακά ο μηχανισμός διάδοσης της παραμόρφωσης .

Στη συνέχεια τα δοκίμια μελετήθηκαν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Η μελέτη αυτή έγινε για την ταυτοποίηση πιθανών προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια, ενώ χαρακτηρίστηκε και ο μηχανισμός της θραύσης για τις εκάστοτε θραυσίγενείς επιφάνειες. Ενδεικτικές φωτογραφίες από την επιφάνεια των δοκιμίων και από τη θραυσίγενή επιφάνεια ακολουθούν για κάθε ρυθμό παραμόρφωσης εντός διαβρωτικού περιβάλλοντος .

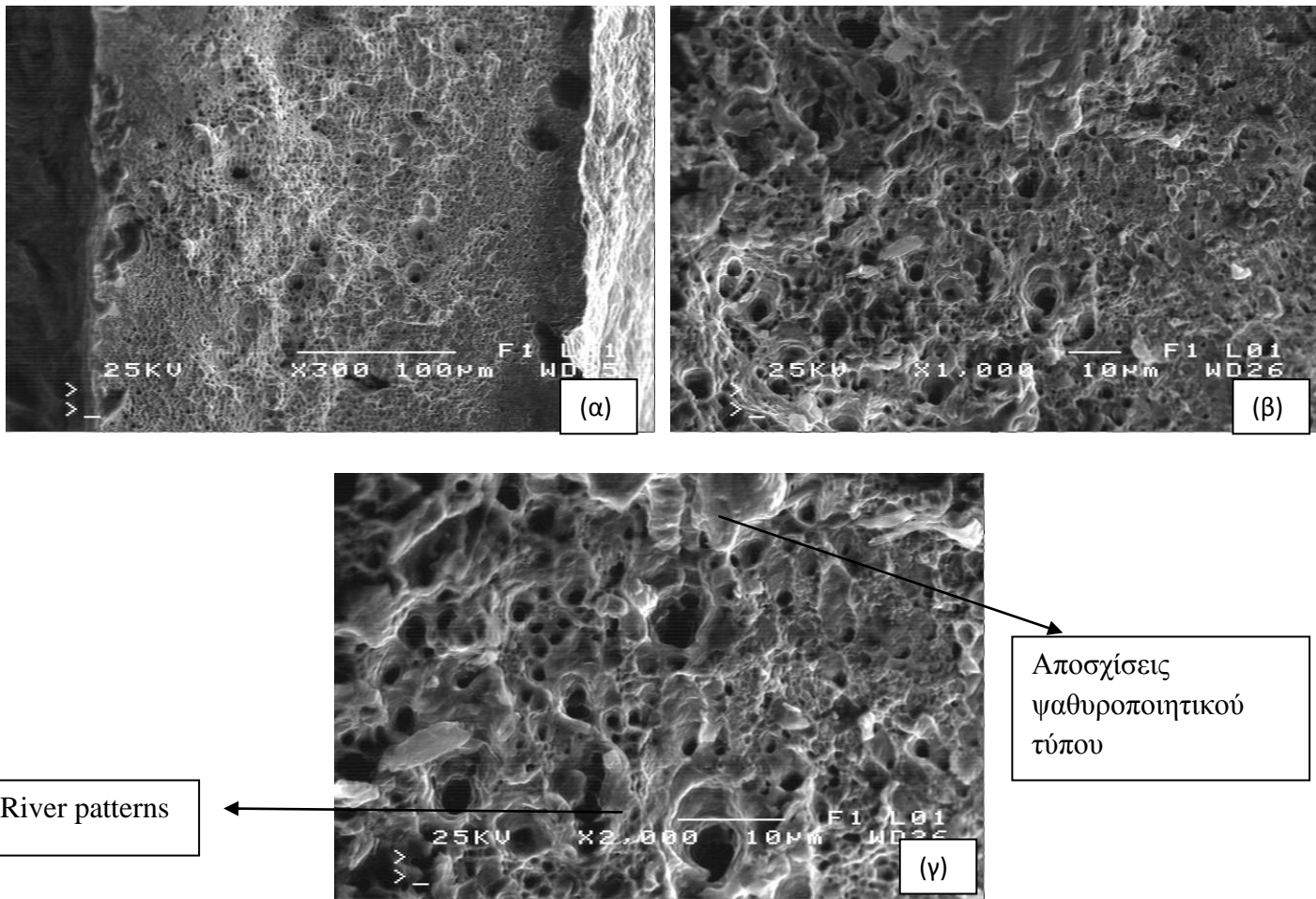
Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl



Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.8.12: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} .

Παρατηρείται, η κατανομή των ζωνών μικροπλαστικής παραμόρφωσης παράλληλα στο διαμήκη άξονα εφελκυστικής φόρτισης, οι επιμηκυμένοι κόκκοι είναι καλλυμένοι από προϊόντα διάβρωσης (χλωρίδια και οξείδια) με συνδυασμένη ανάπτυξη διακλαδιζόμενων ρωγματώσεων.

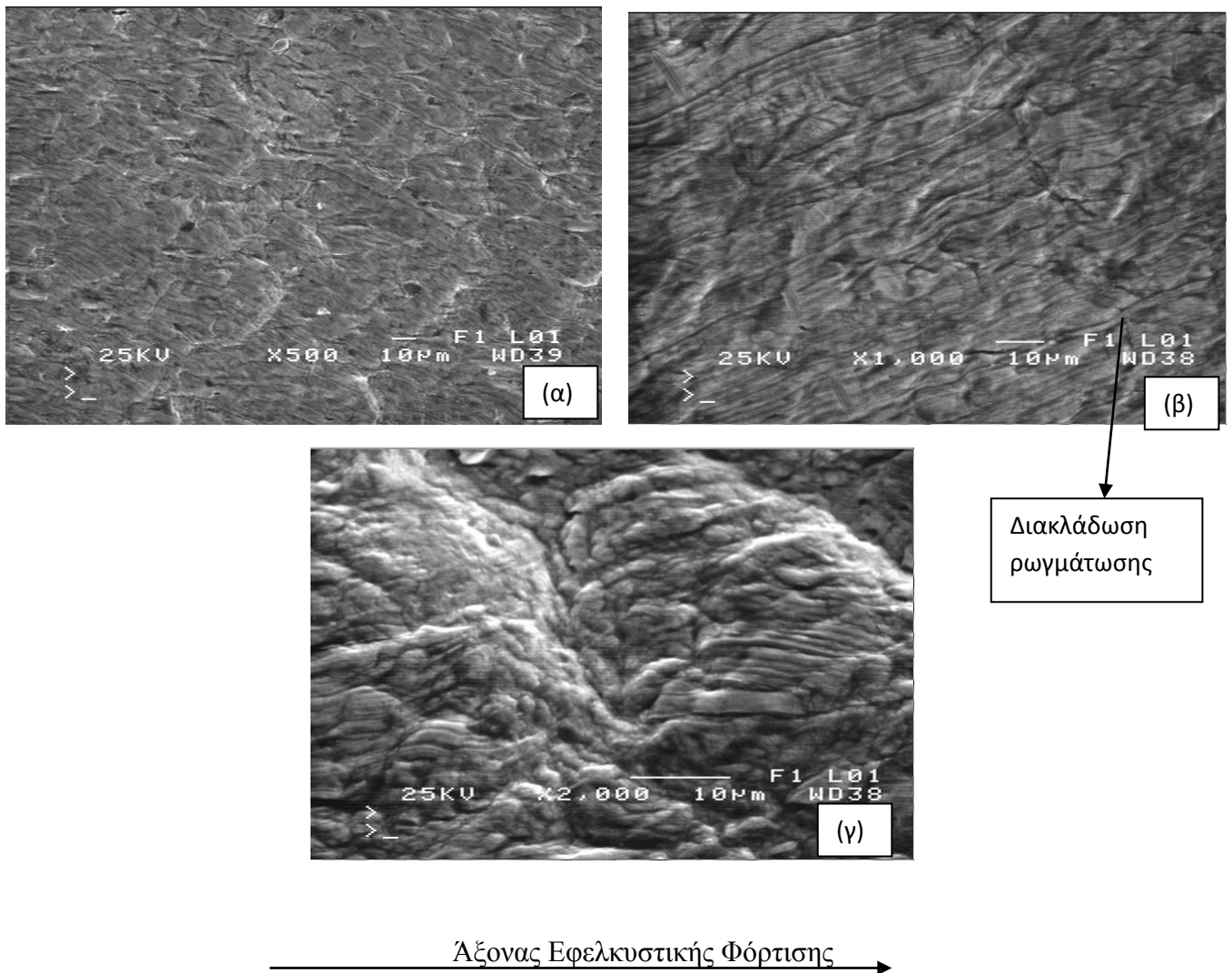


Εικόνα 6.8.13: Απεικόνιση στο κέντρο της θραυστιγενούς επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×300, (β)×1000, (γ)×2000)μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl, με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} .

Η θραυστιγενής επιφάνεια της Εικόνας 6.8.13 χαρακτηρίζεται κυρίως από όλκιμου τύπου θραύση, με τους κρατήρες όμως να χαρακτηρίζονται από ανομοιόμορφη κατανομή μέσου μεγέθους και βαθμιδωτή εσωτερική ανάπτυξη.

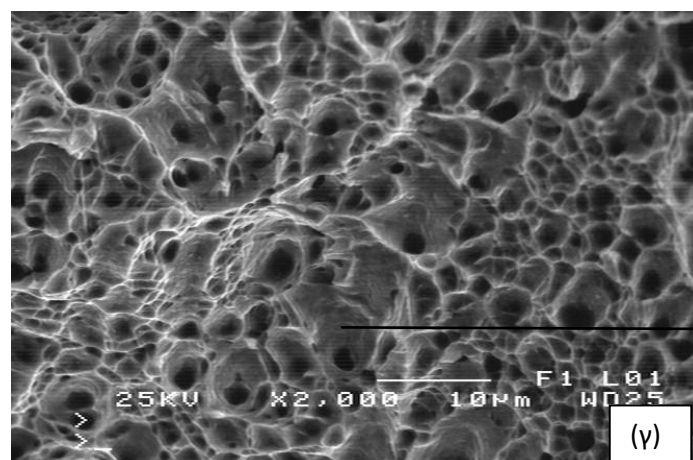
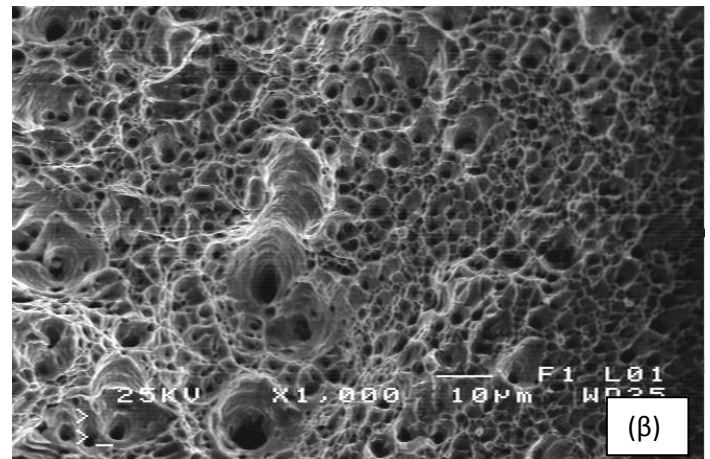
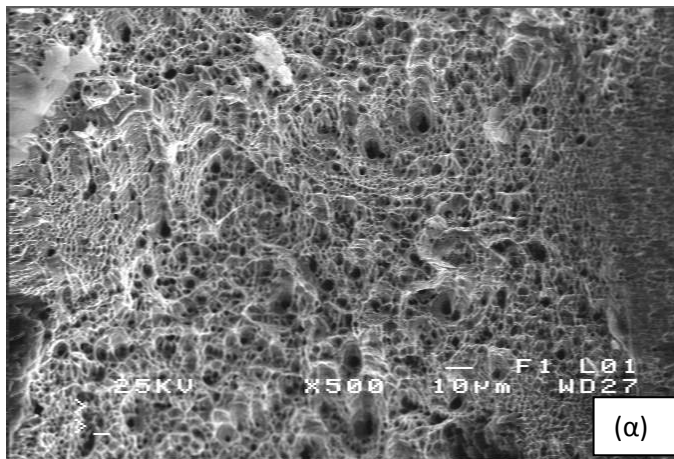
Εν συνεχεία, παρατηρείται παράλληλη συμμετοχή ψαθυροποιημένων περιοχών (River patterns, φυλλοειδής αποσχίσεις). Η ανάπτυξη αυτών, οφείλεται στην επίδραση της διάχυσης των διαβρωτικών ιόντων του διαλύματος .

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl



Εικόνα 6.8.14: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α) $\times 500$, (β) $\times 1000$, (γ) $\times 2000$) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Από την απεικόνιση της Εικόνας 6.8.14., παρατηρείται παραμόρφωση του οστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα παράλληλα στον άξονα εφελκυστικής φόρτισης, με παραλληλισμένη ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια και οξειδία). Η ανάπτυξη των ρωγματώσεων είναι διακλαδιζόμενη και η πυκνότητα τους διακυμάνεται κατατόπους.

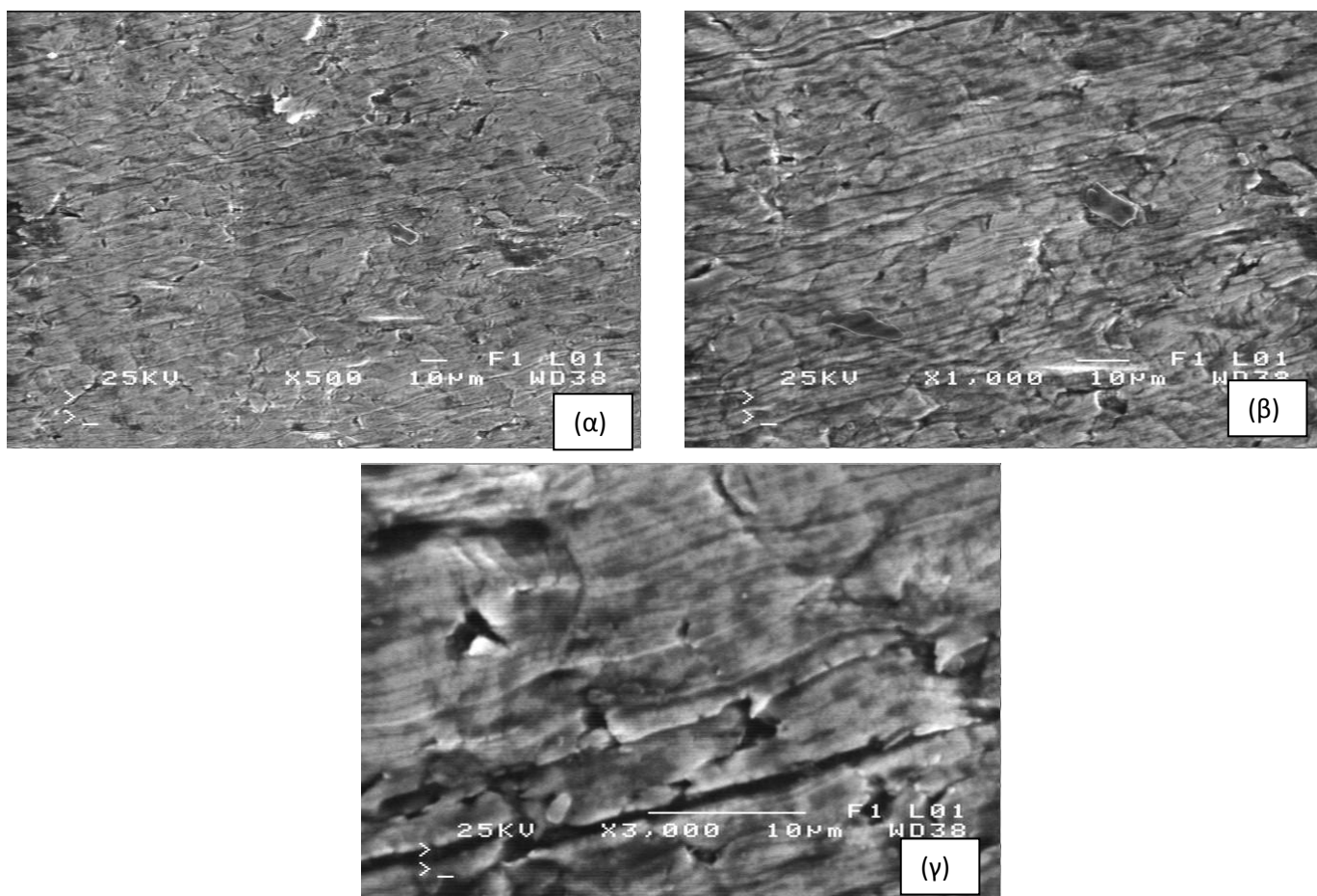


ψαθυροποιημένη
περιοχή

Εικόνα 6.8.15: Απεικόνιση στο κέντρο της θραυσιγενούς επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Η θραυσιγενής επιφάνεια των απεικονίσεων της Εικόνας 6.8.15, χαρακτηρίζεται από κυρίως όλκιμοι τύπου θραύση, με κατανομή κρατήρων (dimples) αανοιμοιόμορφου μέσου μεγέθους μεγαλύτερου όμως βάθους εν συγκρίσει με το χαμηλότερο ρυθμό παραμόρφωσης . Χαρακτηρίζονται από βαθμιδωτή ανάπτυξη ενώ κατά τόπους περιβάλλονται από ψαθυροποιημένες περιοχές, λόγω επίδρασης του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl.

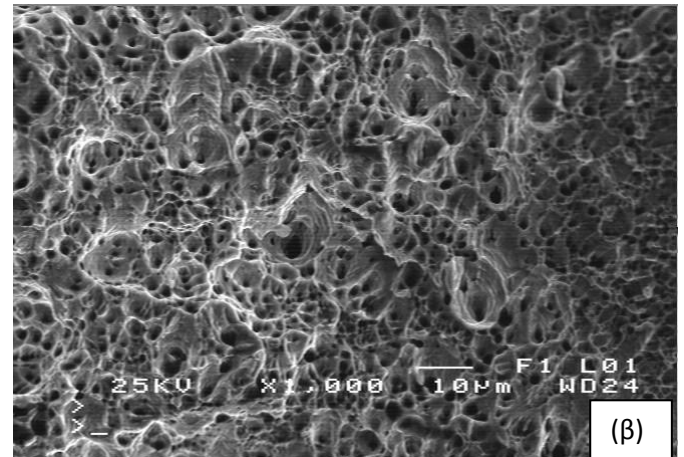
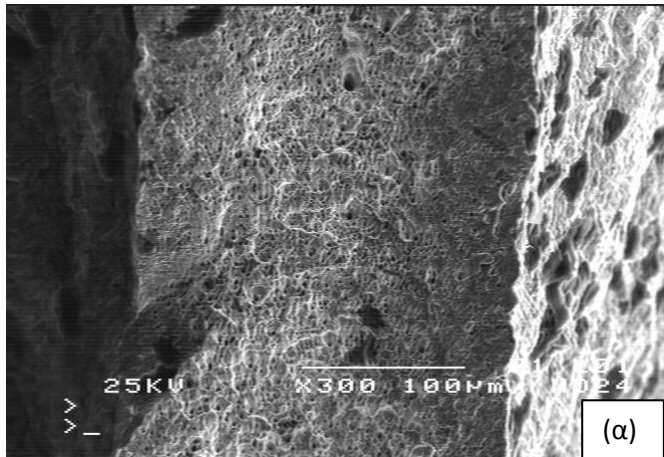


Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

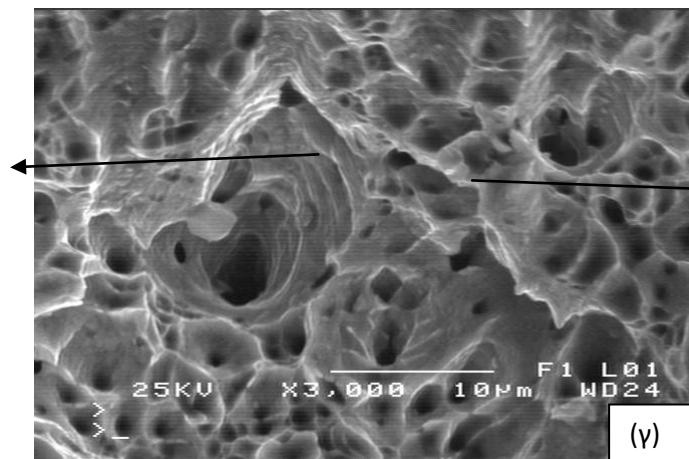
Εικόνα 6.8.16: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×3000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Από την Εικόνα 6.8.16. παρατηρείται ότι η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από κατανομή ζωνών μικροπλαστικής παραμόρφωσης παράλληλα στον άξονα εφελκυσμού οι οποίες έχουν επικαλυφθεί από την ανάπτυξη χλωροπρωϊόντων και οξειδίων του σιδήρου. Επισημαίνεται επίσης, ότι η πυκνότητα των ρωγματώσεων μεταβάλλεται τοπικά και ότι χαρακτηρίζονται από τεθλασμένη διάδοση.

Το φιλμ των προϊόντων διάβρωσης εμφανίζει αποκολλίσεις ενώ η κύρια αρχική διεύθυνση των ρωγματώσεων φαίνεται να είναι ίδια με του υποστρώματος, δηλαδή 45°, από τον άξονα εφελκυσμού.



βαθμιδωτή ανάπτυξη κρατήρα



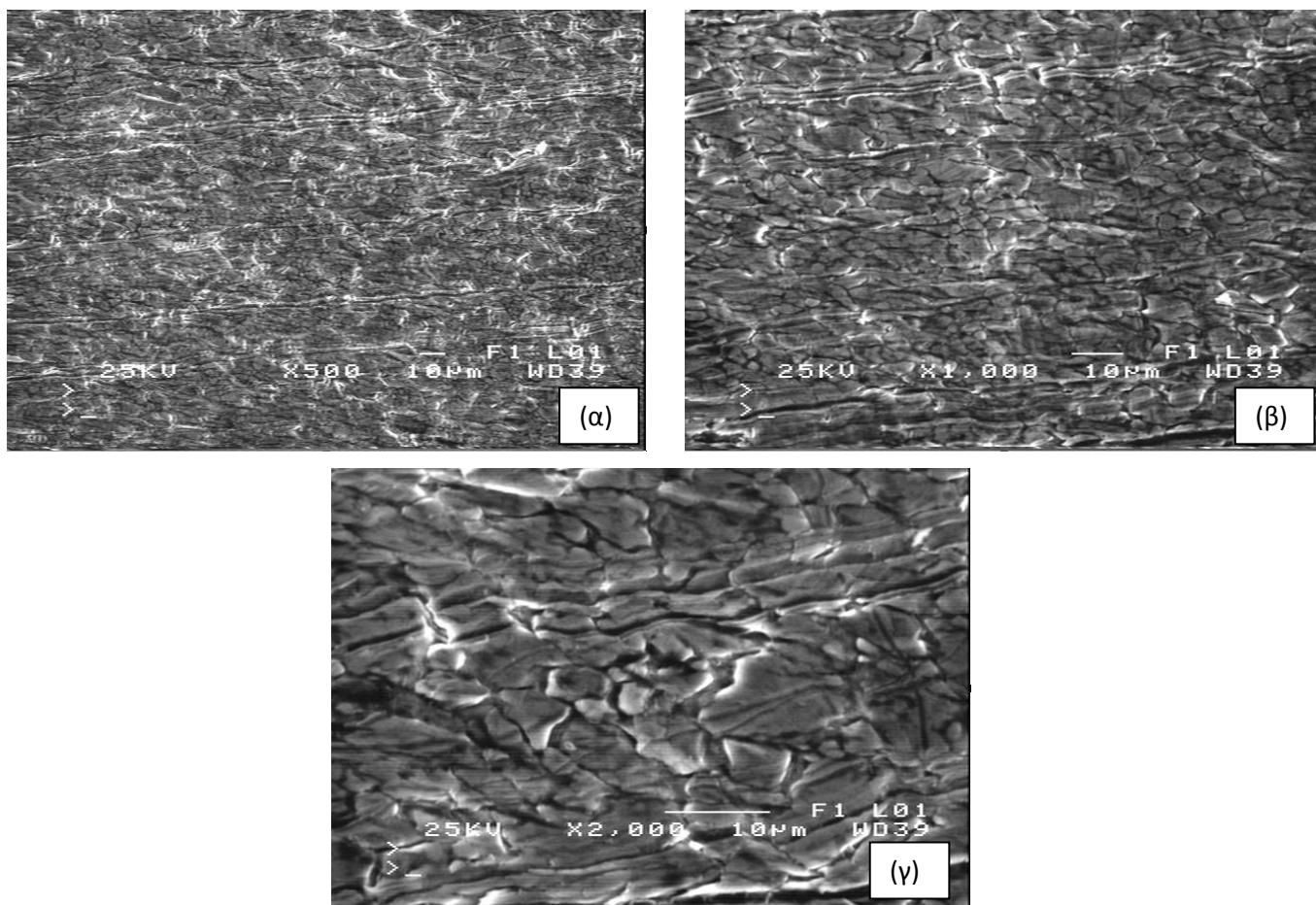
Φυλλοειδής αποσχίσεις

Εικόνα 6.8.17: Απεικόνιση στο κέντρο της θραυστιγενούς επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×300, (β)×1000, (γ)×3000)μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Η θραύση της Εικόνα 6.8.17, χαρακτηρίζεται κυρίως από όλκιμο χαρακτήρα με ανομοιογενή κατανομή μέσου μεγέθους και πυκνότητα κρατηρών (dimples). Γενικά, οι κρατήρες είναι σχετικά αβαθείς με εξαίρεση ορισμένους αυξημένου βάθους, που παρουσιάζουν και βαθμιδωτή ανάπτυξη.

Παρατηρείται επιπλέον , περιορισμένη συμμετοχή ψαθυροποιημένων περιοχών με ανομοιόμορφη κατανομή.

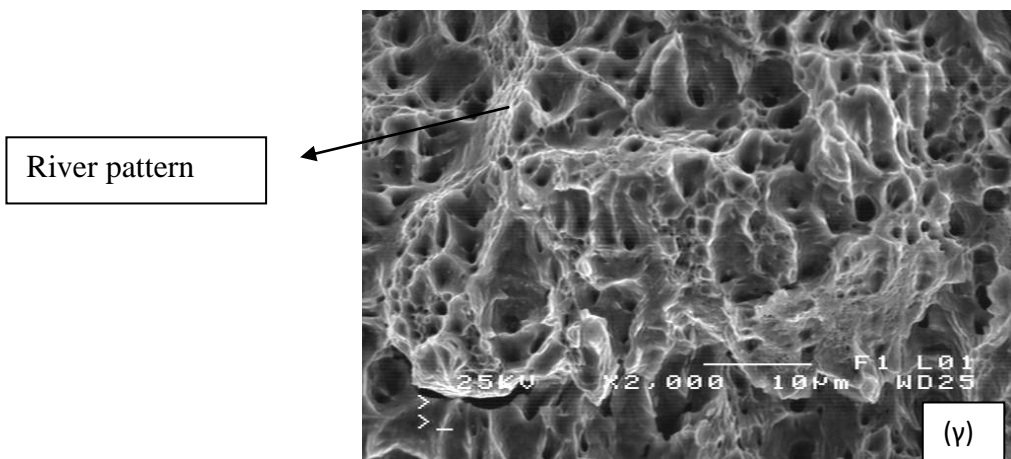
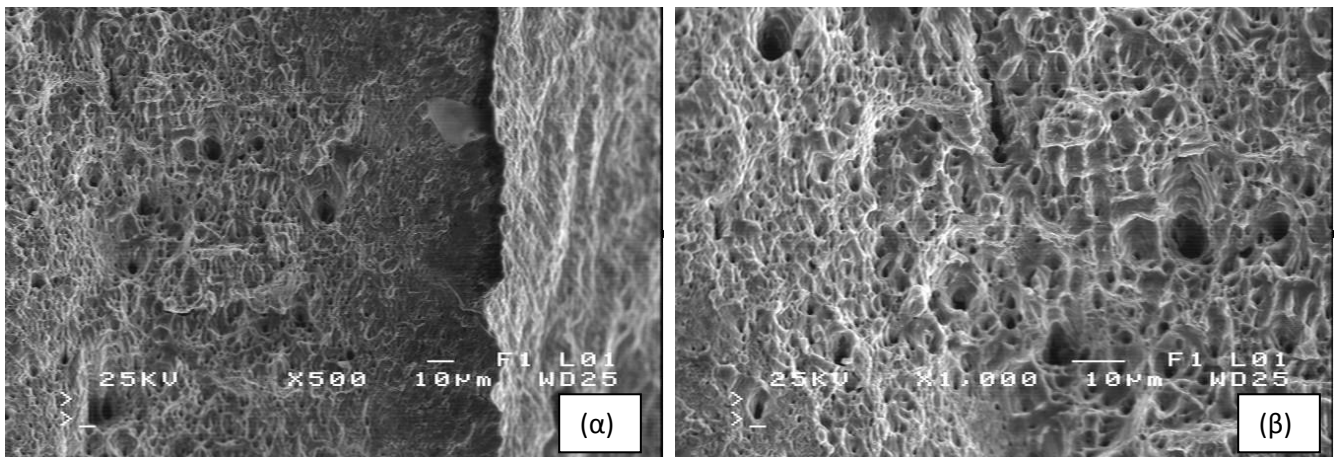
Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} , παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl



Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.8.18: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} .

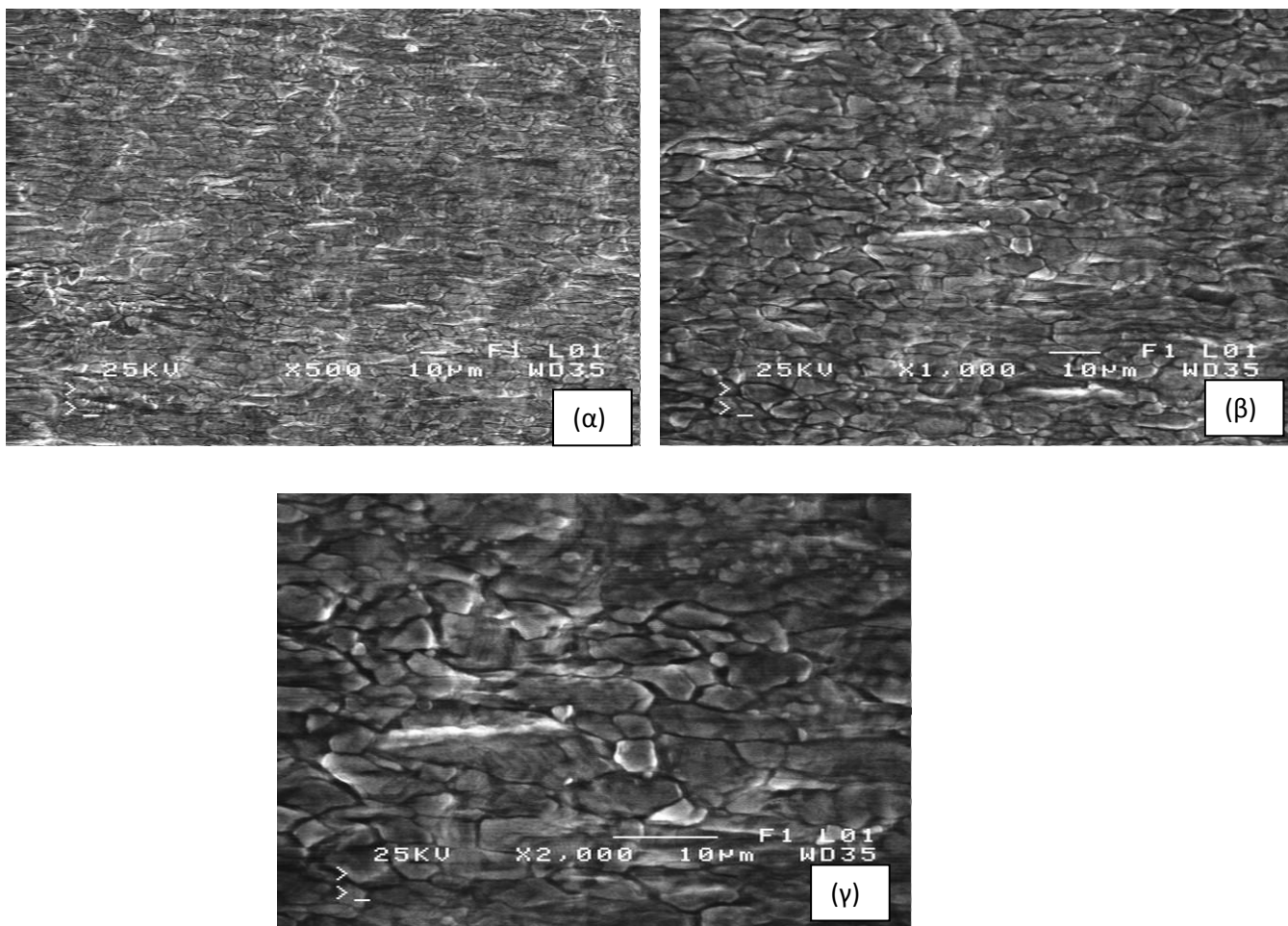
Παρατηρείται, η έναρξη και η διάδοση των ρωγματώσεων στο φιλμ των προϊόντων διάβρωσης (χλωριδίων και οξειδίων) καθώς ακολουθεί την κατανομή των ζωνών της μικροπλαστικής παραμόρφωσης του μεταλλικού υποστρώματος . Η πυκνότητα των ρωγματώσεων είναι αυξημένη και έχει οδηγήσει σε αποφλοιώσεις και αποκολλήσεις των προϊόντων διάβρωσης .



Εικόνα 6.8.19: Απεικόνιση στο κέντρο της θραυστιγενούς επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} .

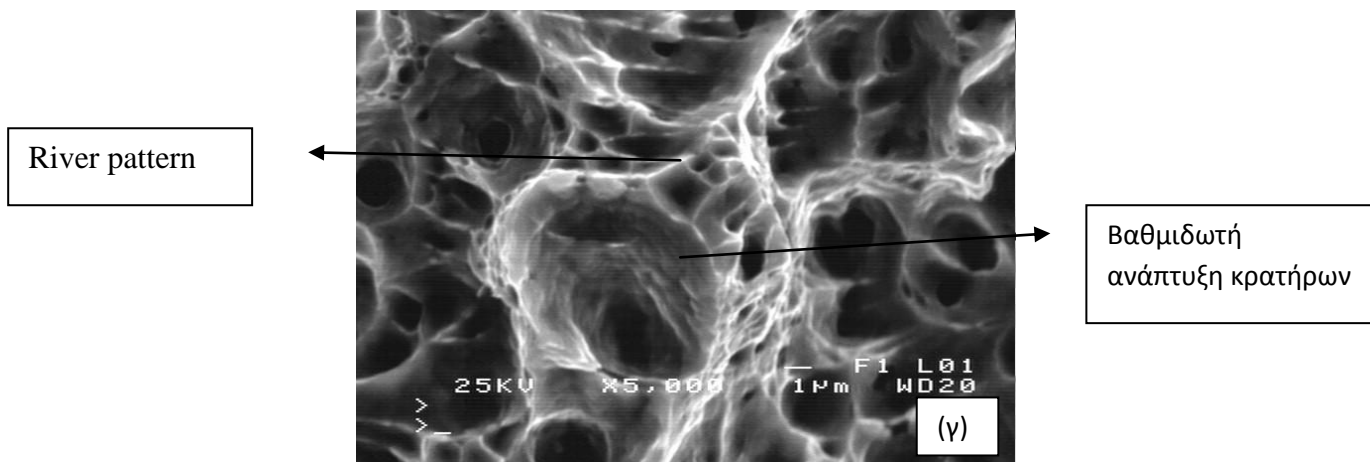
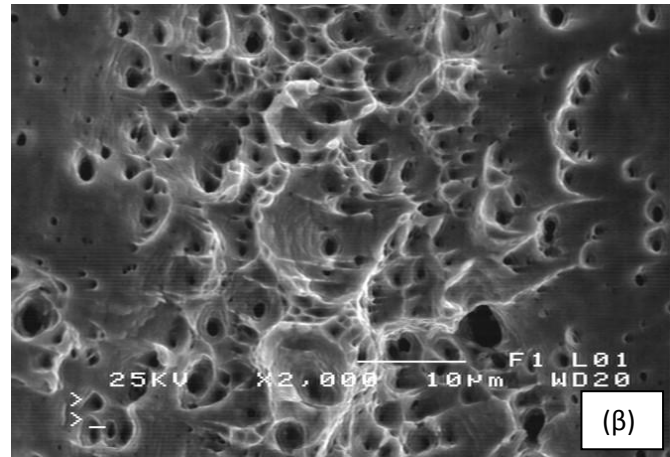
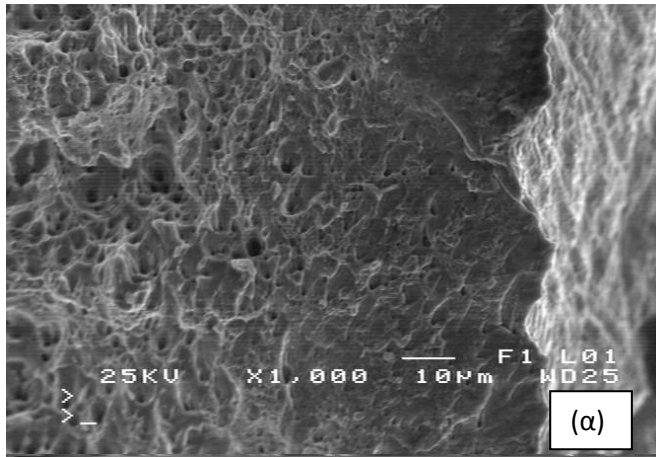
Από τις απεικονίσεις της Εικόνα 6.8.19 , η θραυστιγενής επιφάνεια χαρακτηρίζεται κυρίως από όγκιμο τύπου θραύσης με κατανομή σχετικά ανομοιόμορφου μεγέθους κρατήρων (dimples) , που περιβάλλονται από ψαθυροποιημένες περιοχές τύπου River pattern.

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl



Εικόνα 6.8.20: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000)μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Από την Εικόνα 6.8.20, παρατηρείται, διαρωγμάτωση και αποφλοΐωση των προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια και οξείδια) . Η διάδοση των ρωγματώσεων εκτείνεται προς όλες τις κατευθύνσεις και η πυκνότητα τους σημειακά είναι ιδιαίτερα αυξημένη.

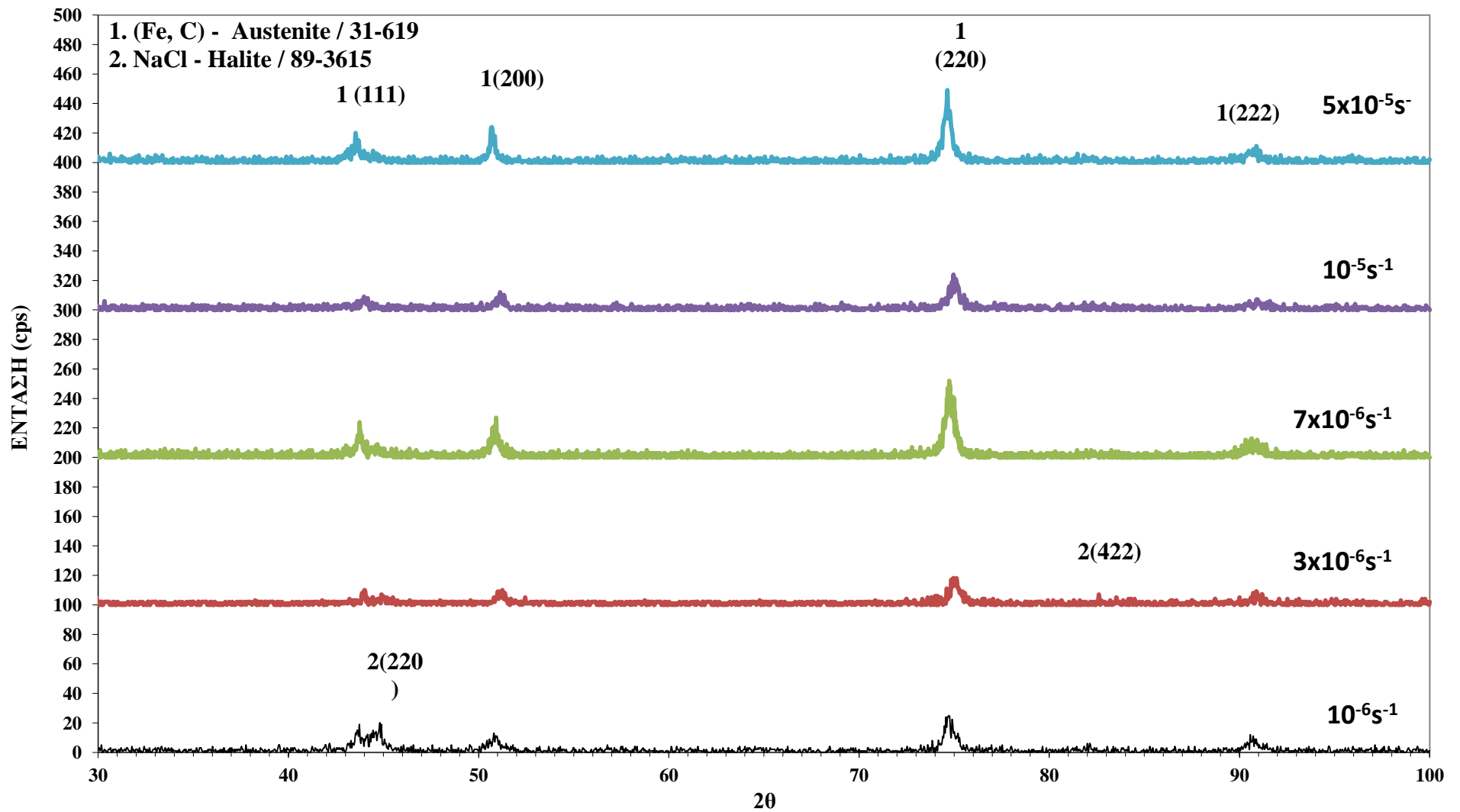


Εικόνα 6.8.21: Απεικόνιση στο κέντρο της θραυστιγενούς επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×1000, (β)×2000, (γ)×5000) μετά από πείραμα εφελκυσμού παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl με ρυθμό παραμόρφωσης $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

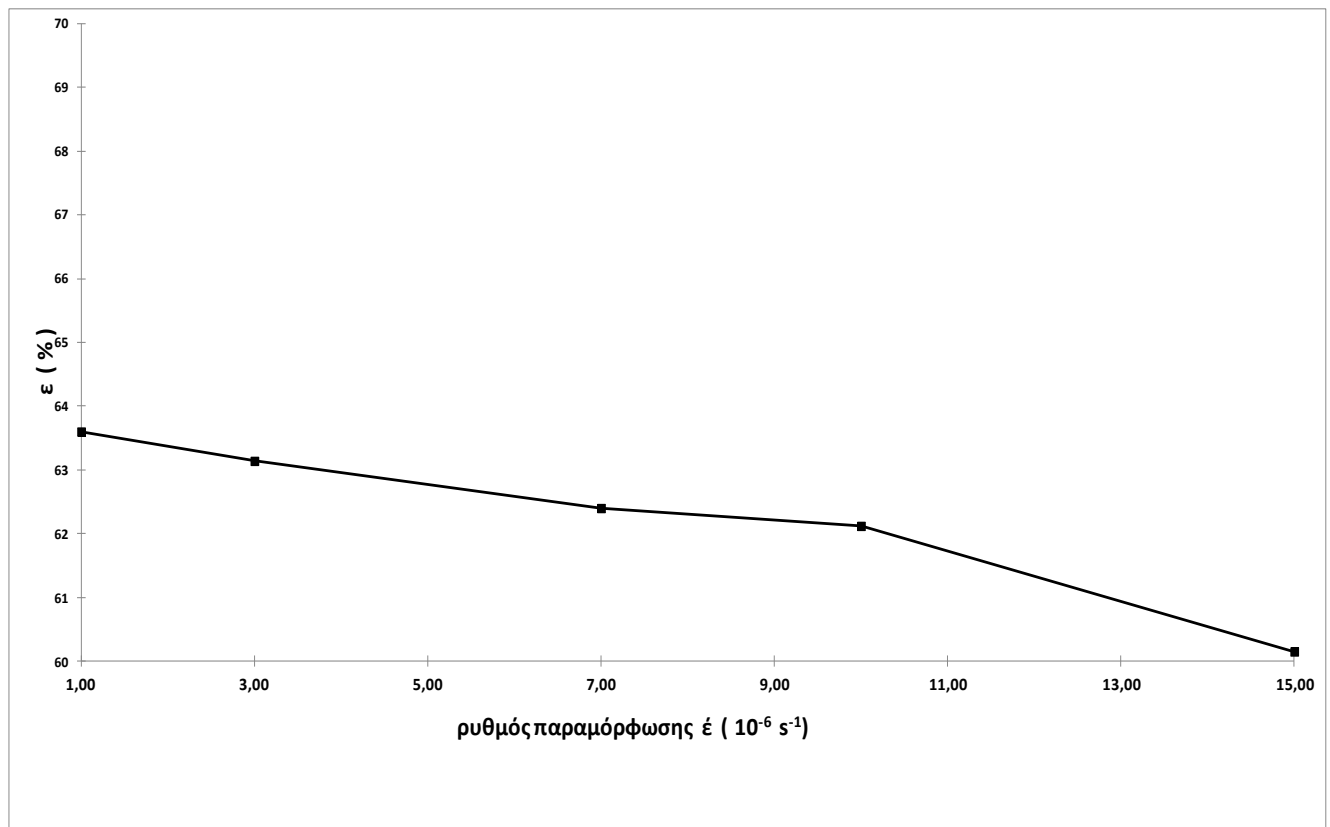
Από τις απεικονίσεις της Εικόνα 6.8.21, παρατηρείται ότι η θραυστιγενής επιφάνεια, χαρακτηρίζεται από όλκιμου τύπου θραύση στο κέντρο αυτής με κατανομή ανομοιομορφου μεγέθους κρατήρων (dimples) . η ανάπτυξη των κρατήρων μεγαλύτερου βάθους είναι βαθμιδωτή, ενώ ακόμη εντοπίζεται μη ομοιογενής κατανομή ψαθυροποιημένων περιοχών τύπου River pattern μεταξύ αυτών.

Μετά τη μεταλλογραφική διερεύνηση των δοκιμίων που είχαν υποστεί εργοδιάβρωση από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης ακολούθησε ο δομικός χαρακτηρισμός αυτών μέσω περιθλασσιμετρίας ακτίνων-Χ. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στην συνέχεια. Σημειώνεται ότι σκοπός της δοκιμής αυτής ήταν η ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης και ο προσδιορισμός των προτιμητέων κρυσταλλογραφικών ιστών ανάπτυξης .

Στα ακτινοδιαγράμματα της εικόνας 6.8.22 παρατηρείται ότι, ο κρυσταλλογραφικός ιστός ανάπτυξης της οστενιτικής μήτρας παραμένει κοινός για όλους τους ρυθμούς παραμόρφωσης εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος . η έλλειψη ικανότητας προσδιορισμού των προϊόντων διάβρωσης (χλωριδίων και οξειδίων , σπινέλιοι Ni-Fe-Cr) , οφείλεται πιθανόν στην ανομοιόμορφη κατανομή αυτών, στο περιορισμένο κλάσμα όγκου τους, καθώς και στο μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης των Ακτίνων-Χ από το φίλμ των προϊόντων διάβρωσης .

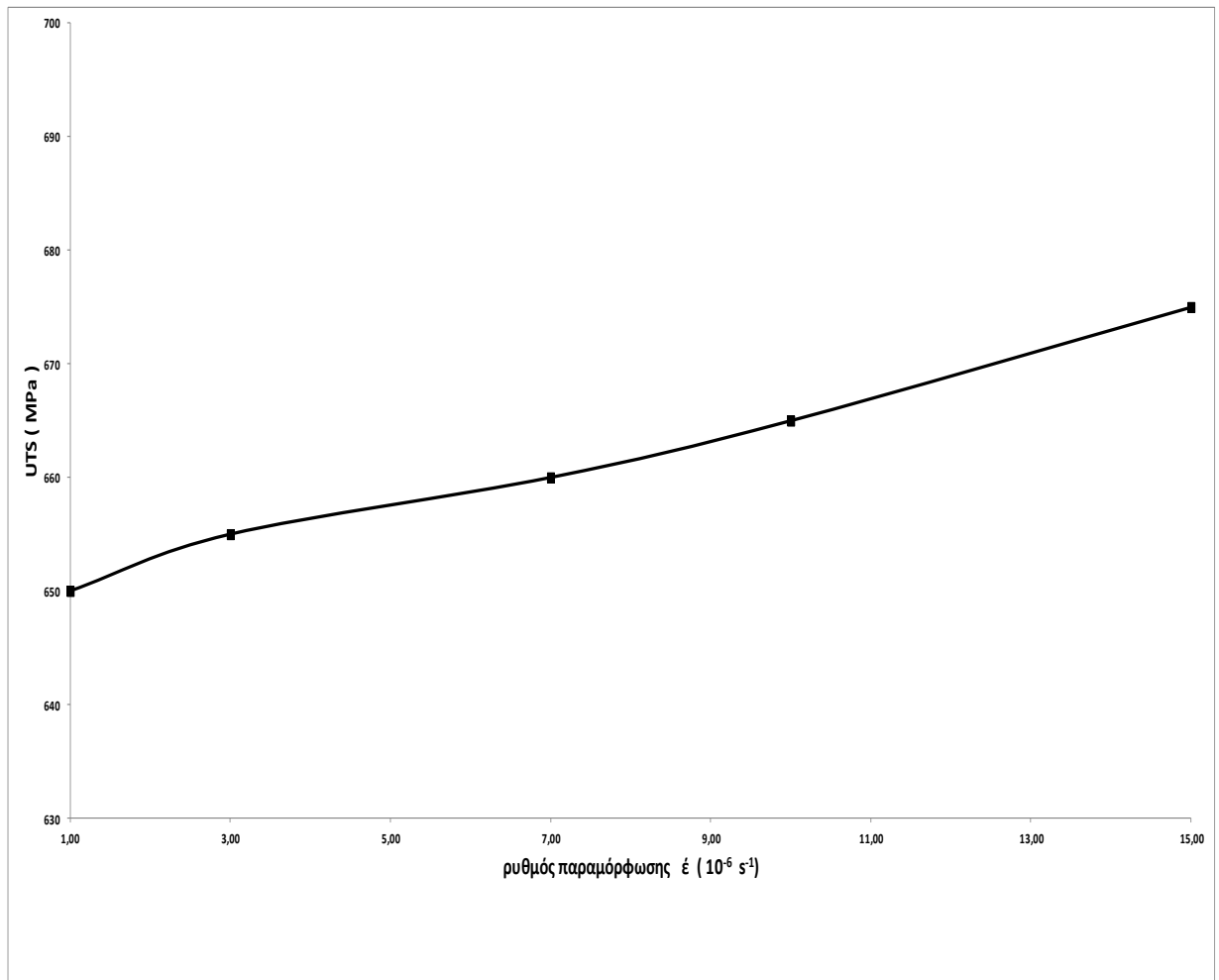


Εικόνα 6.8.22: Ακτινοδιαγράμματα μετά την εργοδιάβρωση των δοκιμίων για τους ρυθμούς: 10^{-6} s^{-1} , $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 10^{-5} s^{-1} , $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



Εικόνα 6.8.23 : Συνολικό διάγραμμα μεταβολής της επιμήκυνσης συναρτήσει με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης .

Σύμφωνα με το διάγραμμα της εικόνα 6.8.23 παρατηρείται ότι η ολκιμότητα χαρακτηρίζεται από συνεχή μείωση συναρτήσει της αύξησης του ρυθμού παραμόρφωσης. Το φαινόμενο αυτό όπως προαναφέρθηκε, αποδίδεται στην παρεμπόδιση της ελεύθερης διάδοσης των διαταραχών (μείωση της ταχύτητας διάδοσης και του ρυθμού πολλαπλασιασμού αυτών).



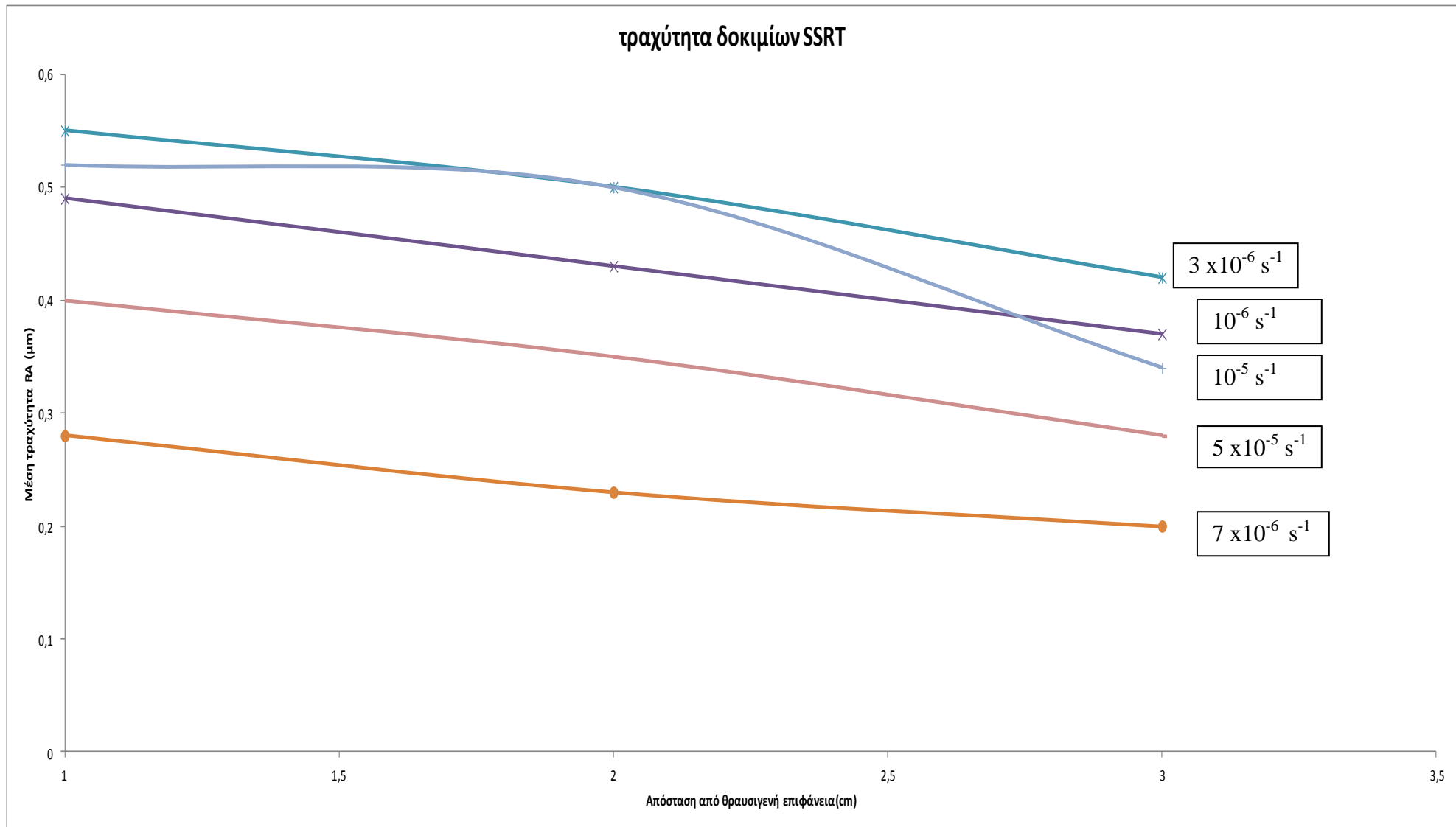
Εικόνα 6.8.24: Συνολικό διάγραμμα μέγιστης τάσης θραύσης συναρτήσει της αύξησης του ρυθμού παραμόρφωσης .

Παρατηρείται , όπως αναμένεται, ότι με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης, ακολουθεί αύξηση της μέγιστης τάσης θραύσης καθώς η διάδοση των διαταραχών είναι λιγότερο ανεμπόδιστη.

6.9 Μέτρηση τραχύτητας συναρτήσει της απόστασης από την θραυσιγενή επιφάνεια των εφελκυσμένων δοκιμίων.

Οι μετρήσεις της τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μεταβολής αυτής συναρτήσει της αύξησης του ρυθμού παραμόρφωσης. Οι τιμές ελήφθησαν με σάρωση παράλληλα το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης, απομακρυνόμενοι από τη θραυσιγενή επιφάνεια με βήμα 1cm.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 6.9.1, παρατηρείται, όπως ήταν αναμενόμενο για κάθε ρυθμό παραμόρφωσης ότι η τραχύτητα βαίνει μειούμενη καθώς αυξάνει η απόσταση από τη θραυσιγενή επιφάνεια.

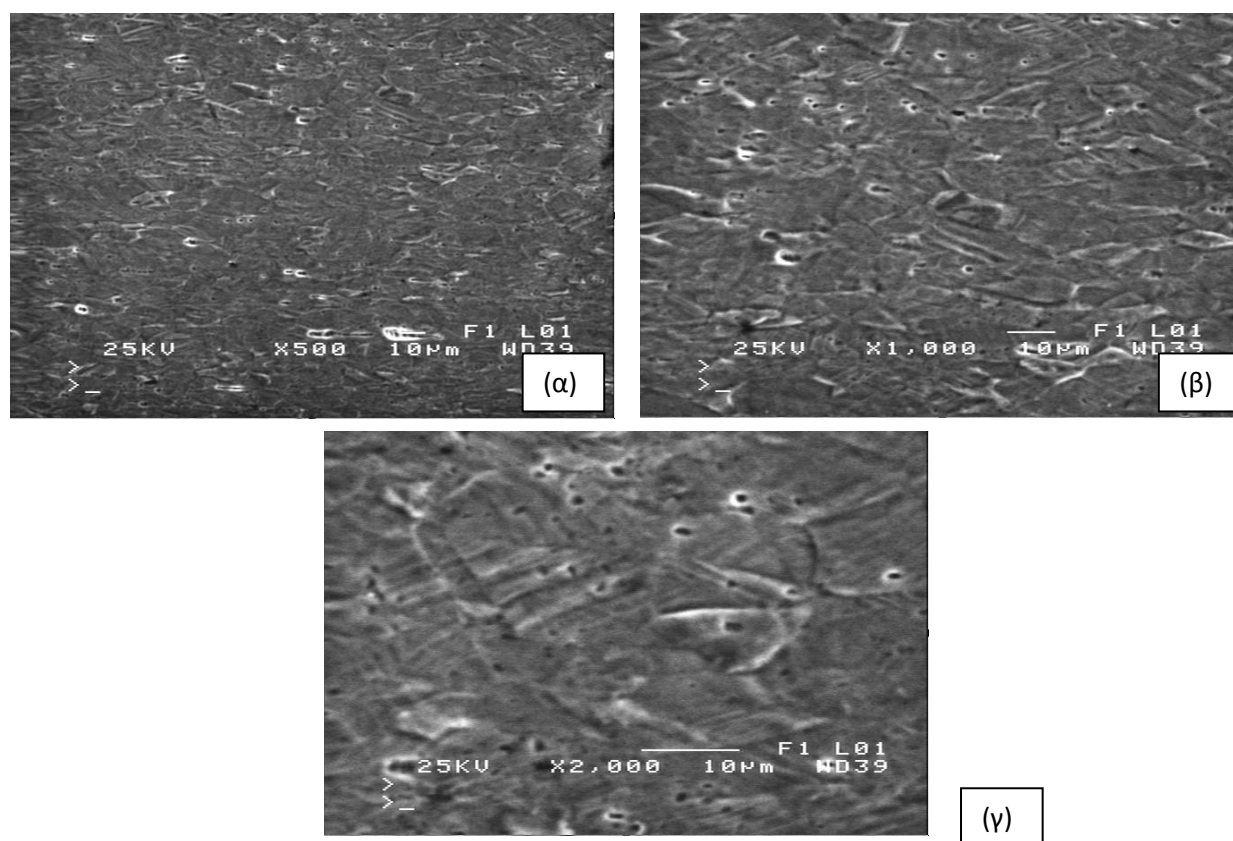


Εικόνα 6.9.1: Διάγραμμα συνολικής μέτρησης της τραχύτητας για όλους τους ρυθμούς παραμόρφωσης απομακρυνόμενοι με βήμα 1 cm από την θραυσιγενή επιφάνεια.

6.10 Ηλεκτροχημική προσβολή

Για την αποκάλυψη της μικροδομής (μορφολογία, κατανομή και μέσο μέγεθος κόκκων μητρικής φάσης και δευτερευουσών φάσεων), μέσω ενεργοποίησης του τεχνητού τοπογραφικού ανάγλυφου πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική προσβολή. Αυτή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια διαλύματος οξαλικού οξέος 10% w/v, με επιβολή δυναμικού 4 Volt. Έγιναν διαδοχικές μελέτες για βελτιστοποίηση της αποκάλυψης του μικρογραφικού ιστού, οι οποίες κατέληξαν σε προτεινόμενη χρονική διάρκεια ηλεκτροχημικής προσβολής τα 2 min.

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} .



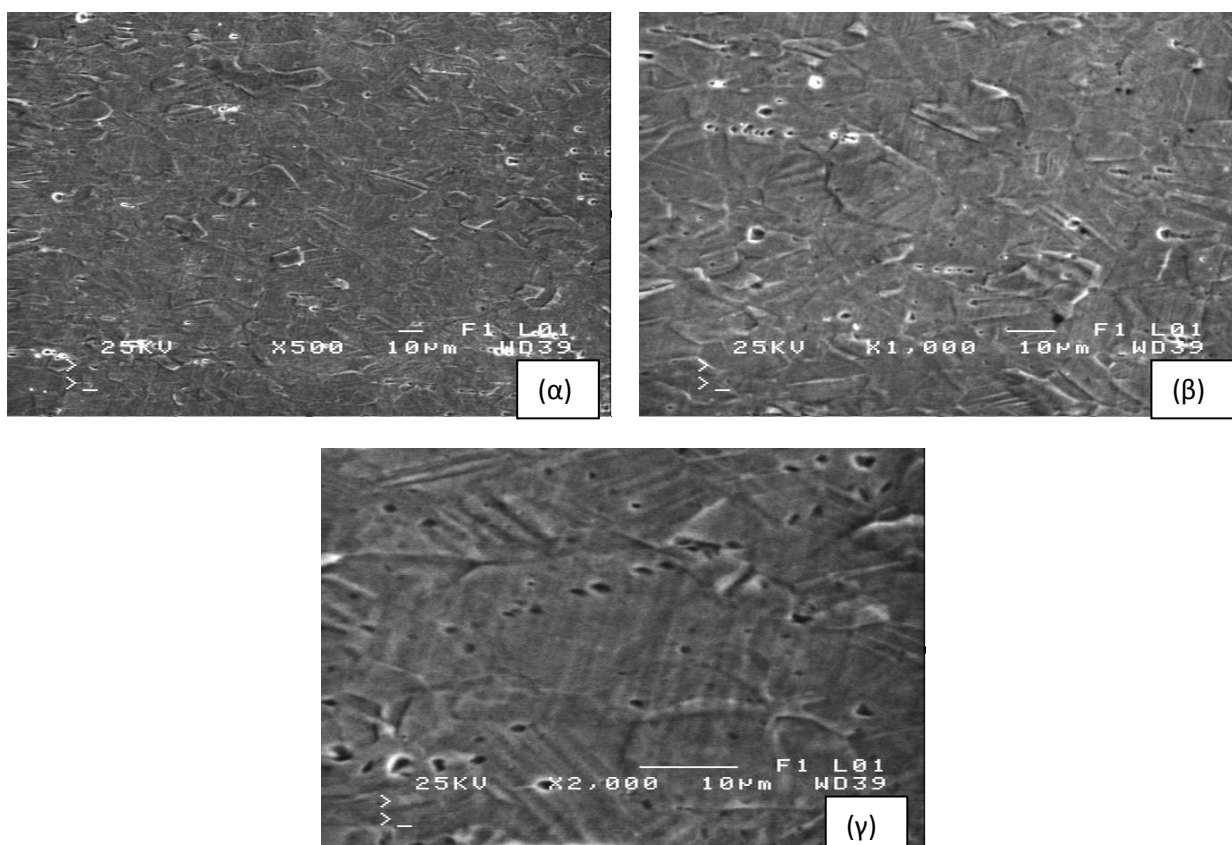
Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.10.1: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού σε ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} .

Προσδιορίζεται ανωτέρω η κατανομή, το μέσο μέγεθος και η μορφολογία των παραμορφωμένων κόκκων της μητρικής ωστενιτικής φάσης . Ευδιάκριτη είναι η παρουσία ομάδων επιπέδων ολίσθησης, μικροδιδυμιών και κρυσταλλογραφικού

ιστού. Η κατανομή του μέσου μεγέθους των κόκκων χαρακτηρίζεται από σχετική ανομοιομορφία και διακυμαίνεται μεταξύ 15-25 μm .

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} .

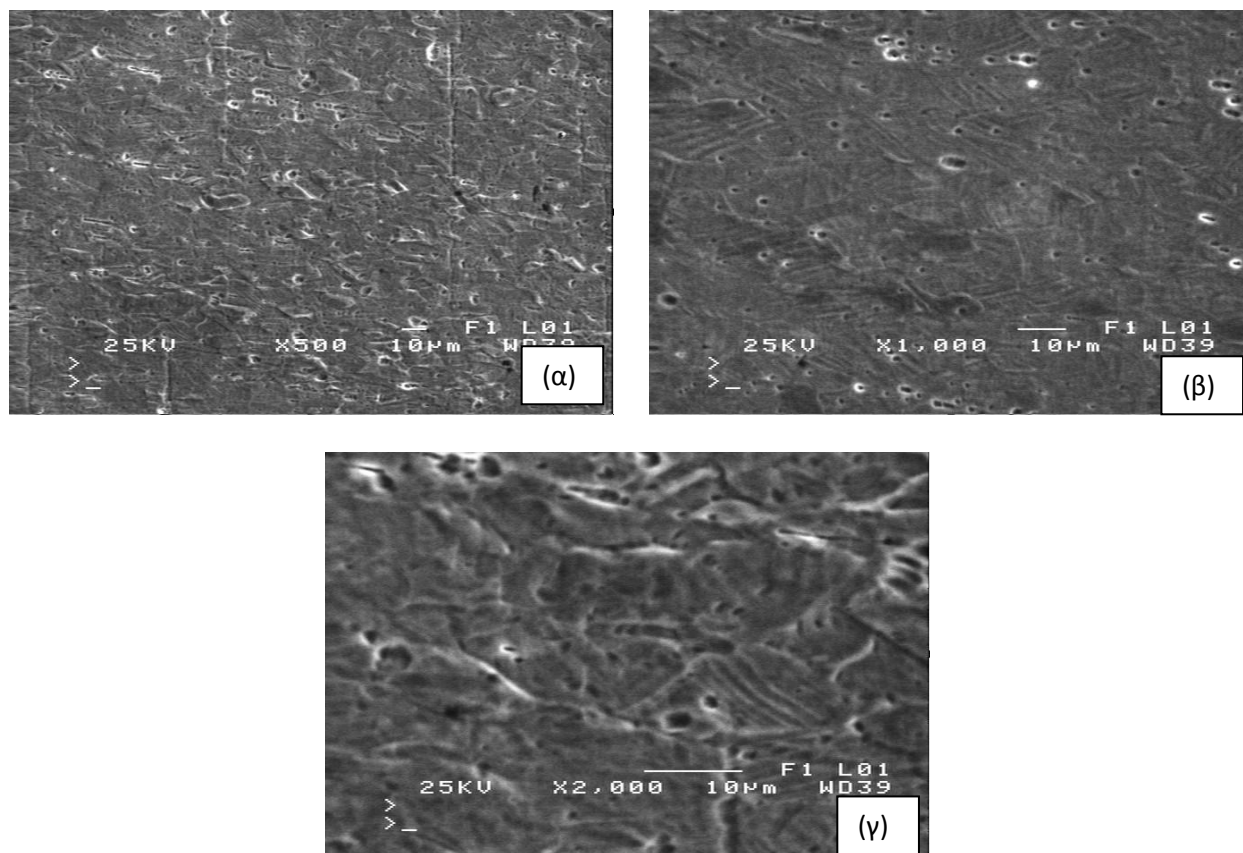


Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.10.2: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού σε ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} .

Η κατανομή του μέσου μεγέθους των κόκκων της ωστενιτικής μήτρας, για ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} , περιορίζεται στο διάστημα μεταξύ 25-30 μm . Παρατηρείται λοιπόν, σχετική επιμήκυνση των κόκκων παράλληλα στον άξονα της εφελκυστικής φόρτισης εν συγκρήσει με τον ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} .

Δοκίμιο με ρυθμό παραμόρφωσης $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



Άξονας Εφελκυστικής Φόρτισης →

Εικόνα 6.10.3: Απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου ((α)×500, (β)×1000, (γ)×2000) μετά από πείραμα εφελκυσμού σε ρυθμό παραμόρφωσης $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Για ρυθμό παραμόρφωσης $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ταυτοποιήθηκε κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων στα 40 µm. Παρατηρήθηκε λοιπόν, σταθεροποίηση του μέσου μεγέθους των κόκκων της μητρικής φάσης στα 40 µm κατά τη μετάβαση από ρυθμό παραμόρφωσης 10^{-5} s^{-1} σε $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Κεφάλαιο 7 Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα, τα οποία προέκυψαν από την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας συνοψίζονται στη συνέχεια:

- Απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος, για αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης από 10^{-6} s^{-1} σε 10^{-5} s^{-1} , παρατηρήθηκε αύξηση της μέγιστης τάσης θραύσης (από 600 MPa σε 640 MPa) και σχετική μείωση της ολκιμότητας (από 64 σε 62%).
- Παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος, για αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης από 10^{-6} s^{-1} σε $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, παρατηρήθηκε αύξηση της μέγιστης αντοχής σε θραύση (από 650 MPa σε 675 MPa) και σχετική μείωση της ολκιμότητας (από 63 σε 60%).
- Κατά συνέπεια, το διαβρωτικό περιβάλλον για δεδομένο ρυθμό παραμόρφωσης δεν επιφέρει ισχυρές μεταβολές στη μέγιστη αντοχή σε θραύση και στην ολκιμότητα.
- Μέσω EDAX, στοιχειομετρικής χημικής ανάλυσης ταυτοποιήθηκε η ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης (χλωριδίων και οξειδίων) του σιδήρου. Δεν αποκλείεται και ο σχηματισμός σύνθετων σπινελίων Fe-Ni-Cr .
- Ο τύπος της θραύσης για τα δοκίμια που υπέστησαν εφελκυσμό στον αέρα (με ρυθμούς παραμόρφωσης 10^{-6} s^{-1} , 10^{-5} s^{-1}) ήταν καθαρά όλκιμος. Χαρακτηριζόταν δηλαδή από ανάπτυξη κρατήρων (dimples) με σχετικά ομοιογενή μέσο μέγεθος.
- Ο τύπος της θραύσης για τα δοκίμια που υπέστησαν εφελκυσμό εντός διαβρωτικού περιβάλλοντος NaCl, ήταν κυρίως όλκιμος με περιορισμένη όμως συμμετοχή ψαθυροποιημένων περιοχών. Οι ψαθυροποιημένες περιοχές (River patterns και φυλλοειδείς αποσχίσεις , φάνηκε να αυξάνουν με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης , ενώ οι κρατήρες χαρακτηριζόντουσαν από βαθμιδωτή ανάπτυξη και ανομοιογενή κατανομή μέσου μεγέθους.

Κεφάλαιο 8 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- Μελέτη της συμπεριφοράς ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L σε εργοδιάβρωση χλωριούχου νατρίου, για εξαιρετικά όξινα pH .
- Μελέτη της συμπεριφοράς ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L σε κόπωση, παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος, υπό την επιβολή δυναμικού .
- Μελέτη συμπεριφοράς ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L σε εργοδιάβρωση υπό την επιβολή δυναμικού . Εναλλακτική μελέτη, σε δυναμικά όπου τα δείγμα να αποτελεί είτε κάθοδο, είτε άνοδο κατά τη διάρκεια του πειράματος του εφελκυσμού .

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής αυτής εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου Δρ. Χρήστο Ν. Παναγόπουλο για την ανάθεση της εργασίας αυτής καθώς και για την καθοδήγηση και τη συμπαράσταση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της μελέτης μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψηφίους Διδάκτορες Τσοπάνη Αργυρώ, Κυριακοπούλου Έλενα, και Σαπουνά Μαρία για όλη την βοήθεια και συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της διπλωματικής μου εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για τη δική τους συμβολή, καθώς και τους συμφοιτητές μου Κωνσταντίνο Μούζουλα και Γιώργο Αντωνιάδη, για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον Αναπ. Καθ. κ. Γ. Φούρλαρη και στην Καθηγήτρια κ. Η. Χαλκιά, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής.

Να εκφράσω επίσης τις ευχαριστίες μου για την πολύτιμη βοήθειά τους τον κ. Π. Τσακιρίδη, την κ. Αικατερίνη Θωμά και τον κ. Γ. Μπάρτζα.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, καθώς και στους φίλους μου για την πολύτιμη ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν.

Βιβλιογραφία

1. Χρ.Ν.Παναγόπουλος ,Καθηγητής Ε.Μ.Π, *Στερεοποίηση – Χύτευση και Μη καταστροφικός έλεγχος*.
2. Γ.Δ. Παπαδημητρίου , Καθηγητής Ε.Μ.Π, *Γενική Μεταλλογνωσία*
3. William D. Callister, *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*.
4. Ι.Δ.Ι.Παντελής, Γ.Δ. Χρυσουλάκης *.Επιστήμη και Τεχνολογία ΜεταλλικώνΥλικών*.
5. J.-P. Birat, "Alternative ways of making steel: Retrospective and prospective..." a Revue de Mé tallurgie – CIT, anné e 101 (2006), n° 11, p. 937–955.
6. Ανδρέοπουλος Α., Βασιλείου Π., *Υλικά, ξύλο, κεραμικά, πολυμερή και μέταλλα*, ΕΜΠ, 2004.
7. Β.Ι Παπάζογλου, *Επιστήμη και Τεχνική των Συγκολλήσεων* , 1994.
8. Α. Π Καρύδης, Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2002.
9. Λ. Δημάρατος , Διπλωματική εργασία “Μελέτη της διάβρωσης συγκολλήσεων ναυπηγικού χάλυβα υψηλής αντοχής”, 2005.
10. D. J. Eyres , *Ship Construction*, Elsevier Ltd., 2008.
11. Dave Gerr *Propeller Handbook*, International Marine 2001.
12. Nigel Warren *Metal Corrosion in Boats*, Adlard Coles Nautical, London 1998.
13. R. Nishimura, *Corrosion* Vol 46, 1990, p.311-318.
14. R. Nishimura, Y. Maeda, *Corros.Sci.* 2004, p. 343-360.
15. A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley and Sons, 1979

16. C. Husen and C.H. Samans, *Chem. Eng.* , Jan 27, 1969, p.178
17. P.S. Maiya and W.J. Shack, *Corrosion*, Vol 41, 1985, p.630
18. A.J. Jacobs and G.P. Wozadlo, *J. Mater. Eng.*, Vol 9, 1988, p. 345
19. I.B. Casale, *Corrosion*, Vol 23, 1967, p. 314.
20. M. Kowaka and T. Kudo, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, Vol 16, 1975, p. 385.
21. I.A. Maier, C. Manfredi and J.R. Galvele, *Corros. Sci.* Vol 25 (No 1), 1985, p.15.
22. H.R. Copson, *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience, 1959, p. 274.
23. J.G. Hines and E.R.W. Jones, *Corros. Sci.*, Vol 1, 1961, p.88.
24. A.J. Sedricks, *Corrosion*, Vol 42 (No.7), 1986, p. 376.
25. R.W. Cochran and R.W. Staehle, *Corrosion*, Vol 11, 1968, p.369.
26. K.L. Money and W.W. Kirk, *Mater. Perform.*, Vol 17 (No 7), July 1978, p.28.
27. E. Zucchi, G. Trabanelli, G. Rocchini, and G. Perboni, *Corros. Sci.*, Vol 29 (No 4), 1989, p. 417.
28. Kenneth R.Trethewey, *Materials and design*, Vol29 , 2008, p 501-507.