

ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΤΟΜΕΑ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ, ΥΠΟ
ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ
ΧΑΛΥΒΩΝ»**

ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: Αντώνης Μαργαρίτης
Φραντσέσκ Χαλίτι

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Κωνσταντίνος Γιαννακόπουλος

Αθήνα, 2018

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΧΑΛΥΒΕΣ.....	8
1.1 Χάλυβας.....	8
1.2 Παραγωγή χάλυβα	8
1.3 Ποιότητες του χάλυβα	10
1.4 Χαλυβουργικά προϊόντα.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΙ ΧΑΛΥΒΕΣ	132
2.1 Ο ανοξείδωτος χάλυβας.....	13
2.2 Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων στους ανοξείδωτους χάλυβες.....	16
2.3 Δευτερεύουσες φάσεις στους ανοξείδωτους χάλυβες	20
2.4 Παραγωγή	23
2.5 Χημικές συστάσεις ανοξείδωτων χαλύβων	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	27
3.1 Εισαγωγή στη διάβρωση	27
3.2 Ορισμός της διάβρωσης.....	28
3.3 Μορφές της διάβρωσης	29
3.4 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	40
3.5 Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	43
4.7 Κινητική της διάβρωσης.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ	499
4.1 Μονοαξονικός εφελκυσμός.....	499
4.2 Όριο αναλογίας.....	52
4.3 Όριο ελαστικότητας.....	53
4.4 Όριο διαρροής.....	53
4.5 Μέτρο ελαστικότητας.....	54
4.6 Όριο μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό (UTS – Ultimate Tensile Strength).	54
4.7 Ολκιμότητα.....	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΣΘΡΑΥΣΤΟΤΗΤΑΣ	58
5.1 Δυσθραυστότητα	58
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	63
6.1 1 ^ο Πείραμα.....	63
6.2 2 ^ο Πείραμα.....	79
6.3 3 ^ο Πείραμα.....	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	118

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε καταρχάς να ευχαριστήσουμε θερμά την οικογένεια μας για τη βοήθεια σε πολλά επίπεδα του προσωπικού μας βίου, αλλά και στη πίστη, συμπαράσταση και υπομονή που έδειξαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μας.

Στη συνέχεια, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα καθηγητή μας, κ. Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο, για τη υποστήριξη, καθοδήγηση και τις συμβουλές που προσέφερε για την ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όλους τους συγγενείς και φίλους για την ενθάρρυνσή τους. Μας στήριξαν και συνέβαλαν εν μέρη, στην επίτευξη της ευτυχίας και επιτυχίας μας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αποτελείται από δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το πρώτο μέρος περιέχει το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο και περιλαμβάνει μια εισαγωγή στους χάλυβες. Επί της συνεχείας αναλύουμε τους ανοξειδωτους χάλυβες και αργότερα αναφερόμαστε στη διάβρωση και τους διάφορους μηχανισμούς της. Τέλος περιγράφουμε ένα σχετικό θεωρητικό μέρος για τις απαραίτητες γνώσεις που απαιτούνται για τη κατανόηση του δεύτερου μέρους της πτυχιακής πάνω στην Αντοχή των Υλικών.

Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει τη πειραματική διαδικασία, που αποτελεί το βασικό κορμό αυτής της εργασίας, όπου και αναλυτικότερα στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται, η πειραματική διαδικασία, η επεξεργασία των μετρήσεων και τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

ABSTRACT

This thesis consists of two parts, theoretical and experimental. The first part contains the necessary theoretical background that includes an introduction to steel. For the continuity we analyze the stainless steel and furthermore the corrosion and the various mechanisms. Finally, we describe a related theoretical part of the knowledge required to understand the second part of the thesis based on Strength of Materials.

The second part is the experimental process, which is the core of this work. In more detail in the following chapters are presented the experimental procedure, the analysis of the measurements and the conclusions drawn.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες ανήκουν χωρίς αμφιβολία σε μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες υλικών στη ζωή του σημερινού ανθρώπου. Από τις πιο απλές, καθημερινές χρήσεις, μέχρι τις πιο απαιτητικές της βαριάς βιομηχανίας ή της ιατρικής, οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι ίσως τα μοναδικά υλικά που σε τόσο μικρό διάστημα επικράτησαν σε τόσες πολλές κατηγορίες εφαρμογών. Οι μικροδομές που απαντώνται στους ανοξειδωτους χάλυβες μπορεί να είναι τριών ειδών: φερρίτης, ωστενίτης ή μαρτενσίτης. Οι βασικές, όμως, κατηγορίες των ανοξειδωτων χαλύβων είναι οι (1) φερριτικοί, (2) ωστενιτικοί, (3) μαρτενσιτικοί, (4) διφασικοί (συνδυασμός μικροδομών φερρίτη και ωστενίτη).

Ο κύριος λόγος που οδήγησε στο σχεδιασμό και την παραγωγή τους, ήταν οι ανάγκες της κοινωνία και παγκόσμιας βιομηχανίας για τη χρήση τους σε αντίσταση στη διάβρωση και διατήρηση ή βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων, σε σχέση με τους κοινούς χάλυβες και συγχρόνως χαμηλό κόστος. Έτσι, οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, ότι καλύτερο έχει να προσφέρει ο ανθρώπινος πολιτισμός στη μάχη κατά της διάβρωσης των μεταλλικών υλικών. Εκτός της μεγάλης αντοχής σε διάβρωση, σε σύγκριση με τους κοινούς χάλυβες, παρουσιάζουν επιπλέον και υψηλότερη μηχανική αντοχή, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλό κόστος συντήρησης, όχι μόνο όταν συγκρίνεται με κοινούς χάλυβες αλλά και με οποιοδήποτε ανταγωνιστικό υλικό. Ωστόσο, είναι πιο σκληροί από τους κοινούς χάλυβες και γι'αυτό πιο δυσκατέργαστοι. [1]

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΧΑΛΥΒΕΣ

1.1 Χάλυβας

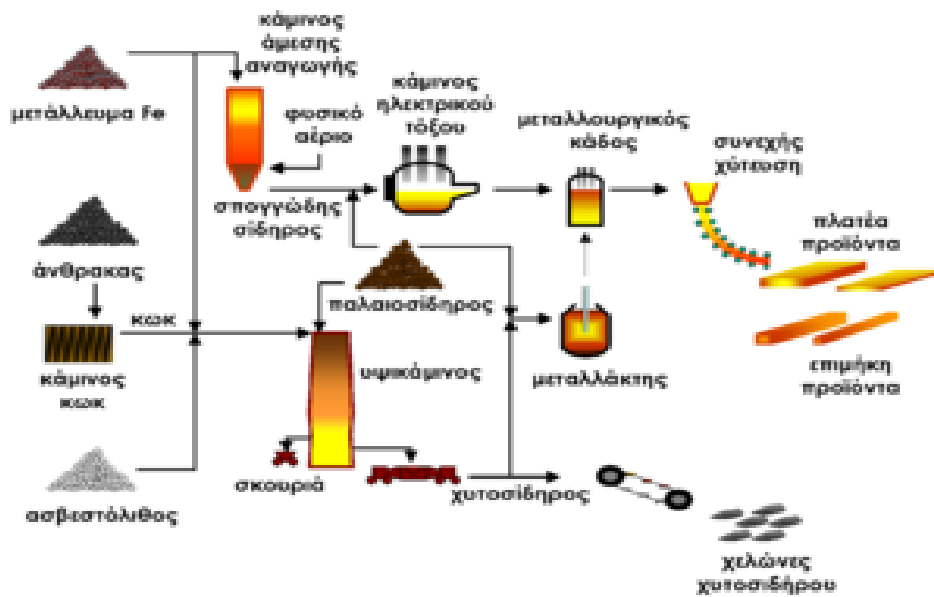
Ο χάλυβας είναι ένα από τα σημαντικότερα βιομηχανικά υλικά. Είναι κράμα σιδήρου-άνθρακα που περιέχει λιγότερο από 2,06% κ.β. άνθρακα, λιγότερο από 1,0% μαγγάνιο και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου, φωσφόρου, θείου και οξυγόνου.

Οι κραματωμένοι χάλυβες, όπως π.χ. οι ανοξείδωτοι χάλυβες, οι εργαλειοχάλυβες, κ.λπ., αποτελούν ειδική κατηγορία χαλύβων που περιέχουν υψηλότερα ποσοστά άλλων μετάλλων. Είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το σκυρόδεμα και το ξύλο. Έχει εφαρμογές όπως στην αρχιτεκτονική, τη ναυπηγική, ακόμα και μέχρι τη κατασκευή χειρουργικών εργαλείων. [2]

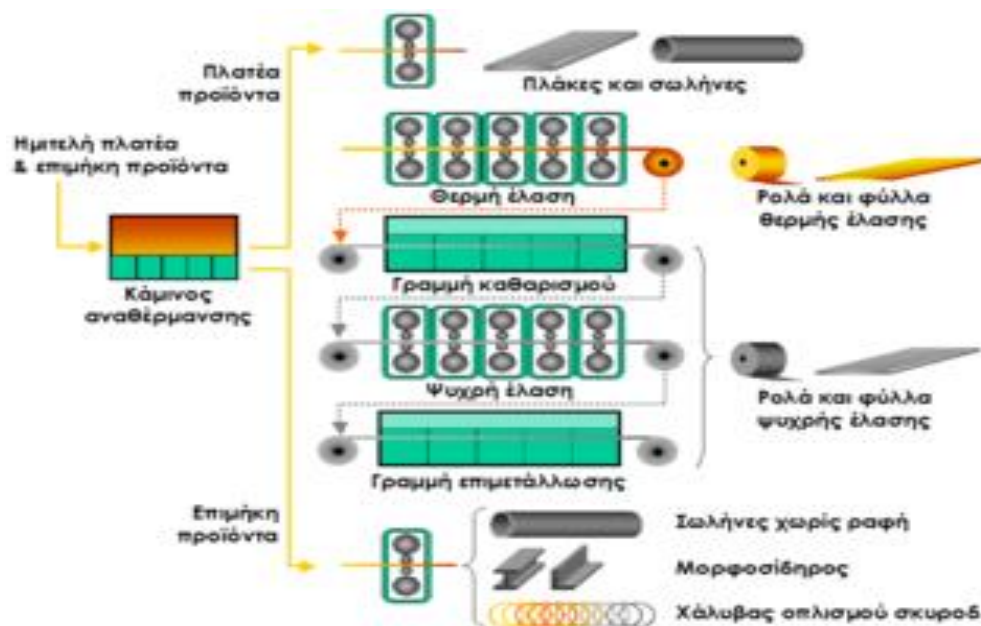
1.2 Παραγωγή χάλυβα

Ο χάλυβας παράγεται με τρεις βασικές μεθόδους:

- με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο για την παραγωγή χυτοσιδήρου, και την μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα μέσα σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου
- με την άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε φρεατώδη κάμινο για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου και την μετατροπή του σπογγώδους σιδήρου σε χάλυβα μέσα σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου και
- με την ανάτηξη παλαιοσιδήρου σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF).



Εικόνα 1: Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής χυτοσιδήρου και ημιτελών προϊόντων χάλυβα. [2]



Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα της παραγωγής τελικών προϊόντων χάλυβα. [2]

Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία του 2005, το 65,4% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα προέρχεται από τις δύο πρώτες καθιερωμένες μεθόδους και το 31,7% από την ανάτξη παλαιοσιδήρων και σπογγώδους σιδήρου σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου. Ένα μικρό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα (2,9% για το 2005) προέρχεται από την μετατροπή χυτοσιδήρου σε κάμινους ανοικτής εστίας ή άλλες μεθόδους. Στην Ελλάδα, όλη η παραγωγή χάλυβα (περίπου 2,5 εκατ. τόνοι ετησίως)

προέρχεται από την ανάτηξη παλαιοσιδήρου και προορίζεται κυρίως για την παραγωγή μπετόβεργας. [2]

1.3 Ποιότητες του χάλυβα

Ο χάλυβας είναι ένα μοναδικό προϊόν. Σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 3.500 διαφορετικά είδη χαλύβων με πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες. Περίπου τα τρία τέταρτα των ειδών χαλύβων δημιουργήθηκαν μόλις τα τελευταία είκοσι χρόνια. Οι σύγχρονοι χάλυβες είναι πολύ πιο ανθεκτικοί αν τους συγκρίνουμε με παλιότερες ποιότητες χαλύβων. Οι χάλυβες διακρίνονται σε διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, την κατεργασία τους, την κρυσταλλική τους δομή ή και τη τελική τους χρήση.

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

- Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες. Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6) και χαλκού (έως 0,6%). Είναι ευρέως χρησιμοποιούμενοι και συγκολλούνται εύκολα. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:

1. Χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες ($C < 0,30\%$),
2. Χάλυβες μέτριου άνθρακα ($0,30\% < C < 0,60\%$),
3. Χάλυβες υψηλού άνθρακα ($0,60\% < C < 1,00\%$),
4. Χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα ($1,00\% < C < 2,00\%$).

- Κραματωμένοι χάλυβες, δηλ. κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα.

1. Ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, νικέλιο κ.λπ. σε συνολικό ποσοστό που δεν ξεπερνά το 10% κ.β., όπως π.χ. οι εργαλειοχάλυβες ($0,7\% < C < 1,4\%$, $Mn < 0,3\%$), και οι

2. Ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης, όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες ($Cr > 10,5\%$), οι ταχυχάλυβες ($C \sim 0,7\%$, $Cr \sim 4,0\%$, $5,0\% < Mo < 10\%$, $1,5\% < W < 18,0\%$, $Co < 8,0\%$), κ.λπ.

- Τέλος, συχνά γίνεται λόγος για φερριτικούς, περλιτικούς, μαρτενσιτικούς, μπαινιτικούς χάλυβες ανάλογα με τη κύρια κρυσταλλική φάση τους. Η ονοματολογία τους γίνεται σύμφωνα με διάφορα συστήματα τυποποίησης όπως DIN, ASTM, ΕΛΟΤ κ.λπ. [2]

1.4 Χαλυβουργικά προϊόντα

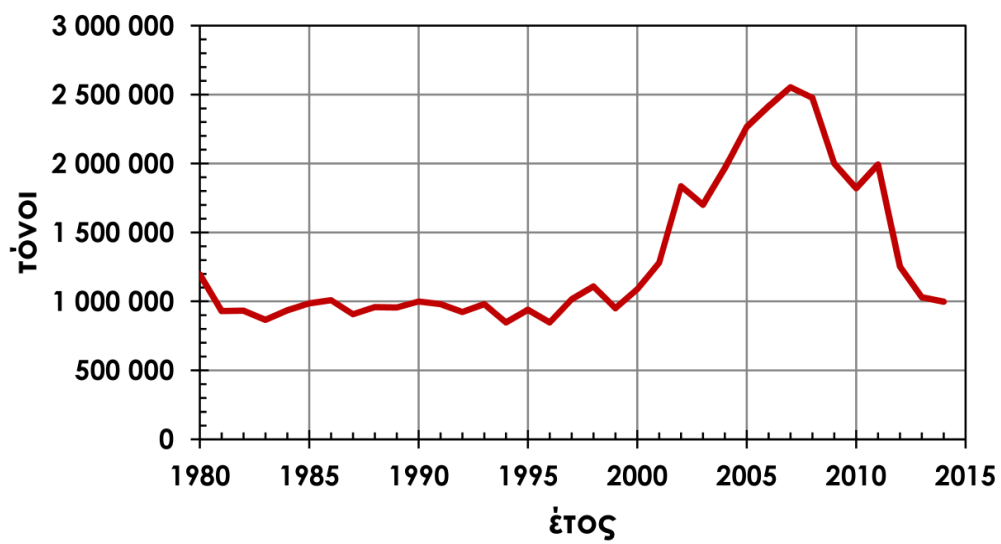
Τα χαλυβουργία παράγουν ημιτελή και τελικά προϊόντα χάλυβα. Τα ημιτελή προϊόντα χάλυβα είναι συνήθως δοκοί τετραγωνικής διατομής με ακμή περίπου 10 cm ή κυκλικής διατομής με διάμετρο περίπου 25 cm και μήκος μερικά μέτρα, ή ακόμα πλατιά πρίσματα διατομής 10 cm x 100 cm και με μήκος μερικών μέτρων. Η παραγωγή των ημιτελών προϊόντων γίνεται με συνεχή χύτευση σε μήτρες από χαλκό, που ψύχονται με νερό και με έλαση σε ειδικά έλαστρα.

Τα ημιτελή προϊόντα αναθερμαίνονται και υποβάλλονται σε έλαση, διέλαση, ολκή κ.λπ. για τη παραγωγή των τελικών προϊόντων, που μπορεί να είναι πλατέα ή επιμήκη. Τόσο τα πλατέα προϊόντα όσο και τα επιμήκη παράγονται με θερμή ή ψυχρή έλαση. Η θερμή έλαση γίνεται σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 925°C, οπότε οι παραμορφωμένοι κόκκοι του μετάλλου ανακρυσταλλώνονται. Η ψυχρή έλαση ωστόσο επιτρέπει την παραγωγή προϊόντων με διαστάσεις πολύ πλησιέστερες στις τελικές διαστάσεις που θέλει ο καταναλωτής.

Τα πλατέα προϊόντα διακρίνονται σε πλάκες ή χονδρές κατασκευαστικές λαμαρίνες, με πάχος 1 έως 20 cm για χρήση στην ναυπηγική, την οικοδομή κ.α.α, και σε λεπτές λαμαρίνες σε ρολά ή επίπεδα φύλλα, με πάχος 0,1 έως 1 cm για την αυτοκινητοβιομηχανία, την βιομηχανία οικιακών συσκευών, την οικοδομή, κ.ά.

Τα επιμήκη προϊόντα μπορεί να είναι ράβδοι ή χάλυβας οπλισμένου σκυροδέματος, ελάσματα ή λάμπες, μορφοσίδηρος (χάλυβας διαμορφωμένης διατομής, όπως γωνίες, ταυ, κ.λπ.), κόιλες δοκοί, σωλήνες με ή χωρίς ραφή, κ.ά. Στα επιμήκη προϊόντα συμπεριλαμβάνεται και το σύρμα.

Εκτός από τα πλατέα και τα επιμήκη προϊόντα, ο χάλυβας διατίθεται ακόμα στην μορφή χύτης χελώνας (χυτοχάλυβας). Πολλές χαλυβουργίες διαθέτουν φύλλα ή ρολούς επιψευδαργυρωμένους (γαλβανισμένου), επικασσιτερωμένου και επιχρωματισμένου χάλυβα. [2]



Εικόνα 3: Ελληνική παραγωγή χάλυβα [2]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΙ ΧΑΛΥΒΕΣ

2.1 Ο ανοξειδωτος χάλυβας

Ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι ένα ευγενές μέταλλο με ιδιαίτερα τεχνικά χαρακτηριστικά, που λόγω της χημικής του σύστασης, είναι κατάλληλο στη βιομηχανία, στην αρχιτεκτονική, στην ιατρική και στην καθημερινή οικιακή χρήση. Είναι ένα κράμα σιδήρου-άνθρακα-χρωμίου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο 10,5% κ.β. Το χρώμιο δημιουργεί ένα μικροσκοπικό στρώμα (10–100 nm) τριοξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από την οξείδωση και την διάβρωση. Εκτός από χρώμιο, οι ανοξειδωτοι χάλυβες μπορεί να περιέχουν και άλλα κραματικά στοιχεία, όπως νικέλιο, μολυβδαίνιο, μαγγάνιο, κ.λπ.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες διακρίνονται με βάση τη κύρια φάση στη κρυσταλλική δομή τους: α) μαρτενσιτικούς, β) φερριτικούς, γ) ωστενιτικούς και δ) διφασικούς (ωστενιτοφερριτικούς). [3]

A) Μαρτενσιτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Πρόκειται για χάλυβες με περιεκτικότητα σε χρώμιο μικρότερη του 17% και σε άνθρακα έως 0,5%. Μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε άνθρακα (έως 1,1%) οδηγούν στο σχηματισμό καρβιδίων, τα οποία δεσμεύουν χρώμιο, μειώνοντας την αντοχή του χάλυβα σε διάβρωση. Οι ανοξειδωτοι μαρτενσιτικοί χάλυβες ωστενιτοποιούνται σε θερμοκρασίες 950-1100 °C, βράζονται στον αέρα ή σε λάδι και επαναφέρονται. Οι τελικές τιμές των ιδιοτήτων εξαρτώνται από τη θερμοκρασία επαναφοράς. Οι ανοξειδωτοι μαρτενσιτικοί χάλυβες είναι μαγνητικοί. [4]

B) Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες

Οι χρωμιούχοι αυτοί χάλυβες έχουν φερριτική δομή σε όλες τις θερμοκρασίες αφού δεν είναι δυνατόν να υποστούν μαρτενσιτική βαφή εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητας του σε άνθρακα (μικρότερη από 0,08% και μέχρι 0,12%). Επίσης περιέχουν χρώμιο από 12% έως 30% και έχουν κυβική χωροκεντρομένη δομή, μέχρι τη θερμοκρασία της τήξης τους. Οι χάλυβες αυτοί είναι μαγνητικοί και συγκρινόμενοι

με τους μαρτενσιτικούς παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση, αλλά μικρότερη μηχανική αντοχή. [4]

Γ) Ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες

Πρόκειται για ανοξειδωτους χάλυβες με κύρια φάση τον ωστενίτη (γ -Fe). Ο ωστενίτης είναι αλλοτροπική μορφή του σιδήρου που κρυσταλλώνεται στο ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό σύστημα. Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες περιέχουν πολύ λίγο άνθρακα (συνήθως $<0,08\%$ C, αλλά μερικοί περιέχουν έως $0,15\%$ C) και τουλάχιστον 16% Cr. Γενικά, οι χάλυβες αυτοί παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε διάβρωση και οξείδωση (μέχρι και θερμοκρασίες $900\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ο ωστενίτης σταθεροποιείται με την προσθήκη Ni ή και Mn, και παραμένει η σταθερή φάση σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος από το σημείο τήξης του κράματος έως πολύ κάτω από το 0°C . Επειδή ο ωστενίτης δεν είναι μαγνητικός, οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες δεν είναι μαγνητικοί. Οι μηχανικές τους βελτιώνονται με τη προσθήκη άλλων στοιχείων: όπου $0,15\%$ Se και S βελτιώνει τη κατεργασιμότητα του χάλυβα, N σε περιεκτικότητα μικρότερη του $0,2\%$ προκαλεί σημαντική αύξηση του ορίου διαρροής, χωρίς μείωση της ολκιμότητας, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, και $2-4\%$ Mo προκαλεί σημαντική αύξηση στην αντοχή σε θαλάσσια διάβρωση. Οι πιο κοινοί ωστενιτικοί χάλυβες είναι ο 18/8 (18% Cr, 8% Ni) και ο 18/10 (18% Cr, 10% Ni) που ανήκουν στη σειρά 300, σύμφωνα με τα αμερικανικά πρότυπα AISI-SAE. Γενικά, οι ποιότητες της σειράς 300 έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση, μεγάλη δυνατότητα διαμόρφωσης, χαμηλό όριο διαρροής, σχετικά υψηλό όριο θραύσης και καλή ικανότητα συγκόλλησης, παρέχοντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Εκτός από τη γνωστή σειρά 300 των ωστενιτικών χάλυβων, υπάρχουν και οι λιγότερο ανθεκτικοί μαγγανιούχοι της σειράς 200. Αυτές οι νέες ποιότητες χρησιμοποιούν διαφορετική χημεία που διακρίνεται από μειωμένο χρώμιο ($<15\%$) και αρκετά χαμηλότερη περιεκτικότητα νικελίου. Η μείωση του νικελίου με προσθήκη μαγγανίου, μειώνει την ποσότητα χρωμίου η οποία μπορεί να προστεθεί, επηρεάζοντας έτσι αρνητικά την αντοχή στη διάβρωση. Οι ποιότητες της σειράς 200 συχνά αναφέρονται απλά μέσω της περιεκτικότητάς τους σε νικέλιο—όπως 4% Ni και 1% Ni. Οι πιο αντιπροσωπευτικές ποιότητες είναι η 201 (1% Ni, $\text{min}15\%$ Cr, $\text{max} 0,1\%$ C) και η 202 (4% Ni, $\text{min} 16\%$ Cr, $\text{max} 0,08\%$ C). Εκτός από το γεγονός ότι οι ανοξειδωτοί χάλυβες χρωμίου – μαγγανίου είναι πιο φτηνοί, προσφέρουν ταυτόχρονα

καλές δυνατότητες διαμόρφωσης και αντοχής, ανάλογα με τη χημεία τους. Χαρακτηριστικό πλεονέκτημά τους είναι οι υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από τις αντίστοιχες κλασικές σειρές 300 (π.χ. 304), κάτι που επιτρέπει τη μείωση του πάχους και επομένως του βάρους. Αντίθετα η σειρά 200 (και ιδιαίτερα κατηγορίες με υψηλό άζωτο) είναι πιο δύσκολες στη διαμόρφωση – γεγονός που ενδέχεται να αυξήσει το κατασκευαστικό κόστος. Παρακάτω αναφέρουμε κάποιες εφαρμογές όπου η εμπειρία απέδειξε τη θετική επίδοσή τους (κυρίως για τις ποιότητες με 4% Ni). Τέτοιες εφαρμογές αποτελούν τα μαχαιροπίρουνα και τα μαγειρικά σκεύη, ο οικιακός νεροχύτης, εξωτερικοί χώροι (που δεν είναι όμως παραθαλάσσιοι), ο επαγγελματικός εξοπλισμός, δομικά μέρη φορτηγών, ο κορμός λεωφορείων και κατασκευές στη βιομηχανία ζάχαρης. Τέλος, υπάρχουν και οι υπερωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε Ni (>20%) και Mo (>6%) για υψηλή αντοχή στη διάβρωση από οξέα, χλώριο και χλωριούχα διαλύματα. Γνωστότερος τύπος αυτής της κατηγορίας είναι ο AISI 904L (19-23% Cr, 23-28% Ni, 4-5% Mo). [3]

Δ) Διφασικοί ανοξείδωτοι χάλυβες

Οι διφασικοί ή ωστενοφερριτικοί χάλυβες ή ανοξείδωτοι χάλυβες διπλής φάσης, περιέχουν ωστενίτη και φερρίτη σε αναλογία που κυμαίνεται από 50:50 έως 40:60. Συνήθως περιέχουν 19-28% Cr, <5% Mo και λίγο Ni (1,5-7% ανάλογα με τον τύπο). Παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες: δεν είναι εύθραυστοι, όπως οι φερριτικοί και συγχρόνως η τιμή του ορίου διαρροής είναι τριπλάσια εκείνης των αντίστοιχων ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων. Χάρη στην υψηλή περιεκτικότητα χρωμίου, αζώτου και μολυβδαίνιου παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση, απολαμβάνοντας ταυτόχρονα το πλεονέκτημα των υψηλότερων μηχανικών ιδιοτήτων σε σχέση με τις άλλες οικογένειες. Για παράδειγμα, ο τύπος S32101 έχει μηχανικές ιδιότητες κατά 90% υψηλότερες του 304, επιτρέποντας έτσι να μειωθεί με ασφάλεια κατά μέσο όρο 30% το πάχος του υλικού που χρησιμοποιείται στις κατασκευές. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο προσφέρουν σταθερότερη τιμή σε σχέση με τους ωστενιτικούς χάλυβες. Εκτός του S32101 (EN 1.4162), άλλοι δημοφιλείς τύποι είναι οι S32304 (EN 1.4362) και ο S32205 (EN 1.4462). [4]

2.2 Ο ρόλος των κραματικών στοιχείων στους ανοξείδωτους χάλυβες

Για την πλήρη μελέτη της μικροδομής του ανοξείδωτου χάλυβα, απαιτείται η γνώση του ρόλου του κάθε πιθανού κραματικού στοιχείου. Κάθε κραματικό στοιχείο προσδίδει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στο χάλυβα, αλλά και ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων στοιχείων είναι που θα προσδώσουν τις τελικές ιδιότητες. [5]

Άνθρακας (C)

Ο άνθρακας είναι ισχυρό γ-φερρογόνο στοιχείο και αυξάνει τη μηχανική αντοχή και σκληρότητα σαν κραματικό στοιχείο παρεμβολής, ενώ μειώνει την αντοχή των ανοξείδωτων χάλυβων στη περικρυσταλλική διάβρωση. Η παρουσία του άνθρακα σε μεγάλο ποσοστό (πάνω από 0,03% κ.β.) εγκυμονεί τον κίνδυνο σχηματισμού καρβιδίων, κυρίως με το χρώμιο, κατά την εφαρμογή των ανοξείδωτων χάλυβων σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, ξεκινώντας από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 450 °C). Η παρουσία καρβιδίων μπορεί να είναι επιθυμητή στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες, αλλά έχει επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες και την αντιδιαβρωτική ικανότητα των ανοξείδωτων χάλυβων. Επιπλέον, η διατήρηση του ποσοστού του άνθρακα σε χαμηλά επίπεδα, συμβάλλει στη βελτίωση της συγκολλησιμότητας. [5]

Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο είναι το πιο σημαντικό κραματικό στοιχείο στους ανοξείδωτους χάλυβες, γιατί είναι αυτό που τους προσδίδει την αντίσταση στη διάβρωση και αντοχή στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας. Το χρώμιο είναι α-φερρογόνο στοιχείο, άλλα σε συνδυασμό με το νικέλιο και το μαγγάνιο σταθεροποιεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τον ωστενίτη, στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Με την επαφή του χρωμίου με τον ατμοσφαιρικό αέρα, σχηματίζεται το οξείδιο Cr_2O_3 , υπό μορφή ενός πολύ λεπτού (μερικά μm), συνεκτικού και με καλή πρόσφυση φιλμ. Όπως προαναφέρθηκε, η παρουσία του άνθρακα μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό διάφορων καρβιδίων πλούσια σε χρώμιο, με σημαντικότερο το καρβίδιο τύπου $M_{23}C_6$, πράγμα ανεπιθύμητο καθώς η απώλεια του χρωμίου στο στερεό διάλυμα θα οδηγήσει στη πτώση της αντίστασης κατά της διάβρωσης. Εκτός των καρβιδίων το χρώμιο έχει τη τάση να σχηματίζει ενδομεταλλικές ενώσεις, κατά τη θερμική κατεργασία των ανοξείδωτων χάλυβων, με σημαντικότερη τη φάση σίγμα

(σ), έχοντας και πάλι επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα του χάλυβα, αλλά και στις μηχανικές του ιδιότητες. [5]

Νικέλιο (Ni)

Ο σημαντικότερος ρόλος του νικελίου στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι η σταθεροποίηση της ωστεντικής δομής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και των ιδιοτήτων που συνεπάγεται αυτή (αύξηση της ολκιμότητας, δυσθραυστότητας και συγκολλησιμότητας), καθώς είναι γ-φερρογόνο στοιχείο, καθώς και η αντίσταση στη διάβρωση, ιδιαίτερα στη διάβρωση υπό ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση. Το ελάχιστο ποσοστό νικελίου που απαιτείται είναι περίπου 8% κ.β. με τη προϋπόθεση ότι το ανώτερο ποσοστό προσθήκης χρωμίου παραμένει περίπου στο 18% κ.β. Το ποσοστό του άνθρακα αλλά και των υπολοίπων κραματικών στοιχείων είναι αυτά που θα καθορίσουν το ελάχιστο τελικό ποσοστό νικελίου που απαιτείται σε έναν ανοξείδωτο χάλυβα ώστε να διατηρηθεί η ωστεντική δομή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με τη προσθήκη νικελίου επιτυγχάνεται μεγάλη αντοχή των ωστεντικών χάλυβων σε δραστικά χημικά περιβάλλοντα, εξασφαλίζοντας συγχρόνως καλή αντίσταση στην ανάπτυξη σκουριάς και σε αναγωγικά περιβάλλοντα. Επιπλέον η παρουσία του νικελίου μειώνει τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των ανοξείδωτων χάλυβων. Από μόνο του το νικέλιο δε σχηματίζει κατακρημνίσματα στους ανοξείδωτους χάλυβες, συμμετέχει όμως σε αυτά σε διάφορα ποσοστά, ανάλογα με την ενδομεταλλική φάση, ενώ εκτιμάται ότι καθυστερεί το σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ). [5]

Μολυβδαίνιο (Mo)

Το μολυβδαίνιο είναι ένα ισχυρό α-φερρογόνο στοιχείο και χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με άλλα κραματικά στοιχεία γιατί αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση (κυρίως όταν συνυπάρχει στο χάλυβα με το νικέλιο και το άζωτο), ιδιαίτερα στη διάβρωση με βελονισμούς, τη σπηλαιώδη διάβρωση και τη διάβρωση υπό ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση, αλλά και την αντοχή του χάλυβα. [5]

Άζωτο (N)

Πρόκειται για ισχυρό γ-φερρογόνο στοιχείο που βελτιώνει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες, σε στοιχείο παρεμβολής αλλά και την αντοχή στη διάβρωση,

ειδικά όταν βρίσκεται μαζί με το μολυβδαίνιο. Ο κίνδυνος σχηματισμού νιτριδίων του χρωμίου στους ωστενιτικούς χάλυβες σε λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο, με σχηματισμό το Cr_2N , είναι μεγάλος και έχει επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα του χάλυβα, γιατί τόσο το άζωτο όσο και το χρώμιο δεσμεύονται εις βάρος της αντίστασης του χάλυβα στη διάβρωση. [5]

Μαγγάνιο (Mn)

Ο λόγος που γίνεται ξεχωριστή αναφορά στο μαγγάνιο είναι ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νέων τύπων ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, με πολύ υψηλά ποσοστά μαγγανίου, με σκοπό τη μερική ή πλήρη αντικατάσταση του ακριβού νικελίου και τη διατήρηση των διάφορων ιδιοτήτων. Ενώ αρχικά το μαγγάνιο θεωρούνταν α-φερρογόνο και γ-φερρογόνο, ο Hull έδειξε ότι η συμπεριφορά του εξαρτάται από τη περιεκτικότητα του δρώντας σαν γ-φερρογόνο σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες και σαν α-φερρογόνο σε πολύ υψηλές. Αργότερα βρέθηκε ότι ο ρόλος του μαγγανίου δεν είναι σχετικός μόνο ως προς τη περιεκτικότητα του, αλλά και από τη περιεκτικότητα και άλλων στοιχείων. [5]

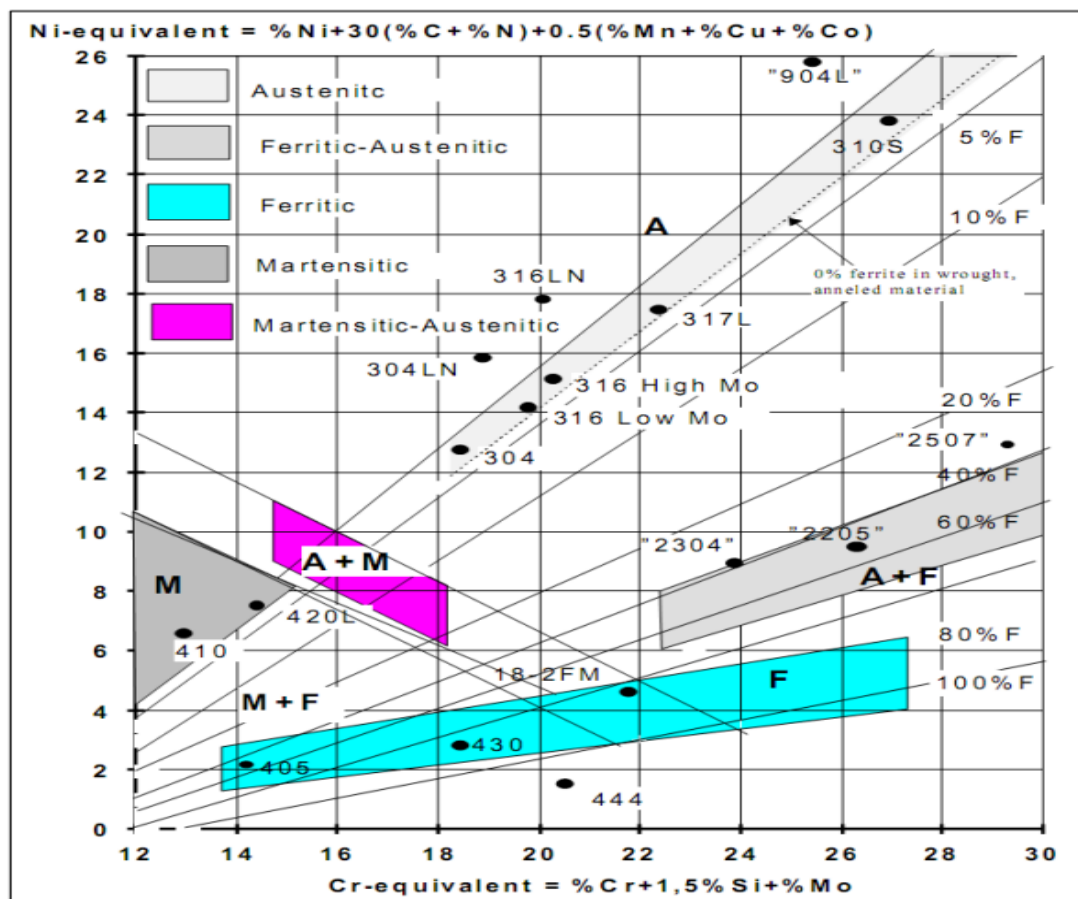
Λοιπά στοιχεία

Τα υπόλοιπα στοιχεία που είναι πιθανό να αποτελούν τη χημική σύσταση ενός ανοξειδωτου χάλυβα μπορεί να είναι ο χαλκός (Cu), το πυρίτιο (Si), το αλουμίνιο (Al) και το τιτάνιο (Ti). Το τιτάνιο είναι ισχυρό α-φερρογόνο στοιχείο και προστίθεται στους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες κυρίως για την ενίσχυση της αντίστασης στη περικρυσταλλική διάβρωση, ενώ αυξάνει τη συγκολλησιμότητα και τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων στις υψηλές θερμοκρασίες. Το τιτάνιο έχει τη τάση να προκαλεί έντονο χημικό διαφορισμό, ενώ με τη δέσμευση του άνθρακα στο σχηματισμό καρβιδίων μειώνεται η συνολική επίδραση του άνθρακα στη διατήρηση της ωστενιτικής δομής. Η προσθήκη του γ-φερρογόνου χαλκού αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση σε συγκεκριμένα όξινα περιβάλλοντα, ενώ του α-φερρογόνου πυριτίου αυξάνει την αντίσταση στην οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας και στην οξείδωση σε όξινα περιβάλλοντα χαμηλών θερμοκρασιών. Σε μεγάλα ποσοστά η προσθήκη αλουμινίου αυξάνει την αντοχή σε οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. [5]

Διάγραμμα Schaeffler-Delong

Το διάγραμμα αυτό επιτρέπει τη πρόγνωση της μικροδομής του μετάλλου συγκόλλησης, βάσει της χημικής του σύστασης. Το διάγραμμα που ανέπτυξε ο Schaeffler είναι συναρτήσεως του χρωμίου (Cr) και του νικελίου (Ni) και έχουν διαχωριστεί σε αυτό περιοχές ανάλογα με τις μικροδομές που θα προκύψουν. Τα στοιχεία που προάγουν τη δημιουργία του φερρίτη περιέχονται στο ισοδύναμο του χρωμίου (Cr_{eq}), ενώ τα στοιχεία που προάγουν τον ωστενίτη περιέχονται στο ισοδύναμο του νικελίου (Ni_{eq}) (βλ. παρακάτω εικόνα).

Η πρόβλεψη είναι πολύ σημαντική και χρησιμοποιείται κατά κόρων σήμερα για τη σωστή επιλογή του μετάλλου προσθήκης. [5]



Εικόνα 4: Διάγραμμα Schaeffler-Delong με τις εξισώσεις του ισοδύναμου χρωμίου και νικελίου καθώς και αντιπροσωπευτικούς τύπους χαλύβων. [5]

2.3 Δευτερεύουσες φάσεις στους ανοξειδωτους χάλυβες

Όπως γνωρίζουμε η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στους ανοξειδωτους χάλυβες οδηγεί στον μετασχηματισμό διάφορων φάσεων στην μικροδομή των χαλύβων. Η ύπαρξη των φάσεων αυτών έχει σημαντικές επιπτώσεις στην αντιδιαβρωτική ικανότητα αλλά και στις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. [5]

Καρβίδια

Από τις πιο γνωστές φάσεις που μπορούν να προκύψουν στους ανοξειδωτους χάλυβες είναι τα καρβίδια, ενώσεις του άνθρακα με διάφορα μέταλλα που περιέχονται στο χάλυβα. Τα καρβίδια που μπορεί να παρατηρηθούν σε έναν οστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα είναι συνήθως του τύπου $M_{23}C_6$, M_6C , MC , M_7C_3 ή M_5C_2 , όπου M είναι συνήθως το μέταλλο (μεταβλητά ποσοστά χρωμίου ή/και σιδήρου), με το καρβίδιο του χρωμίου τύπου $Cr_{23}C_6$ να είναι το πιο κοινό. Το θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού των διάφορων καρβιδίων κυμαίνεται μεταξύ 550 °C και 950 °C. Τα καρβίδια αναπτύσσονται κυρίως στα όρια των κόκκων αφού δεσμευτούν μεγάλες ποσότητες χρωμίου, προκαλώντας περικρυσταλλική διάβρωση και μειώνοντας την αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς. Στη παρεμπόδιση τους συμβάλλει επίσης η μεγάλη περιεκτικότητα σε νικέλιο, ενώ οι αυξημένες ποσότητες αζώτου ευνοούν το σχηματισμό νιτριδίων παρά καρβιδίων.

Στους οστενιτικούς χάλυβες με υψηλές ποσότητες μολυβδαίνιου μπορεί να εμφανιστεί το καρβίδιο M_6C , αντί του $M_{23}C_6$, ενώ στους οστενιτικούς χάλυβες με πολύ υψηλά ποσοστά άνθρακα μπορεί να προκύψουν τα καρβίδια M_7C_3 ή M_5C_2 . [5]

Νιτρίδια

Τα νιτρίδια παρατηρούνται κυρίως στους διφασικούς και οστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες υψηλών προδιαγραφών. Τα σημαντικότερα είναι το νιτρίδιο Cr_2N και το CrN , με το πρώτο να είναι πιο επικρατέστερο, ενώ συχνά αναφέρεται και ως νιτρίδιο βήτα (β) ή νιτρίδιο έψιλον (ϵ). Στους οστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες εμφανίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος της ευαισθητοποίησης των χαλύβων, σα λεπτά κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων. Το νιτρίδο β - Cr_2N συχνά αναπτύσσεται με τη διάσπαση του οστενίτη παρουσιάζοντας μια πιο δενδριτική μορφολογία, με τρόπο παρόμοιο όπως αυτών του περλιτικού μετασχηματισμού. [5]

Φάση σίγμα (σ)

Είναι η πιο συνηθισμένη ενδομεταλλική φάση που σχηματίζεται στους ανοξείδωτους χάλυβες. Η κυψελίδα της κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο τετραγωνικό σύστημα. Στους ωστενιτικούς χάλυβες το κρίσιμο εύρος σχηματισμού έχει αναφερθεί περίπου μεταξύ 550 °C. Στους ανοξείδωτους χάλυβες, η φάση σίγμα (σ) κατακρημνίζεται με περιεκτικότητα χρωμίου πάνω από 16%, ενώ η κινητική των αντιδράσεων κατακρήμνισης είναι πιο γρήγορη στη φάση του φερρίτη, λόγω της υψηλότερης διαχυσιμότητας του χρωμίου στο φερρίτη σε σχέση με τον ωστενίτη. Εκτός του χρωμίου και του μολυβδαινίου και άλλα στοιχεία αντικατάστασης θα μπορούσαν να παίξουν ρόλο στο σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ), καθώς επίσης και το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα το ποσοστό της φάσης σίγμα (σ) μπορεί να μειωθεί, καθώς ο άνθρακας θα δεσμεύσει αρκετή ποσότητα χρωμίου, προς σχηματισμό καρβιδίων του χρωμίου. Στο χώρο των συγκολλήσεων η ύπαρξη της φάσης σίγμα (σ) είναι άκρως ανεπιθύμητο φαινόμενο και αποτελεί το βασικό λόγο αστοχίας των συγκολλημένων ανοξείδωτων χαλύβων.

Η φάση σίγμα (σ), δεσμεύοντας χρώμιο και μολυβδαίνιο, μειώνει σημαντικά στην αντίσταση στη διάβρωση των ανοξείδωτων χαλύβων. Επειδή η φάση σίγμα (σ) είναι σκληρή και ψαθυρή, μειώνει την ολκιμότητα και δυσθραυστότητα, ιδιαίτερα στους ωστενιτικούς χάλυβες. Παρόλο που η επίδραση της στις μηχανικές ιδιότητες θεωρείται ζημιογόνα, έχει βρεθεί ότι μπορεί να βελτιώσει την αντιδιαβρωτική ικανότητα των ανοξείδωτων χαλύβων στο θειικό οξύ, στους διαφασικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Εκτιμήσεις από μελέτες δείχνουν ότι η επίδραση της φάσης σίγμα (σ) στην αντοχή των ανοξείδωτων χαλύβων στον ερπυσμό, συμβάλει στη βελτίωσή του. Κάποιες επιπλέον ιδιότητες της φάσης σίγμα (σ) είναι ότι μπορεί να αντέξει μέχρι και 600MPa τάση σε δοκιμή εφελκυσμού υψηλής θερμοκρασίας, ενώ η εκμετάλλευση των μαγνητικών ιδιοτήτων της μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό αλλαγών στη μικροδομή των ανοξείδωτων χαλύβων. [5]

Φάση χι (χ)

Η φάση χι (χ) ανήκει στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και έχει χημικό τύπο $(\text{Fe},\text{Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$ ενώ συχνά αναφέρεται να συνυπάρχει με τη φάση σίγμα (σ). Σχηματίζεται περίπου στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με τη φάση σίγμα (σ), έχουν

παρόμοια μορφολογία, αλλά η φάση χ (χ) εντοπίζεται σε αρκετά μικρότερο ποσοστό, ενώ περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό μολυβδαινίου. Το μολυβδαίνιο μπορεί να αντικατασταθεί πλήρως ή μερικώς από το βολφράμιο για τη βελτίωση της διάβρωσης υπό μηχανική φόρτιση ενώ μελέτες έδειξαν ότι βοηθά στο σχηματισμό της φάσης χ (χ), καθυστερώντας το σχηματισμό της φάσης σίγμα (σ). Η φάση χ (χ) έχει επιπτώσεις στην αντοχή στη διάβρωση και στις μηχανικές ιδιότητες (κυρίως μείωση της δυσθραυστότητας) στους ανοξείδωτους χάλυβες γενικότερα, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό από τη φάση σίγμα (σ), ενώ είναι δυσκολότερο οι επιπτώσεις αυτές να υπολογιστούν μεμονομένα για τη φάση χ (χ), λόγω του μικρότερου ποσοστού της στο χάλυβα. [5]

Φάση Laves

Με τον όρο φάση Laves γίνεται αναφορά σε μια ευρύτερη ομάδα ενδομεταλλικών φάσεων που τηρούν το στοιχειομετρικό τύπο AB_2 . Οι φάσεις αυτές σταθεροποιούνται με αυστηρούς γεωμετρικούς παράγοντες και αναλογία των ατόμων A και B. Η φάση Laves έχει στοιχειομετρικό τύπο AB_2 γενικό μοριακό τύπο Cr_2X ($X=Ti, Mo, Nb, Zr, Hf$ ή Ta) και ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, σε υψηλές θερμοκρασίες και στο κυβικό σε θερμοκρασία δωματίου. Η σύσταση τους στους ωστενιτικούς χάλυβες περιλαμβάνει συνήθως μεγάλο ποσοστό σε μολυβδαίνιο ενώ ο χημικός της τύπος είναι Fe_2X ($X=Mo, Nb, Ti$). Η φάση Laves στους χάλυβες ανήκει στο εξαγωνικό σύστημα, αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να κρυσταλλωθεί στο κυβικό σύστημα. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα της φάσης Laves, είναι το πυκνό δίκτυο των πλεγματοειδών ατελειών στη μικροδομή της, το οποίο σε κάποιους χάλυβες οφείλεται στη παρουσία του άνθρακα. Επίσης είναι γνωστή η κρυσταλλογραφική συγγένεια που παρουσιάζει με το καρβίδιο $M_{23}C_6$. Η επίδρασή της στις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των ανοξείδωτων χαλύβων θεωρείται επίσης ζημιογόνα, όπως συμβαίνει στις φάσεις σίγμα (σ) και χ (χ). [5]

Λοιπές φάσεις

Η φάση π (π) είναι ουσιαστικά ένα νιτρίδιο που κρυσταλλώνεται στο απλό κυβικό σύστημα και είναι πλούσιο σε χρώμιο, άζωτο, μολυβδαίνιο, νικέλιο και σίδηρο. Η φάση π (π) έχει βρεθεί σε περιοχές του πλέγματος όπου προηγουμένως έχει παρατηρηθεί μεγάλη συγκέντρωση χρωμίου, ενώ παράλληλα απαιτείται, για το

σχηματισμό της, μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με τις φάσεις σίγμα (σ), χι (χ) ή Laves. Επίσης η φάση R αποτελείται από κατακρημνίσματα πλούσιο σε μολυβδαίνιο με κρυσταλλική δομή εξαγωνική ή ρομβοεδρική (τρικλινές σύστημα). Η φάση R παρατηρείται συχνότερα στους διφασικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Η φάση αυτή έχει παρόμοια περιεκτικότητα σε σίδηρο, χρώμιο και μολυβδαίνιο με τη φάση Laves και είναι πιθανό να συνυπάρχουν. Άλλες φάσεις που εμφανίζονται συχνά, είναι η φάση G, η φάση J, η φάση R', η φάση S και η φάση Z. Τέλος οι φάσεις ήττα (η) και ταυ (τ) όπου και έχουν περιορισμένες αναφορές στους ανοξειδωτους χάλυβες. [5]

2.4 Παραγωγή

Ο ανοξειδωτος χάλυβας παράγεται σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου παρόμοιο με αυτόν που χρησιμοποιείται για την παραγωγή κοινού χάλυβα. Οι πρώτες ύλες είναι πρωτογενής σίδηρος, άνθρακας και άλλα μέταλλα, όπως το χρώμιο και το νικέλιο. Η αναλογία των πρώτων υλών εξαρτάται από την επιθυμητή τελική ποιότητα. Το υγρό μέταλλο από την ηλεκτρική κάμινο μεταφέρεται σε μεταλλάκτη AOD (Argon Oxygen Decarbonization) για την απομάκρυνση του περιεχόμενου άνθρακα με εμφύσηση οξυγόνου και αργού. Κατά την απανθράκωση, το αέριο μείγμα που εμφυσάται γίνεται όλο και πιο πλούσιο σε Αργό και έτσι η περιεκτικότητα του υγρού μετάλλου σε άνθρακα μειώνεται από 1,5% σε ποσοστό έως 0,015% κ.β. Η απανθράκωση του τήγματος μπορεί να γίνει και σε μεταλλάκτη VOD (Vacuum Oxygen Decarbonization) με εμφύσηση οξυγόνου υπό συνθήκες κενού. Μετά τον μεταλλάκτη, το υγρό καθαρίζεται υπό κενό για να απομακρυνθούν τα υπολειπόμενα σώματα. Κατόπιν χύνεται σε καλούπια για να παραχθούν πλινθώματα ή χύνεται κατά συνεχή τρόπο σε δοκούς ή σε πλάκες υπό πίεση. Η έλαση των πλινθωμάτων και των δοκών γίνεται εν θερμώ ή εν ψυχρώ. Τα φύλλα ανοξειδωτου χάλυβα συνήθως υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία (ανόπτηση) για να γίνουν πιο μαλακά, και σε καθαρισμό μέσα σε λουτρό οξέος για να καθαριστούν και να δημιουργηθεί πιο γρήγορα το λεπτό στρώμα Cr_2O_3 που προστατεύει τον χάλυβα από την διάβρωση. [1]

2.5 Χημικές συστάσεις ανοξείδωτων χαλύβων

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΧΑΛΥΒΑ	AISI (Η.Π.Α.)	DIN (ΓΕΡΜΑΝΙΑ)	C %	Si ≤%	Mn ≤%	P ≤%	S ≤%	Cr ≤%	Mo ≤%	Ni ≤%	ΆΛΛΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ
ΩΣΤΕΝΙΤΙΚΟΙ	201	1,4372	≤ 0,15	1,00	5,5-7,5	0,045	0,015	16,00-18,00	-	3,50-5,50	N 0,050 - 0,25
	301	1,4310	0,08 - 0,14	1,50	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	≤ 0,08	6,50-9,00	N ≤ 0,11
	302	-	≤ 0,15	0,75	2,00	0,045	0,030	17,00-19,00	-	8,00-10,00	N ≤ 0,10
	303	1,4305	≤ 0,15	1,00	2,00	0,045	0,15 - 0,35	17,00-19,00	-	8,00-10,00	N ≤ 0,11, Cu ≤ 1,00
	304	1,4301	≤ 0,07	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	8,50-10,50	N ≤ 0,11
	304L	1,4306	≤ 0,03	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	10,00-12,50	N ≤ 0,11
	304L	1,4307	≤ 0,03	1,00	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	-	8,00-10,00	N ≤ 0,11
	304LN	1,4311	≤ 0,03	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	9,00-11,50	N 0,12 - 0,20
	304N	-	≤ 0,08	0,75	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	8,00-10,50	N 0,10 - 0,16
	304H	1,4948	0,04 - 0,08	1,00	2,00	0,035	0,015	16,00-18,00	-	8,00-11,00	N ≤ 0,11
	305	1,4303	≤ 0,07	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	10,50-12,00	N ≤ 0,11
	309S	1,4833	≤ 0,15	1,00	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	-	12,00-14,00	N ≤ 0,11
	310S	1,4845	≤ 0,10	1,50	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	-	19,00-22,00	N ≤ 0,11
	314	1,4841	≤ 0,20	1,50-2,50	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	-	19,00-22,00	N ≤ 0,11
	316	1,4401	≤ 0,07	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,00-2,50	10,50-13,50	N ≤ 0,11
	316	1,4436	≤ 0,07	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,50-3,00	11,50-14,00	N ≤ 0,11
	316H	-	0,04 - 0,10	0,75	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,00-3,00	10,00-14,00	-
	316N	-	≤ 0,08	0,75	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,00-3,00	10,00-14,00	N 0,10 - 0,16
	316L	1,4404	≤ 0,03	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,00-2,50	11,00-14,00	N ≤ 0,11
	316L	1,4432	≤ 0,03	1,00	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	2,50-3,00	10,50-13,00	N ≤ 0,11
	316L	1,4435	≤ 0,03	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,50-3,00	12,50-15,00	N ≤ 0,11
	316LN	1,4406	≤ 0,03	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,00-2,50	10,50-13,50	N 0,12 - 0,20
	316TI	1,4571	≤ 0,10	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	2,00-2,50	10,50-13,50	Ti ≥ 5x%C
	317	1,4449	≤ 0,08	0,75	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	3,00-4,00	11,00-15,00	N ≤ 0,10
	317L	1,4438	≤ 0,025	1,00	2,00	0,025	0,020	16,00-18,00	3,00-4,00	15,00-17,00	N ≤ 0,11
	317LMN	1,4439	≤ 0,04	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	4,00-5,00	12,50-14,50	N 0,10 - 0,20
	321	1,4541	≤ 0,10	1,00	2,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	9,00-11,50	Ti ≥ 5x%C
	321H	1,4878	≤ 0,10	1,00	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	-	9,00-12,00	5x%C ≤ Ti ≤ 0,80
330	1,4864	≤ 0,015	1,00-2,00	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	-	33,00-37,00	N ≤ 0,11	
347	1,4550	≤ 0,08	1,00	2,00	0,045	0,015	16,00-18,00	-	9,00-12,00	10x%C ≤ Nb ≤ 1,00	
ΦΕΡΡΙΤΙΚΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΙ	405	1,4002	≤ 0,08	1,00	1,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	-	Al 0,10 - 0,30
	409	1,4512	≤ 0,08	1,00	1,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	≤ 0,50	6x(C+N) ≤ Ti ≤ 6x%C
	430	1,4016	≤ 0,10	1,00	1,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	-	-
	430F	1,4104	0,10 - 0,17	1,00	1,50	0,045	0,15-0,35	16,00-18,00	0,20-0,30	-	-
	446	1,4749	0,15 - 0,20	1,00	1,00	0,040	0,015	16,00-18,00	-	-	N 0,15 - 0,25
ΜΑΡΤΕΝΣΙΚΟΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΙ	410	1,4024	0,12 - 0,17	1,00	1,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	-	-
	420	1,4021	0,17 - 0,22	1,00	1,00	0,045	0,030	16,00-18,00	-	-	-
	420	1,4028	0,26 - 0,35	1,00	1,50	0,040	0,015	16,00-18,00	-	-	-

[4]

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες σχετικές εικόνες για διάφορες χρήσεις και μορφές ανοξείδωτων χαλύβων.



Εικόνα 5: Διάφορα σχήματα και μορφές δοκιμίων ανοξείδωτου χάλυβα [6]



Εικόνα 6: Οικιακή εφαρμογή [6]



Εικόνα 7: Αρχιτεκτονική εφαρμογή [6]



Εικόνα 8: Βιομηχανική εφαρμογή [6]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

3.1 Εισαγωγή στη διάβρωση

Τα μέταλλα τείνουν να φθείρονται-εκφυλίζονται κατά την επαφή τους με την ατμόσφαιρα, το νερό και άλλα φυσικά ή βιομηχανικά περιβάλλοντα. Δεν υπάρχει μέταλλο που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική ιδιότητα που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που είναι πιο σταθερές. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητές τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λπ.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ό τι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξειδία ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποία προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

[7]

3.2 Ορισμός της διάβρωσης

“Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήματα του”.

Σε οποιεσδήποτε συνθήκες η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Η διάβρωση που χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητη, πραγματοποιείται σε φυσικό περιβάλλον: στον αέρα, σε γλυκό ή θαλασσινό νερό ή στο έδαφος. Σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (όπως χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λπ.) η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται και σε αυτή την περίπτωση η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως εκβιασμένη. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$

Το φαινόμενο είναι επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Ως επιφάνεια του μετάλλου δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική, που περιλαμβάνει και τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής. Είναι δυνατό να σχηματίζονται στην επιφάνειά του ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτή, με αποτέλεσμα το συνολικό βάρος να παραμένει σταθερό ή ακόμα και να αυξάνει. Έτσι ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του.

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την παρατήρηση ότι σε αυτά υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα). [8,9]

3.3 Μορφές της διάβρωσης

3.3.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται γενικά από χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωρά ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας. Τα προϊόντα διάβρωσης παραμένουν συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια αλλά μπορούν να αφαιρεθούν κάτω από την επίδραση της ταχύτητας, με μηχανική δράση ή άλλους μηχανισμούς. Εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα, αλλά, και σε ξηρή ατμόσφαιρα (οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες οπότε το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να είναι είτε προστατευτικό είτε όχι. Από τεχνικής πλευράς αποτελεί το απλούστερο είδος διάβρωσης γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές.

Ο χάλυβας που έχει οξειδωθεί στην ατμόσφαιρα και η διάβρωση των κραμάτων χαλκού στο νερό της θάλασσας είναι κοινά παραδείγματα όπου εμφανίζεται συνήθως η ομοιόμορφη διάβρωση. Ο χάλυβας, όταν βυθιστεί στο νερό της θάλασσας μπορεί να διαβρωθεί ομοιόμορφα αλλά, κάτω από ορισμένες περιστάσεις, είναι πιθανό να υποστεί ανομοιόμορφη διάβρωση. [7]



Εικόνα 9: Ομοιόμορφη διάβρωση μεταλλικής σκεπής σε ατμοσφαιρικές συνθήκες [7]

3.3.2 Διάβρωση με βελονισμούς

Σε αυτό το είδος διάβρωσης παρουσιάζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας. Έστω κι αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή τελικά σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες. Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Το περιβάλλον που δημιουργεί κυρίως απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων.

Τα περισσότερο ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης, είναι αυτά που προστατεύονται με λεπτά στρώματα οξειδίων, όπως ο χαλκός, ο ανοξείδωτος χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο. Μπορεί όμως να εμφανιστεί και στο κοινό χάλυβα, το σίδηρο, το μολύβδο και πολλά άλλα μέταλλα. [7]



Εικόνα 10: Διάβρωση με βελονισμούς [7]

3.3.3 Διάβρωση χαραγής

Μια σχισμή ή μια προφυλαγμένη περιοχή μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει συχνά αιτία έντονης εντοπισμένης διάβρωσης εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Οποιαδήποτε κατάσταση που δημιουργεί μια διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου μπορεί να προκαλέσει αυτό το είδος διάβρωσης. Ο βασικός μηχανισμός είναι ουσιαστικά ο ίδιος όπως στη γαλβανική διάβρωση αλλά στην περίπτωση της διάβρωσης σε σχισμές η κατευθυντήρια δύναμη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των περιοχών του ίδιου του μετάλλου που εκτίθεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και όχι τη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που εκτίθενται στο ίδιο περιβάλλον. Τα ποσοστά διάβρωσης επηρεάζονται από το λόγο επιφανειών ανόδων/καθόδων όπως γίνεται στη γαλβανική διάβρωση. Στη διάβρωση χαραγής, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη ροή των ιόντων μπορεί επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον περιορισμό της διάβρωσης. Φαινόμενο που σχετίζεται με το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ο διαφορικός αερισμός. Αυτή η μορφή διάβρωσης είναι συχνά η δυσκολότερη στο να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού και είναι επίσης μια από τις πιο κοινές αιτίες της αστοχίας του ναυτικού εξοπλισμού. [7]



Εικόνα 11: Διάβρωση χαραγής [7]

3.3.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση

Μεταξύ δύο σε επαφή ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον υφίσταται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος). Αυτή η μορφή διάβρωσης επιτίθεται συνήθως στις συνδέσεις των μετάλλων, ή τις περιοχές όπου ένα κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται από άλλο. [7]



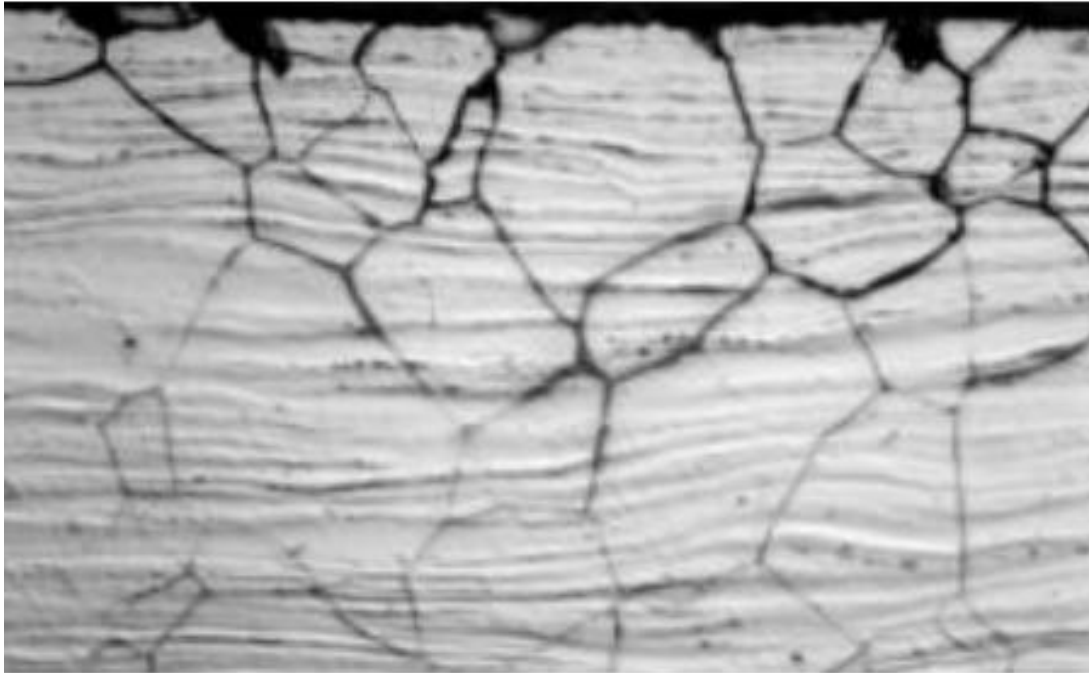
Εικόνα 12: Γαλβανική διάβρωση [7]

3.3.5 Περικρυσταλλική διάβρωση

Το είδος αυτό της διάβρωσης εμφανίζεται στα περατωτικά όρια των μεταλλικών κόκκων όπου σχηματίζονται τοπικά γαλβανικά στοιχεία είτε λόγω υψηλότερης κρυσταλλικής ενέργειας των σημείων αυτών είτε λόγω συγκέντρωσης εκεί ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Για τον έλεγχο της εμφάνισης του συγκεκριμένου είδους διάβρωσης απαιτείται συχνά η μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων.

Ειδική περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης αποτελεί η διάβρωση στη περιοχή των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. Αντιμετωπίζεται με

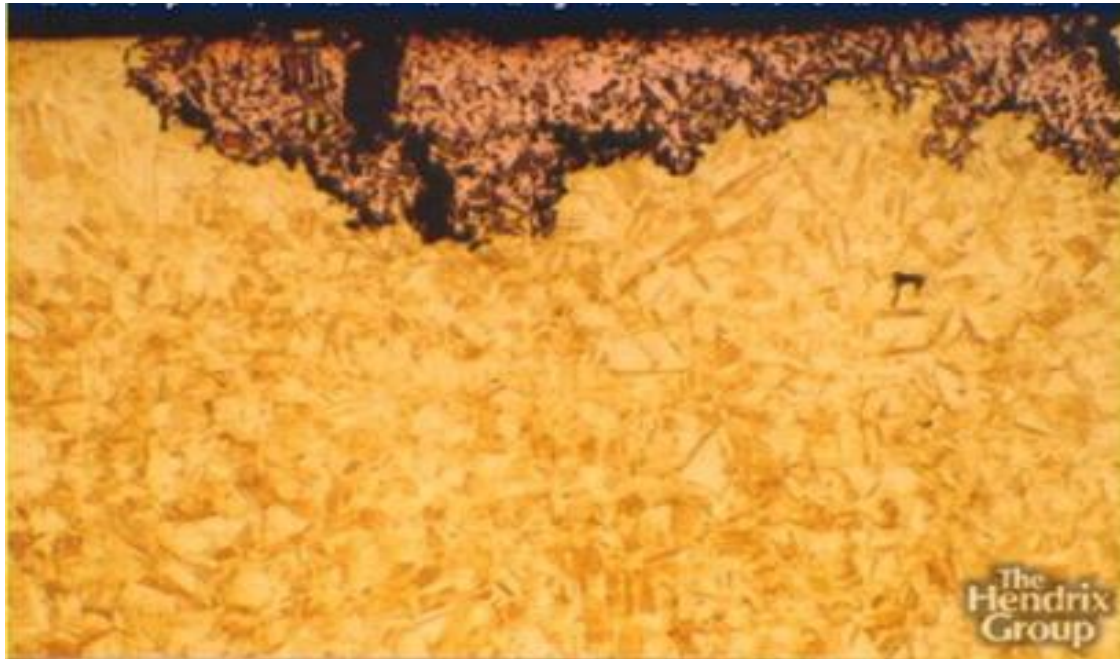
θερμική κατεργασία έξω από τη ζώνη ευαισθητοποίησης, ελάττωση του περιεχόμενου άνθρακα κάτω από 0.03%, προσθήκη καρβιδίων Ta, Ti, Nb, κ.ά. [7]



Εικόνα 13: Περικρυσταλλική διάβρωση ανοξειδωτου χάλυβα όπως παρατηρείται από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο [7]

3.3.6 Εκλεκτική προσβολή

Εκλεκτική διάβρωση είναι η απομάκρυνση ενός μόνο στοιχείου από ετερογενές στερεό κράμα. Εμφανίζεται μόνο σε κράματα όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα δημιουργούν στερεό διάλυμα. Κατά τη διαβρωτική διαδικασία διαλύεται μόνο το λιγότερο ευγενές μέταλλο ενώ το υπόλοιπο διατηρεί τη μεταλλική του μορφή αλλά με μεγάλη μείωση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από τη σύνθεσή τους και αυξάνει με τη συγκέντρωση του ευγενέστερου συστατικού. [7]



Εικόνα 14: Εκλεκτική διάβρωση [7]

3.3.7 Τύποι διάβρωσης που επηρεάζονται από μηχανικούς παράγοντες

Στην πράξη υπάρχουν τύποι διάβρωσης που προκαλούνται από τη συντονισμένη δράση μηχανικών και χημικών παραγόντων. Ανάλογα με τη φύση των μηχανικών τάσεων που δρουν διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

1. Μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο

α) Διάβρωση εκτριβής ή ρευστού: Πρόκειται για την αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής του μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης του υγρού διαβρωτικού μέσου και της μεταλλικής επιφάνειας. Η διάβρωση εκτριβής αντιμετωπίζεται με επιλογή κατάλληλων υλικών, εισαγωγή φίλτρων για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, πρόσδοση ομαλής εσωτερικής επιφάνειας των σωληνώσεων, αποφυγή διακοπόμενης και τυρβώδους ροής, επικάλυψη με διαφόρων ειδών επιστρώματα κ.α..



Εικόνα 15: Διάβρωση ρευστού. Σταγονίδια νερού που έχουν προσκρούσει πάνω στα πτερύγια ενός αεροστροβίλου [10]

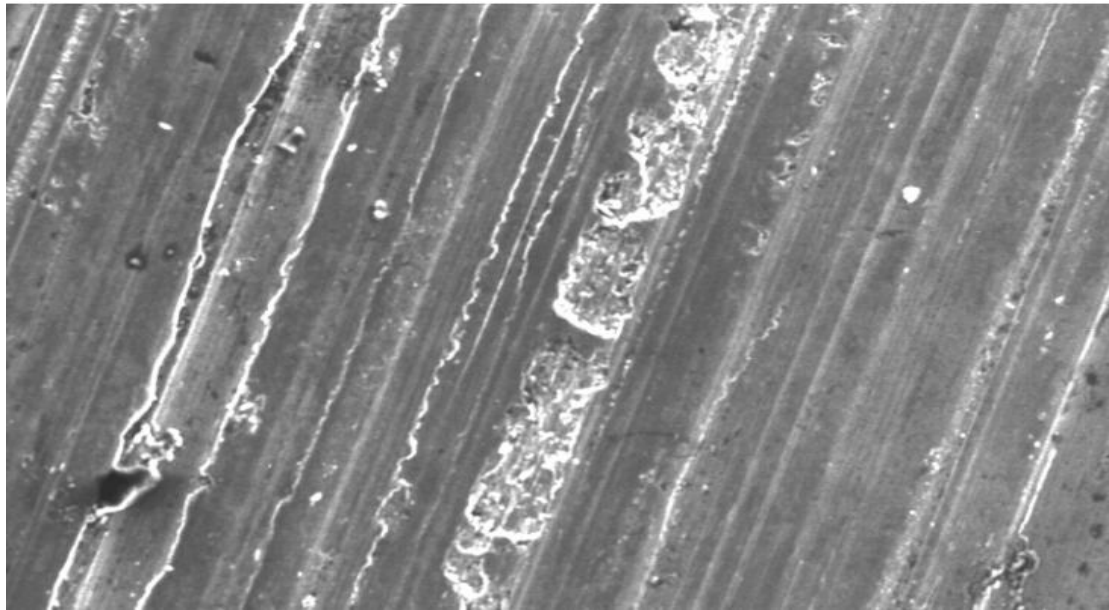
β) Σπηλαιώδης διάβρωση: Οφείλεται στο σχηματισμό φυσαλίδων ατμού μέσα σε ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα. Οι φυσαλίδες σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα πρόσκρουσης σε αυτήν υψηλής πίεσης.



Εικόνα 16: Σπηλαιώδης διάβρωση [11]

2. Μηχανική δράση ενός στερεού σώματος στο μέταλλο

Διάβρωση από τριβή: Ως διάβρωση από τριβή ορίζεται η προσβολή που συμβαίνει στη διεπιφάνεια δύο σε επαφή επιφανειών, μία τουλάχιστον εκ των οποίων είναι μεταλλική, όταν υπό φορτίο υφίστανται ελαφριά σχετική ολίσθηση η μία προς την άλλη.



Εικόνα 16: Διάβρωση από τριβή χαλύβδινης επιφάνειας [10]

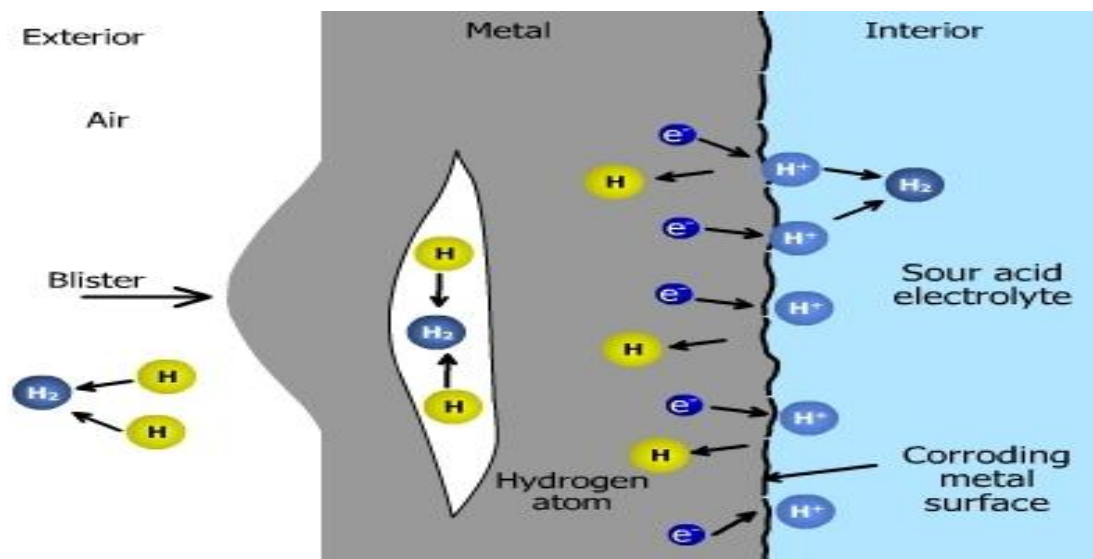
3. Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο

α) Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση: Είναι η συνδυασμένη δράση τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών εφελκυστικών τάσεων. Το αποτέλεσμα της είναι η δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στη διεύθυνση της μηχανικής τάσης.



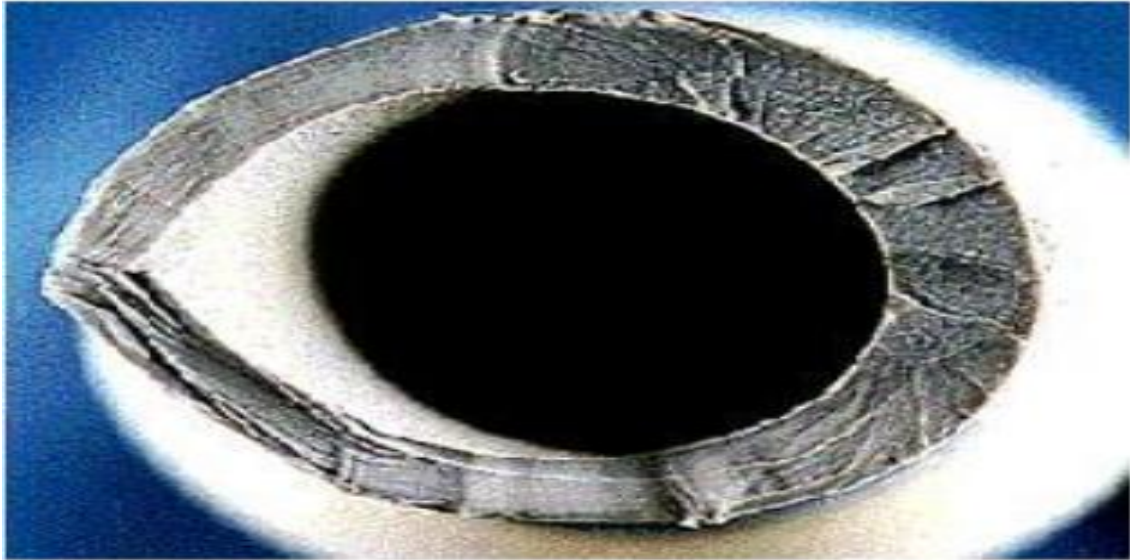
Εικόνα 17: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση [11]

β) Βλάβη από υδρογόνο: Προκαλείται από τη ρόφηση υδρογόνου από το μέταλλο χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια.



Εικόνα 18: Φουσκάλες υδρογόνου στο τοίχωμα ενός δοχείου [11]

γ) Διάβρωση κόπωσης: Είναι η συνδυασμένη δράση διαβρωτικής προσβολής και κυκλικών τάσεων δηλ. γρήγορα εναλλασσομένων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων. Οδηγεί σε ψαθυρή θραύση των κατασκευών για φορτίσεις της τάξης ακόμα και του 10% του όριου θραύσης. [7]



Εικόνα 19: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση [11]

3.3.8 Θερμογαλβανική διάβρωση

Είναι η διάβρωση που προκαλείται από την εμφάνιση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής. Προκαλείται διαφορετική πόλωση του μετάλλου, οπότε δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές που οδηγούν σε τοπική προσβολή. Αντιμετωπίζεται με αποφυγή ανομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης ή θέρμανση τμήματος κατασκευής, κατάλληλο σχεδιασμό για αποφυγή επαφής με υγρά από εξωτερική πηγή διαφορετικής θερμοκρασίας και εξασφάλιση της συνέχειας της μόνωσης ή της επένδυσης. [7]

3.3.9 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση

Ως βιολογική διάβρωση ορίζεται η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια). Ποικιλίες των μικροοργανισμών αυτών αναπτύσσονται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν είτε άμεσα τις ανοδικές και καθοδικές δράσεις είτε με προσβολή των προστατευτικών επιστρωμάτων ή/και των αναστολέων είτε με παραγωγή διαβρωτικών ουσιών είτε με παραγωγή αποθέσεων με τη μορφή σωρών ή εξογκωμάτων. [7]



Εικόνα 20: Μικροβιολογική διάβρωση [7]

3.3.10 Ατμοσφαιρική διάβρωση

Στην ατμοσφαιρική διάβρωση, ο ηλεκτρολύτης είναι υγρασία από την ομίχλη, τη δροσιά, το θαλασσινό νερό ή άλλες πηγές. Οι τρεις παράγοντες που έχουν την περισσότερη επιρροή στη διαβρωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας είναι:

1. Το χρονικό διάστημα που οι επιφάνειες εκτίθενται στην υγρασία
2. Το ποσοστό χλωριδίου από τη θάλασσα που φθάνει στην επιφάνεια
3. Το ποσοστό των βιομηχανικών ρύπων (κυρίως οξέα) που φθάνουν στις επιφάνειες.

Σε όλα τα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα υπάρχει άφθονο οξυγόνο, κατά συνέπεια η διάβρωση των περισσότερων μετάλλων στα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα δεν περιορίζεται από το ποσό παρόντος οξυγόνου και μπορεί να προχωρήσει γρήγορα υπό την παρουσία του ηλεκτρολύτη. Γενικά, οι λιγότερο διαβρωτικές ατμόσφαιρες βρίσκονται στις ξηρές περιοχές και οι πιο διαβρωτικές περιοχές είναι οι βιομηχανικές ή περιοχές κοντά σε ναυπηγεία. Η διαβρωτικότητα των υγρών τροπικών τοποθεσιών οφείλεται στην μεγάλης διάρκειας υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις, οι τοπικοί παράγοντες και τα χαρακτηριστικά του σχεδιασμού των κατασκευών έχουν συχνά τέτοια επιρροή στην εμφάνιση της διάβρωσης που υπερβαίνουν τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες. [7]



Εικόνα 21: Ατμοσφαιρική διάβρωση [11]

3.3.11 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής

Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Τα ρεύματα αυτά μπορεί να προέρχονται από σιδηρόδρομους, διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας, κ.λ.π. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές. Αντιμετωπίζεται με κατάλληλη σύνδεση διατάξεων, ηλεκτρική μόνωση, επιφανειακά επιστρώματα, καθοδική προστασία, χρήση μη αγώγιμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων. [7]

3.4 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω κάθε μέταλλο ή κράμα σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο έχει την τάση να διαβρωθεί ανεξάρτητα από το διαβρωτικό περιβάλλον που βρίσκεται. Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει ρόλο από την άποψη της ταχύτητας, της αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της.

Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

α. Ατμοσφαιρικός αέρας (ξηρός ή υγρός, καθαρός ή ρυπασμένος):

Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η διαβρωτική του δράση κυρίως οφείλεται στην ύπαρξη σε

αυτόν οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας (SO_2 , NO_x , H_2S , NH_3).

β. Έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο) :

Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του.

γ. Γλυκό νερό:

Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

δ. Θαλασσινό νερό:

Η διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα αλάτων, στο διαλυμένο σε αυτό οξυγόνο αλλά και στην ύπαρξη μικροοργανισμών.

ε. Κανσαέρια ή θερμά αέρια:

Τα περισσότερα κανσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν.

στ. Χημικό περιβάλλον:

Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής.

ζ. Πυρηνικό περιβάλλον:

Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό. Και αυτό γίνεται επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή και τις ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.[7]



Εικόνα 22: Διάβρωση μεταλλικών αντικειμένων στο έδαφος [11]



Εικόνα 23: Διάβρωση πηδαλίου και έλικας λόγω θαλασσινού περιβάλλοντος [11]

3.5 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Με τη θερμοδυναμική (μακροσκοπική) εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, καθορίζονται τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησης της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που πραγματοποιείται κατά το φαινόμενο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όλα σχεδόν τα μέταλλα, εκτός από τα ευγενή βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων και αποτελούν τα ορυκτά. Τα μεταλλεύματα, τα μείγματα δηλαδή των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις, είναι τα φυσικά προϊόντα από τα οποία εξάγονται τα μέταλλα. Είναι επομένως η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων. Η μετατροπή των μεταλλευμάτων σε μέταλλα πραγματοποιείται με πρόσληψη ηλεκτρονίων και αφαίρεση του οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τη μεταλλουργία. Η μετατροπή αυτή όμως είναι πράξη αντίστροφη της αυθόρμητης και απαιτεί την δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T \Delta S$), από την αρχική, εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος.

Επομένως τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους. Οπότε σύμφωνα με τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο, έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, και να επανέλθουν στη φυσιολογική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή όπου θα μετατραπούν σε χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης οξειδία ή και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας, την ελεύθερη ενέργεια τους (F), ή την ελεύθερη ενθαλπία τους (G), ή το χημικό δυναμικό τους (μ), και αυξάνοντας την εντροπία τους (S).

Σύμφωνα με τη θεωρία του Wagner ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Το μέταλλο ή κράμα αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδο), αφού σε αυτό γίνονται οξειδώσεις, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο (κάθοδο) του γαλβανικού στοιχείου.

Τα δυναμικά που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία και για

μέταλλα που έχουν υποστεί ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειάς τους (χωρίς αταξίες δομής) βρίσκεται ότι είναι μεταξύ 320-450 mV, ενώ για μέταλλα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία (χωρίς ενεργά κέντρα δηλαδή) βρίσκεται μεταξύ 250-350 mV. Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων:

- i. Από πρόσμιξη αγενέστερου μετάλλου
- ii. Από πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική πρόσμιξη.
- iii. Από γεωμετρικές αταξίες δομής.
- iv. Από ενδόκοκες αταξίες δομής.
- v. Από διαφορικό αερισμό (εύκολη ή όχι, πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου).

Το ολικό δυναμικό, που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους πιο πάνω τρόπους, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Σύμφωνα με το κριτήριο της χημικής θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης, η αρνητική τιμή του $\Delta\mu^\circ_{ολ}$, δηλαδή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού, αποδεικνύει ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν οι θερμοδυναμικά επιτρεπτές για την έναρξη της διάβρωσης σε συνηθισμένη θερμοκρασία, ή και κάτω από αυτή και χωρίς υγρασία. Η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης είναι υψηλότερη από τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή λόγω των εμποδίων και των πεδήσεων, όπως η έλλειψη αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών, με τις οποίες εξασφαλίζεται η συνέχιση της διάβρωσης.. Το $\Delta\mu^\circ_{ολ}$ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta\mu^\circ_{ολ} = -E_o n_e F'$$

όπου E_o : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο

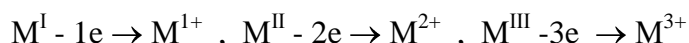
και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 25 °C

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν

F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Η τιμή του κανονικού ($C=1$, $t=25$) δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων καθορίζει την προδιάθεσή τους για διάβρωση. Τα δυναμικά του πίνακα της

ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων είναι και τα δυναμικά διάβρωσής τους αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση:



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση.

Σε περίπτωση που τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C, τότε το δυναμικό διάβρωσης υπολογίζεται από το νόμο του Nernst:

$$E = E_0 - (RT/nF) \cdot \log (M^+)$$

απ' όπου βγαίνει το συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα.

Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό της προδιάθεσης για διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πρόβλεψη αυτή πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. [7]

3.6 Κινητική της διάβρωσης και μηχανισμοί της

Σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης που διερευνά το φαινόμενο μακροσκοπικά, η κινητική της διάβρωσης μελετά τον μικροσκοπικό μηχανισμό της, δηλαδή την ταχύτητα και τις συνθήκες που επηρεάζουν τη δημιουργία και την εξέλιξη του φαινομένου, γεγονός που συμβάλει αποφασιστικά στην αντιμετώπισή του. Με εξαίρεση τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και ορισμένες περιπτώσεις της ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, όλα τα υπόλοιπα είδη διάβρωσης, ανεξάρτητα από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, των δράσεων που πραγματοποιούνται, της διάβρωσης και της κλίμακας, ανάγονται ποιοτικά στους δύο ακόλουθους μηχανισμούς:

- τον ηλεκτροχημικό μηχανισμό του Wagner και
- τον χημικό μηχανισμό

3.6.1 Μηχανισμός κατά Wagner

Όπως ήδη έχει αναφερθεί μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με αρνητικό πόλο το μέταλλο ή το κράμα και θετικό πόλο το

διαβρωτικό περιβάλλον. Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης.

Το παραπάνω γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο και τα ιόντα του μετάλλου, ακολουθώντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, οδεύουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον και σχηματίζοντας προϊόντα διάβρωσης, από τη διεπιφάνεια μετάλλου-προϊόντος διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Προς την ίδια κατεύθυνση οδεύει ισοδύναμος αριθμός ηλεκτρονίων. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = I t M / ne F'$$

όπου, β : βάρος οξειδίου που παράγεται [gr]

I : ένταση του ρεύματος [A]

t : χρόνος [sec]

M : μοριακό βάρος του οξειδίου

ne : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοίον

F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στην περίπτωση ομοιόμορφης διάβρωσης αρχικά καλύπτεται όλη η επιφάνεια από λιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Κατά το στάδιο αυτό και μέχρι πάχους **1000Å**, η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο:

$$y^3 = Kt,$$

όπου : y : πάχος προϊόντος διάβρωσης,

K : σταθερά της ταχύτητας,

t : χρόνος.

Στην συνέχεια, μετά το στάδιο αυτό, έχουμε την παραβολή εξάνθησης: $y^2 = Kt$,

για $y > 1000\text{Å}$,

Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας.

Στην περίπτωση που η συνοχή του μετάλλου ή κράματος είναι πολύ μεγάλη, τότε δεν σχηματίζεται αξονική τρύπα, αλλά χωρίς να αλλάζει ο μικροσκοπικός μηχανισμός του φαινομένου, η χρονική εξέλιξη του φαινομένου δίνεται από την πιο κάτω σχέση, την πρώτη εξίσωση διάχυσης του Fick και η οποία είναι σπανιότερη της παραβολής εξάνθησης:

$$y=Kt$$

Η σταθερά της ταχύτητας K, στις πιο πάνω εξισώσεις, δίνεται από την σχέση:

$$K=2 \cdot E_{\delta} \cdot \mu_{+}' \cdot \mu_{e}' \cdot u \cdot V_m / n_e \cdot F'$$

- Το δυναμικό διάβρωσης (E_{δ}).
- Τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου (μ_{+}') και των ηλεκτρονίων (μ_{e}') στο προϊόν διάβρωσης.
- Την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης (u), επομένως και την ένταση διάβρωσης.
- Τον μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης (V_m).
- Το σθένος του μετάλλου (n_e).
- Τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση:

$$\log K = -(q^*/(2.3 \cdot R \cdot T)) + \log A$$

όπου $q^*=18 \text{ kcal/mol} = 76 \text{ KJ/mol}$, η ενέργεια ενεργοποίησης, T: απόλυτη θερμοκρασία, R: σταθερά των αερίων και A: σταθερά

Επισημαίνεται ότι το K αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχουν όμως και ορισμένες περιπτώσεις όπου παρατηρείται ελάττωση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί, με την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα και αυτό υπερκαλύπτει την αύξηση του αριθμού των άτακτων ιόντων και της ευκινησίας τους.

- Την καθαρότητα ή όχι και από την πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του E_{δ} στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας, K, χρησιμοποιώ την σχέση:

$$E_{\delta} + (0,059/4) \cdot \log Pa$$

όπου Pa: μερική πίεση αερίου, όταν είναι σε μίγμα (αέρας) ή η πίεση του αερίου, όταν είναι καθαρό.

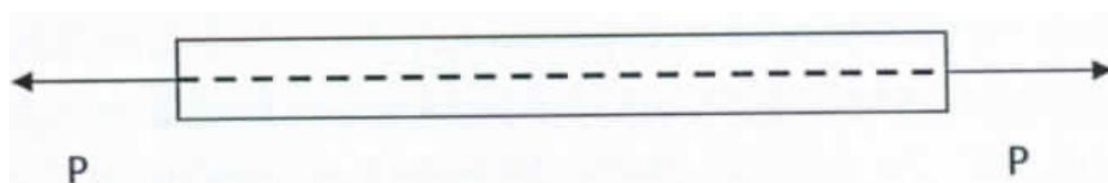
- Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων (αταξιών δομής).

Ο μηχανισμός Wagner είναι πολύ γενικής ισχύος και ισχύει για όλες τις ηλεκτροχημικές και ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης διαβρώσεις. [7]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ

4.1 Μονοαξονικός εφελκυσμός

Το πείραμα του εφελκυσμού αποτελεί την σπουδαιότερη ίσως πειραματική διαδικασία μέτρησης της μηχανικής συμπεριφοράς των υλικών σε αξονικά φόρτια. Η αρχή λειτουργίας των πειραμάτων εφελκυσμού στηρίζεται στην επιβολή δυο δυνάμεων ίδιου μέτρου, ίδιας διεύθυνσης και αντίθετης φοράς κατά τον κεντροβαρικό διαμήκη άξονα ενός υλικού με σημεία εφαρμογής τα άκρα του.



Εικόνα 24: Επιβολή εφελκυστικών φορτίων σε δοκίμιο Al2024 [12]

Οι επιβαλλόμενες αξονικές δυνάμεις, τείνουν να επιμηκύνουν το δοκίμιο με αποτέλεσμα , εάν οι επιβαλλόμενες δυνάμεις ξεπεράσουν μια κρίσιμη τιμή, η παραμόρφωση του δοκιμίου θα είναι μόνιμη (πλαστική παραμόρφωση).

Σε πακτωμένο δοκίμιο αλουμινίου, υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C, επιβάλλεται αξονικό φορτίο P, στο ελεύθερο άκρο του. Το αρχικό μήκος του δοκιμίου είναι L_0 και η διατομή του είναι τετραγωνική $A \text{ m}^2$. Υπό την επίδραση της ανωτέρου δύναμης παρατηρείται μια παραμόρφωση του δοκιμίου κατά Δl .

Ο Hooke, μελετώντας το ανωτέρω πείραμα, διαπιστώσε ότι ο παράγοντας $P/\Delta l$ παραμένει σταθερός, όταν μεταβληθεί το επιβαλλόμενο φορτίο. Βάσει της ανωτέρω παρατήρησης ο Hooke διατύπωσε τον γενικευμένο νόμο της ελαστικότητας βάσει του οποίου:

$$\frac{E \cdot A \cdot \Delta L}{L_0} = P$$

Όπου:

E: μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο Young N/m²

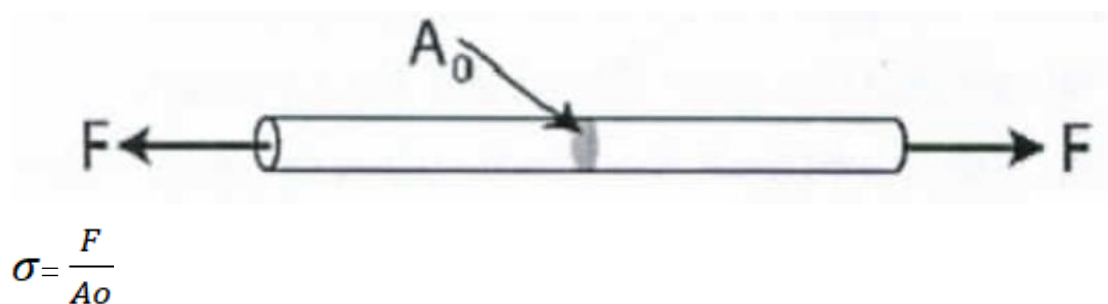
A: διατομή υλικού m²

Δl: διαμήκης παραμόρφωση δοκιμίου m

L₀: αρχικό μήκος δοκιμίου

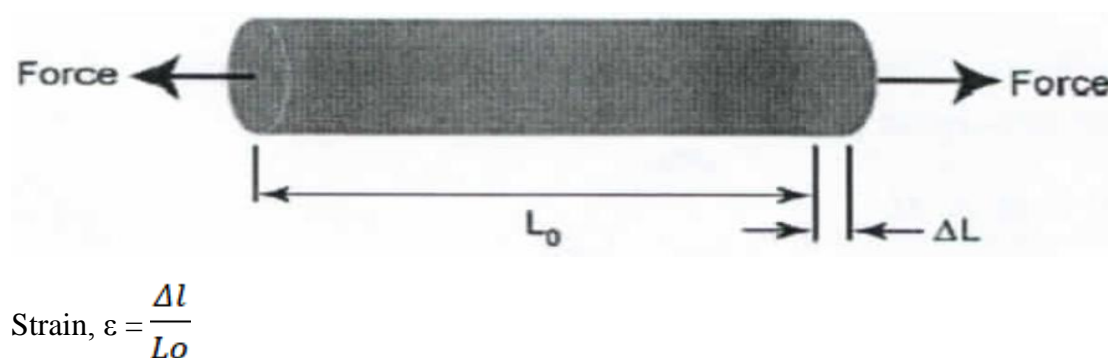
P: επιβαλλόμενη, κάθετη στη διατομή, δύναμη N

Στην επιστήμη της Αντοχής των υλικών η έννοια της δύναμης και της επιμήκυνσης που προκαλεί σε ένα στερεό δεν είναι μονοσήμαντες. Προκειμένου να ορισθούν τα πραγματικά μεγέθη της καταπόνησης, ορίζεται το μέγεθος της μηχανικής τάσης ως το πηλίκο της επιβαλλόμενης δύναμης σε ένα δοκίμιο προς τη δόκιμη αυτού. Εφόσον η επιβαλλόμενη δύναμη F σε ένα δοκίμιο εφαρμόζεται κάθετα στη διατομή του δοκιμίου τότε η εν λόγω μηχανική τάση ονομάζεται ορθή και συμβολίζεται με το σύμβολο σ (stress).



Εικόνα 25: Ορισμός ορθής μηχανικής τάσης σ [12]

Σε ένα δοκίμιο αρχικού μήκους L₀, το οποίο υπό την επίδραση της δύναμης F εμφανίζει επιμήκυνση ΔL, ορίζεται το μέγεθος ε το οποίο καλείται ανηγμένη παραμόρφωση (strain), ή αλλιώς παραμόρφωση.



Εικόνα 26: Ορισμός ανηγμένης παραμόρφωσης ε [12]

Βάσει των ορισμών των μεγεθών ορθής τάσεως ανηγμένης παραμόρφωσης, ο γενικευμένος νόμος του Hooke, εμφανίζεται με τη μορφή της σχέσεως, η οποία και αποτελεί το νόμο του Hooke για τις ορθές μηχανικές τάσεις.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{όπου,}$$

σ : ορθή μηχανική τάση N/m^2

E : Μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο Young N/m^2

ε : ανηγμένη παραμόρφωση

Τα δοκίμια που χρησιμοποιούνται στις δόκιμες του ομοαξονικού εφελκυσμού είναι είτε κυκλικής διατομής, είτε ελάσματα με τυποποιημένες διαστάσεις, παραλληλεπίπεδης διατομής.

Η επιμήκυνση του δοκιμίου, μετρείται στο κεντρικό τμήμα του δοκιμίου, το οποίο καλείται κ ωφέλιμο μήκος και είναι πάντοτε μικρότερο από το συνολικό τμήμα του δοκιμίου, δεδομένου ότι τα άκρα του δοκιμίου βρίσκονται συγκρατημένα εντός των σιαγόνων – αρπάγων του οργάνου. Οι μηχανές εφελκυσμού συνήθως πραγματοποιούν τις δόκιμες σε κατακόρυφη θέση, κατά την οποία το δοκίμιο τοποθετείται εντός των αρπάγων, όπου η κάτω αρπάγη παραμένει ακίνητη, ενώ η πάνω αρπάγη κινείται κατακόρυφα προς τα πάνω, ανάλογα με τον επιλεγμένο ρυθμό κίνησης. Ο ρυθμός ανόδου της άνω αρπαγής και η ταυτόχρονη επιβολή δύναμης συγκράτησης του δοκιμίου εντός αυτής μπορεί να είναι :

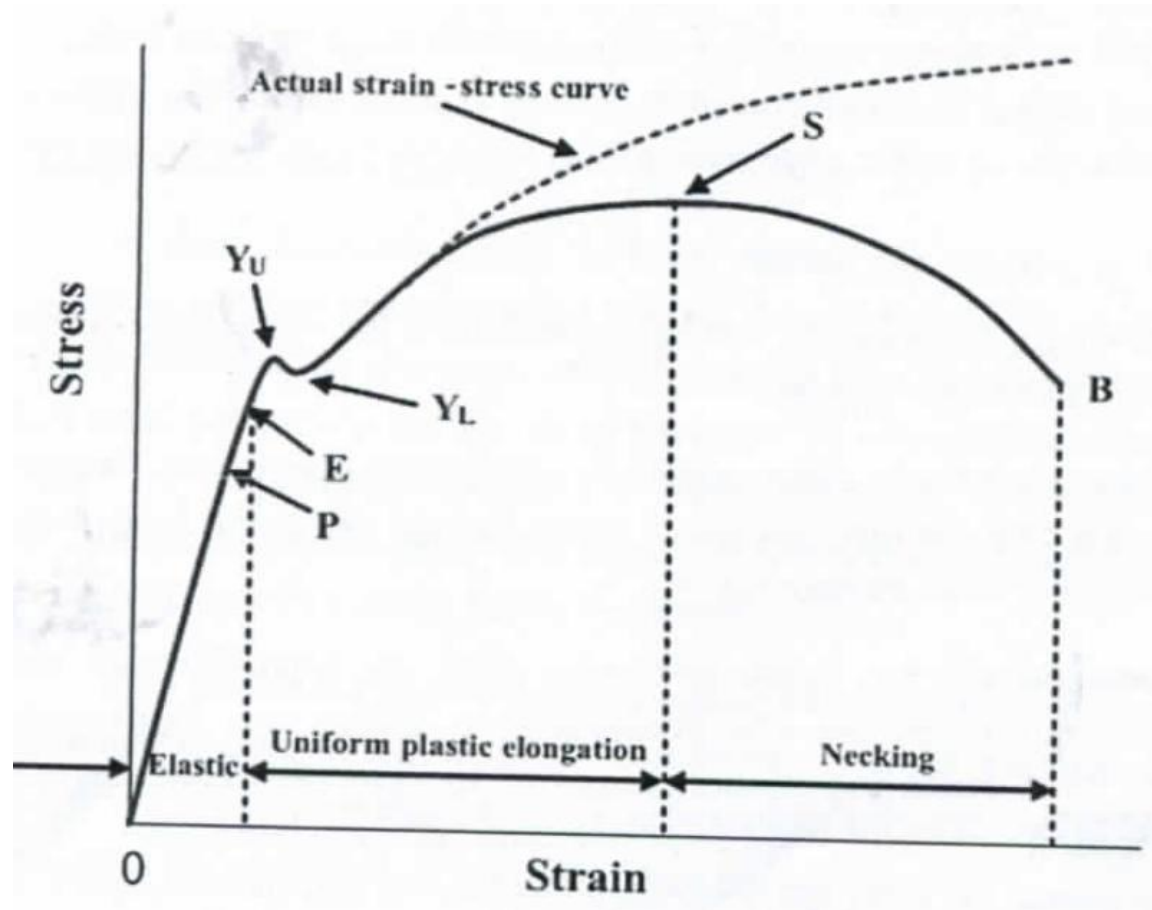
A) ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\varepsilon}$ (strain rate) sec^{-1}

B) ρυθμός δύναμης N/sec

Γ) ταχύτητα παραμόρφωσης mm/s

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης ενός ελαφρά κραματωμένου χάλυβα, υπό συνθήκες περιβάλλοντος σε μονοαξονικό εφελκυσμό. Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα το γραμμικό μέρος της καμπύλης αποτελεί την ελαστική περιοχή του υλικού. Σε όλο το εύρος της περιοχής αυτής, η άρση της επιβαλλόμενης αξονικής δύναμης επιτρέπει στο δοκίμιο να επανέλθει στο αρχικό του μήκος. Η ενεργεία παραμόρφωσης στην ελαστική περιοχή μπορεί να υπολογιστεί από το περικλειόμενο εμβαδόν του νοητού ορθογώνιου τριγώνου και αποτελεί την προσφερόμενη ενεργεία, μέσω του παραγόμενου έργου της δύναμης, η οποία ονομάζεται και ενεργεία ελαστικής παραμόρφωσης. Το παραβολικό τμήμα του διαγράμματος αντιστοιχεί στην πλαστική περιοχή του υλικού, όπου οι παραμορφώσεις είναι μόνιμες. Το διάγραμμα εφελκυσμού των όλκιμων

υλικών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χαρακτηρίζεται από ορισμένα χαρακτηριστικά σημεία. [12]



Εικόνα 27: Διάγραμμα μονοαξονικού εφελκυσμού ελαφρά κραματομένου χάλυβα [12]

4.2 Όριο αναλογίας

Αντιστοιχεί στη θέση P του διαγράμματος και αποτελεί την οριακή τάση, πάνω από την οποία η ανηγμένη παραμόρφωση παύει να είναι ανάλογη της αντίστοιχης τάσης. Συμβολίζεται με R_A . Στην περιοχή αναλογίας ισχύει ο νομός του Hooke για τις ορθές μηχανικές τάσεις:

$$\sigma = E * \varepsilon$$

Το E είναι χαρακτηριστική σταθερά του υλικού και ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young.

Ο προσδιορισμός του ορίου αναλογίας είναι ιδιαίτερα δύσκολη και εξαρτάται από την ευαισθησία του δυναμόμετρου. Βάσει των γερμανικών προτύπων, το όριο αναλογίας εξομοιώνεται ανάλογα με το όριο ελαστικότητας και ορίζεται σαν η τάση που αντιστοιχεί σε μόνιμη επιμήκυνση $0,0003L_0$ ή ακόμα πιο πρόσφατα, η τάση που αντιστοιχεί σε μόνιμη επιμήκυνση $0,0001L_0$.

Στην πραγματικότητα το όριο αναλογίας με το όριο ελαστικότητας δεν έχουν καμία σχέση. Στους μαλακούς και τους ημίσκληρους χάλυβες, τα δυο αυτά όρια πρακτικά συμπίπτουν. [12]

4.3 Όριο ελαστικότητας

Το όριο ελαστικότητας είναι η μέγιστη τάση στην οποία μπορεί να επιβληθεί ένα υλικό χωρίς να υποστεί μόνιμη παραμόρφωση. Το όριο ελαστικότητας συμβολίζεται με τον ορό Re . Το όριο ελαστικότητας ορίζεται ως η τάση που προκαλεί μόνιμη παραμόρφωση ίση με το $0,0001\%$ ή $0,03\%$ και σημειώνεται ως δείκτης. Π.χ. $Re_{0,03} = 32 \text{ kp/mm}^2$ σημαίνει ότι μια τάση 32 kp/mm^2 προκάλεσε μόνιμη παραμόρφωση $0,03\%$ του ωφελίμου μήκους του δοκιμίου. Το όριο ελαστικότητας είναι το μοναδικό σημείο στο τμήμα της ελαστικής περιοχής που πάντοτε υπάρχει, ανεξάρτητα να υπάρχει ή όχι περιοχή που υπακούει στον νόμο του Hooke. Πάντοτε το όριο ελαστικότητας ταυτίζεται ή είναι μεγαλύτερο του ορίου αναλογίας του υλικού. [12]

4.4 Όριο διαρροής

Το όριο διαρροής είναι η τάση πέραν της οποίας η υφιστάμενη παραμόρφωση του δοκιμίου είναι μόνιμη. Σε ορισμένα υλικά όπως οι χάλυβες το φαινόμενο της διαρροής του υλικού φαίνεται αρκετά παράδοξο, δεδομένου ότι το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται χωρίς την αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις το φορτίο μειώνεται μέχρι και 30% και για αυτό το λόγο εμφανίζεται ένα μέγιστο όριο διαρροής Y_u και ένα ελάχιστο Y_l .

Σε περιπτώσεις που το όριο διαρροής δεν είναι φανερό, ορίζουμε ένα συμβατικό σημείο διαρροής βάσει του οποίου έχουμε παραμόρφωση $0,1$ ή $0,2$ ή $0,5\%$. Για αυτό το συμβατικό όριο διαρροής χρησιμοποιείται ο Όρος yield strength ή αλλιώς proof strength αντί του yield point.

Στο όριο διαρροής, ή περιοχή διαρροής, σε ορισμένα υλικά είναι εμφανής η εμφάνιση ενός σχηματισμού γραμμών συνήθως υπό γωνία 55° με το αξονικό φορτίο, οι οποίες ονομάζονται γραμμές Luders ή γραμμές Hartmann ή Piobert. [12]

4.5 Μέτρο ελαστικότητας

Το μέτρο του Young υπολογίζεται πειραματικά με την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος μέχρι το όριο αναλογίας. Είναι δηλαδή το πηλίκο $E = \frac{\text{τάση αναλογίας}}{\text{ανηγμένη παραμόρφωση}}$ και αποδίδει την ευκολία με την οποία ένα υλικό παραμορφώνεται εντός της ελαστικής του περιοχής.

Το μέτρο ελαστικότητας των υλικών αποτελεί φυσική ιδιότητα τους και για αυτό δεν μεταβάλλεται ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. [12]

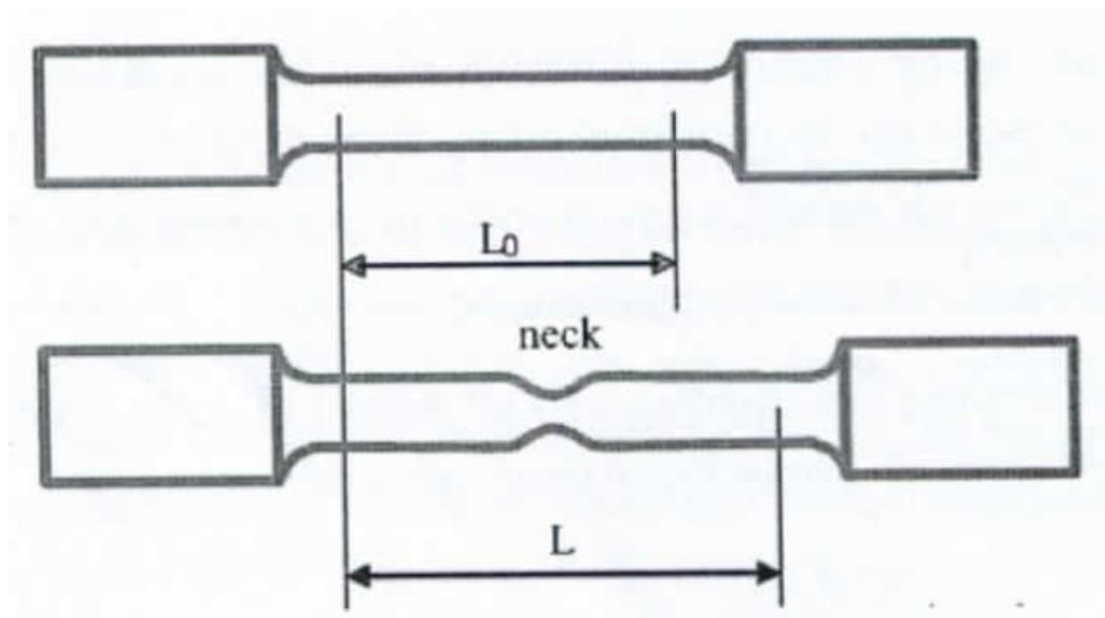
4.6 Όριο μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό (UTS – ultimate tensile strength)

Αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο της καμπύλης του εφελκυσμού (σημείο S) και είναι γνωστό και ως όριο θραύσης του υλικού. Πρόκειται για την μέγιστη τάση του διαγράμματος και συμβολίζεται με το R_m . Κατά τη διάρκεια του πειράματος του εφελκυσμού, ο όγκος του δοκιμίου παραμένει σταθερός, $V = S_o + L_o = S + L$, κάθε επιμήκυνση συνοδεύεται από τη μείωση της διατομής του δοκιμίου, διατηρώντας σταθερό τον όγκο του.

Κατά την εφελκυστική παραμόρφωση του δοκιμίου, η συνολική αντοχή του υλικού επηρεάζεται από δυο ανταγωνιστικά φαινόμενα. Πρώτον, τη μείωση της διατομής του δοκιμίου, με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής του και δεύτερον την ενδοτράχυνση που προκύπτει λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης του δοκιμίου, η οποία και αυξάνει την αντοχή του δοκιμίου.

Τα δυο αυτά φαινόμενα εμφανίζονται ταυτοχρόνως σε όλο το εύρος της πλαστικής παραμόρφωσης του δοκιμίου, όπου κατά την περιοχή από το σημείο διαρροής έως το UTS, επικρατεί η ενδοτράχυνση του δοκιμίου, έναντι της μείωσης της διατομής, ενώ εν συνεχεία, μεταξύ του UTS και της τάσης θραύσης του υλικού, η μείωση της διατομής αποκτά ιδιαίτερη σημασία. Στο σημείο της μέγιστης τάσης εμφανίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η επιμήκυνση και η ταυτόχρονη μείωση της διατομής να μην διανέμονται ομοιόμορφα σε όλο το ωφέλιμο μήκος του δοκιμίου, με αποτέλεσμα

την ανάπτυξη μια έντονης εγκάρσιας στένωσης, η οποία ονομάζεται λαιμός. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθεται το αρχικό δοκίμιο εφελκυσμού καθώς και το δοκίμιο μετά την εμφάνιση λαιμού κατά τη διάρκεια της εφελκυστικής δοκιμής.



Εικόνα 28: Δοκίμιο εφελκυσμού πριν και κατά το πείραμα εφελκυσμού. [12]

Συνέπεια του ανωτέρου φαινομένου είναι η γρήγορη μείωση του φορτίου μέχρι την τελική θραύση του δοκιμίου. [12]

4.7 Ολκιμότητα

Η ολκιμότητα ενός μέταλλου είναι η ιδιότητα του μέταλλου να παραμορφώνεται μόνιμα (πλαστικά) ανεξάρτητα από το μέγεθος των φορτίων που εφαρμόστηκαν σε αυτό. Αποτελεί μια σπουδαία ιδιότητα των μεταλλικών υλικών, η οποία επηρεάζεται από τις πειραματικές παραμέτρους των μηχανικών δοκιμών. Πχ έχει παρατηρηθεί η μείωση της ολκιμότητας ενός μεταλλικού υλικού με την μείωση θερμοκρασίας περιβάλλοντος ή η μείωση της ολκιμότητας ενός μεταλλικού υλικού με την αύξηση του ρυθμού φόρτισης του υλικού (ρυθμός επιβολής του φορτίου). Κατά το πείραμα του εφελκυσμού, η ολκιμότητα του δοκιμίου μετριέται με δυο βασικά μεγέθη :

1) Την παραμένουσα επιμήκυνση μετά την θραύση του δοκιμίου, εκφρασμένη σαν ποσοστό του αρχικού ωφελίμου μήκους του δοκιμίου. Ονομάζεται παραμένουσα επιμήκυνση και συμβολίζεται με το ϵ_{θ} .

$$A = \frac{l_m - l_o}{l_o} * 100$$

Όπου l_m το μήκος του δοκιμίου μετά την θραύση του.

2) Τη μείωση της διατομής του δοκιμίου στο σημείο που έσπασε.

$$Z(\%) = \frac{S_o - S_m}{S_o} * 100$$

Όπου S_m η διατομή του δοκιμίου στο σημείο θραύσης του.

Η δυσθραυστότητα αποτελεί μια σπουδαιότατη μηχανική ιδιότητα των υλικών, της οποίας η ερμηνεία είναι διττή. Αποτελεί μια σύνθετη μηχανική ιδιότητα η όποια αποδίδει συγχρόνως την ικανότητα ενός υλικού να υφίσταται μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις πριν τη θραύση του και ταυτοχρόνως να επιδέχεται μεγάλα φόρτια, δηλαδή να έχει υψηλό όριο θραύσης (UTS).

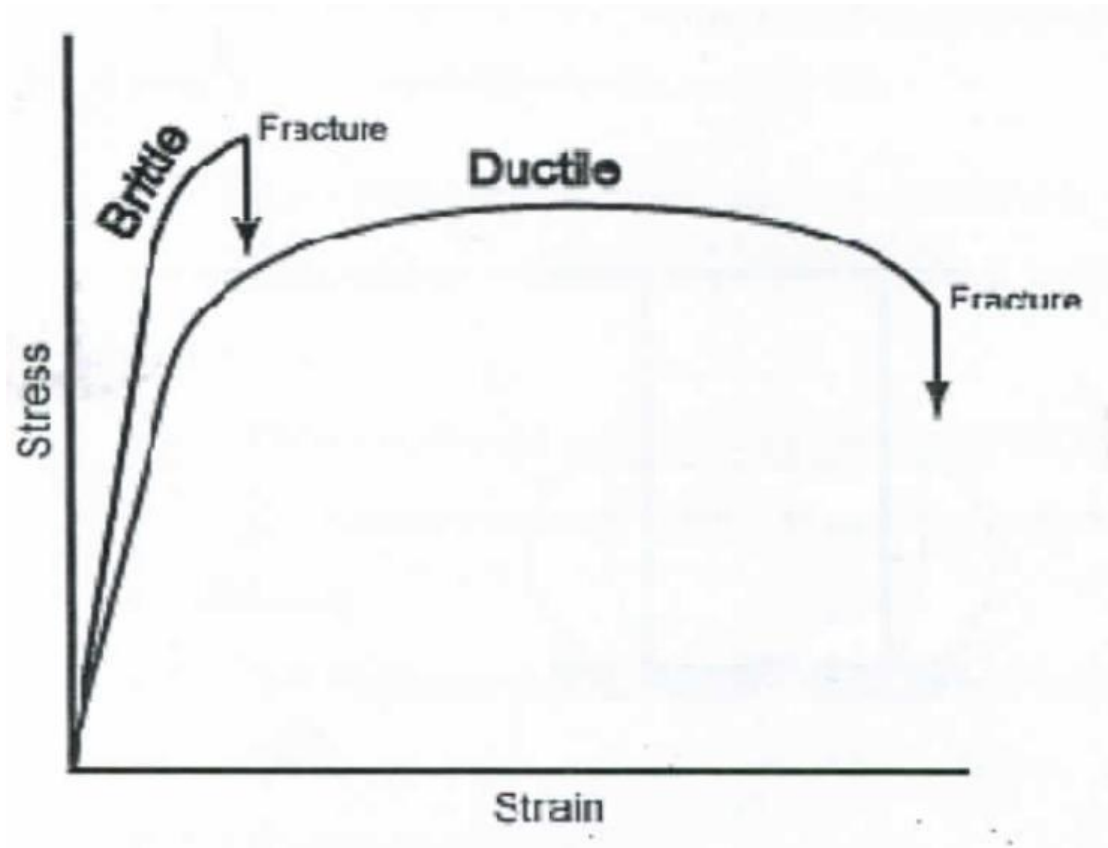
Η μέτρηση της δυσθραυστότητας αποτελεί μια δυναμική δόκιμη κρούσης, η όποια όμως, μπορεί να συσχετισθεί με την στατική δόκιμη του εφελκυσμού, μέσω του υπολογισμού του μεταλλικού υλικού.

Όλα τα στερεά υλικά, κατατάσσονται σε δυο βασικές κατηγορίες με κριτήριο το είδος της μόνιμης παραμόρφωσης που μπορούν να υποστούν. Έτσι, τα υλικά, τα όποια μετά την πλαστική παραμόρφωση του υφίστανται και μόνιμες, πλαστικές καταπονήσεις ονομάζονται όλκιμα υλικά, ενώ εκείνα, τα όποια μετά την ελαστική παραμόρφωση, θραύονται ακαριαία, χωρίς να παραμορφωθούν μόνιμα, ονομάζονται ψαθυρά υλικά.

Είναι πολύ σημαντικό να διευκρινισθεί πως η ολκιμότητα η ψαθυρότητα των υλικών, αποτελούν ιδιότητες άμεσα συνδεδεμένες με τις πειραματικές παραμέτρους. Πχ το γυαλί, το όποιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποτελεί ψαθυρό υλικό, σε θερμοκρασίες κοντά στους 600°C γίνεται ιδιαίτερα πλαστικό, ενώ ο χαλκός, ο όποιος είναι ιδιαίτερα όλκιμος σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-140 °C) γίνεται ψαθυρός.

Στο εικόνα 15 παρουσιάζονται τα δυο διαγράμματα εφελκυσμού ενός όλκιμου υλικού και ενός ψαθυρού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι εμφανές ότι το

ψαθυρό υλικό θραύεται ακριβώς στο όριο ελαστικότητας του, αμέσως μετά την ελαστική του περιοχή (γραμμική περιοχή), ενώ το όλκιμο υλικό, εμφανίζει πλαστική παραμόρφωση, αμέσως μετά την ελαστική και εν συνεχεία θραύεται. [12]



Εικόνα 29: Διάγραμμα τάσης-ανηγμένης παραμόρφωσης πειράματος μονοαξονικού εφελκυσμού για όλκιμο και ψαθυρό υλικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. [12]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΣΘΡΑΥΣΤΟΤΗΤΑΣ

5.1 Δυσθραυστότητα

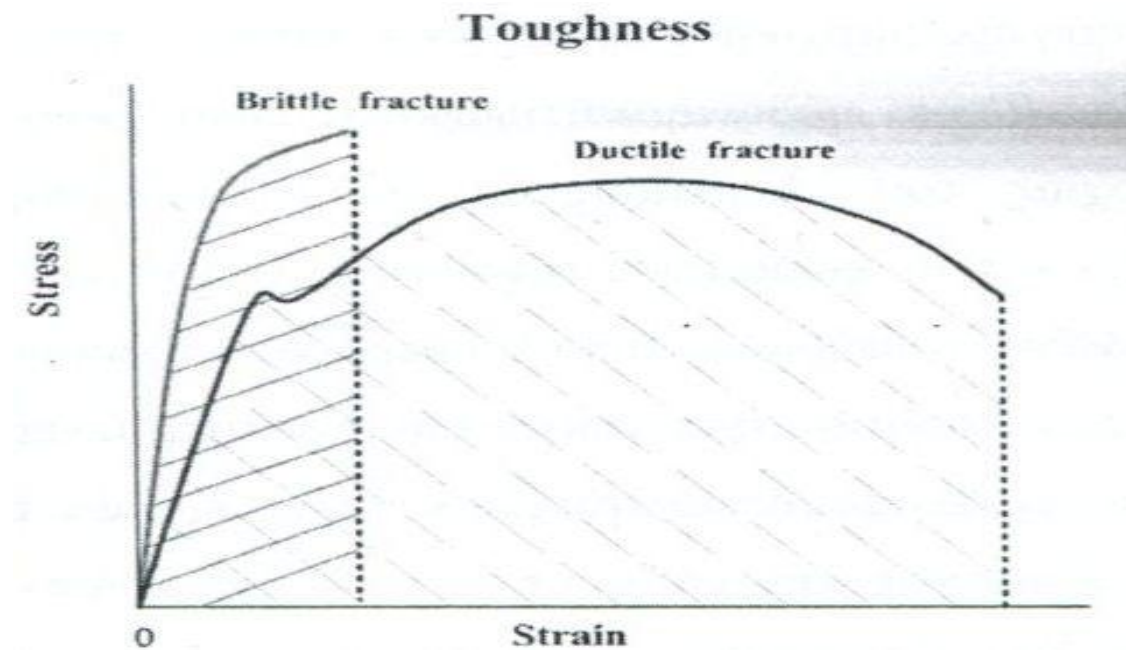
Η δυσθραυστότητα (Kc) αποτελεί ένα φυσικό μέγεθος που επιτρέπει την πρόβλεψη σχετικά με την μηχανική συμπεριφορά ενός υλικού, σε ότι αφορά την πλαστικότητα του. Ως μηχανική ιδιότητα είναι σύνθετη και η σημασία της είναι διττή. Εκφράζει συγχρόνως την ικανότητα ενός υλικού να υφίσταται έντονες πλαστικές παραμορφώσεις πριν την θραύση του, δηλαδή να έχει μεγάλη ολκιμότητα και ταυτοχρόνως να αντέχει υψηλά φορτία, δηλαδή να έχει υψηλό όριο θραύσης.

Εκ των πραγμάτων, οι δύο αυτές ιδιότητες είναι γενικώς ασυμβίβαστες στο ίδιο υλικό, γεγονός που καθιστά την μελέτη και την κατανόηση της σπουδαίας αυτής ιδιότητας ιδιαίτερος δύσκολη.

Ο υπολογισμός της δυσθραυστότητας ενός υλικού μπορεί να γίνει είτε με δυναμικά πειράματα κρούσεως (μέθοδος Charpy και μέθοδος Izod) ή με πειράματα στατικής φορτίσεως μονοαξονικού εφελκυσμού. Στη δεύτερη περίπτωση, η δυσθραυστότητα μετράται μέσω του εμβαδού κάτω από την καμπύλη τάσεων-ανηγμένων παραμορφώσεων και εκφράζει την μηχανική ενέργεια που μπορεί να απορροφήσει ένα υλικό ανά μονάδα επιφανείας μέχρι να θραυθεί.

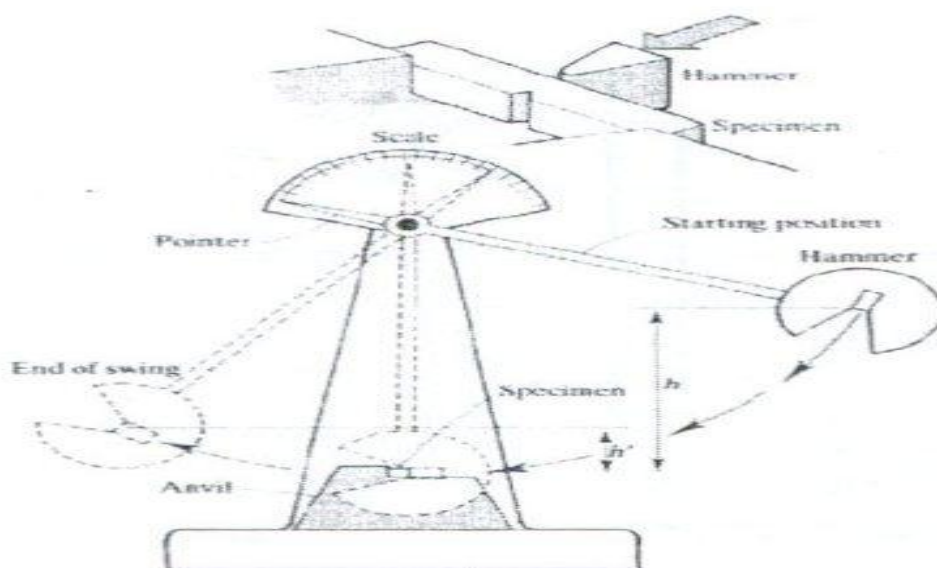
Στο σχήμα 1 παρατίθενται δύο συγκριτικά παραδείγματα υπολογισμού της δυσθραυστότητας ενός όλκιμου και ενός ψαθυρού υλικού, τα οποία υπεβλήθησαν σε δοκιμή εφελκυσμού. Όπως είναι σαφές, το όλκιμο υλικό εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή δυσθραυστότητας έναντι του ψαθυρού, γεγονός που δηλώνει πως η θραύση ενός όλκιμου υλικού απαιτεί περισσότερη μηχανική ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, σε σχέση με ένα ψαθυρό υλικό στις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Για να θραυθεί ένα δύσθραυστο υλικό, απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας, της οποίας το μεγαλύτερο μέρος καταναλώνεται στην πλαστική παραμόρφωση. Αντίθετα, για την θραύση ενός εύθραυστου υλικού δεν απαιτείται μεγάλη ενέργεια, δεδομένου ότι η ολκιμότητα του είναι μικρή, οπότε δεν παραμορφώνεται.



Εικόνα 30: Καμπύλες εφελκυσμού όλκιμου και ψαθρού υλικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. [12]

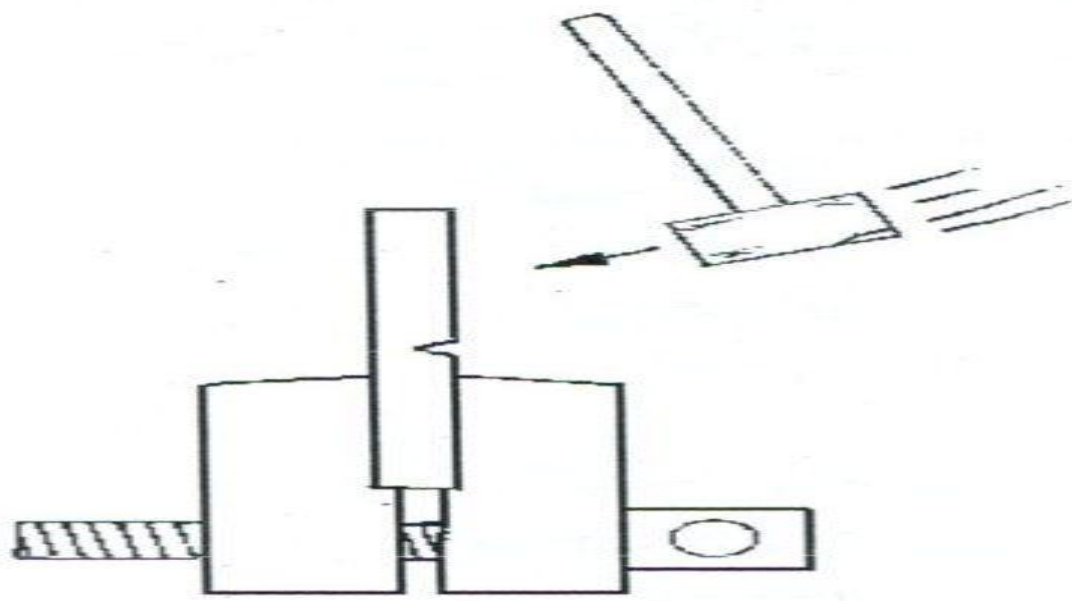
Ο δεύτερος τρόπος μέτρησης (άμεσος τρόπος) της δυσθραυστότητας ενός υλικού γίνεται μέσω των πειραμάτων κρούσεως. Πρόκειται πρακτικά για δυναμικά πειράματα, κατά τα οποία υψηλό φορτίο εφαρμόζεται στιγμιαία σε ένα υλικό, με αποτέλεσμα την παραμόρφωση και εν τέλει την θραύση του. Οι βασικές συσκευές πειραμάτων κρούσεως είναι η συσκευή τύπου Charpy (Εικόνα 31) και η συσκευή τύπου Izod (Εικόνα 32).



Εικόνα 31: Μηχανή κρούσεως Charpy. [12]

Η συσκευή Charpy αποτελείται από ένα εκκρεμές στο άκρο του οποίου υπάρχει μία σφύρα. Το εκκρεμές αρχικά ισοροπεί σε μία αρχική θέση με την βοήθεια πέδης, της οποίας θέσης η δυναμικά ενέργεια είναι γνωστή. Στο κατώτερο μέρος της κυκλικής τροχιάς του εκκρεμούς βρίσκεται τοποθετημένο το δοκίμιο σε τέτοια θέση, ώστε η σφύρα κατά την κίνηση της, να προσκρούει ακριβώς στην μέση του δοκιμίου. Μόλις η σφύρα αφεθεί ελεύθερη να ταλαντωθεί, θεωρητικά την στιγμή που προσκρούει στο δοκίμιο, έχει μηδενική δυναμική ενέργεια και μέγιστη κινητική ($E_{ΜΗΧ} = \text{σταθ}$ λόγω αμελητέων εσωτερικών και εξωτερικών τριβών). Κατά την πρόσκρουση, το δοκίμιο θραύεται και το εκκρεμές συνεχίζει να περιστρέφεται σε φθίνουσα ταλάντωση, έως ένα νέο σημείο, όπου ακινητοποιείται στιγμιαία, μετά την κρούση. Στο σημείο εκείνο, μετράται η νέα δυναμική ενέργεια του εκκρεμούς και ορίζεται ως δυσθραυστότητα το πηλίκιο $\frac{dE}{A}$, όπου dE η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας, η οποία καλείται στερρότητα και A η διατομή του δοκιμίου.

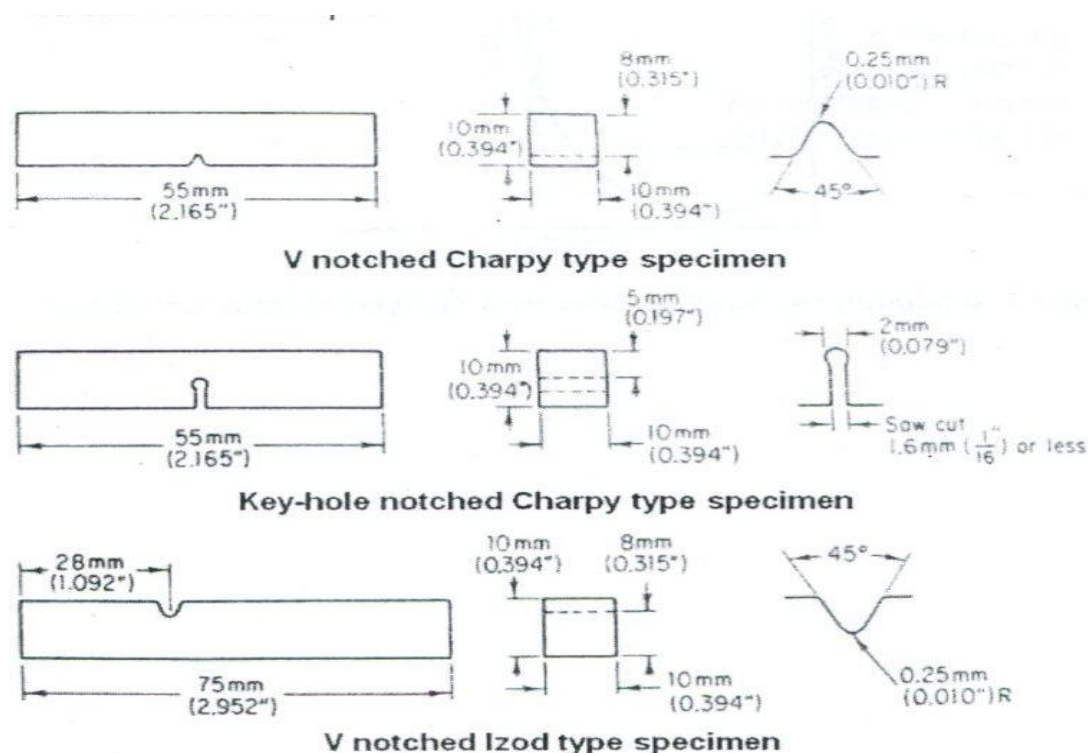
Γενικά ισχύει $Kc = \frac{dE}{A}$ Joule/m²



Εικόνα 32: Δοκιμή κρούσης σε συσκευή IZOD. [12]

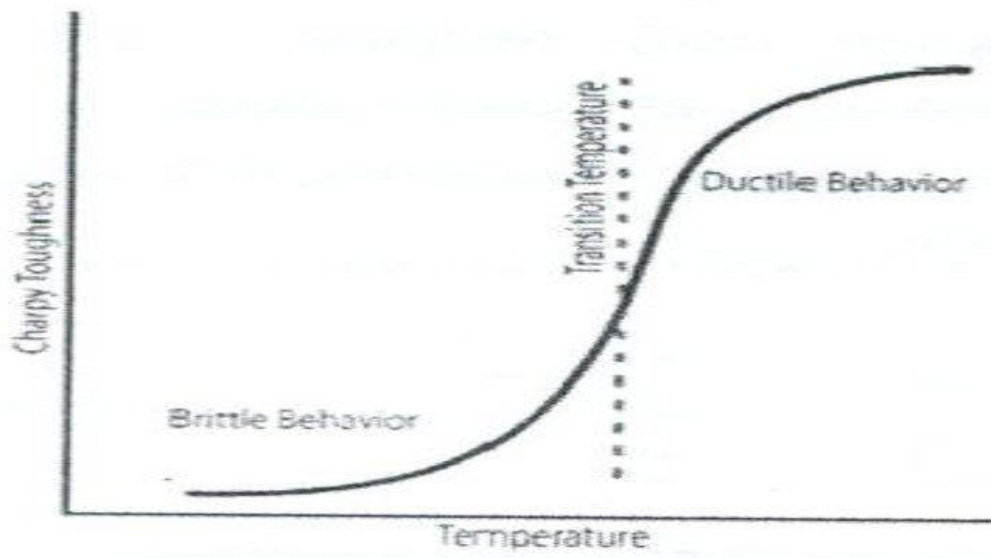
Στο σχήμα 2 παρατείνεται η συσκευή τύπου Izod, η αρχή λειτουργίας της οποίας είναι παραπλήσια με αυτήν της συσκευής Charpy με την διαφορά ότι το δοκίμιο είναι πακτωμένο στο ένα άκρο του και η σφύρα προσκρούει σε συγκεκριμένο σημείο (όχι στην μέση του δοκιμίου).

Τα δοκίμια, τα οποία πρόκειται να δοκιμασθούν σε κρουστικά φορτία, έχουν υποστεί η συγκεκριμένη μηχανουργική κατεργασία, ώστε να είναι απολύτως επίπεδα, με κυκλικές ή τετραγωνικές διατομές και κυρίως με μια συγκεκριμένη εγκοπή ακριβώς στο μέσο του δοκιμίου, ακριβώς στην απέναντι έδρα απ' αυτή που γίνεται η πρόσκρουση (για τις δοκιμές Charpy). Η εγκοπή αυτή συμβάλλει στην δημιουργία συνθηκών συσσώρευσης εσωτερικών τάσεων, με αποτέλεσμα το δοκίμιο να θραύεται κατευθυνόμενα στο συγκεκριμένο σημείο. Οι εγκοπές αυτές είναι δύο τύπων(σχήμα 4) είτε τύπου v/u είτε τύπου κλείθρου.



Εικόνα 33: Τύποι δοκιμίων για δοκιμές κρούσης. [12]

**** Ο μηχανισμός κατά τον οποίο οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν την ψαθυρή θραύση είναι αρκετά πολύπλοκος, σε γενικές γραμμές όμως, μπορεί κανείς να πει ότι η κίνηση των διαταραχών περιορίζεται κατά την πτώση της θερμοκρασίας, μιας και πολλά από τα δυνατά συστήματα ολίσθησης (εντός του κρυστάλλου) πέφτουν σε αδράνεια, ώστε η πλαστική παραμόρφωση να μην είναι δυνατή. Για όλα τα μεταλλικά υλικά με κρυσταλλική δομή όπως του φερρίτη, εμφανίζεται μια χαρακτηριστική θερμοκρασία μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή θραύση. Στην εικόνα 34 αποδίδεται αυτή η μεταβατική θερμοκρασία, η οποία μάλλον περιοχή είναι και όχι σημείων. [10]



Εικόνα 34: Επίδραση της θερμοκρασίας στη δυσθραυστότητα των υλικών. [12]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

6.1 - 1^ο Πείραμα

Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε σωλήνες από ανοξείδωτο χάλυβα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας μεθακρυλικού μεθυλεστέρα

6.1.1 Εισαγωγή

Η ανάλυση αστοχίας αποκάλυψε ότι πολύ συχνά εντοπίζεται μια ρωγμή κοντά στις συγκολλήσεις στα συστατικά στοιχεία μιας μονάδας επεξεργασίας. Προκειμένου να προσδιοριστεί η αιτία της αστοχίας, η εξέταση της επιφάνειας θραύσης, συνήθως πραγματοποιείται εξέταση της μικροδομής κοντά στην ρωγμή, μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων και χημική ανάλυση [13].

Διάφορα είδη ανοξείδωτου χάλυβα χρησιμοποιούνται ευρέως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λόγω της υψηλής αντοχής τους στην διάβρωση, της καλής συγκολλητικότητας και των ανώτερων ιδιοτήτων των υλικών σε υψηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, ο ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας που χρησιμοποιείται κυρίως στους πετροχημικούς σωλήνες είναι ευάλωτος στις ρωγμές διάβρωσης μηχανικής καταπόνησης [14], γεγονός που αποτελεί βασικό παράγοντα ανησυχίας σε πολλά εργοστάσια επεξεργασίας [15-19].

Σε αυτήν την μελέτη διερευνήθηκε η αστοχία ρωγμής ενός συγκολλημένου σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο σωλήνας που παρουσίασε αστοχία χρησιμοποιήθηκε με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA) για αρκετούς μήνες πριν εμφανιστεί η ρωγμή. Γίνονται προτάσεις πρόληψης παρόμοιων βλαβών με βάση τα ευρήματα που προέκυψαν από την ανάλυση της αστοχίας

6.1.2 Πειραματικές διαδικασίες

6.1.3 Δείγμα με ρωγμές

Μια εγκατάσταση επεξεργασίας μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) έκλεισε μετά από τέσσερις μήνες λειτουργίας εξαιτίας ρωγμών ενός σωλήνα πάνω από μια στήλη. Πραγματοποιήθηκαν αναπαραγωγές πεδίου σε πέντε σημεία εντός του σωλήνα κοντά στις φλάντζες. Παρατηρήθηκαν ρωγμές σε τέσσερα σημεία όπως φαίνεται στο σχήμα 1. Ένα τμήμα σωλήνα αφαιρέθηκε και δόθηκε στο εργαστήριο για ανάλυση των αστοχιών.



(α) εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα



(β) ρωγμές στο σημείο αναπαραγωγής



(γ) Σημείο άκρης της ρωγμής

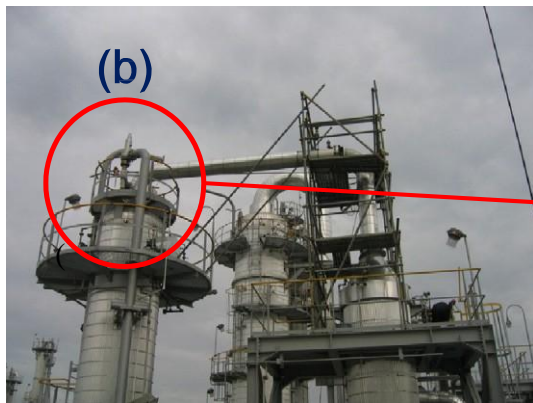
Σχ. 1 Το αποτέλεσμα της αναπαραγωγής πεδίου στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα

Το Σχ. 2 δείχνει μια εικόνα του ραγισμένου σωλήνα και ένα σχέδιο που δείχνει τη θέση της ρωγμής. Αυτό το σχήμα δείχνει ότι η ρωγμή έλαβε χώρα κοντά στο συγκολλημένο τμήμα πάνω από την στήλη στη μεταφορά του υλικού μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) πριν την διαδικασία. Ο σωλήνας κατασκευάστηκε από ανοξείδωτο χάλυβα ASTM A312 TP304. Η θερμοκρασία και η πίεση του σωλήνα με βάση τον σχεδιασμό του ήταν $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $1,9\text{ kg/cm}^2$, αντίστοιχα πριν από την αστοχία. Αυτός ο σωλήνας μεταφοράς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) παρουσίασε μη αναμενόμενη βλάβη μετά από μόνο τέσσερις μήνες λειτουργίας. Η πραγματική λειτουργία θερμοκρασία και πίεση πριν από την αστοχία ήταν $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $10,77\text{ kg/cm}^2$ αντίστοιχα, οι οποίες ήταν χαμηλότερες από τις προδιαγραφές σχεδιασμού. Το τμήμα του ραγισμένου σωλήνα που ελήφθη για ανάλυση της αστοχίας παραδόθηκε στο εργαστήριο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.

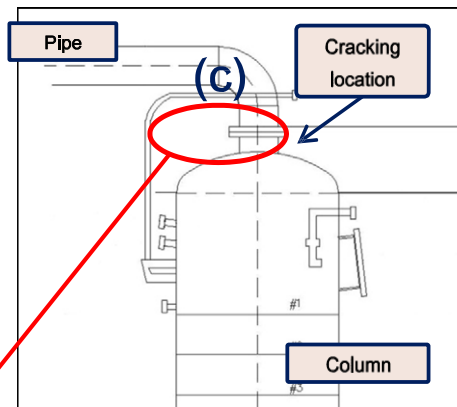
6.1.4 Πειράματα

Το Σχ. 3α δείχνει τον ραγισμένο σωλήνα που λήφθηκε. Έσπασε εύκολα εφαρμόζοντας μια μικρή δύναμη κάμψης με τα χέρια, πράγμα που σημαίνει ότι υπήρχαν ήδη πολλές ρωγμές που διαπερνούσαν το πάχος του. Το Σχ. 3β δείχνει μια μαύρη εναπόθεση στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Ελήφθη ένα δείγμα μεταλλογραφίας στην θέση (γ) όπως φαίνεται στο Σχ. 3γ, το οποίο δείχνει την κύρια

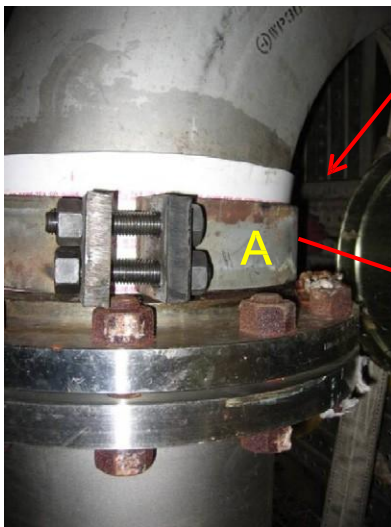
περιοχή της άκρης της ρωγμής του αποτυχημένου σωλήνα



α) Συνολική άποψη του σωλήνα στη στήλη



(β) Σχέδιο του σωλήνα και της στήλης



(γ) Κάλυμμα του σωλήνα στη φλάντζα



(δ) Η περιοχή ρωγμών και διαρροών που αποκαλύφθηκε μετά την αφαίρεση του καλύμματος 'Α'

Σχ. 2. Θέση ρωγμών στον σωλήνα πάνω από την στήλη σε εργοστάσιο μεθακρυλικού μεθυλεστερά.

Έγινε προσεκτική οπτική επιθεώρηση στο δείγμα του σωλήνα που ελήφθη. Διεξήχθη μεταλλογραφική εξέταση κοντά στην άκρη της ρωγμής για να διερευνηθεί ο τρόπος διάδοσης της ρωγμής. Για να παρατηρηθεί η θέση της κύριας ρωγμής και της περιοχής συγκόλλησης, ο σωλήνας κόπηκε κατά μήκος της γραμμής A-A που φαίνεται στο Σχ. 4. Η ηλεκτρολυτική χάραξη με οξαλικό οξύ εφαρμόστηκε με 1 A ρεύματος επί 50 δευτερόλεπτα επί της διατομής για να γίνει διάκριση του συγκολλημένου τμήματος από το βασικό μέταλλο. Επίσης πραγματοποιήθηκε θραυστογραφία στην επιφάνεια θραύσης. Η

εναπόθεση που βρέθηκε στο εσωτερικό του σωλήνα αναλύθηκε χημικά. Η ανάλυση με Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (EDS) και η υγρή χημική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν για την επαλήθευση και τον προσδιορισμό των χημικών ουσιών που προκάλεσαν την διάβρωση.

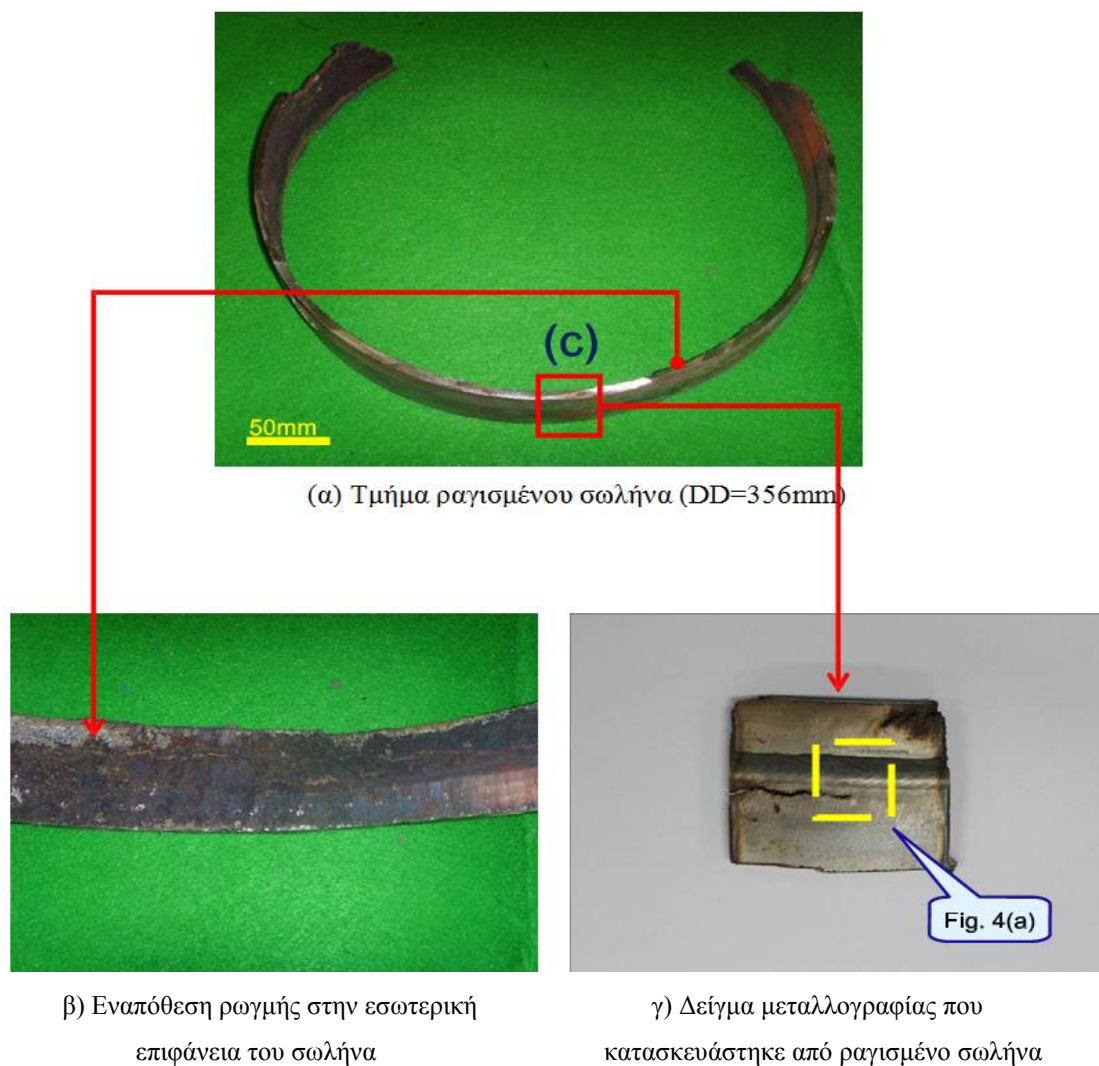
6.1.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1.6 Ρωγμές

Το Σχήμα 4 δείχνει εξωτερικές και εσωτερικές επιφάνειες της περιοχής της άκρης της ρωγμής του δείγματος που λήφθηκε από το αποτυχημένο δείγμα του Σχ. 3γ. Η ρωγμή σχηματίστηκε κατά την περιφερειακή διεύθυνση παράλληλα προς την συγκόλληση. Βρισκόταν χιλιοστά μακριά από την συγκόλληση όπως φαίνεται στο σχήμα 4α. Η κύρια ρωγμή ήταν οπτικά παρατηρήσιμη αφού οι ρωγμές ήταν διακριτές μεταξύ τους. Ωστόσο, πολλές άλλες δευτερεύουσες ρωγμές παρατηρήθηκαν μόνο με το μικροσκόπιο. Στην εσωτερική επιφάνεια του δείγματος παρατηρήθηκε τρηματική διάβρωση και βρέθηκαν εναποθέσεις στην επιφάνεια όπως φαίνεται στο σχήμα 4β. Οι δευτερεύουσες ρωγμές αποκαλύφθηκαν με υγρή άλεση της περιοχής της άκρης της κύριας ρωγμής όπως φαίνεται στο σχήμα 5. Η πρωτογενής ρωγμή δημιουργήθηκε στο μητρικό μέταλλο και αναπτύχθηκε σε οδοντωτό μοτίβο. Συνάγεται ότι οι δευτερεύουσες ρωγμές σχηματίστηκαν παράλληλα μεταξύ τους σε συγκεκριμένη γωνία με την πρωτογενή ρωγμή πριν σχηματιστεί η κύρια ρωγμή. Στην συνέχεια, σχηματίστηκε και αναπτύχθηκε η κύρια ρωγμή, συνδυάζοντας δευτερεύουσες ρωγμές και μεταπηδώντας σε άλλες γειτονικές δευτερεύουσες ρωγμές διαδοχικά. Μπορεί να υποστηριχθεί ότι οι κατευθύνσεις των δευτερογενών ρωγμών είναι κάθετες στις τοπικά επικρατούσες τάσεις όπως η υπολειμματική τάση που παρέμεινε μετά την συγκόλληση. Η κατεύθυνση των πρωταρχικών ρωγμών είναι κάθετη προς την μεγάλη τάση του πεδίου που είναι η τάση του συστήματος που προκαλείται από την κάμψη του σωλήνα. Η κύρια ρωγμή του σωλήνα προέκυψε στην θέση της μέγιστης στιγμής κάμψης λόγω του βάρους του κατακόρυφου σωλήνα πάνω από την στήλη όπως φαίνεται στο σχήμα 2β.

Η εγκάρσια τομή κατά μήκος του επιπέδου κοπής A-A παρουσιάζεται στο Σχήμα 6. Οι πρωταρχικές ρωγμές ξεκίνησαν στην εσωτερική επιφάνεια στην περιοχή 5 mm μακριά από την συγκολλημένη περιοχή. Στην περιοχή αυτή, παρατηρήθηκε ξεκάθαρα

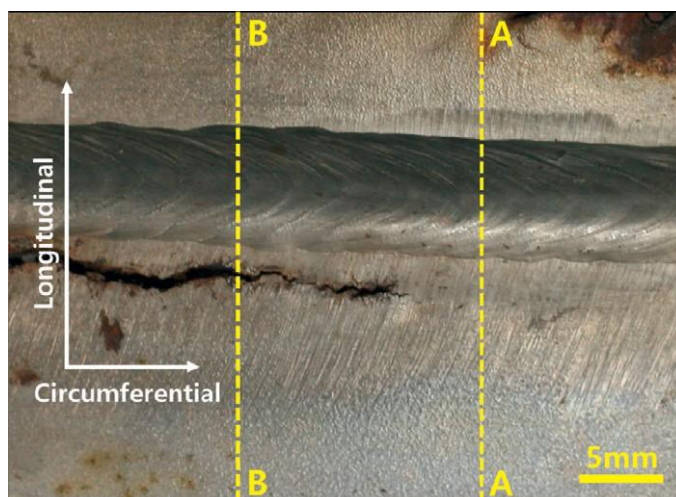
ενδοκρυσταλλική ευαισθητοποίηση μέσω της μεταλλογραφίας. Μπορεί να υποστηριχθεί ότι οι ρωγμές εμφανίστηκαν στην ζώνη που επηρεάστηκε από την θερμότητα (HAZ) και που εκτείνεται μέχρι 5 mm από την γραμμή σύντηξης της συγκόλλησης στην συγκόλληση ανοξειδωτού χάλυβα. Αναφέρθηκε ότι η ενδοκρυσταλλική ευαισθητοποίηση προκαλεί την εμφάνιση σχηματισμού όρια κόκκων Cr-καρβιδίων στο υλικό [14]. Εντούτοις, αυτό δεν αποτέλεσε την αιτία της αστοχίας, καθώς παρατηρήθηκε διακρυσταλλική ρωγμή και όχι ενδοκρυσταλλική.



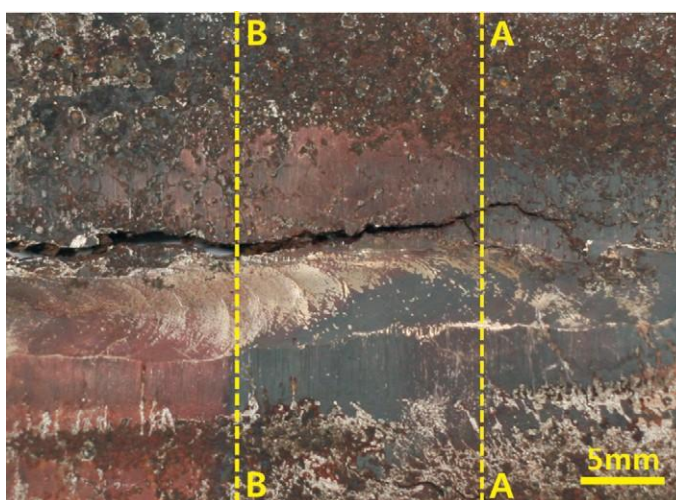
Σχ. 3 Ραγισμένος σωλήνας που λήφθηκε από την ανάλυση αστοχιών

6.1.7 Μεταλλογραφία

Η μεταλλογραφική εξέταση διεξήχθη σε τρία σημεία, όπως υποδεικνύονται στο Σχήμα 6: (α) στην γραμμή σύντηξης της συγκόλλησης, (β) στην ζώνη που επηρεάστηκε από την θερμότητα όπου σχηματίστηκαν δύο πρωταρχικές ρωγμές και (γ) στην περιοχή του αρχικού μετάλλου μακριά από τις συγκολλήσεις και τις πρωτογενείς ρωγμές



(α) Εξωτερική επιφάνεια



(β) Εσωτερική επιφάνεια

Σχ. 4. Εξωτερική και εσωτερική επιφάνεια του δείγματος σωλήνα κοντά στο σημείο της άκρης της ρωγμής

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7. Στο σχήμα 7α, το μέγεθος του κόκκου του μητρικού μετάλλου πλησίον της γραμμής σύντηξης της συγκόλλησης είναι μεγαλύτερο από εκείνο των κόκκων που παρατηρήθηκαν στις άλλες δύο θέσεις, (β) και (γ) στο Σχ. 6. Πρέπει να έχει συμβεί κοκκοποίηση λόγω της εισόδου θερμότητας κατά την διάρκεια της συγκόλλησης. Μία συνηθισμένη ωστενιτική μικροδομή ανοξειδώτου χάλυβα παρουσιάζεται στο Σχ. 7γ σε σημείο μακριά από τις ρωγμές. Οι κόκκοι του σχήματος 7γ ήταν μικρότεροι από αυτούς που φαίνονται στο σχήμα 7α.

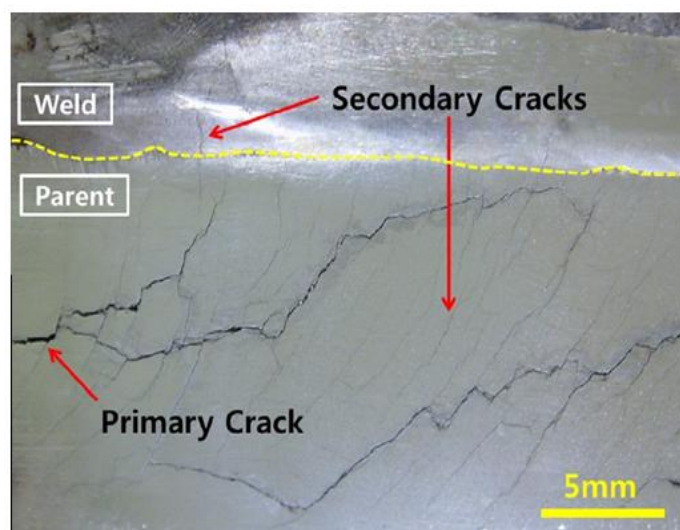
Μια μικροδομή με μεγάλα χαραγμένα όρια κόκκων παρατηρήθηκε στην δομή κόκκων μεταξύ των πρωτογενών ρωγμών όπως φαίνεται στο Σχ. 7β. Ένας πιθανός λόγος για αυτήν την μικροδομική εμφάνιση είναι η ευαισθητοποίηση του ορίου των κόκκων λόγω της θέρμανσης κατά την διάρκεια των συγκολλήσεων ή των περιβαλλοντικών παραγόντων όπως τα χημικά συστατικά που προέρχονται από το εσωτερικό υγρό του σωλήνα.

Η μικροδομή εγκάρσιας διατομής κατά μήκος της γραμμής B-B που υποδεικνύεται στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται στο Σχήμα 8. Δεν υπήρχαν ενδείξεις για διάβρωση με βελονισμούς στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα όπως φαίνεται στο Σχήμα 8α. Από την άλλη πλευρά, διάβρωση με βελονισμούς παρατηρήθηκε στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Η ρωγμή διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση ξεκίνησε από αυτές τις κοιλότητες όπως φαίνεται στο σχήμα 8β. Η κατεύθυνση της ανάπτυξης ρωγμών ήταν από το εσωτερικό προς το εξωτερικό του σωλήνα όπως μπορεί να αναγνωριστεί στο Σχήμα 6.

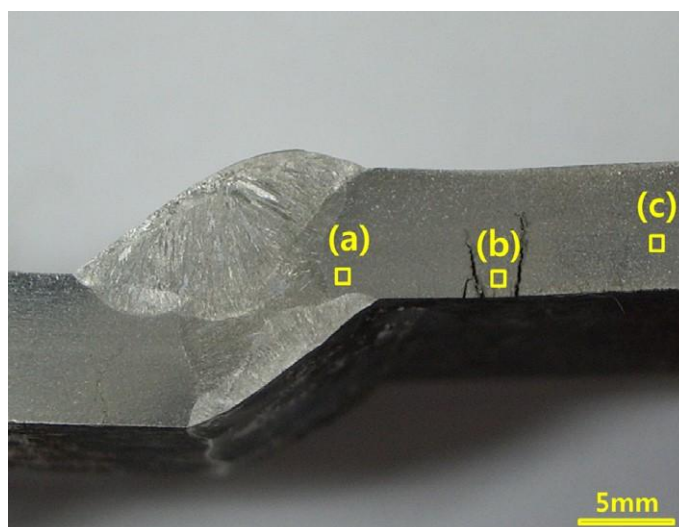
Το Σχ. 9 δείχνει ένα μεγεθυμένο μοτίβο διάδοσης της ρωγμής, που υποδεικνύει μια διακρυσταλλική ρωγμή με μοτίβα δέντρων-κλαδιών. Αυτό το σχήμα της ρωγμής επιβεβαίωσε ότι ο μηχανισμός αστοχίας ήταν ο σχηματισμός ρωγμών διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση

Μικροδομές παρατηρήθηκαν σε πολλούς κόκκους γύρω από τις ρωγμές όπως φαίνεται στο Σχ. 9β. Αυτές δεν παρατηρήθηκαν σε άλλα σημεία μακριά από τις ρωγμές ή κοντά στην συγκόλληση όπου εμφανίστηκε η διεύρυνση των κόκκων. Ως εκ τούτου, συνήχθη το συμπέρασμα ότι εμφανίστηκαν κόκκοι που σκλήρυναν από την λειτουργία λόγω της υπολειμματικής τάσης που προκλήθηκε από την συγκόλληση [20]. Η ύπαρξη αυτών των κόκκων σήμαινε ότι υπήρχε σημαντική υπολειμματική τάση. Αυτή η υπολειμματική τάση πρέπει να είναι κινητήρια δύναμη της διάβρωσης μηχανικής καταπόνησης του σωλήνα. Η επιφάνεια θραύσης της ρωγμής του σωλήνα

παρουσιάζεται στο σχήμα 10, αποκαλύπτοντας μια τυπική διακρυσταλλική εύθραυστη επιφάνεια θραύσης.



Σχ. 5. Περιοχή άκρου ρωγμών της κύριας ρωγμής με πολλές δευτερεύουσες ρωγμές που συνδέονται

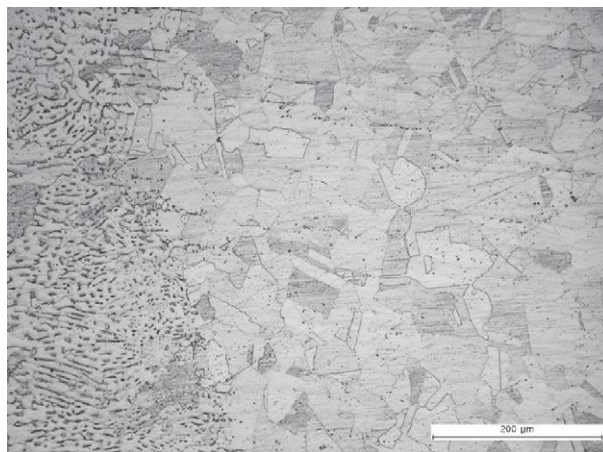


Σχ. 6. Σημείο εγκάρσιας τομής πλησίον της συγκόλλησης που δείχνει τις πρωταρχικές ρωγμές (κατά μήκος της γραμμής κοπής A-A που φαίνεται στο σχήμα 4

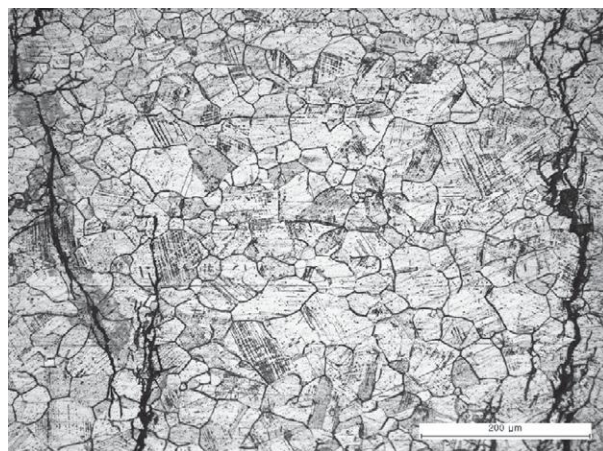
6.1.8 Χημική ανάλυση

Η εναπόθεση που ελήφθη από την εσωτερική επιφάνεια του αποτυχημένου σωλήνα αναλύθηκε χρησιμοποιώντας ένα Φασματοόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (EDS) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 11. Επιβεβαιώθηκε ότι η εναπόθεση περιείχε χλωρίδιο το οποίο είναι ένα από τα γνωστά συστατικά που

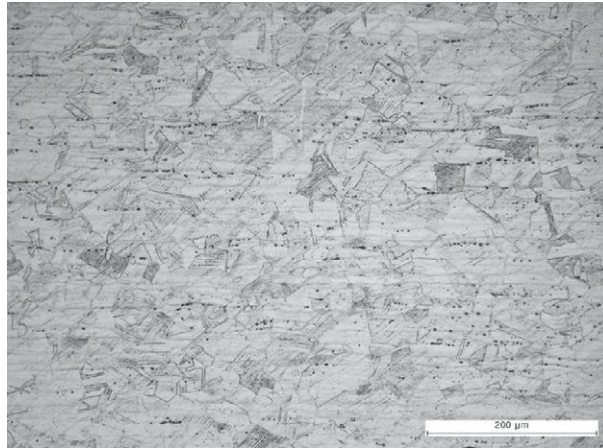
προκαλούν διάβρωση με βελονισμό και διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε ανοξείδωτο χάλυβα. Για να μετρηθεί η ποσότητα του χλωριδίου στην εναπόθεση και να προσδιοριστεί η αρχική πηγή του χλωριδίου, διεξήχθη ποσοτική μέτρηση χλωριδίου χρησιμοποιώντας χρωματογραφία ιόντων με την εναπόθεση και με το υλικό προ-επεξεργασίας μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση του χλωριδίου στην εναπόθεση ήταν 23.400 ppm, η οποία είναι πολύ υψηλή συγκέντρωση. Το χλωρίδιο βρέθηκε επίσης στο υλικό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) σε συγκέντρωση 229 ppm. Αναφέρθηκε ότι μια μικρή ποσότητα χλωριδίου μικρότερη από 10 ppm μπορεί να προκαλέσει ρωγμές διάβρωσης σε ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα σε θερμοκρασίες λειτουργίας άνω των 60 °C [21]. Η θερμοκρασία λειτουργίας του ραγισμένου σωλήνα ήταν περίπου 110 °C και η συγκέντρωση χλωριδίου ήταν πολύ πάνω από 200 ppm, υποδεικνύοντας επαρκείς συνθήκες για διάβρωση μηχανικής καταπόνησης στον σωλήνα.



(α) Ζώνη σύντηξης συγκόλλησης (περιοχή (α) του Σχ. 6)

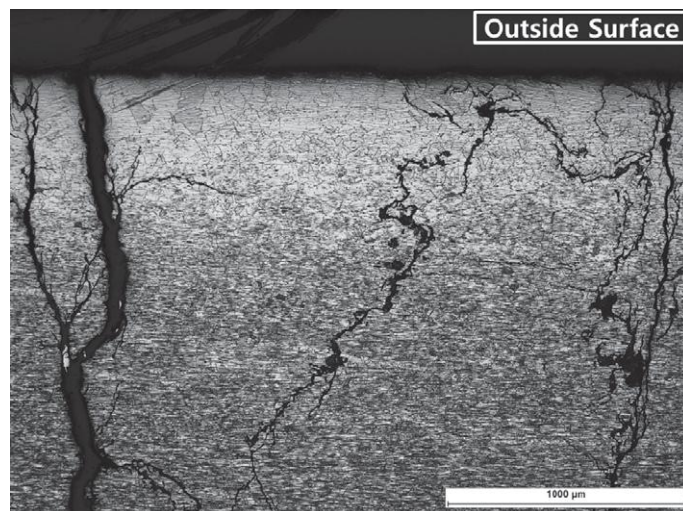


(β) Ζώνη που επηρεάζεται από την θερμότητα όπου σχηματίστηκαν οι πρωταρχικές ρωγμές (περιοχή (β) του Σχ. 6)

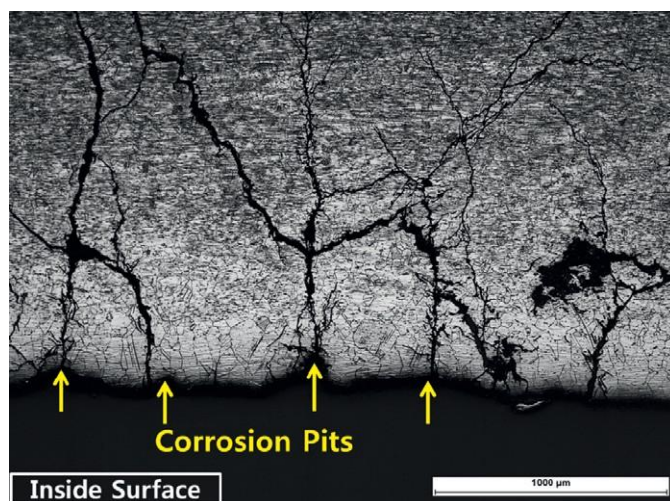


(γ) Βασικό μέταλλο μακριά από την ζώνη συγκόλλησης (περιοχή (γ) του Σχ. 6)

Σχ. 7. Μικροδομές της γραμμής σύντηξης συγκόλλησης, ζώνη που επηρεάζεται από την θερμότητα και το βασικό μέταλλο του ραγισμένου σωλήνα



(α) Εξωτερική τομή



(β) Εσωτερική τομή

Σχήμα 8. Μικροδομές της διατομής κατά μήκος της γραμμής B-B που παρουσιάζεται στο σχήμα 4

6.1.9 Αιτία της αστοχίας

Σε γενικές γραμμές, η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC) προκύπτει όταν πληρούνται οι ακόλουθες τρεις προϋποθέσεις: α) ευπαθές υλικό, β) υπολειμματική τάση εφελκυσμού και γ) διαβρωτικό περιβάλλον το οποίο περιλαμβάνει υλικά που επάγουν διάβρωση ιόντων και ηλεκτρολυτών όπως το νερό [14,16].

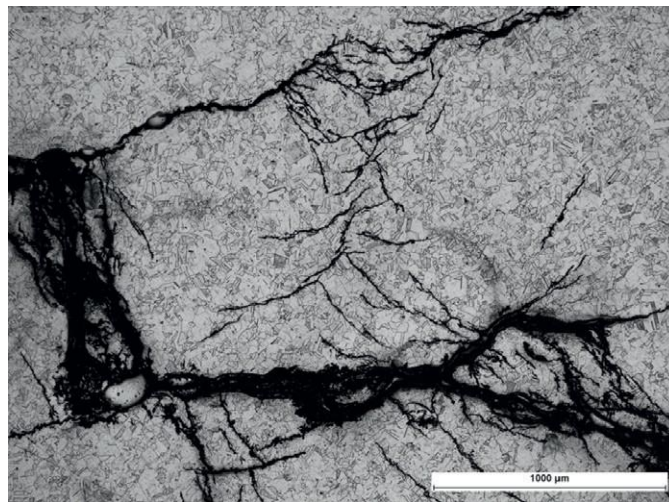
Το υλικό που εμπλέκεται στην παρούσα ανάλυση αστοχίας είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας A312 TP304, ο οποίος είναι γνωστό ότι είναι ευαίσθητος σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σε χλωριούχα περιβάλλοντα. Η μικροδομή που σκληρύνθηκε από την εργασία παρατηρήθηκε γύρω από τις μεγάλες ρωγμές, γεγονός που έδειξε υπολειμματική τάση που παρέμεινε μετά την συγκόλληση. Επίσης, ο αποτυχημένος σωλήνας είχε υγρασία στο εσωτερικό κατά την διάρκεια της επεξεργασίας. Βρέθηκε χλωρίδιο στην εναπόθεση στην εσωτερική επιφάνεια του αποτυχημένου σωλήνα. Ως εκ τούτου, πληρούνται και οι τρεις προϋποθέσεις που απαιτούνται για την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

Η διάβρωση με βελινισμούς εμφανίστηκε ως αποτέλεσμα των ιόντων χλωριδίου στο εναπόθεμα που προσαρτήθηκε στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Οι ρωγμές που ξεκίνησαν από τις κοιλότητες και αυξήθηκαν από τα ιόντα χλωριδίου και την υπολειμματική τάση από την συγκόλληση. Τελικά, η ρωγμή της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση αυξήθηκε μέσω του πάχους που

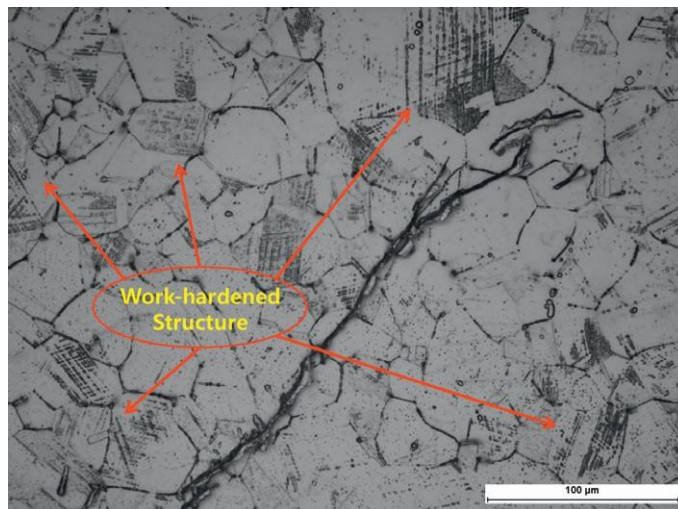
διείσδυσε στον σωλήνα μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA). Το χλωρίδιο προήλθε από το υλικό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) πριν από την επεξεργασία.

6.1.10 Πρόληψη της αστοχίας

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση μπορεί να αποφευχθεί με την εξάλειψη των παραγόντων που την προκαλούν. Προτείνονται οι ακόλουθες λύσεις.



(α) Μοτίβο ανάπτυξης ρωγμών που δείχνει διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (X50)



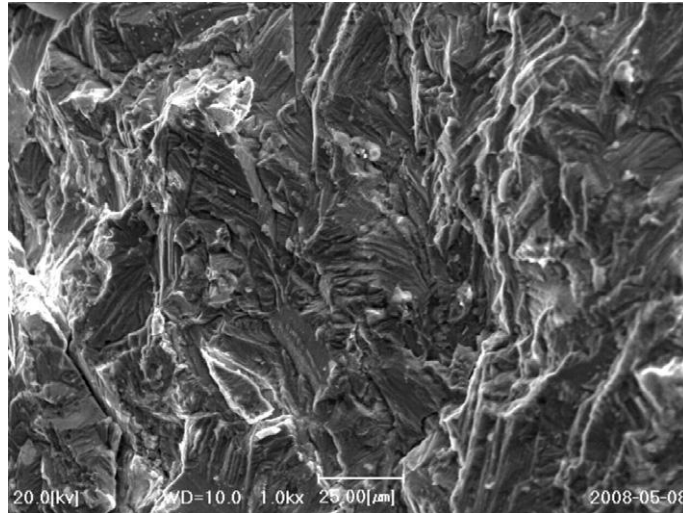
(β) Εργασιακά σκληρυμένη κατασκευή κοντά στην περιοχή του άκρου της ρωγμής (X400)

Σχ. 9. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και κοντινή μικροδομή

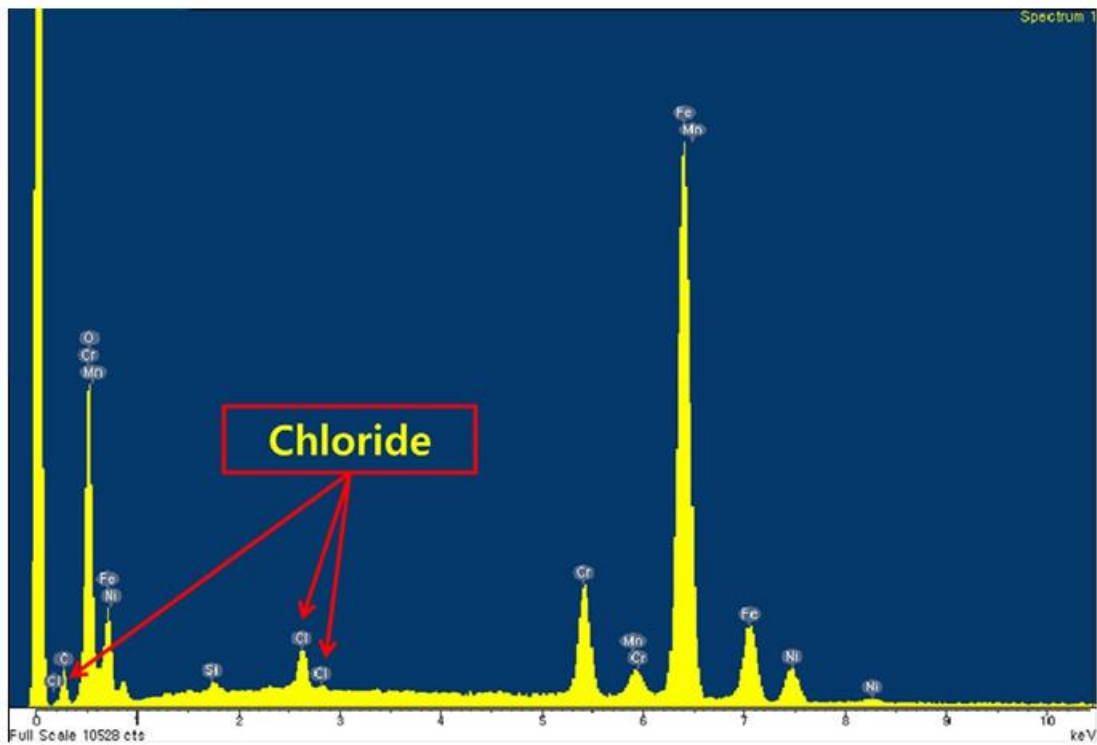
Τρεις πανομοιότυπες μονάδες επεξεργασίας μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) λειτουργούσαν όταν βρέθηκε η ρωγμή. Δύο άλλα εργοστάσια δεν υπέφεραν από το πρόβλημα διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση. Αυτά τα δύο εργοστάσια είχαν λάβει υλικά προ-επεξεργασίας μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) από έναν εγχώριο προμηθευτή, αλλά το τρίτο εργοστάσιο που υπέστη το πρόβλημα διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση έλαβε υλικό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) που περιείχε χλωρίδιο από έναν ξένο πάροχο. Ως εκ τούτου, η εξάλειψη του χλωριδίου από τα υλικά μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος πρόληψης της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση.

Επίσης, συνιστάται η μείωση της υπολειμματικής τάσης κοντά στην περιοχή συγκόλλησης. Απαιτείται θερμική επεξεργασία για την απομάκρυνση της τάσης μετά την κατασκευή και την συγκόλληση του σωλήνα. Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας για απομάκρυνση της τάσης μπορεί να εξεταστεί με μεταλλογραφία επιφανείας χρησιμοποιώντας την μέθοδο αναπαραγωγής πεδίου. Οι κόκκοι που έχουν σκληρύνει από την εργασία στην ζώνη που επηρεάζεται από την θερμότητα πρέπει να ελαχιστοποιηθούν. Συνιστάται επίσης να χρησιμοποιηθεί υλικό υψηλής αντοχής στην διάβρωση για τον σωλήνα, όπως ο διπλός χάλυβας [22], αν και δεν μπορεί να υιοθετηθεί για οικονομικούς λόγους.

Μια τελευταία αλλά μικρή πρόταση ήταν η εξομάλυνση της εσωτερικής επιφάνειας της συγκολλημένης περιοχής. Λόγω της απότομης αλλαγής της διαμέτρου που συνδέεται με την σύνδεση δύο σωλήνων διαφορετικών μεγεθών, οι εναποθέσεις συσσωρεύονται στο βήμα κοντά στο σημείο συγκόλλησης που τους συνδέει (Σχήμα 6). Το χλωρίδιο απορροφήθηκε στην εναπόθεση και προκάλεσε διάβρωση. Συνεπώς, με την αφαίρεση της εναπόθεσης όπου μπορεί να συσσωρευτεί το χλωρίδιο, ο κίνδυνος διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση μπορεί να μειωθεί.



Σχ. 10. Η επιφάνεια του θραύσματος παρουσιάζει διακρυσταλλική εύθραυστη θραύση λόγω διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση



Σχ. 11. Φάσμα EDS του υλικού εναπόθεσης που λαμβάνεται από το εσωτερικό του αποτυχημένου σωλήνα

6.1.11 Συμπεράσματα

Διεξήχθη ανάλυση αστοχίας για σωλήνα ανοξείδωτου χάλυβα A312 TP304 που χρησιμοποιείται στην μεταφορά προ-επεξεργασμένου υλικού μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA). Η θερμοκρασία και η πίεση σχεδιασμού του σωλήνα ήταν 150 °C και 1,9 kg / cm², αντίστοιχα.

Εντοπίστηκε μια ρωγμή κοντά στην συγκόλληση η οποία εμφάνιζε ένα δενδροειδές μοτίβο ρωγμών με διακρυσταλλική φύση. Συνήχθη το συμπέρασμα ότι η αστοχία οφειλόταν σε ρωγμές λόγω διάβρωσης που προκλήθηκαν από το χλωρίδιο που παρέμεινε στο εσωτερικό του σωλήνα. Παρουσιάστηκε διάβρωση με βελονισμούς στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Η διάβρωση μηχανικής καταπόνησης ξεκίνησε από τις κοιλότητες διάβρωσης και αυξήθηκε σε όλο το πάχος. Βρέθηκε συμπυκνωμένο χλωρίδιο στην εναπόθεση του υλικού MMA στο εσωτερικό του σωλήνα.

Πολλοί κόκκοι που σκληρύνθηκαν από την εργασία παρατηρήθηκαν στο σημείο όπου εμφανίστηκε η ρωγμή διάβρωσης μηχανικής καταπόνησης (SCC). Αυτό αποδεικνύει ότι η υπολειμματική τάση μετά την συγκόλληση ήταν σημαντικά υψηλή, πράγμα που θα μπορούσε να αποτελέσει την κινητήρια δύναμη για την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Προβλέπονται συστάσεις για την πρόληψη περαιτέρω αστοχίας λόγω της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση για την περίπτωση αυτής της μελέτης.

6.2 - 2^ο Πείραμα

Διακρυσταλλική διάβρωση μηχανικής καταπόνησης (SCC) σε ανοξείδωτους σωλήνες 304L σε εφαρμογές γεωθερμικής θέρμανσης νερού απευθείας χρήσης.

6.2.1 Εισαγωγή

Τα συστήματα γεωθερμικής θέρμανσης απευθείας χρήσης, χρησιμοποιούν θερμικά πηγάδια και πηγές με μέτρια θερμοκρασία (30-150 °C) για την παροχή θερμότητας σε πολλές εφαρμογές [23]. Δεδομένου ότι η διαθεσιμότητα θέρμανσης απευθείας χρήσης εξαρτάται από την προσβασιμότητα και την πληρότητα των φυσικών γεωθερμικών πόρων, συνήθως η χρήση τέτοιων συστημάτων περιορίζεται σε περιοχές με άφθονους γεωθερμικούς πόρους. Τα συστήματα άμεσης χρήσης χρησιμοποιούνται παγκοσμίως και έχουν τεκμηριωθεί σε τουλάχιστον 78 χώρες. Για το 2010, οι πέντε χώρες με την μεγαλύτερη εγκατεστημένη ικανότητα περιλαμβάνουν τις ΗΠΑ, την Κίνα, την Σουηδία, την Γερμανία και την Ιαπωνία, ωστόσο οι χώρες της Σκανδιναβίας κυριαρχούν σε κατά κεφαλήν βάση [24]. Στις ΗΠΑ, η βιωσιμότητα της άμεσης χρήσης περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό στις δυτικές πολιτείες όπου οι γεωθερμικές πηγές είναι άφθονες και σχετικά κοντά στην επιφάνεια και παρέχουν οικονομικά αποδοτική πρόσβαση. Οι πόροι άμεσης χρήσης είναι διαθέσιμοι μόνο για να καλύψουν ένα μικρό μέρος των παγκόσμιων αναγκών θέρμανσης, ωστόσο το χαμηλό κόστος και οι πολύ χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους καθιστούν μια ελκυστική εναλλακτική λύση σε σχέση με τις συμβατικές πηγές θέρμανσης. Η πόλη Boise, στο Idaho διατηρεί το μεγαλύτερο και παλαιότερο σύστημα γεωθερμικής θέρμανσης άμεσης χρήσης στις ΗΠΑ [25]. Σήμερα, το σύστημα της πόλης είναι το μεγαλύτερο από τα τέσσερα συστήματα θέρμανσης στην περιοχή και παρέχει θερμότητα για κυβερνητικές, εμπορικές και οικιστικές ανάγκες άνω των 4,4 εκατομμυρίων τετραγωνικών ποδιών [26], με μια επέκταση που βρίσκεται σε εξέλιξη και πρόκειται να ολοκληρωθεί το 2013, η οποία θα παρέχει θέρμανση για επιπλέον 2,2 εκατομμύρια τετραγωνικά πόδια [27].

6.2.2 Ιστορικό

Το γεωθερμικό νερό εισέρχεται στο σύστημα Boise στους 80 °C και σε πίεση 55 psi σε βάθος οπών από 800 έως 2000 πόδια σε τρία πιθανά πηγάδια (εκ των οποίων δύο χρησιμοποιούνται σήμερα). Από τα πηγάδια, το γεωθερμικό νερό διέρχεται έπειτα από το σύστημα όπου εξάγεται θερμότητα για εμπορικά και οικιακά συστήματα θέρμανσης και στην συνέχεια επανεγχύεται με θερμοκρασία εξόδου 43 °C και πίεση 35 psi στην υπόγεια πηγή. Η επανέγχυση του εξαγόμενου γεωθερμικού ύδατος μετά την εξάτμιση της θερμότητας αναπληρώνει τα επίπεδα νερού της γεωθερμικής πηγής και παρέχει ένα μέσο μακροπρόθεσμης βιώσιμης χρήσης του πόρου. Οι κύριες γραμμές εξυπηρέτησης και διανομής στους πελάτες κατασκευάστηκαν από σκυρόδεμα αμιάντου 6-14'' με σωλήνες με επένδυση εποξειδικής ρητίνης (σωλήνας AC) και εγκαταστάθηκαν το 1983 με συνολικό μήκος σωληνώσεων κάτω από το έδαφος 16,6 μιλίων. Οι σωληνώσεις τοποθετούνται συνήθως σε βάθος 3-6 ποδών και περιβάλλονται από καθαρή άμμο επαναγέμισης. Επιπλέον, στους σταθμούς των βαλβίδων κάτω από το έδαφος, χρησιμοποιούνται επίσης υπόγεια θόλοι για την παροχή ευκολότερης πρόσβασης. Από το 1999 μέχρι και πρόσφατα, έχουν εγκατασταθεί μη μεταλλικοί σωλήνες, ενισχυμένοι με ίνες γυαλιού (FRP), οι οποίοι χρησιμοποιούνται αποκλειστικά σε νέες κατασκευές.

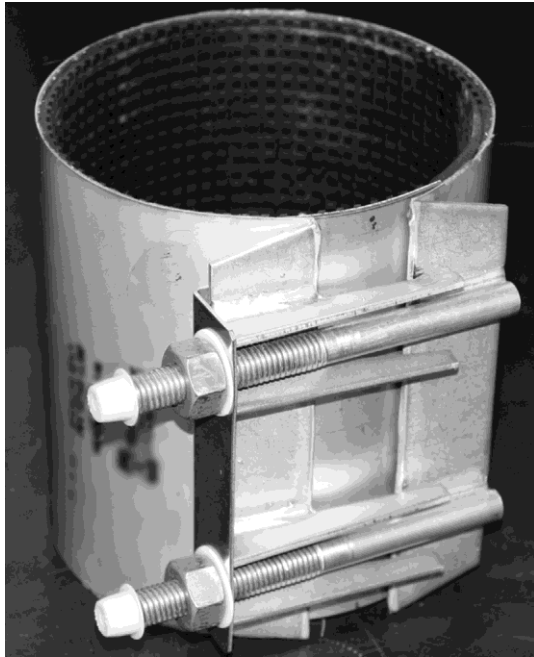
Οι περιοδικές αστοχίες των σωληνώσεων ή των εξαρτημάτων ανθρακούχου χάλυβα είναι συνεπείς με το μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας τους και έχουν ως αποτέλεσμα τις δαπανηρές εκσκαφές και διακοπές λειτουργίας κατά τις επισκευές. Οι επισκευές στις οποίες συγκολλούνται οι νέοι σωλήνες ή όταν γίνονται νέες συνδέσεις εξυπηρέτησης πελατών χρησιμοποιούν μάντες σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα (σχήμα 1), σύνηθες στα εμπορικά και οικιακά συστήματα ύδατος χαμηλής θερμοκρασίας και αποτελούν το αντικείμενο αυτής της μελέτης. Γενικά, η εκτεταμένη αξιόπιστη απόδοση των υπόγειων σωληνώσεων και των εξαρτημάτων τους ενισχύεται από την χρήση καθαρής άμμου επαναγέμισης και από σχετικά χαμηλής διαβρωτικότητας έδαφος, με χαμηλή υγρασία και υψηλή αντίσταση, χαρακτηριστικά του υψηλού κλίματος της ερήμου στην περιοχή. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν μόνο σποραδικές βλάβες των εξαρτημάτων από ανοξείδωτο χάλυβα και συνήθως αυτές περιορίζονται στα σημεία επισκευής ή/και σύνδεσης της υπηρεσίας σε όλο το σύστημα [28,29]. Η απουσία εκτεταμένων αποτυχιών σε επίπεδο συστήματος ή ανάλογων χρονικών περιόδων λειτουργίας υποδεικνύει ότι η αιτία δεν

οφείλεται άμεσα στις περιβαλλοντικές συνθήκες του εδάφους των υπόγειων σωληνώσεων ή εξαρτημάτων.

6.2.3 Περιγραφή εξαρτημάτων, βλαβών και περιβάλλοντος

6.2.4 Εξαρτήματα

Μία αστοχία στο σύστημα γεωθερμικής θέρμανσης συνήθως ανιχνεύεται από την διαρροή που παρουσιάζεται στο επίπεδο της επιφάνειας του εδάφους και από μια πτώση της πίεσης. Μια επισκευή γίνεται με επακόλουθη εκσκαφή για να προσδιοριστεί και να αποκτηθεί πρόσβαση στο σημείο της βλάβης. Από το 1988, έχουν απαιτηθεί περίπου 4-8 εκσκαφές για αυτό το σύστημα άμεσης χρήσης ετησίως. Από αυτές, περίπου το 10% αφορούσαν βλάβη σε ένα εξάρτημα σφικτήρα από ανοξείδωτο χάλυβα και ο χρόνος λειτουργίας ποικίλει από 1 έως 20 έτη. Οι σφικτήρες από ανοξείδωτο χάλυβα συνήθως χρησιμοποιούνται για την σφράγιση μετά από επισκευή κάποιας διαρροής ή σε νέα σύνδεση της υπηρεσίας. Ο σφικτήρας από ανοξείδωτο χάλυβα δημιουργεί μια σφράγιση γύρω από την γεωθερμική γραμμή μέσω της τάσης που εφαρμόζεται μέσω της σύσφιξης των κοχλιών στο κλείστρο του μάντα (Σχ. 1) και διαχωρίζεται από την απευθείας επαφή με τον γεωθερμικό σωλήνα με μια ελαστική επένδυση πάχους 4 mm και συγκολλητική υποστήριξη. Οι διαστάσεις των σφικτήρων έχουν πάχος περίπου 1 mm και μήκος 48-112 cm (περιφέρεια), ανάλογα με την διάμετρο του σωλήνα, συνήθως 6 έως 14 ίντσες. Η ανεξάρτητη χημική ανάλυση των εξαρτημάτων από ανοξείδωτο χάλυβα έδειξε ότι το υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι ωστενιτικός ανοξείδωτος χάλυβας 304 (UNS S30400), σημαντικές προσθήκες στο κράμα περιλαμβάνουν 18% Cr και 8% Ni, κυρίως για την αύξηση της αντοχής στην διάβρωση.



Σχ. 1. Καινούργιος σφιγκτήρας επισκευής σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα 304, όμοιος με εκείνους που μελετήθηκαν σε αυτήν την έρευνα. Μόλις γίνει η εκσκαφή και επισκευαστεί η διαρροή στο γεωθερμικό σύστημα, τοποθετείται ο σφιγκτήρας σωλήνα και εφαρμόζεται πίεση σφράγισης μέσω σύσφιξης των κοχλιών.

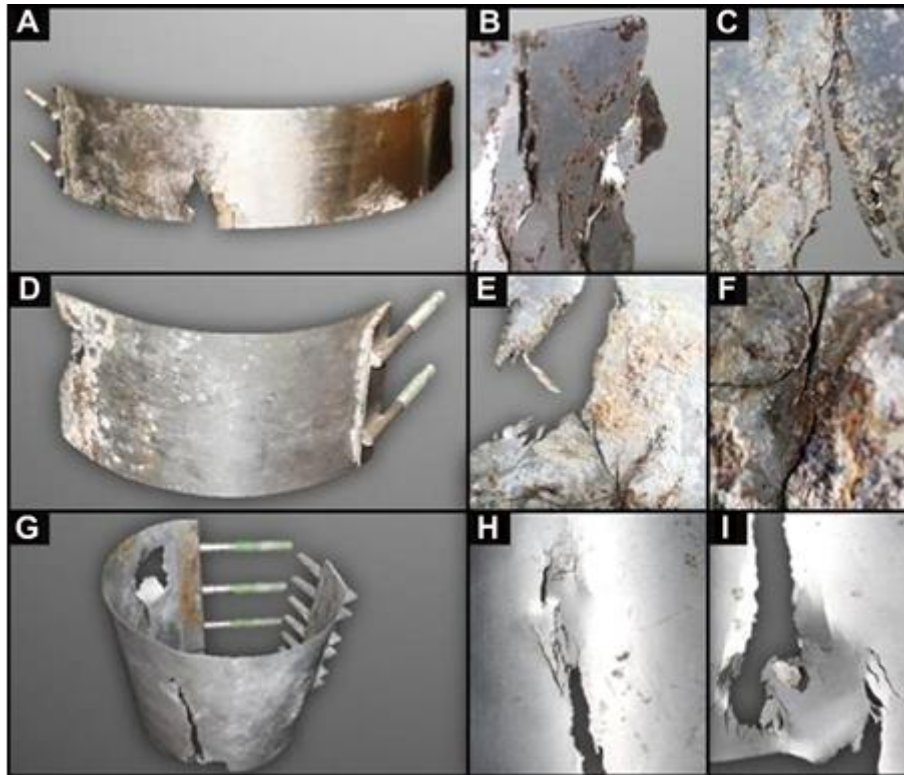
6.2.5 Αστοχίες

Το Σχήμα 2 δείχνει τα σημεία αστοχίας που παρατηρούνται σε σφιγκτήρες από ανοξείδωτο χάλυβα οι οποίοι συλλέγονται μετά την εκσκαφή. Η γενική εξέταση των αποτυχημένων σφιγκτήρων από ανοξείδωτο χάλυβα δείχνει ελάχιστες ενδείξεις υποβάθμισης εκτός από το σημείο του εξαρτήματος που παρουσίασε την βλάβη (Σχ. 2A, D και G). Οι βλάβες συνήθως προκύπτουν μακριά από τις συγκολλήσεις ή τους κοχλίες τάνυσης, κοντά στο κάτω μέρος και στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν δείξει μικρές ποσότητες κόκκινων ή λιγότερο συχνά μαύρων προϊόντων διάβρωσης ή/και ορυκτής κλίμακας στο σημείο της βλάβης (Σχ. 2B, C, E και F). Σε μερικές περιπτώσεις, οι κοχλίες ή το σημείο κοντά στο κλείστρο του σφιγκτήρα έχουν επίσης αποτύχει ή έδειξαν σημάδια υποβάθμισης, αλλά πάντοτε πλέον της προαναφερθείσας αστοχίας στον μάντα.

6.2.6 Περιβάλλον

Στην ιδανική περίπτωση, το γεωθερμικό νερό περιέχεται εντελώς μέσα στο σύστημα σωληνώσεων έως ότου επανεγχυθεί στο πηγάδι της πηγής, εντούτοις, η ροή

από τις μικρές διαρροές μπορεί να παρέχει επαρκή υγρασία ώστε να καταστεί δυνατή η ηλεκτροχημική δραστηριότητα, παραμένοντας επίσης μη ανιχνεύσιμη από την παρακολούθηση της πίεσης του συστήματος. Επιπλέον, η υγρασία στο έδαφος μπορεί να υπάρχει από την επισκευασμένη διαρροή η οποία έχει προηγουμένως προκαλέσει τον κορεσμό της περιβάλλουσας επαναγέμισης, της άρδευσης στην επιφάνεια ή της υποδομής αποχέτευσης όμβριων υδάτων στο αστικό περιβάλλον. Επομένως, η διάρκεια της υγρασίας και της θέσης της υγρασίας μπορεί να είναι πολύ δύσκολο να εξακριβωθούν και αυτό εξαρτάται από την πηγή ή την παρουσία και την περίοδο οποιασδήποτε διαρροής καθώς και το ποσοστό διαρροής. Τα τοπικά σημεία θερμότητας, υψηλής υγρασίας ή διαβροχής μπορούν να επιμένουν ιδιαίτερα στο χαμηλότερο σημείο της κάτω πλευράς του γεωθερμικού σωλήνα, όπου η υγρασία μπορεί να συσσωρεύεται κατά προτίμηση. Ένας πίνακας της χημικής σύνθεσης του ύδατος της πηγής γεωθερμίας περιλαμβάνεται στον Πίνακα 1. Επιπλέον, σε μη μονωμένες συνδέσεις εντός των υπόγειων θόλων, μπορεί να υπάρχουν επίμονες θερμές και υγρές συνθήκες λόγω διαρροής από την ροή του γεωθερμικού ύδατος εντός του σωλήνα και/ή της συμπύκνωσης σε σχετικά κοντές, σχετικά δροσερότερες επιφάνειες. Υγρασία, η οποία έχει διαπεράσει την επαναγέμιση από το περιβάλλον χώμα, μπορεί επίσης να υπάρχει στην επιφάνεια του σωλήνα. Ωστόσο, η ονομαστική τοπική σύνθεση του εδάφους και οι πολύ μικρές ετήσιες βροχοπτώσεις (περίπου 12 ίντσες/έτος), έχουν ως αποτέλεσμα την πολύ χαμηλή συνολική διαβρωτικότητα του εδάφους. Οι τιμές αντίστασης του εδάφους που βρίσκονται κοντά στο γεωθερμικό σύστημα είναι συνήθως περίπου 10.000 Ω-cm (θεωρούνται μη διαβρωτικές) με μικρές διακυμάνσεις ανάλογα με την εποχή και την τοποθεσία .



Σχήμα 2. Εικόνες τριών σφικτήρων γεωθερμικού σωλήνα που υπέστη ρωγμές (A, D, G), όπως παρατηρήθηκαν μετά από εκσκαφή της γεωθερμικής γραμμής για να ληφθούν τα ελαττωματικά κομμάτια. Αντίστοιχες κοντινές εικόνες τυπικών σημείων βλαβών εμφανίζονται στις εικόνες B, C, E, F, H και I

Πίνακας 1

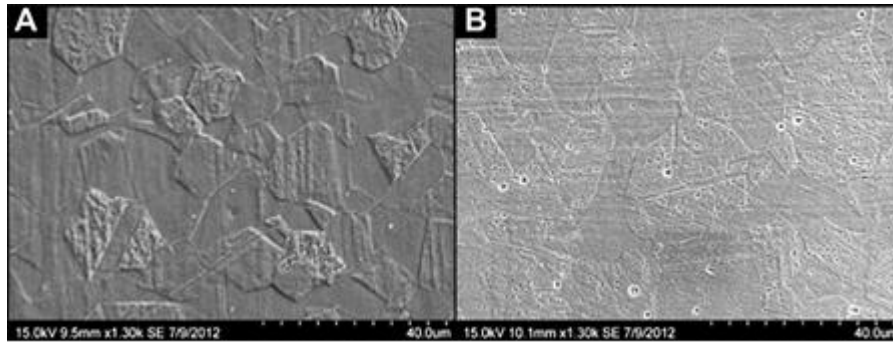
Χημική ανάλυση και θερμοκρασία του γεωθερμικού νερού που χρησιμοποιείται σε όλο το σύστημα θέρμανσης Boise άμεσης χρήσης της περιοχής.

Στοιχεία:	Al	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Cl	Co
Στοιχείο:	CO ₃	Cr	Cu	F	Fe	Hg	K	Li	Mg	Mn	Na
mg/l:	4	<0.02	0.08	18	<0.01	<0.02	1.6	0.05	0.05	<0.02	100
Στοιχείο:	Ni	Pb	SiO ₂	Sn	SO ₄	Sr	Ti	V	Zn	Zr	H ₂ S
mg/l:	0.02	<0.02	160	<0.02	23	0.02	<0.02	<0.10	<0.02	<0.10	Tr.

pH = 8.2.

Temp (oC) = 80.

Total dissolved solids (ppm) = 290.



Σχήμα 3. Εικόνες μικροδομής SEM των διαμήκων (A) και εγκάρσιων (B) στιλβωμένων και χαραγμένων τμημάτων ενός σφιγκτήρα γεωθερμικού σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα 304 που παρουσιάζει βλάβη.

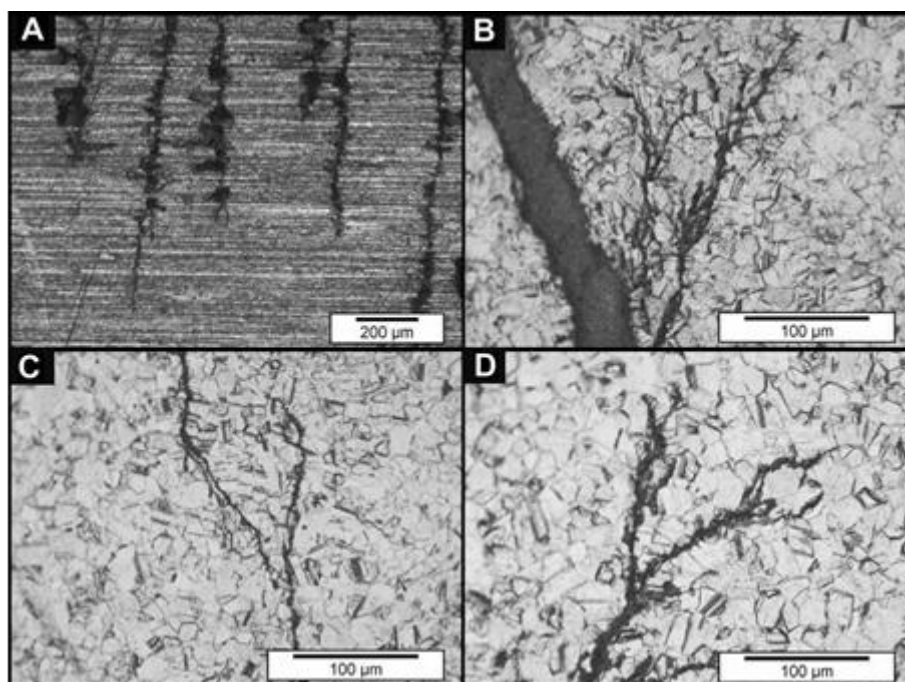
6.2.7 Ανάλυση της αστοχίας

Διενεργήθηκε μία προκαταρκτική προσπάθεια για την επιβεβαίωση των αναμενόμενων προδιαγραφών υλικού του σφιγκτήρα. Οι μάντες από ανοξείδωτο χάλυβα καθορίστηκαν από τον κατασκευαστή ως βαθμού 304 και η σύνθεση επιβεβαιώθηκε με ανεξάρτητη χημική ανάλυση. Αντιπροσωπευτικά κομμάτια του σφιγκτήρα από μη προσβεβλημένες περιοχές διαχωρίστηκαν, στιλβώθηκαν και χαραχτηκαν για να παρατηρηθεί η μικροδομή, Σχήμα 3. Μια μεταλλογραφική χάραξη γενικής χρήσης (1: 1: 1, Νερό: Νιτρικό οξύ: Υδροχλωρικό οξύ) χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις εικόνες όπου παρουσιάζεται μία χαραγμένη επιφάνεια. Η διαμήκης και εγκάρσια δομή των κόκκων έδειξε ότι η μικροδομή ήταν σύμφωνη με το ανοπτημένο ανοξείδωτο χάλυβα 304 [30]. Δεν υπήρχαν ενδείξεις ανεπιθύμητων δευτερογενών φάσεων ή παρουσία προτιμησιακών σωματιδίων ή σωματιδίων υπερβολικού εγκλεισμού που να παρατηρήθηκαν στα τμήματα που χαρακτηρίστηκαν. Η σύνθεση και η μικροδομή επιβεβαίωσαν τις προδιαγραφές των εξαρτημάτων και συνεπώς η αστοχία δεν μπορούσε να συνδεθεί με ελαττωματικά υλικά ή την επεξεργασία.

6.2.8 Οπτικές παρατηρήσεις

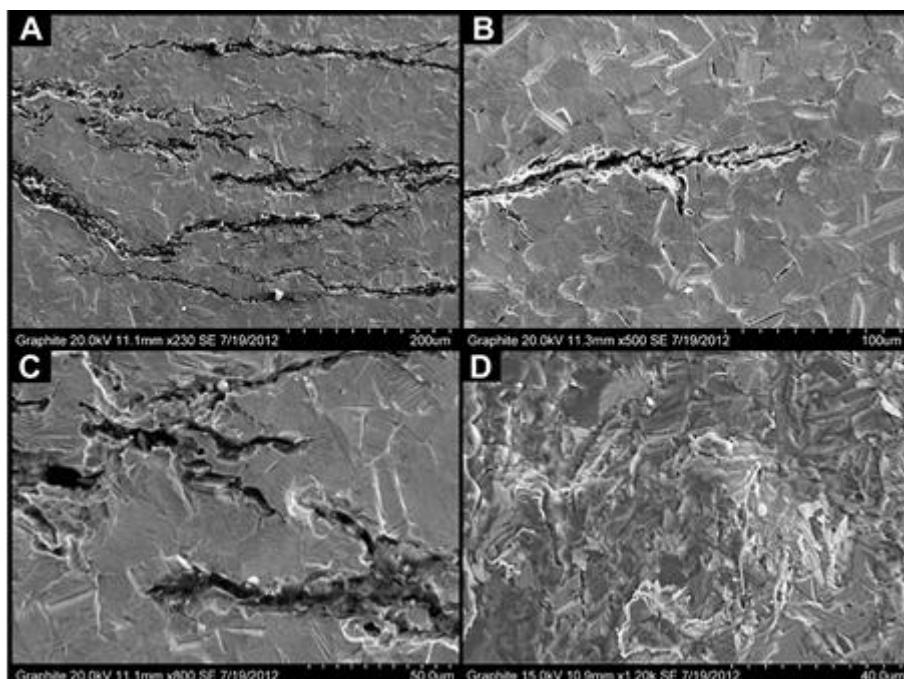
Ο οπτικός χαρακτηρισμός του σημείου βλάβης του μάντα έδειξε ότι οι ρωγμές που διαδόθηκαν κανονικές προς την κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης ήταν εύθραυστες σε εμφάνιση και συνοδεύονταν από πολλές μικρότερες διακλαδισμένες ρωγμές (Σχ. 4). Επιπλέον, οι παρατηρούμενες ρωγμές περιορίζονταν σε τοπικά σημεία του μάντα και η υπόλοιπη περιοχή του μάντα φάνηκε να είναι ανεπηρέαστη.

Για τον καλύτερο χαρακτηρισμό της φύσης της ρωγμής, τα δείγματα διαχωρίστηκαν από τις ρωγμές του σφικτήρα και τοποθετήθηκαν σε εποξικές ρητίνες. Η οπτική μικροσκοπία στην επιφάνεια ως ελήφθη αποκάλυψε πολυάριθμες διακλαδισμένες ρωγμές (Σχ. 4A) και τα στιλβωμένα, χαραγμένα κομμάτια έδειξαν ότι οι ρωγμές διαδόθηκαν κυρίως μέσω κόκκων, τυπικά με πολυάριθμες διακλαδώσεις, Σχ. 4B-D. Επιπλέον, ο χαρακτηρισμός με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των στιλβωμένων και χαραγμένων διατομών των ρωγμών έδειξε πληθυσμούς μικρών, διακρυσταλλικών, διακλαδισμένων ρωγμών, Σχ. 5A-C. Ορισμένες άκρες των ρωγμών έδειξαν επίσης πολυάριθμα στρογγυλεμένα χαρακτηριστικά περίπου 10 μm, πιθανώς ανοδικές θέσεις διάλυσης που σχετίζονται με μια προχωρημένη ρωγμή. Μία αντιπροσωπευτική όψη ρωγμών, που φαίνεται στο Σχ. 5D, είχε εύθραυστη εμφάνιση τύπου διάσπασης χωρίς ένδειξη ελατής θραύσης. Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS) που διεξήχθη στην επιφάνεια της ρωγμής (Σχήμα 5D) έδειξε επίσης ότι υπάρχουν μικρές ποσότητες οξειδίων πλούσιων σε Fe και Cr (Πίνακας 2α-β.), κάτι που είναι συνεπές με την εμφάνιση τοπικής διάβρωσης. Η παρουσία οξειδίων ή προϊόντων διάβρωσης παρατηρήθηκε μόνο στις όψεις ρωγμών ή δίπλα σε αυτές και δεν παρατηρήθηκε σημαντική ένδειξη διάβρωσης σε άλλα σημεία των σφικτήρων.



Σχήμα 4. Οπτικές μικρογραφίες (A) και μικρογραφίες σάρωσης ηλεκτρονίων, (B-D) των σημείων ρωγμών σε σφικτήρα σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα 304 που

παρουσίασε βλάβη στην λειτουργία.

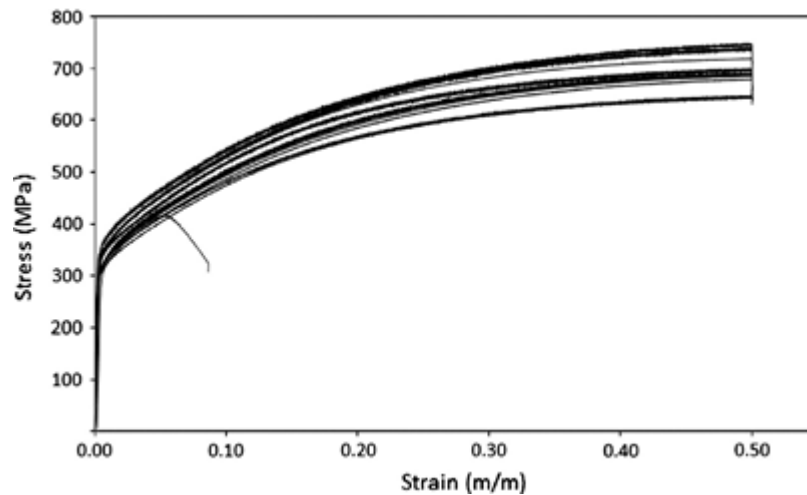


Σχήμα 5. Εικόνες SEM των σημείων ρωγμών (A-C) σε σφιγκτήρες γεωθερμικού σωλήνα. Τα δείγματα στις εικόνες A-C είχαν στιλβωθεί και χαραχθεί πριν από την απεικόνιση. Το D είναι μια εικόνα της τυπικής εμφάνισης της ρωγμής

Πίνακας 2

α-β. Ανάλυση EDS από χαρακτηρισμό SEM της επιφάνειας της ρωγμής. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν από ένα σημείο πλησίον εκείνου που φαίνεται στο σχήμα 5D και είναι ο μέσος όρος 3 φασμάτων. Γενικά, τα αποτελέσματα ήταν είτε πλούσια σε Cr (α) είτε πλούσια σε Fe (β).

α							
Στοιχείο:	C	O	Si	Cr	Fe	Ni	Na, S, Cl, Ca, Mn
Avg. (wt%):	16	46	2.0	22	11	1.2	<1
Std. (Dev.):	3.6	8.2	1.2	5.5	2.0	0.3	
β							
Στοιχείο:	C	O	Cr	Fe	Ni	Si, S, Mn	
Avg. (wt%):	18	38	6.9	32	2.9	<1	
Std. (Dev.):	1.7	1.6	2.2	2.8	0.8		



Σχήμα 6. Αποτελέσματα από μηχανικές δοκιμές από δείγματα δοκιμής εφελκυσμού και από τους καινούργιους σφιγκτήρες (μη χρησιμοποιούμενοι, όπως φαίνεται στο Σχ. 1) και τους σφιγκτήρες από 304 ανοξείδωτο χάλυβα που παρουσίασαν βλάβη (όπως φαίνεται στο Σχ. 2) στην επισκευή των σωλήνων. Ένα δείγμα απέτυχε πρόωρα στην συνολική παραμόρφωση περίπου 0,09

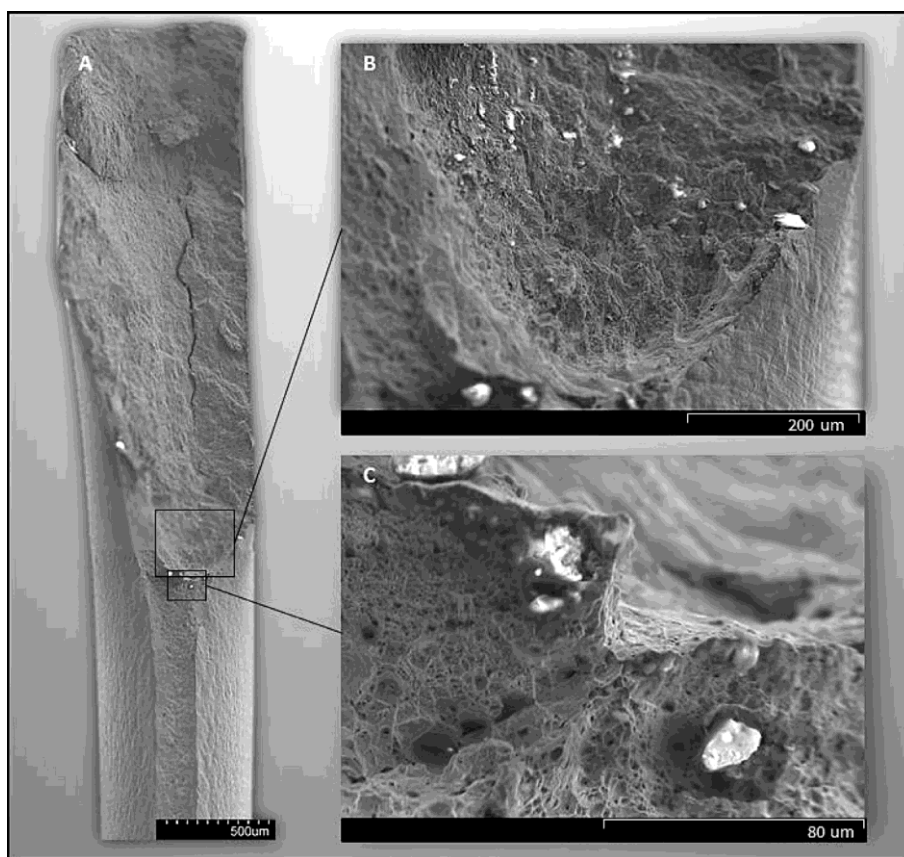
6.2.9 Μηχανική δοκιμή

Για να εκτιμηθεί ο βαθμός στον οποίο υπονομεύθηκε ο σφιγκτήρας, διεξήχθη δοκιμή εφελκυσμού σε δείγματα από τα σημεία του σφιγκτήρα που δεν εμφάνισαν ενδείξεις ρωγμών ή υποβάθμισης. Ο στόχος αυτής της δοκιμής ήταν να προσδιοριστεί εάν επηρεάστηκε ολόκληρος ο σφιγκτήρας ή αν τα τμήματα που εμφάνισαν ρωγμές ήταν αποτέλεσμα συγκεκριμένων τοπικών φαινομένων που εμφανίστηκαν σε διακριτά σημεία του σφιγκτήρα. Η δοκιμή εφελκυσμού διεξήχθη σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E8 και η προκύπτουσα συμπεριφορά τάσης έναντι παραμορφώσεως παρουσιάζεται στο Σχ. 6. Τα αποτελέσματα των μηχανικών δοκιμών δεν έδειξαν γενικώς ενδείξεις υποβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων καθώς η συμπεριφορά ολκιμότητας και αντοχής συμφωνούσε με εκείνη που αναμενόταν για τον ανοξείδωτο χάλυβα 304 [31]. Το Σχήμα 6 δείχνει αποτελέσματα από 13 ξεχωριστές δοκιμές, εκ των οποίων 9 δείγματα παρασκευάστηκαν από αποτυχημένους σφιγκτήρες που ελήφθησαν από το σύστημα λειτουργίας και 4 δείγματα που προετοιμάστηκαν από καινούργιο μη χρησιμοποιημένο σφιγκτήρα όμοιο με εκείνον που χρησιμοποιήθηκε στο σύστημα. Αν και παρατηρήθηκε κάποια μεταβλητότητα από δοκιμή σε δοκιμή, όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από το ιστορικό του σέρβις τους, παρουσίασαν παρόμοιες ιδιότητες και ήταν σύμφωνες με τις αναμενόμενες μηχανικές ιδιότητες του ανοξείδωτου χάλυβα 304. Εντούτοις, σε μία από τις δοκιμές εφελκυσμού προέκυψε πρόωρη αστοχία κοντά στο σημείο απόδοσης (Σχήμα 6). Το δείγμα ανωμαλίας

απέτυχε κοντά στο σημείο πιασίματος και η απεικόνιση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της επιφάνειας θραύσης έδειξε δύο διαφορετικά σημεία συμπεριφοράς θραύσης (Σχήμα 7). Στην περίπτωση αυτή, είναι πιθανό ένα σημείο του δείγματος να περιέχει ένα προϋπάρχον ελάττωμα, πολύ μικρό για να ανιχνευθεί οπτικά, στο οποία αρχικά εμφανίστηκε μία θραύση εύθραυστου τύπου και τότε η όλκιμη θραύση προχώρησε κατά μήκος της υπόλοιπης διατομής. Το εύθραυστο τμήμα της επιφάνειας θραύσης (Σχήμα 7B) ήταν παρόμοιο σε εμφάνιση με εκείνο στο Σχήμα 5D (το οποίο απέτυχε ενώ ήταν σε λειτουργία) και είχε μία σκοτεινή, θαμπή εμφάνιση λόγω των οξειδίων που υπάρχουν στην επιφάνεια χωρίς καμία ένδειξη πλαστικής παραμόρφωσης να προηγείται της θραύσης. Αντιθέτως, η όλκιμη περιοχή της θραύσης (Σχ. 7C) ήταν λαμπερή, εμφάνισε μία κυπελλοειδή και κωνική μορφολογία ενδεικτική της συσσωματώσεως μικροκενών με σημαντικό εγκλεισμό πριν από την θραύση. Συνοπτικά, οι παρατηρήσεις από τις μηχανικές δοκιμές έδειξαν ότι το μεγαλύτερο μέρος του υλικού του σφικτήρα σε λειτουργία δεν ήταν υποβαθμισμένο, αν και σημεία στα δείγματα κοντά στα σημεία που παρουσίασαν βλάβη μπορεί να περιέχουν μικρές ρωγμές ή αποικίες ρωγμών που είναι πολύ μικρές για να ανιχνευθούν οπτικά.

Σε επιπλέον δοκιμές εφελκυσμού, διεξήχθη έρευνα για τον προσδιορισμό της αναμενόμενης κατάστασης της τάσης του σφικτήρα κατά την διάρκεια της λειτουργίας. Χρησιμοποιήθηκε ένα κομμάτι καινούργιου σφικτήρα και σωλήνα, ίδιο με εκείνο που εφαρμόστηκε στο γεωθερμικό σύστημα Boise (Σχήμα 1). Για να προσδιοριστεί το επίπεδο τάσης, τοποθετήθηκε στον σφικτήρα ένας μετρητής παραμόρφωσης μήκους πλέγματος 5 mm, φύλλου 120 O, προσανατολισμένος παράλληλα προς την κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης. Ο σφικτήρας τοποθετήθηκε στην συνέχεια γύρω από τον σωλήνα και προσαρμόστηκε σύμφωνα με τις προδιαγραφές ροπής του κατασκευή, 80 ft/lbs. Οι μετρήσεις των αλλαγών της αντίστασης από τον μετρητή παραμόρφωσης αποκτήθηκαν κατά την διάρκεια της σύσφιξης και μετατράπηκαν σε ποσό παραμόρφωσης. Η εφαρμοζόμενη τάση προσδιορίστηκε να είναι 115 ± 5 MPa, χρησιμοποιώντας τις τιμές μέτρησης της παραμόρφωσης και το Modulus του Young για τον ανοξειδωτο χάλυβα 304 [31]. Με την προϋπόθεση ότι οι σφικτήρες έχουν εγκατασταθεί σύμφωνα με τις προδιαγραφές, το επίπεδο της εφαρμοζόμενης τάσης των 115 MPa είναι περίπου 53% της ελάχιστης απόδοσης τάσης (215 MPa) για τον ανοξειδωτο χάλυβα 304. Αυτό το

επίπεδο τάσης παρέχει επαρκή πίεση σφράγισης γύρω από τον σωλήνα ενώ είναι ασφαλώς κάτω από την απόδοση της τάσης του σφικτήρα.



Σχήμα 7. Εικόνες SEM της επιφάνειας θραύσης μετά από δοκιμή εφελκυσμού σε αποτυχία. Τα δεδομένα τάσης έναντι παραμόρφωσης από αυτό το δείγμα (το οποίο απέτυχε πρόωρα) φαίνονται στο Σχήμα 6. Η επιφάνεια θραύσης του δείγματος (A) έδειξε δύο ξεχωριστά σημεία συμπεριφοράς θραύσης, εύθραυστη χωρίς ενδείξεις πλαστικής παραμόρφωσης (άνω μέρος A και B) και ολκιμότητα με σημαντικό εγκλεισμό (κάτω μέρος A και C)

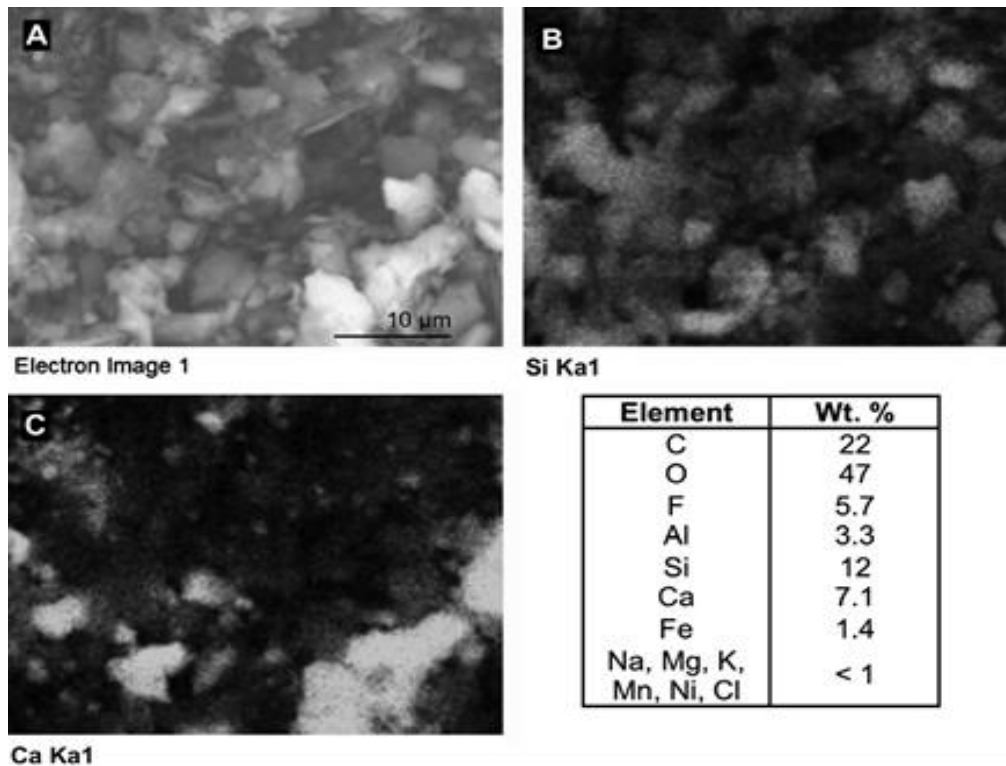
6.2.10 EDS (ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΦΑΝΤΑΣΜΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X) / XRD (ΔΙΑΘΡΑΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X) των εναποθέσεων κοντά στα σημεία των ρωγμών

Σε μερικές περιπτώσεις σε σημεία του σφικτήρα όπου εμφανίστηκε ρωγμή, εμφανίστηκε επίσης ελαφρά κόκκινη ή μαύρη χρώση (Εικόνα 2) και/ή λευκές φυλλοειδείς εναποθέσεις. Δεδομένου ότι αυτές οι εναποθέσεις περιορίζονταν στο σημείο των ρωγμών και δεν παρατηρήθηκε καμία βλάβη διάβρωσης σε άλλο σημείο του δείγματος, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι το γενικό περιβάλλον στο

οποίο είχαν εκτεθεί οι σφιγκτήρες δεν ήταν αρκετά επιθετικό για να διατηρηθεί μία εκτεταμένη ενεργή διάβρωση, αν και πιθανότατα εμφανίστηκε κάποια τοπική διάβρωση που σχετίζεται με τις ρωγμές. Οι φυλλοειδείς λευκές εναποθέσεις κοντά στο σημείο των ρωγμών είναι πιθανόν η αιτία ή/και το αποτέλεσμα του τοπικού περιβάλλοντος που επέτρεψε την αστοχία σε αυτό το σημείο στον σφιγκτήρα. Μια εύλογη εξήγηση είναι ότι σε ορισμένα σημεία, μια επιθετική τοπική χημική διάλυση εξελίχθηκε ώστε να φέρει το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου στο σημείο αυτό σε ένα παράθυρο ευαισθησίας στην μηχανική διάβρωση καταπόνησης [32]. Η τοπική διάβρωση ήταν πιθανό να συσχετίζεται με την διάδοση της ρωγμής και να συνεχίστηκε στις νεοδημιουργηθείσες επιφάνειες στις πλευρές της ρωγμής μετά την προαγωγή της ρωγμής (βλ. Ενότητα 3.1).

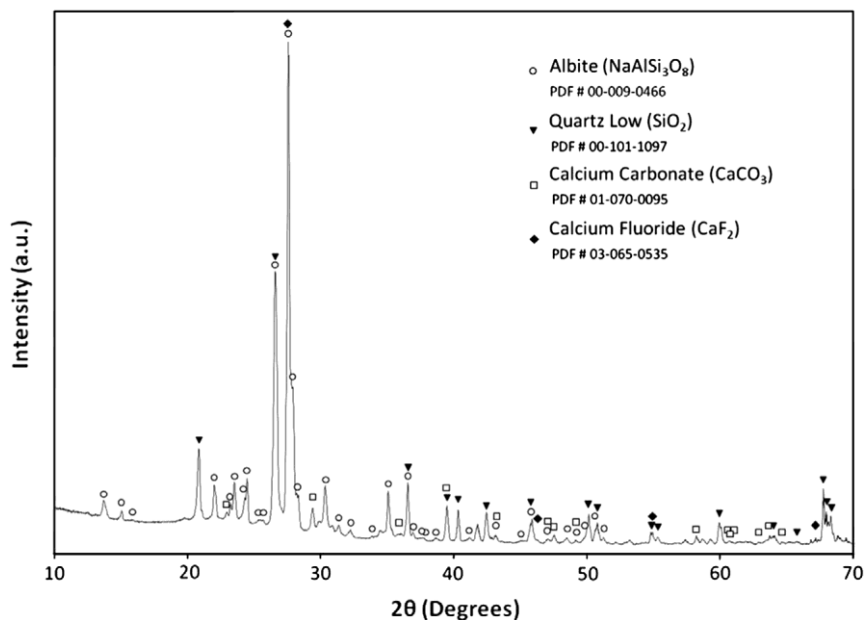
Πραγματοποιήθηκαν SEM/EDS και XRD στις λευκές φυλλοειδείς εναποθέσεις που βρέθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια του σφιγκτήρα κοντά στα σημεία των ρωγμών για ανάλυση της σύνθεσης και ανίχνευσης της φάσης και για τον προσδιορισμό της πηγής και της επίδρασης στο υλικό, εάν υπάρχει. Οι εναποθέσεις αποξέστηκαν από την επιφάνεια του σφιγκτήρα και τοποθετήθηκαν σε ταινία άνθρακα για χαρακτηρισμό με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), που παρουσιάζεται στο Σχ. 8. Εκτός από τον άνθρακα και το οξυγόνο οι εναποθέσεις ήταν κυρίως ένα μείγμα ξεχωριστών πλούσιων σε Si και Ca ενώσεων (Σχ. 8B και C). Παρατηρήθηκε επίσης φθόριο συνήθως στα σημεία που είναι πλούσια σε Ca, όπως θα μπορούσε να αναμένεται δεδομένης της υψηλής συγγένειας του φθορίου με το ασβέστιο. Η σχετικά υψηλή αφθονία σε φθόριο υποδεικνύει ότι το νερό από το οποίο προέρχονταν οι εναποθέσεις ήταν το γεωθερμικό νερό, καθώς διαθέτει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε φθόριο (Πίνακας 1) σε σύγκριση με το νερό της βρύσης ή της βροχής. Εκτός από EDS, διεξήχθη και XRD στις εναποθέσεις. Η σκόνη που αποξέθηκε από τον σφιγκτήρα κονιοποιήθηκε με γουδί και γουδοχέρι και στην συνέχεια αναμίχθηκε με ακετόνη για το σωστό γέμισμα και ισοπέδωση της βάσης του δείγματος πριν από την σάρωση. Χρησιμοποιήθηκε ένα Rigaku Miniflex 600 benchtop XRD και το πρότυπο περίθλασης συλλέχθηκε χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Ka ($k = 0.1541 \text{ nm}$) που παράχθηκε στα 40 kV και 15 mA σε γεωμετρία Bragg-Brentano και ένας ανιχνευτής 1-διάστασης D/teX στα 3°/λεπτό. Οι πιο σημαντικές φάσεις που εντοπίστηκαν περιελάμβαναν: χαλαζία (άμμος), ανθρακικό ασβέστιο, λευκίτη και φθοριούχο ασβέστιο (Σχ. 9).

Τα δεδομένα από τα EDS και XRD έδειξαν ότι οι εναποθέσεις ήταν πιθανό ένα μείγμα άμμου επαναγέμισης ενσωματωμένης σε ορυκτά ιζήματα (Σχήματα 8 και 9) κατά την διαλείπουσα διαβροχή από διαρρέον γεωθερμικό νερό. Επιπλέον, η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου σε καθοδικές θέσεις θα παράγει μια ελαφρώς αλκαλική τοπική χημεία επιφάνειας που θα προάγει επίσης την καταβύθιση ορυκτών ενώσεων και θα εξηγούσε επίσης γιατί οι εναποθέσεις τυπικά βρέθηκαν κοντά σε θέσεις ρωγμών. Τέτοιες εναποθέσεις ορυκτών και προσκολλημένα σωματίδια άμμου μπορεί επίσης να παρείχαν μία αποφραγμένη περιοχή όπου θα μπορούσαν να αναπτυχθούν προτιμησιακές συνθήκες που υποστηρίζουν την τοπική διάβρωση και στην συνέχεια να λειτουργήσουν ως σημεία έναρξης ρωγμών. Επίσης, δεν προέκυψε καμία ένδειξη μικροβιολογικής δραστηριότητας, όπως είναι τα μαύρα φυμάτια ή το υλικό της εξωκυτταρικής μήτρας [33] και η χαμηλή περιεκτικότητα του γεωθερμικού νερού σε SO₄ είναι απίθανο να υποστηρίξει σημαντικούς πληθυσμούς βακτηρίων που να μειώνουν την θεϊκή δράση (Πίνακας 1). Ως εκ τούτου, είναι απίθανο τα σημεία από όπου ξεκίνησε η υποβάθμιση ή η διάβρωση μηχανικής καταπόνησης (SCC) να είναι άμεσης μικροβιολογικής προέλευσης.



Σχήμα 8. Τα αποτελέσματα SEM και EDS από τις εναποθέσεις που βρέθηκαν στην επιφάνεια κοντά στην θέση των ρωγμών. Το A είναι η δευτερογενής εικόνα ηλεκτρονίων SEM των εναποθέσεων που αποξέθηκαν από το σημείο των

ρωγμών και τοποθετήθηκαν σε ταινία άνθρακα. Οι χάρτες EDS δείχνουν την χωρική σύνθεση των δύο πιο άφθονων στοιχείων, Si (B) και Ca (C), εκτός από τον άνθρακα και το οξυγόνο. Τα συνολικά δεδομένα EDS που αποκτήθηκαν από το A περιλαμβάνονται στο κάτω δεξιά μέρος.



Σχήμα 9. Πρότυπο περίθλασης σκόνης ακτίνων X των εναποθέσεων που συλλέχθηκαν από την εξωτερική επιφάνεια του σφιγκτήρα του σωλήνα από ανοξειδωτο χάλυβα (που επίσης χαρακτηρίζεται με SEM / EDS στο Σχ. 8). Οι ενώσεις ταυτοποιήθηκαν σύμφωνα με το PDF που αναφέρεται στο υπόμνημα από την βάση δεδομένων του Διεθνούς Κέντρου Δεδομένων Περίθλασης (ICDD).

6.2.11 Συζήτηση

6.2.12 Συνθήκες για την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Το περιβάλλον, το υλικό και το κατώτατο όριο της τάσης είναι οι τρεις κρίσιμοι παράγοντες που πρέπει ταυτόχρονα να πληρούνται προκειμένου να προκύψει διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Όλες οι παρατηρήσεις και οι χαρακτηρισμοί των αποτυχημένων σφιγκτήρων υποδεικνύουν ότι η αστοχία ήταν αποτέλεσμα της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση που προκλήθηκε από γλωρίδιο. Οι σφιγκτήρες που αναλύθηκαν για αυτήν την μελέτη έδειξαν εύθραυστες, διακλαδισμένες, διακρυσταλλικές ρωγμές που πολλαπλασιάστηκαν κανονικά με την εφαρμοζόμενη τάση. Η εμφάνιση τέτοιων φαινομένων είναι καλά τεκμηριωμένη στην βιβλιογραφία για τον ωστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα που έχει εκτεθεί σε μέτρια θερμοκρασία,

κοντά σε ουδέτερα, αραιά χλωριούχα νερά [32,34,35]. Για τα πλήρως εμβαπτισμένα δείγματα θεωρείται γενικά ότι η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι απίθανη κάτω των 60 °C και περίπου 100 ppm Cl⁻ [32]. Ωστόσο, κάτω από την μόνωση ή τους διαλείποντες υγρούς/ξηρούς κύκλους η κατάσταση είναι περισσότερο επιβλαβής και η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση έχει παρατηρηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συγκεντρώσεις χλωριδίου τόσο χαμηλές όσο 5 ppm [35,36]. Υπό αυτές τις συνθήκες, η πραγματική περιεκτικότητα σε χλωρίδιο περιπλέκεται από τους υγρούς/ξηρούς κύκλους, τις εναποθέσεις ή την ύπαρξη στενού διακένου στο σημείο διεπαφής σωλήνα/σφιγκτήρα, τα οποία όλα μπορούν να προάγουν την ανάπτυξη τοπικών σημείων με πολύ υψηλότερη συγκέντρωση χλωριδίου σε σχέση με το περιβάλλον. Παρόλο που υπάρχει κάποια πιθανότητα εναλλακτικών τρόπων διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση που είναι γνωστό ότι επηρεάζουν τον οστενιτικό ανοξειδωτο χάλυβα όπως η ευαισθητοποίηση μετάλλου, η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που προκαλείται από H₂S ή υδρογόνο [32,37], αυτά τα στοιχεία παράγουν κυρίως περικρυσταλλικές ρωγμές, οι οποίες δεν παρατηρήθηκαν σε κανένα από τα δείγματα που αναλύθηκαν για αυτήν την έρευνα.

Η εφαρμοζόμενη εφελκυστική τάση γύρω από την περιφέρεια του σφιγκτήρα κατά την διάρκεια της λειτουργίας διαπιστώθηκε ότι ήταν περίπου 115 MPa, με δοκιμή με μετρητή παραμόρφωσης. Σε πολύ επιθετικές εργαστηριακές συνθήκες δεν έχει καθοριστεί κάποιο πρακτικό ελάχιστο επίπεδο τάσης για την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση [38]. Ωστόσο, σε σύγκριση με τις αναφερόμενες κατώτατες τιμές τάσης της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση των 80-100 MPa από τις δοκιμές σε περισσότερο όμοιες περιβαλλοντικές συνθήκες [39], το επίπεδο τάσης σε λειτουργία είναι σαφώς επαρκές για να καταστεί δυνατή η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Ο ρυθμός ανάπτυξης ρωγμών θα μπορούσε επίσης να αυξηθεί με την εφαρμοζόμενη τάση. Επειδή οι σφιγκτήρες χρησιμοποιούνται για μακροχρόνια, υπόγεια εφαρμογή, ένας πραγματικός ρυθμός ανάπτυξης ρωγμών είναι δύσκολο να εξακριβωθεί και έχει μικρή αξία δεδομένου ότι η περίοδος ανάπτυξης των ρωγμών είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής. Καθώς η ρωγμή διαδίδεται, η τάση που εφαρμόζεται μέσω του σφικτού κλείστρου του κοιλία θα απελευθερωθεί γρήγορα (σε σχέση με την περίοδο έναρξης), με αποτέλεσμα την απώλεια της πίεσης σφράγισης και την ανάγκη για επισκευή.

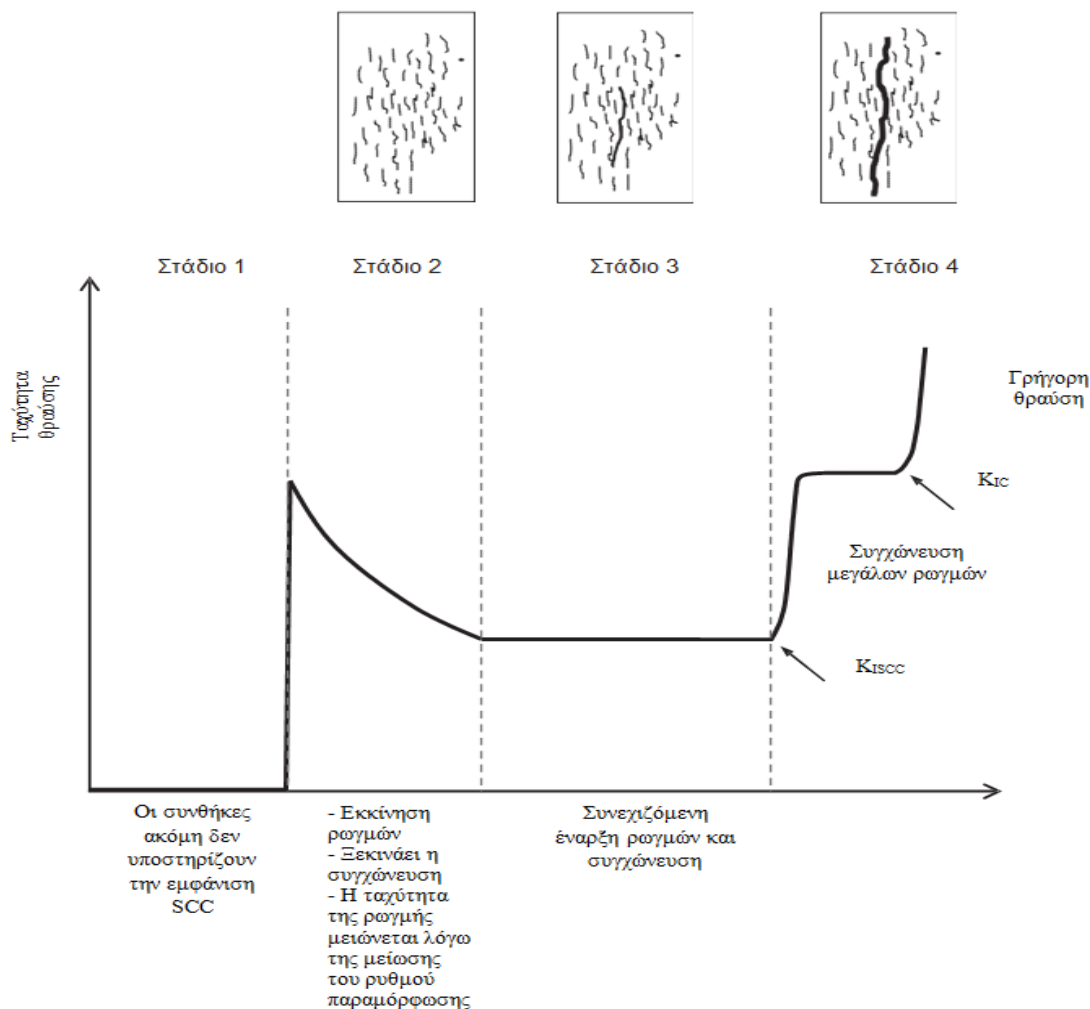
6.2.13 Ανάπτυξη του μηχανισμού αστοχίας

Μόλις ικανοποιηθούν οι τρεις κρίσιμοι παράγοντες για την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC), η ρωγμή πιθανόν να ξεκινήσει και να μεταδοθήκε έως ότου εμφανιστεί η βλάβη, σύμφωνα με τα στάδια της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (SCC) όπως προτείνονται από τον Parkins, Σχήμα 10 [40,41]. Κατά το στάδιο 1 δεν πληρούνται ακόμη οι προϋποθέσεις για την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC) ή βρίσκονται σε εξέλιξη. Προκειμένου να προχωρήσουμε στο στάδιο 2, πρέπει επίσης να υπάρχει υγρασία και χλωρίδιο ώστε οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις να εμφανίζονται σε τοπικά σημεία στον σφικτήρα από ανοξείδωτο χάλυβα, μεταφέροντας το δυναμικό διάβρωσης σε τοπικά σημεία στον σφικτήρα σε μια περιοχή ευαισθησίας σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC). Κατά την διάρκεια του σταδίου 2 (Εικ. 10), η ηλεκτροχημική δραστηριότητα σε συνδυασμό με την εφαρμοζόμενη τάση επηρεάζει την συμπεριφορά ρωγμών του κανονικά όλκιμου ανοξείδωτου χάλυβα 304 και αρχίζουν να εμφανίζονται αποικίες μικρών, εύθραυστων, διακρυσταλλικών ρωγμών (Σχ. 4 και 5). Η παραμόρφωση που σχετίζεται με τον σχηματισμό και το άνοιγμα αυτών των ρωγμών παρέχει κάποια απελευθέρωσης της τάσης με αποτέλεσμα μια ταχύτητα ρωγμής που μειώνεται με τον χρόνο. Κατά την διάρκεια του σταδίου 3, οι ρωγμές συνεχίζουν να αρχίζουν και να διαδίδονται και οι ευνοϊκά προσανατολισμένες ρωγμές συσσωματώνονται σε μεγαλύτερες ρωγμές. Μόλις μια ρωγμή διαδοθεί στο κρίσιμο μήκος, η ρωγμή εισέρχεται στο στάδιο 4. Κατά την διάρκεια του σταδίου 4 μεγάλες ρωγμές συγχωνεύονται και η ταχύτητα των ρωγμών αυξάνεται δραματικά. Κατά την διάρκεια του σταδίου 4, το άνοιγμα της ρωγμής γίνεται τόσο μεγάλο ώστε η εφαρμοζόμενη τάση από τους σφικμένους κοχλίες μειώνεται, καθιστώντας την σφράγιση του σωλήνα ανεπαρκή και αφήνοντας το γεωθερμικό νερό να διαρρεύσει απρόσκοπτα. Μόλις χαθεί η σφράγιση στο εξωτερικό του σωλήνα, η εσωτερική πίεση πέφτει καθώς το γεωθερμικό νερό εξωθείται και σε αυτό το σημείο η αστοχία θα είναι τελικά δυνατό να ανιχνευθεί με την παρουσία γεωθερμικού ύδατος στην επιφάνεια.

Η πρόβλεψη του χρόνου μέχρι την αστοχία είναι πολύ δύσκολη, καθώς το στάδιο 1 μπορεί να διαρκέσει πολλά χρόνια ανάλογα με την πηγή και την συχνότητα της υγρασίας. Τρεις πιθανές πηγές υγρασίας θα παρήγαγαν ευρέως ποικίλες διάρκειες φάσης 1, για παράδειγμα:

- Το κορεσμένο έδαφος από μια προηγούμενη διαρροή ή ενεργό διαρροή γεωθερμικού νερού από ένα ελάττωμα του υπόγειου σωλήνα ή σημείο διασταύρωσης θα μπορούσε να δώσει μια σύντομη διάρκεια στο στάδιο 1, ανάλογα με την ποσότητα υγρασίας που υπάρχει και/ή την συχνότητα μιας διαρροής (βλέπε ενότητα 3.3).
- Τα έντονα εκτεθειμένα εξαρτήματα από ανοξειδωτο χάλυβα στον υπόγεια θόλο θα αντιμετώπιζαν υγρασία από τις συνθήκες υγρασίας στον υπόγειο θόλο από την στιγμή της τοποθέτησης. Σε σύγκριση με τα μη θερμανθέντα συστήματα ύδατος, η αυξημένη θερμοκρασία από το ρέον γεωθερμικό νερό και η υγρασία του θόλου μπορούν να δημιουργήσουν ευνοϊκές συνθήκες για διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC).
- Εάν ο σωλήνας και τα εξαρτήματα δεν παρουσιάζουν διαρροή, η υγρασία από το περιβάλλον έδαφος μπορεί τελικά να διαπεράσει την επαναγέμιση ώστε να καταστεί δυνατή η ανάπτυξη των συνθηκών για διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC), ανάλογα με την αντίσταση του εδάφους και την διαβρωτικότητα. Αυτό το σενάριο πιθανότατα θα απέδιδε το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από την έναρξη της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (SCC), αν και ανάλογα με την σύνθεση του τοπικού εδάφους και τις εποχιακές βροχοπτώσεις (βλ. Ενότητα 2.1.3).

Είναι πιθανό ότι αφού ικανοποιηθούν οι προϋποθέσεις για το στάδιο 2, η αστοχία να εμφανιστεί σχετικά γρήγορα, ίσως σε σειρά εβδομάδων ή μηνών [10].



Σχήμα 10. Περίληψη των σταδίων της διάδοσης SCC που παρουσιάζονται ως ταχύτητα ρωγμών έναντι του χρόνου κατά τους Parkins και Combrade [40,41]. Τα σχηματικά διαγράμματα της συνήθους εμφάνισης της επιφάνειας κατά την διάδοση της SCC φαίνονται πάνω στα στάδια 2-4

Οι συνθήκες που οδήγησαν στην αστοχία που διερευνήθηκε σε αυτήν την μελέτη ήταν επαρκείς για να προκαλέσουν ρωγμές λόγω διάβρωσης μέσω της θερμοκρασίας, συντηρητικά στους 70 °C και περιεκτικότητα σε χλωρίδιο (10 ppm) και βρίσκονται κοντά στα χαμηλότερα όρια της αναφερθείσας ευαισθησίας [32,36]. Παρατηρήσεις από την ανάλυση της αστοχίας έδειξαν ότι υπήρχε υγρασία και η σύνθεση των εναποθέσεων των ορυκτών πλησίον της ρωγμής έδειξε ότι η υγρασία μπορεί (τουλάχιστον εν μέρει) να προέρχεται από το γεωθερμικό νερό μέσα από την γραμμή της υπηρεσίας. Εντούτοις, δεδομένου του εύρους των χρόνων έως την βλάβη και των σημείων των αποτυχιών του σφικτήρα ανοξειδωτού χάλυβα που παρατηρήθηκαν τα

τελευταία 20 χρόνια, είναι επίσης πιθανό ότι η εκκίνηση της SCC σε μερικές περιπτώσεις να μπορεί να αποδοθεί σε μια σειρά από άλλες πιθανές πηγές υγρασίας.

6.2.14 Επιλογή υλικών

Όλοι οι κοινοί ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες της σειράς 300 είναι γνωστό ότι είναι ευαίσθητοι σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC) σε αραιά, σχεδόν ουδέτερα, χλωριούχα περιβάλλοντα. Ωστόσο, η ευαισθησία διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (SCC) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την μικροδομή και την σύνθεση του κράματος. Οι διπλοί και φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν πολύ μεγαλύτερη αντίσταση στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC) και η περιεκτικότητα σε Ni και Mo έχει την μεγαλύτερη επίδραση στην ευαισθησία διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (SCC) στους ωστενιτικούς χάλυβες. Για τους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, η περιεκτικότητα σε Ni μεταξύ 10-25% παρέχει την χαμηλότερη αντίσταση στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC), αν και η περιεκτικότητα σε Ni πάνω από 32% ή Mo άνω του 6% καθιστά το κράμα ανθεκτικό [32]. Προτεινόμενα εναλλακτικά υλικά με πολύ υψηλότερη αντίσταση στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση SCC από τον ανοξείδωτο χάλυβα 304 περιλαμβάνουν τους σούπερ-ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες που διαθέτουν περισσότερο από 6% Mo όπως το UNS N08367 και οι διπλοί ανοξείδωτοι χάλυβες όπως το 2205 (UNS S32205) και θα πρέπει να θεωρηθεί ότι αντικαθιστούν τα εξαρτήματα σωληνώσεων από ανοξείδωτο χάλυβα 304 σε αυτήν και σε άλλες παρόμοιες εφαρμογές. Άλλες επιλογές στην επισκευή υπόγειων σωλήνων θα μπορούσαν να ληφθούν υπόψη καθώς πολλά σχέδια επικάλυψης έχουν αναπτυχθεί για άλλες εφαρμογές υπόγειων σωληνώσεων. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα αυτών των μεθόδων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διαδικασία εγκατάστασης και δεν προσφέρει το ίδιο επίπεδο προστασίας που μπορεί να αναμένεται από την ενημερωμένη επιλογή κράματος.

6.2.15 Συμπέρασμα

Διερευνήθηκαν οι πρόωρες αποτυχίες σφικτήρων ανοξειδωτού χάλυβα 304 που χρησιμοποιούνται σε ένα υπόγειο γεωθερμικό σύστημα απευθείας χρήσης στο Boise του Idaho. Για να αποφευχθούν περαιτέρω δαπανηρές εκσκαφές και επισκευές, διεξήχθη μια ανάλυση αστοχίας για να προσδιοριστεί η αιτία της βλάβης και να δοθεί μια εικόνα για το πώς μπορούν να αποφευχθούν οι μελλοντικές βλάβες τόσο στο σύστημα που εξετάζεται όσο και σε άλλες εφαρμογές με παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας που βρίσκονται αλλού. Οι αστοχίες των σφικτήρων προέκυψαν από την διάδοση διακλαδισμένων ρωγμών που ήταν κανονικές προς την κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης και ήταν συνήθως εντοπισμένες κοντά στο χαμηλότερο σημείο του σφικτήρα σωλήνα, όπου αναμενόταν ότι θα συσσωρεύεται υγρασία. Ο τρόπος της αστοχίας προσδιορίστηκε ως διάβρωση με μηχανική καταπόνηση προκαλούμενη από χλωρίδιο. Η γεωθερμική θέρμανση απευθείας χρήσης είναι μια σχετικά μικρή αλλά αναπτυσσόμενη αγορά λόγω του χαμηλού αποτυπώματος άνθρακα και της άφθονης θερμότητας χαμηλού κόστους. Δεδομένου ότι η σύνθεση και η θερμοκρασία του χρησιμοποιούμενου νερού μπορεί να προκαλέσουν ευαισθησία σε τρόπους αστοχίας που δεν συναντώνται στα συμβατικά συστήματα νερού χαμηλής θερμοκρασίας, τα ανθεκτικά υλικά στην SCC θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για χρήση σε υφιστάμενα και νέα γεωθερμικά συστήματα θέρμανσης απευθείας χρήσης.

6.3 - 3^ο Πείραμα

Συμπεριφορά διάβρωσης του φερριτικού ανοξειδωτού χάλυβα S43035 σε θερμές θεικές/χλωριούχες συνθήκες

6.3.1 Περίληψη

Η αντοχή στη διάβρωση του φερριτικού ανοξειδωτού χάλυβα S43035 σε υψηλές θερμοκρασίες των 308K, 328K, 348K και 378K μελετήθηκε μέσω δοκιμασίας δυναμικής πόλωσης και ανάλυσης οπτικού μικροσκοπίου σε 2 M H₂SO₄ σε 0%, 1%, 3,5% και 6% NaCl¹. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας και του NaCl εμποδίζει γενικά τον σχηματισμό της παθητικής μεμβράνης. Οι μεταβολές του ρυθμού διάβρωσης από 308K έως 378K σε 0% NaCl ήταν οριακές. Η ασταθής διάβρωση απουσίαζε μέχρι τα 378K λόγω της αυξημένης ηλεκτρολυτικής δράσης των ιόντων SO₄²⁻. Υπό την παρουσία χλωριδίων σε 308K, η διάβρωση είναι σταθερή και ορατή καθυστερώντας το σχηματισμό σταθερής παθητικής μεμβράνης. Η συμπεριφορά παθητικοποίησης απουσίαζε σε θερμοκρασίες άνω των 308K λόγω της πόλωσης, παρόμοιας με εκείνους στους χάλυβες άνθρακα, και της ισχυρής μείωσης στην εξέλιξη του υδρογόνου, ιδιαίτερα στο 1% και στο 3,5% NaCl. Οι οπτικές εικόνες έδειξαν ήπια φθορά στα 378K από 0% NaCl και ο σχηματισμός κοιλοτήτων διάβρωσης στα 308K και 378K από 6% NaCl. Η αρνητική τιμή ενθαλπίας στο 0% NaCl συνεπάγεται εξωθερμική φύση της αντίδρασης διάβρωσης χάλυβα. Η προσθήκη χλωριδίων άλλαξε την αντίδραση διάβρωσης χάλυβα σε ενδοθερμική. Η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl προκάλεσε μείωση στην ενεργοποίηση και αύξηση των τιμών εντροπίας λόγω της μείωσης της παθητικοποίησης του κράματος και συνεπώς της αύξησης του ρυθμού διάβρωσης. Η στατιστική ανάλυση μέσω της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) σε επίπεδα αξιοπιστίας 95% και 97,5% έδειξε την ισχυρή επίδραση της διακύμανσης της θερμοκρασίας στον ρυθμό διάβρωσης με τις τιμές F των 5,256 σε 50,8%, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση NaCl της οποίας η τιμή ήταν χαμηλότερη από το επίπεδο σημαντικότητας.

¹ Το NaCl είναι το χλωριούχο νάτριο

6.3.2 Εισαγωγή

Η διάβρωση του ανοξειδωτου χάλυβα σε περιβάλλον οξειδωσης αποτελεί θεμελιώδη ακαδημαϊκή και βιομηχανική ανησυχία λόγω των δευτερευόντων προβλημάτων που συνδέονται με αυτό [42]. Οι ανοξειδωτοι χάλυβες παρουσιάζουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά αντίστασης στη διάβρωση σε συνθήκες επιβλαβείς για τους χάλυβες άνθρακα και μη σιδηρούχα μέταλλα και κράματα λόγω της παρουσίας χρωμίου και άλλων κραμάτων. Το χρώμιο, όταν έρχεται σε επαφή με οξυγόνο, σχηματίζει ένα φράγμα οξειδίου του χρωμίου που ονομάζεται «παθητική μεμβράνη» που προστατεύει το κράμα από επιθετικά ιόντα. Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει την εκτεταμένη εφαρμογή τους σε μονάδες αφαλάτωσης, στη φαρμακευτική βιομηχανία, σε θερμοηλεκτρικό εργοστάσιο, στη διαδικασία χημικού καθαρισμού και αποστείρωσης, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στα πετροχημικά φυτά λόγω της σταθερότητάς τους και της ισχυρής αντίστασης στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ωστόσο, αυτοί οι χάλυβες δεν είναι αδιαπέραστοι στη διάβρωση σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα με αποτέλεσμα την έναρξη και τη διάδοση της εντοπισμένης διάβρωσης [43-44]. Η τοπική διάβρωση συμβαίνει σε πολλές μορφές στις δομές που κατασκευάζονται από αυτούς τους χάλυβες, σε διάφορα επιθετικά μέσα όπως η διάβρωση μεταξύ των κοκκίων, η θραύση από θειικό άλας και χλώριο κλπ. Η διάβρωση λόγω οξέων και χλωριούχων είναι μία από τις κύριες αιτίες διάβρωσης από ανοξειδωτο χάλυβα. Στις μονάδες διύλισης πετρελαίου αντιπροσωπεύει σημαντικό μέρος της απώλειας ως αποτέλεσμα της απώλειας παραγωγής, της αναποτελεσματικής λειτουργίας, της υψηλής συντήρησης και του κόστους των χημικών ουσιών ελέγχου της διάβρωσης. Κατά τη διάσπαση του πετρελαίου, τα οξέα εμφανίζονται ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης αλάτων που έχουν καταστρεπτική επίδραση στον εξοπλισμό που κατασκευάζεται από χάλυβα [45]. Η εξέλιξη του υδρογόνου συμβαίνει κατά τη διάβρωση του χάλυβα σε όξινο διάλυμα που οδηγεί σε υδρογόνωση του μετάλλου που είναι υπεύθυνη για την εξασθένηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους [46].

Έχουν γίνει πολλές έρευνες για την κατανόηση των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των ανοξειδωτων χαλύβων σε όξινα και χλωριούχα, αλλά η αντοχή τους στη διάβρωση σε αυτά, με αυξημένη θερμοκρασία, είναι περιορισμένη [47]. Η αλληλεπίδραση των ανοξειδωτων χαλύβων με τις χημικές ουσίες και η ηλεκτροχημική κινητική της διάλυσης τους υπόκεινται βασικά στο σχηματισμό και

την κατάρρευση των προστατευτικών μεμβρανών τους, τα οποία αποτέλεσαν αντικείμενο εμπειριστωμένης έρευνας, αλλά όχι ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες [48-49]. Η κινητική του σχηματισμού της προστατευτικής μεμβράνης εξαρτάται από τις σταθερές ταχύτητας για τις διεπιφανειακές αντιδράσεις των ηλεκτρολυτικών ειδών και την κίνηση τους εντός της μεμβράνης [50]. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί την αραίωση της παθητικής μεμβράνης και την επιτάχυνση της διάλυσης του κράματος χάλυβα, περιορίζοντας έτσι τη λειτουργία του αντίστοιχου εξοπλισμού [51,52]. Οι θερμές ροές διεργασιών είναι γνωστές και παρουσιάζουν περαιτέρω προκλήσεις για τον εξοπλισμό παραγωγής. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες 316L ραγίζουν εύκολα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 334K με συνδυασμό τάσης εφελκυσμού και χλωριδίων [53]. Η έρευνα αυτή στοχεύει στη μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς διάβρωσης του φερριτικού ανοξείδωτου χάλυβα 43035 υπό συνθήκες θεικού / χλωριούχου σε θερμοκρασίες 308K, 328K, 348K και 378K.

6.3.3 Εργαστηριακές μέθοδοι

6.3.4 Ετοιμασία υλικών

Ο φερριτικός ανοξείδωτος χάλυβας S43035 (43035SS) που προέρχεται εμπορικά έχει ονομαστική σύνθεση όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Τα χαλύβδινα ηλεκτρόδια μετά την τοποθέτηση σε ρητίνη σύμφωνα με το ASTM G59-97 [54] έχουν εκτεθειμένη επιφάνεια 1,26 cm². Τα δείγματα χάλυβα μετά από μηχανική κατεργασία αφαιρέθηκαν με χαρτιά από καρβίδιο του πυριτίου πριν από την πλύση με αποσταγμένο νερό και προπανόνη για δοκιμή δυναμικής πόλωσης σύμφωνα με το ASTM G1-03 [55].

Πίνακας 1. Ποσοστό ονομαστικής σύνθεσης 43035SS

Συμβολισμός του στοιχείου	Si	N	Ni	Mo	Ti	Cr	Mn	P	S	C	Fe
% Σύνθεση (43035SS)	0.75	0.03	0.2	0.1	0.335	17.35	0.50	0.04	0.03	0.01	80.655

6.3.5 Επιλογή λύσεων

Το ανακρυσταλλωμένο NaCl που ελήφθη από την Titan Biotech στην Ινδία, παρασκευάστηκε σε ογκομετρικές συγκεντρώσεις 0%, 1%, 3,5% και 6% σε 200mL διαλύματος 2M H₂SO₄, που παρασκευάστηκε από βαθμίδα αναλογικού οξέος H₂SO₄ (98%, που λήφθηκε από την Sigma Aldrich, ΗΠΑ) με απιονισμένο νερό

6.3.6 Δοκιμή δυναμικής πόλωσης

Διεξήχθησαν δοκιμές δυναμικής πόλωσης στα 308K, 328K, 348K και 378K με ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων μέσα σε ένα γυάλινο κύτταρο που περιείχε το διάλυμα ηλεκτρολύτη και ένα θερμομότρο, χρησιμοποιώντας δυναμοστάτη Digi-Ivy 2311 διασυνδεδεμένο με έναν υπολογιστή. Η θερμοκρασία ελέγχεται θερμοστατικά. Τα διαγράμματα πόλωσης ελήφθησαν με ρυθμό σάρωσης 0.0015V / s μεταξύ δυναμικών -0.5V και + 1.5V σύμφωνα με το ASTM G102-89 (2015) [56]. Οι τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (J_{cr} , A / cm²) και το δυναμικό διάβρωσης (E_{cr} , V) ελήφθησαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο παρέκτασης Tafel. Ο ρυθμός διάβρωσης (C_R) υπολογίστηκε από τη μαθηματική σχέση:

$$C_R = \frac{0.00327 * J_{cr} * E_{qv}}{D} \quad (1)$$

Όπου:

E_{qv} είναι το ισοδύναμο βάρος του δείγματος σε γραμμάρια, και 0.00327 είναι μια σταθερά για τον υπολογισμό της ταχύτητας διάβρωσης σε mm / y [57].

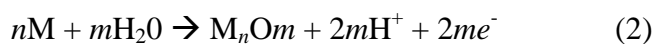
6.3.7 Χαρακτηρισμός οπτικής μικροσκοπίας

Οι οπτικές εικόνες και η μορφολογία επιφανείας του 43035SS για 0% και 6% NaCl στα 308K και 378K αναλύθηκαν μετά από δοκιμασία δυναμικής πόλωσης με τρινοφθαλμική Omax με τη βοήθεια του αναλυτικού λογισμικού TourCam.

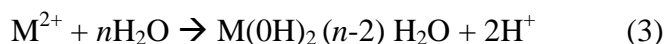
6.3.8 Αποτελέσματα και συζήτηση

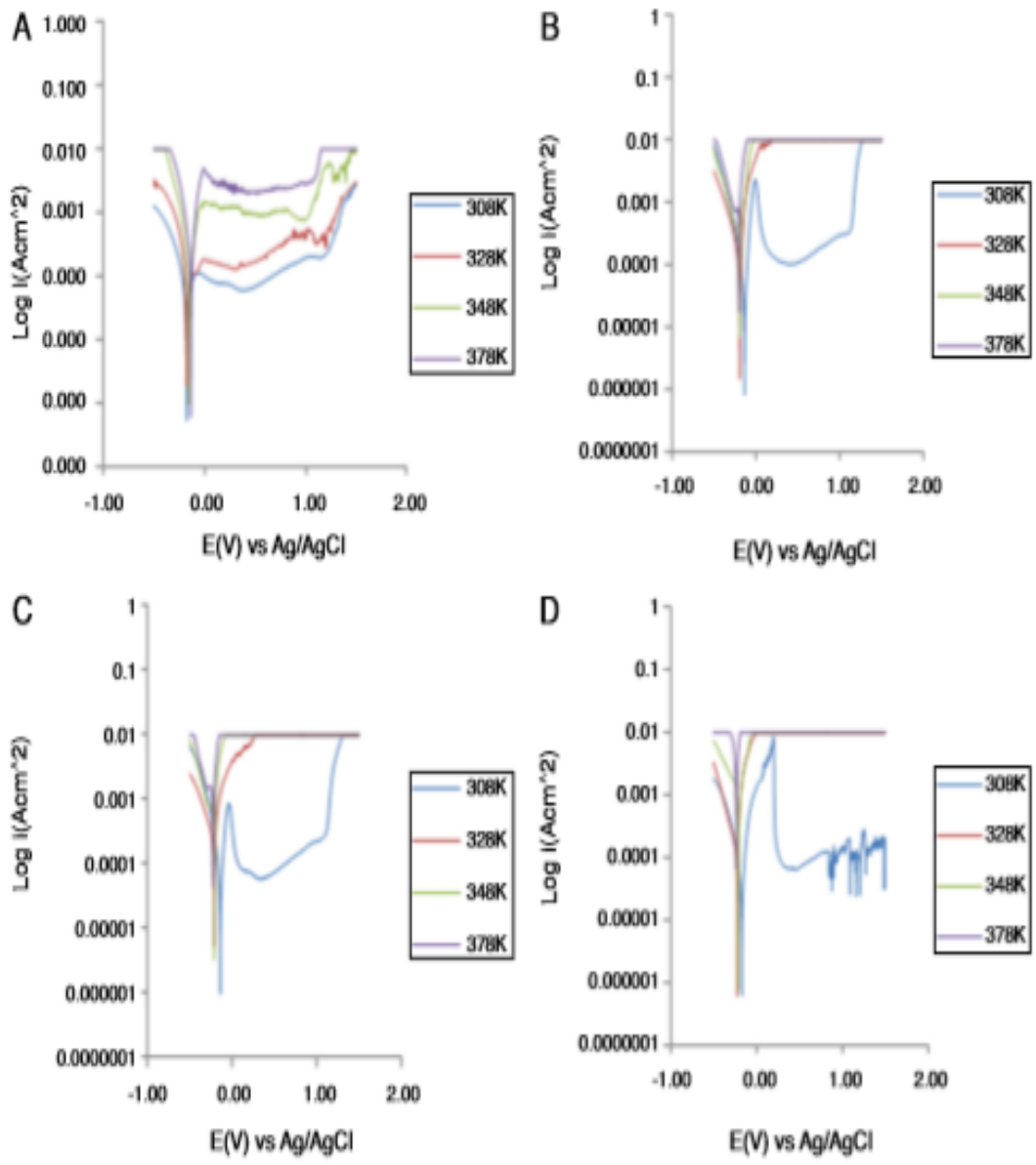
6.3.9 Μελέτες δυναμικής πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης του 43035SS σε 2M H₂SO₄ / 0% NaCl, 2M H₂SO₄ / 1% NaCl, 2M H₂SO₄ / 3.5% NaCl και 2M H₂SO₄ / 6% NaCl στα 308K, 328K, 348K και 378K φαίνονται στην Εικόνα 1. Ο Πίνακας 2 δείχνει τα αποτελέσματα των καμπυλών. Ο ρυθμός διάβρωσης σε διαλύματα χλωριούχου οξέος αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της μείωσης της ανάπτυξης υδρογόνου με την αύξηση της θερμοκρασίας [58]. Οι καμπύλες πόλωσης στα 308K, 328K, 348K και 378K στο Σχήμα 1 (D) δείχνουν την επίδραση των αλλαγών στη θερμοκρασία διαλύματος στα χαρακτηριστικά διάβρωσης και παθητικοποίησης του 43035SS χωρίς πρόσθεση NaCl. Η μετασταθής κατάσταση στυπώματος απουσίαζε πλήρως από τις καμπύλες πόλωσης έως 378K λόγω της απουσίας ιόντων Cl που τείνουν να παρεμβαίνουν στον μηχανισμό παθητικοποίησης. Η ανοδική παθητικότητα των μετάλλων προκύπτει από το σχηματισμό Cr₂O₃. Γενικά, ο σχηματισμός παθητικής μεμβράνης μπορεί να συμβεί σύμφωνα με τον μηχανισμό αντίδρασης στερεάς κατάστασης στις ακόλουθες εξισώσεις: [59-62]



ή αντίδραση καθιζήσεως,





Σχήμα 1. Καμπύλες δυναμικής πόλωσης του 43035SS σε 2M H₂SO₄ σε (A) 0% NaCl, (B) 1% NaCl, (C) 3,5% NaCl και (D) 6% NaCl

Δείγμα	Θερμοκρασία (K)	Ποσοστό διάβρωσης (mm/y)	Ρεύμα διάβρωσης (A)	Ποκνότητα ρεύματος διάβρωσης (A/cm ²)	Δύναμη διάβρωσης (V)	Αντίσταση στην πόλωση, Rp (Ω)	Καθοδική κλίση Tafel, Bc (V/dec)	Ανοδική κλίση Tafel, Ba (V/dec)
2M H ₂ SO ₄ /0% NaCl								
A	308	0.39	4.60E-05	3.65E-05	-0.173	558.20	-7.223	3.169
B	328	0.92	1.08E-04	8.60E-05	-0.176	243.90	-7.547	1.261
C	348	1.25	1.47E-04	1.16E-04	-0.151	175.20	-10.690	10.820
D	378	2.57	3.02E-04	2.39E-04	-0.131	85.19	-10.160	9.852
2M H ₂ SO ₄ /1% NaCl								
A	308	0.46	5.40E-05	4.29E-05	-0.133	475.80	-8.354	15.61
B	328	1.07	1.25E-04	9.92E-05	-0.189	205.60	-6.481	8.56
C	348	4.35	5.11E-04	4.05E-04	-0.189	50.31	-5.187	13.910
D	378	17.27	2.03E-03	1.61E-03	-0.197	12.69	-4.721	7.242
2M H ₂ SO ₄ /3.5% NaCl								
A	308	0.70	8.25E-05	6.55E-05	-0.138	311.40	-8.638	9.815
B	328	2.72	3.19E-04	2.53E-04	-0.214	80.44	-4.175	6.264
C	348	11.95	1.40E-03	1.11E-03	-0.209	18.34	-2.861	6.534
D	378	21.21	2.49E-03	1.97E-03	-0.224	10.33	-2.380	2.980
2M H ₂ SO ₄ /6% NaCl								
A	308	0.94	1.10E-04	8.72E-05	-0.168	491.40	-8.030	10.05
B	328	2.48	2.91E-04	2.31E-04	-0.221	88.25	-5.380	7.19
C	348	13.82	1.62E-03	1.29E-03	-0.211	67.42	-5.758	7.940
D	378	46.37	5.44E-03	4.32E-03	-0.232	4.73	-1.562	0.000

Πίνακας 2. Αποτελέσματα δυναμικής πόλωσης για 43035SS σε συγκέντρωση 2M H₂SO₄ / 0-6% NaCl στα 308K, 328K, 348K και 378K

Σε 378K, η αυξημένη κινητικότητα και η ηλεκτρολυτική δράση των ιόντων SO₄²⁻ καθυστέρησαν ελαφρώς τον σχηματισμό παθητικής μεμβράνης σε 43035SS που είχε ως αποτέλεσμα τη σταθερή δραστηριότητα στυπώματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά εμποδίζει την διεπιφανειακή αντίδραση χρωμίου και οξυγόνου, καθυστερώντας τον σχηματισμό της παθητικής προστατευτικής μεμβράνης η οποία εμποδίζει τις διεργασίες μεταφοράς ιόντων που σχετίζονται με τη διάλυση του μετάλλου [63]. Το Cr₂O₃ οξειδώνεται σε CrO₂ και το προστατευτικό Cr₂O₃ στην παθητική μεμβράνη απομακρύνεται από ανοξειδωτους χάλυβες πολωμένους πάνω από το δυναμικό διαβίβασης σε διαλύματα χωρίς χλώριο [64,65]. Η αντοχή της

μεμβράνης επηρεάστηκε ελαφρώς, όπως φαίνεται στην κλίμακα παθητικοποίησης στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, με αποτέλεσμα η αλλαγή της θερμοκρασίας να έχει περιορισμένη επίδραση στο δυναμικό συσσωμάτωσης, εξ ου και η αντοχή στη διάβρωση του χάλυβα. Τα αποτελέσματα στον Πίνακα 2 (2M H₂SO₄ / 0% NaCl) για την καμπύλη πόλωσης δείχνουν μια οριακή αλλά αναλογική αύξηση του ρυθμού διαβρώσεως και μείωση της αντοχής της πόλωσης σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Μελετώντας τις καμπύλες πόλωσης στο Σχήμα 1 (B-C), το 43035SS διατηρεί την παθητικότητά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 308K. Ωστόσο, η μετα-σταθερή διάσπαση γίνεται πιο ορατή με αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων Cl (1%, 3,5% και 6%) που καθυστερούν τον σχηματισμό σταθερής παθητικής μεμβράνης. Γενικά, παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τα 43035SS στα 348K και 378K (Σχήμα 1 (B) και (C)), και οι ρυθμοί διάβρωσης για αυτά τα σχήματα είναι ανάλογοι με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία του διαλύματος (Πίνακας 2). Η καμπύλη της καθοδικής πόλωσης του Σχήματος 1 (B) και (C) στο 378K δείχνει ασυνήθιστη δραστηριότητα που σημαίνει αύξηση του ρυθμού καθοδικής αντίδρασης πιθανώς λόγω της μείζονος μείωσης της υπερδυναμικής εξελίξεως της υδρογόνου [66]. Στο Σχήμα 1 (D), υπάρχει μία σημαντική αύξηση της περιοχής της καμπύλης στο 308K πιθανώς λόγω της σημαντικής συγκέντρωσης του υπάρχοντος ιόντος Cl (6% NaCl). Τα τρέχοντα μεταβατικά φαινόμενα και οι αιχμές είναι ορατά στην καμπύλη λόγω παθητικοποίησης της παθητικής μεμβράνης πριν από στιγμιαία αποτυχία του χάλυβα, και η διάδοση στην καμπύλη πόλωσης λόγω της απώλειας της διαπερατότητας έχει ως αποτέλεσμα την μη αναστρέψιμη διάβρωση της παθητικής μεμβράνης [67-68]. Στην θερμοκρασία άνω των 308K (Σχήμα 1 (B-D)), η συμπεριφορά παθητικοποίησης ήταν εντελώς παρούσα, και ο χάλυβας στην πραγματικότητα πολώνεται στο διάλυμα χλωριούχου οξέος παρόμοιο με τους χάλυβες άνθρακα [69]. Το 43035SS τείνει να σχηματίζει πιο εύκολα το μαλακό οξύ από την θεωρία Lewis acid-base theory (βασική θεωρία οξέως) σε υψηλή θερμοκρασία σε σύγκριση με τη συμπεριφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 308K λόγω της αυξημένης οξειδωτικής ισχύος και της κινητικότητας των διαβρωτικών ιόντων. Υπό αυτές τις συνθήκες, η υπερβολική προσρόφηση των θεικών και χλωριωδών ιόντων επιταχύνει το ρυθμό διάβρωσης του χάλυβα [70].

Οι τιμές διάβρωσης, καθοδικής και ανοδικής κλίσης Tafel στον Πίνακα 2 ποικίλλουν σε σχέση με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση ιόντων Cl. Η

δυνατότητα διάβρωσης μετατοπίζεται θετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας στο 0% NaCl ενώ η καθοδική και ανοδική κλίση του Tafel αυξάνεται σε αξία. Στο 1%, 3,5% και 6% NaCl το δυναμικό διάβρωσης μετατοπίζεται σε αρνητικά δυναμικά σύμφωνα με την ορατή αύξηση του ρυθμού διάβρωσης, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ενώ μειώνονται οι καθοδικές και ανοδικές κλίσεις του Tafel. Η παραλλαγή στη συγκέντρωση των ιόντων Cl είναι υπεύθυνη για αυτές τις παρατηρήσεις. Με την απουσία χλωριόντων, η αύξηση του ρυθμού διάβρωσης ήταν οριακή, ενώ το δυναμικό διάβρωσης μειώθηκε λόγω της ισχυρής αντίστασης του χάλυβα στην ανοδική διάλυση [71]. Αυτό δείχνει ότι το 43035SS είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση όταν έχουμε απουσία χλωριδίων, ακόμα και στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, διατηρώντας έτσι την παθητικοποίησή του παρά την αύξηση της καθοδικής και ανοδικής δραστηριότητας. Ωστόσο, τα χλωρίδια παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάλυση των ανοξειδωτών χαλύβων. Με την παρουσία χλωριδίων παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης σε σχέση με τη θερμοκρασία αλλά μια ασυνήθιστη μείωση των καθοδικών και ανοδικών ρευμάτων λόγω των μεταλλουργικών χαρακτηριστικών του χάλυβα σε συνδυασμό με τις ιδιότητες αντοχής στη διάβρωση.

6.3.10 Η επίδραση της θερμοκρασίας

Η σχέση μεταξύ του ρυθμού διάβρωσης 43035SS στο διάλυμα χλωριούχου οξέος και της θερμοκρασίας εκφράζεται με την εξίσωση Arrhenius η οποία υπολογίζει την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της διάβρωσης του χάλυβα χρησιμοποιώντας τη θεωρία του Arrhenius. Οι υποθέσεις της θεωρίας του Arrhenius εκφράζονται από την ακόλουθη εξίσωση [72].

$$C_R = A \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right] \quad (4)$$

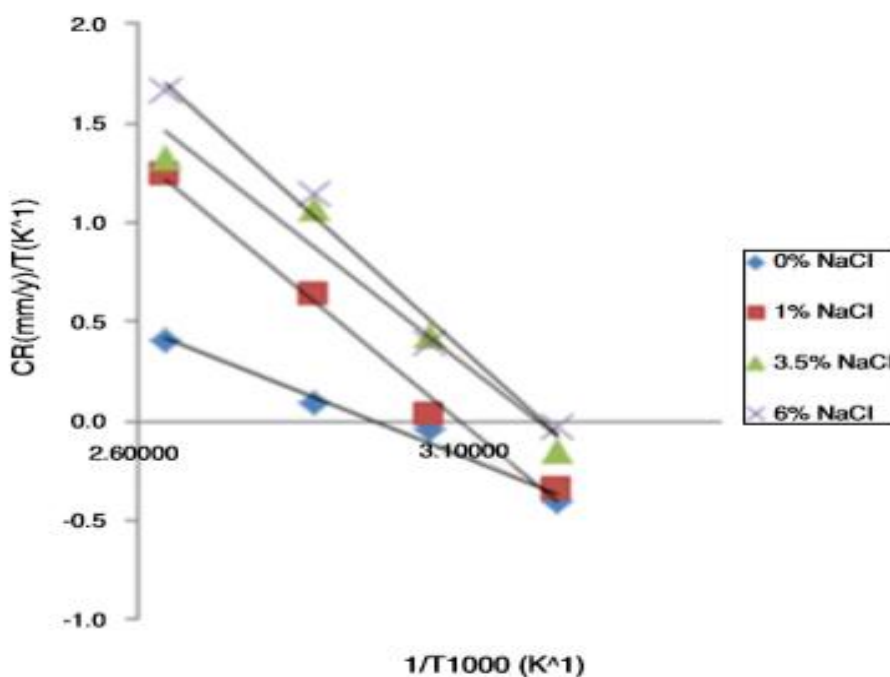
όπου C_R είναι ο ρυθμός διάβρωσης, T η απόλυτη θερμοκρασία, R είναι η γενική σταθερά αερίου και A είναι ο προ-επεκτατικός παράγοντας Arrhenius. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για το διάλυμα $H_2SO_4 / NaCl$ για να αντιδράσει με την επιφάνεια του 43035SS. Στη γραφική αναπαράσταση του λογαρίθμου του ρυθμού διάβρωσης έναντι του $1000 / T$ και δίδονται στο Σχήμα 2. Τα παραληφθέντα επίπεδα είναι ευθείες γραμμές και η κλίση

κάθε ευθύγραμμη γραμμή δίδει την ενέργεια ενεργοποίησής της E_a ενώ η διασταύρωση δίδει τον προ-επεκτατικό παράγοντα Arrhenius.

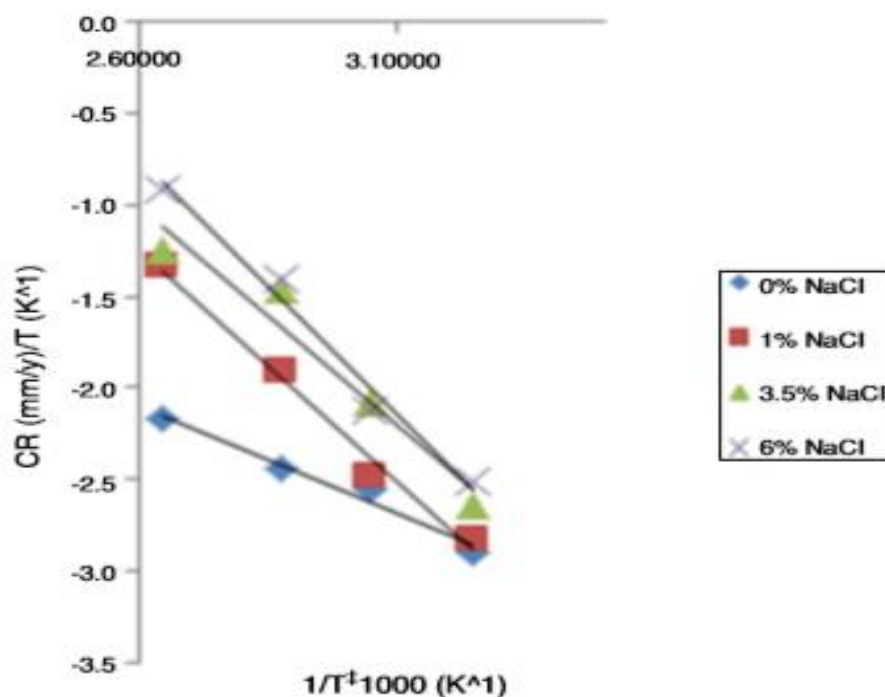
Η ενθαλπία και η εντροπία της ενεργοποίησης μπορούν να αξιολογηθούν χρησιμοποιώντας την εξίσωση για την κατάσταση μετάβασης η οποία είναι η εξής [73]:

$$C_R = \frac{RT}{Nh} \exp \left[\frac{\Delta S}{R} \right] \exp \left[- \frac{\Delta H}{RT} \right] \quad (5)$$

όπου h είναι η σταθερά του Plank, N είναι ο αριθμός Avogadro, ΔS είναι η εντροπία της ενεργοποίησης και ΔH είναι η ενθαλπία της ενεργοποίησης. Η γραφική παράσταση του $\text{Log}(C_R/T)$ προς $1/T$ είναι όπου οι ευθείες γραμμές ελήφθησαν με κλίση $(\Delta H / R)$ και το σημείο τομής $(R/Nh) + (\Delta S/R)$ είναι εκείνη από την οποία υπολογίστηκαν οι τιμές των ΔH και ΔS .



Σχήμα 2. Διαγράμματα Arrhenius $\text{Log } C_R/T$ προς $1/T$



Σχήμα 3. Διάγραμμα κατάστασης μετάβασης για Log C_R /T προς 1/T

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs υπολογίστηκε από τη σχέση που ακολουθεί [74].

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6)$$

Τα αποτελέσματα της ενθαλπίας της ενεργοποίησης, της εντροπίας ενεργοποίησης, της ενέργειας ενεργοποίησης και του εκθετικού παράγοντα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl φαίνονται στον Πίνακα 3. Η θετική τιμή του ΔS στον Πίνακα 3 υποδηλώνει ότι το σύμπλεγμα ενεργοποίησης αντιπροσωπεύει μια διαταραχή που λαμβάνει χώρα από τα αντιδραστήρια στο ενεργοποιημένο συγκρότημα. Ο βαθμός διαταραχής συνέχισε να αυξάνεται με αύξηση της τιμής ΔS που αντιστοιχεί σε αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων Cl. Το αρνητικό σημάδι της ενθαλπίας (ΔH) σε συγκέντρωση 0% NaCl συνεπάγεται μια εξωθερμική φύση της αντίδρασης διάβρωσης χάλυβα στα όξινα περιβάλλοντα στα 308K, 328K, 348K και 378K που συνεπάγονται την απελευθέρωση της θερμότητας και της χαμηλής θερμοκρασίας εξάρτησης [75-78]. Σε συγκέντρωση 1%, 3,5% και 6% NaCl, η διάβρωση του χάλυβα είναι ενδοθερμική καθώς η χημική αντίδραση που αφορά τα χλωρίδια απορροφά την ενέργεια σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας [70-82]. Οι τιμές της E_a μειώνονται με την αύξηση των ιόντων Cl που σημαίνουν

μείωση της παθητικοποίησης της επιφάνειας του κράματος λόγω της επιταχυνόμενης διαδικασίας διάλυσης, η οποία αυξάνει συνεπώς την ταχύτητα διάβρωσης [75]. Αυτό δείχνει επίσης ότι το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης διάβρωσης μειώνεται καθώς η συγκέντρωση του ιόντος Cl αυξάνει και το σύμπλοκο μεταβατικής κατάστασης σχηματίζεται με βραδύτερο ρυθμό.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα της ενθαλπίας της ενεργοποίησης, της εντροπίας της ενεργοποίησης, της ενέργειας ενεργοποίησης και του εκθετικού παράγοντα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl

Συγκέντρωση NaCl (%)	Εξίσωση Arrhenius			Εξίσωση μεταβατικής κατάστασης			Ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG (kJ/mol) (kJ/mol)
	Ενέργεια ενεργοποίησης, E_a (kJ/mol)	Προ-επεκτατικός παράγοντας Arrhenius, A (ημέρα ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης, R^2	Ενθαλπία ενεργοποίησης, ΔH (kJ/mol)	Εντροπία ενεργοποίησης, ΔS (kJ/mol)	Συντελεστής συσχέτισης, R^2	
0	-1.31	3.88	0.9777	-1.16	0.91	0.9711	-281.44
1	-2.69	8.34	0.9885	2.54	5.38	0.9873	-1762.10
3.5	-2.54	8.17	0.9521	2.39	5.20	0.9456	-1807.21
6	-2.93	9.45	0.9829	2.78	6.48	0.9811	-2446.78

Η αλλαγή στο ΔG για την αντίδραση διάβρωσης δείχνει ότι η αντίδραση συνέβη αυθόρμητα. Ο αυθορμητισμός της αντίδρασης αυξήθηκε με την προσθήκη χλωριδίων στο όξινο διάλυμα προτού η αντίδραση μετατοπιστεί σε ισορροπία από την κατάσταση τυπικής κατάστασης. Η σημαντική διαφορά στις τιμές των παραμέτρων ενεργοποίησης (E_a , ΔH , ΔS και ΔG) μεταξύ των δειγμάτων χάλυβα 0% NaCl και των δειγμάτων με μεταβλητή συγκέντρωση Cl⁻ ιόντων δείχνει ότι υπήρχαν ουσιαστικές αλλαγές στον μηχανισμό διάλυσης του χάλυβα με παρουσία ή απουσία χλωριδίων [83].

6.3.11 Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση μέσω της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) σε επίπεδο αξιοπιστίας 95% και 97,5% (επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0,05$ & $0,025$) χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της στατιστικής επίδρασης της συγκεντρώσεως ιόντων Cl και της θερμοκρασίας επί της τιμής διάβρωσης του 43035SS σύμφωνα με τις εξισώσεις (7) (8) και (9).

Το άθροισμα των τετραγώνων μεταξύ των στηλών (θερμοκρασία)

$$SS_c = \frac{\sum r_c^2}{nr} - \frac{r^2}{N} \quad (7)$$

Το άθροισμα των τετραγώνων μεταξύ των σειρών (συγκέντρωση NaCl)

$$SS_r = \frac{\sum r_r^2}{nc} - \frac{r^2}{N} \quad (8)$$

Συνολικό άθροισμα τετραγώνων

$$SS_{Total} = \sum x^2 - \frac{r^2}{N} \quad (9)$$

Τα αποτελέσματα που φαίνονται και στον Πίνακα 4 έδειξαν ότι μόνο η θερμοκρασία είναι στατιστικά σχετική, και ως εκ τούτου είναι υπεύθυνη για τις τιμές των ποσοστών διάβρωσης του 43035SS με τιμές F των 5.256. Αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη από την τιμή 5.078 και 3.863 στο 50,8% του συντελεστή σημαντικότητας ελέγχου (Σημασία F), επιβεβαιώνοντας τη σχετικότητά του στο επίπεδο της πιθανότητας που χρησιμοποιήθηκε. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει έντονα τη συμπεριφορά διάβρωσης και τα χαρακτηριστικά παθητικοποίησης του χάλυβα σε αντίθεση με τη συγκέντρωση NaCl η οποία έχει σημαντικό παράγοντα 2,099 σε 20,3%.

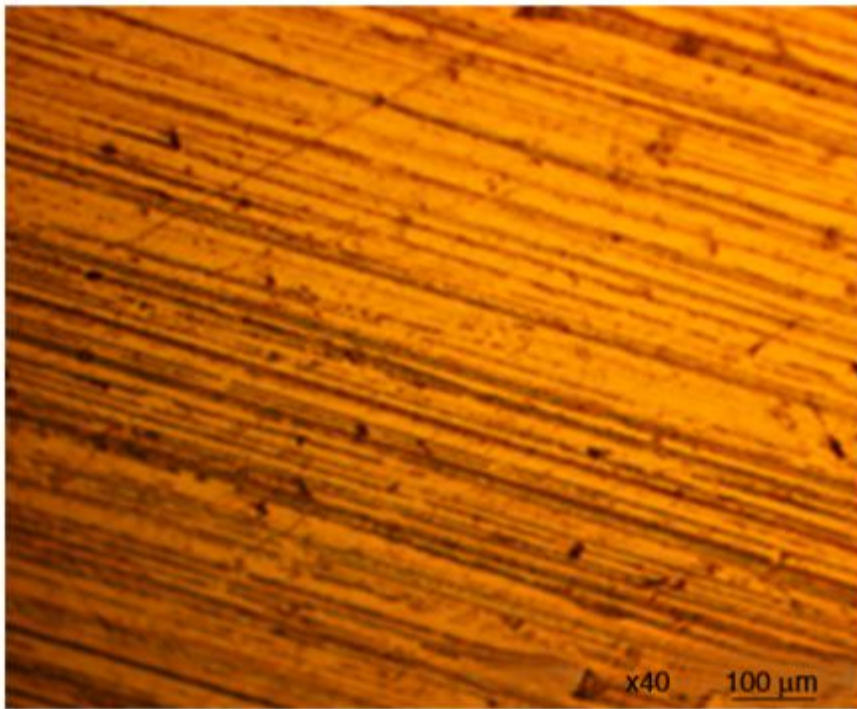
Πίνακας 4. Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για 43035SS σε 2M H₂SO₄ / 0-6% NaCl (σε επίπεδο αξιοπιστίας 97,5% και 95%)

Πηγή διακύμανσης	Πηγή διακύμανσης	Άθροισμα τετραγώνων	Βαθμός ελευθερίας	Μέσο τετράγωνο	Μέση τετραγωνική αναλογία (F)	Ελάχιστο MSR με 97.5% αξιοπιστία	Ελάχιστο MSR με 95% αξιοπιστία	F (%)
						Significance F	Significance F	
Μεταξύ των στηλών	NaCl (στήλες)	455.03	3	151.68	2.099	5.078	3.863	20.3
Μεταξύ των σειρών	Θερμοκρασίες (σειρές)	1139.33	3	379.78	5.256	5.078	3.863	50.8
Υπολειπόμενο	Υπολειπόμενο	650.33	9	72.26				
Σύνολο	Σύνολο	2244.69	15					

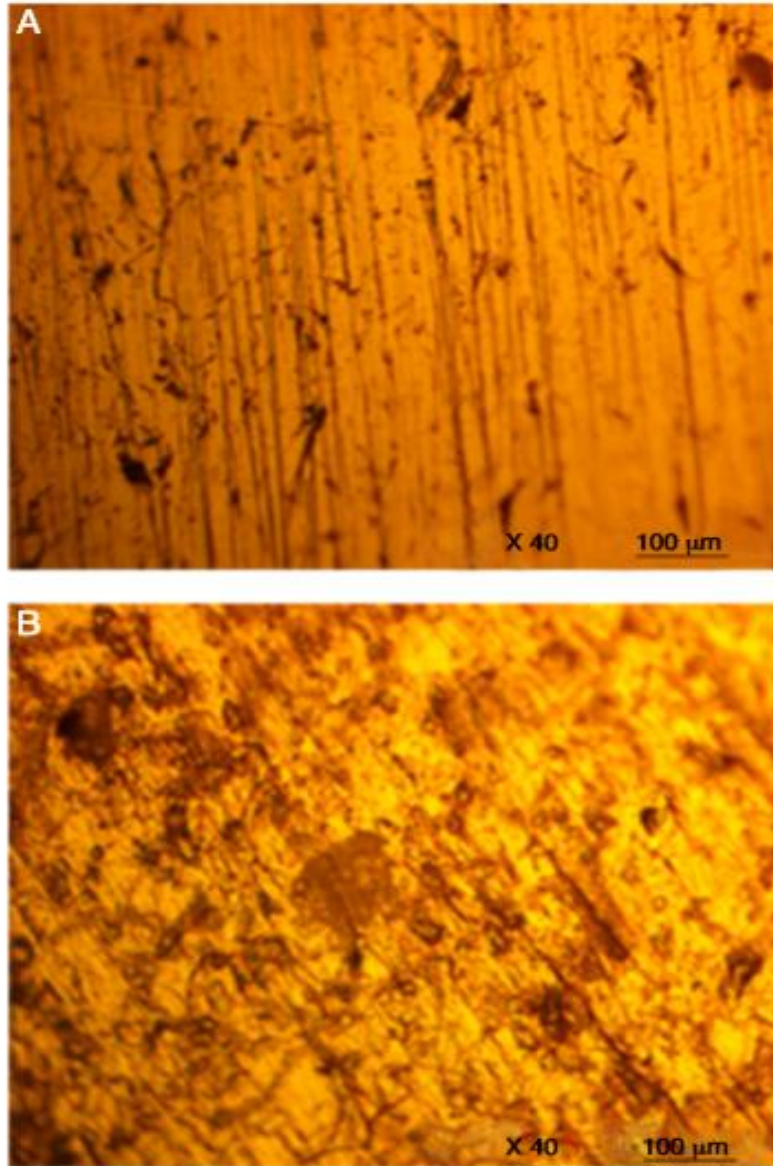
6.3.12 Ανάλυση οπτικής μικροσκοπίας

Οι οπτικές εικόνες του 43035SS στα 308K και 378K, πριν και μετά τη διάβρωση σε συγκεκριμένη συγκέντρωση ιόντων Cl εμφανίζονται από τα Σχήματα 4-6 (β). Το Σχήμα 4 δείχνει την εικόνα του δείγματος χάλυβα πριν από τη δοκιμή διάβρωσης στο μέγιστο 40 x . Το Σχήμα 5 (α) και (β) δείχνει εικόνες του δείγματος χάλυβα μετά τη διάβρωση (μαγνητίνη 40 x) σε 0% NaCl στα 308K και 378K, ενώ στο Σχήμα 6 (α) και (β) υπάρχει το δείγμα μετά τη διάβρωση (μέγιστο 40 x) σε 6% NaCl στα 308K και 378K. Τα σχήματα στην Εικόνα 5 (α) αντιπαραβάλλουν ελαφρά την εικόνα στο σχήμα 4 εξαιτίας της ήπιας επιφανειακής φθοράς, όπου οι φουσκωμένες οδοντωτές ακμές του σχήματος 4 λόγω της κατεργασίας φθείρονται. Τα αποτελέσματα της ταχύτητας διάβρωσης (Πίνακας 2) για το δείγμα 5 (α) ήταν περιθωριακά, στην πραγματικότητα η Εικόνα 5 (α) είναι ‘‘χαραγμένη’’ εικόνα της Εικόνα 4. Η παρουσία ιόντων SO₄²⁻ μόνο στο διαβρωτικό διάλυμα δοκιμής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η θερμοκρασία των 308K έχει περιορισμένη επίδραση στην αντοχή στη διάβρωση του 43035SS. Στα 378K, η φθορά της ορατής επιφάνειας φαίνεται σαφώς με περιορισμένες ενδείξεις παρουσίας κοιλοτήτων διάβρωσης (Σχήμα 5 (β)) λόγω της

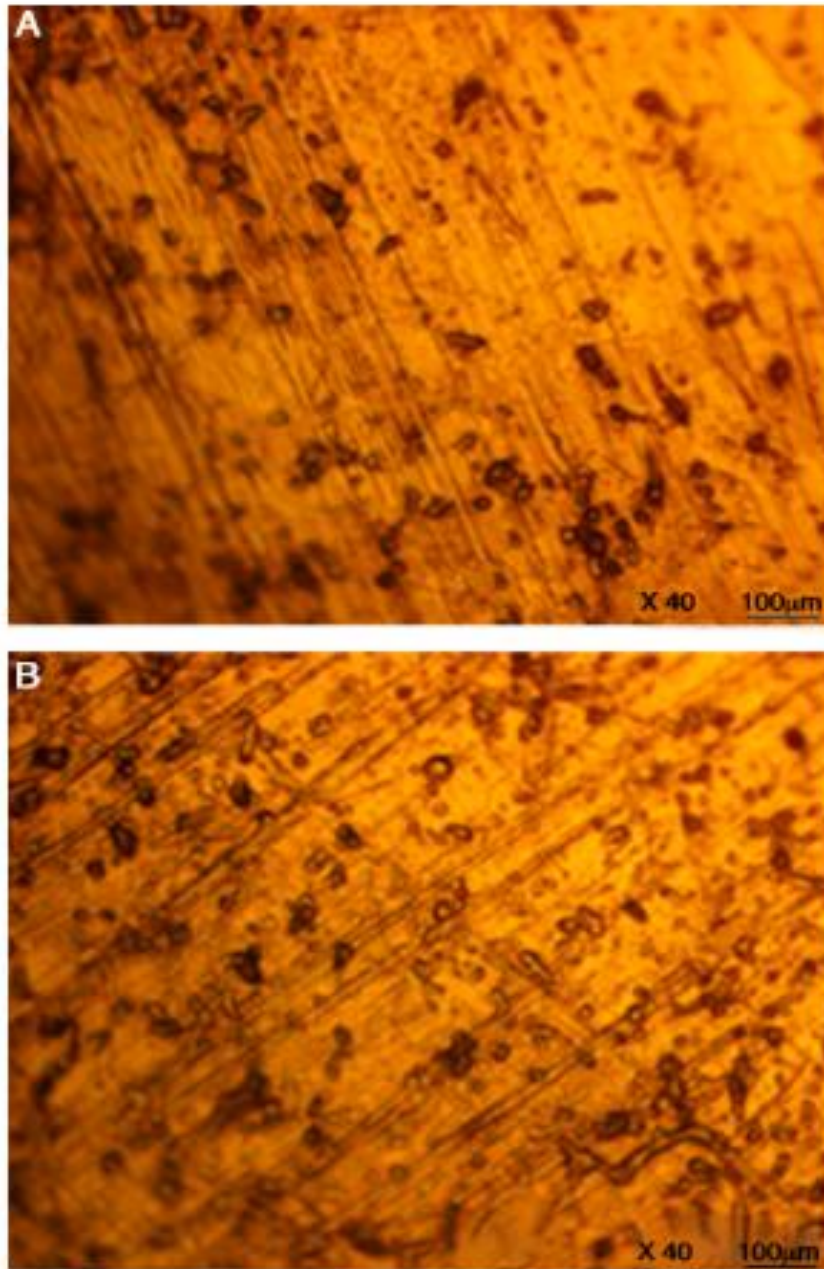
εξουθενωτικής δράσης των SO_4^{2-} ιόντων σε υψηλή θερμοκρασία. Η φθορά είναι αρκετά επιφανειακή, καταστρέφοντας μόνο την αισθητική αξία του χάλυβα. Η αύξηση του ρυθμού διάβρωσης από 308K σε 378K για 43035SS σε 0% NaCl είναι ελάχιστη. Ως εκ τούτου, η τιμή για E_a σε 0% NaCl είναι η υψηλότερη λόγω της μη καταστροφής της παθητικής προστατευτικής μεμβράνης. Τα ΔS , ΔH και ΔG είναι τα χαμηλότερα λόγω της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης απουσία χλωριδίων, της χαμηλής διαταραχής της διαδικασίας αντίδρασης, με αποτέλεσμα μικρότερη βλάβη στη μορφολογία του χάλυβα.



Σχήμα 4. Οπτική εικόνα του 43035SS πριν από τη δοκιμή διάβρωσης στο μέγιστο 40×



Σχήμα 5. Οπτική εικόνα (μέγιστο 40×) του 43035SS μετά από διάβρωση σε 0% NaCl (α) στα 308K, και (b) στα 378K



Σχήμα 6. Οπτική εικόνα (μέγιστο 40×) του 43035SS μετά από διάβρωση σε 6% NaCl (α) στα 308K, και (β) στα 378K

Μελετώντας τα οπτικά σχήματα στην Εικόνα 6 (α) και (β), η ηλεκτροχημική δράση των ιόντων Cl^- (6% NaCl) σε διάλυμα 2M H_2SO_4 είναι σαφώς ορατή στην επιφανειακή μορφολογία του 43035SS μετά από δοκιμή διάβρωσης στα 308K και 378K. Πολυάριθμες κοιλότητες διάβρωσης έχουν ξεκινήσει και πιθανώς πολλαπλασιάζονται στην επιφάνεια του χάλυβα. Η μορφολογική διαφορά μεταξύ των δυο σχημάτων της Εικόνας 6, είναι περιορισμένη, αλλά οι τιμές διάβρωσης 0,94mm / y και 46,37mm / y διαφέρουν ευρέως. Δεν παρατηρήθηκε ορατή επιφανειακή

διάβρωση από την παρατήρηση των ματιών παρά μόνο με την οπτική μικροσκοπία, ωστόσο η ανάλυση οπτικής μικροσκοπίας δεν έδωσε τίποτα ασυνήθιστο για να εξηγήσει τον πολύ υψηλό ρυθμό διάβρωσης στα 378K. Είναι γνωστό ότι ο υψηλού κράματος ανοξειδωτος χάλυβας δεν υφίσταται γενική διάβρωση, αλλά διαβρώνεται μόνο μέσω σκασίματος. Προτείνεται ότι οι κοιλότητες διάβρωσης που σχηματίζονται σε 43035SS στα 378K είναι πιο προχωρημένοι από αυτούς στους 308K. Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώνεται από την ίδια την τιμή της E_a (-2.93kJ / mol) σε αυτή τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση ιόντων Cl^- . Η τιμή υποδηλώνει μεγαλύτερη καταστροφή της παθητικής μεμβράνης σε σύγκριση με την μορφολογία επιφάνειας του 43035SS σε χαμηλότερη θερμοκρασία και συγκέντρωση ιόντων Cl^- .

6.3.13 Συμπεράσματα

Ο 43035 φερριτικός ανοξειδωτος χάλυβας διατήρησε την παθητικότητά του σε θερμοκρασίες 308K, 328K, 348K και 378K σε 0% NaCl, αν και ο σχηματισμός της παθητικής μεμβράνης καθυστέρησε με αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρουσία χλωριδίων σε συγκεκριμένο NaCl παρεμπόδισε σημαντικά της παθητικής μεμβράνης των χάλυβων στο 308K με το σχηματισμό μετα-σταθερών κοιλοτήτων και τη μείωση της κλίμακας παθητικοποίησης. Σε 6% NaCl, η παθητική μεμβράνη ‘‘απέτυχε’’ σε πολύ χαμηλά ρεύματα διάβρωσης εξαιτίας της περίσσειας προσρόφησης χλωριδίων. Η μεταβολή της θερμοκρασίας παρουσία χλωριόντων επηρέασε σημαντικά τη συμπεριφορά παθητικοποίησης του χάλυβα 43035 σε συνδυασμό με την επιταχυνόμενη αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Η ανάλυση οπτικής μικροσκοπίας έδειξε αμελητέα επιφανειακή υποβάθμιση του χάλυβα στα 378K από 0% NaCl, ωστόσο ο σχηματισμός κοιλοτήτων διάβρωσης ήταν ορατός σε δείγματα στα 308K και 378K από 6% NaCl. Η αντίδραση διάβρωσης χάλυβα ήταν εξώθερμη απουσία χλωριδίων και ενδοθερμική με προσθήκη χλωριδίου. Η τιμή της εντροπίας αυξήθηκε ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης NaCl λόγω της μείωσης της συμπεριφοράς παθητικοποίησης του κράματος. Η στατιστική ανάλυση μέσω της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) σε επίπεδα αξιοπιστίας 95% και 97,5% έδειξε την ισχυρή επίδραση της διακύμανσης της θερμοκρασίας μόνο σε ποσοστό διάβρωσης, σε αντίθεση με τη συγκέντρωση NaCl της οποίας η τιμή ήταν χαμηλότερη από το επίπεδο σημαντικότητας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Βικιπαίδεια (2018). *Ανοξειδωτος χάλυβας*. Ανακτήθηκε από https://el.wikipedia.org/wiki/Ανοξειδωτος_Χάλυβας [πρόσβαση 22 Σεπτεμβρίου 2017].
- [2] Βικιπαίδεια (2018). *Χάλυβας*. Ανακτήθηκε από <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CE%AC%CE%BB%CF%85%CE%B2%CE%B1%CF%82> [πρόσβαση 20 Σεπτεμβρίου 2017].
- [3] Χριστοφορίδης, Γ. (χ.χ.). *Χάλυβες και Ανοξειδωτοι Χάλυβες*. Ανακτήθηκε από <http://www.christoforidis.gr/pdf/STAINLESS-STEEL-GR.pdf> [πρόσβαση 9 Οκτωβρίου 2017].
- [4] Βλάχος Α.Ε. *Ανοξειδωτοι σωλήνες και εξαρτήματα* <http://www.vlachos.gr/pdf/specs-01.pdf> [πρόσβαση 9 Οκτωβρίου 2017].
- [5] Κουτσούκης Κ. Θεόδωρος, « Σχέση Μικροδομής-Ιδιοτήτων σε Υπερωστενιτικούς Ανοξειδωτους Χάλυβες», Διδακτορική διατριβή, Μάρτιος 2011.
- [6] Google Images, *Ανοξειδωτος χάλυβας*. [πρόσβαση 14 Οκτωβρίου 2017].
- [7] Ιωσηφίδου Αθηνά, «Προστασία χαλύβων σε θαλάσσιο περιβάλλον με αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό που περιέχει πιγμέντο από ανοξειδωτο χάλυβα», Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2009.
- [8] Βλάχος, Σ. (1991). *Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση*. [Διδακτορική διατριβή]. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- [9] Σκουλικίδης, Θ.Ν., & Βασιλείου, Π. (2007). *Διάβρωση και προστασία υλικών*. Αθήνα: Συμεών.
- [10] Αθανάσιος Μουρλάς (2012). *Εργαστηριακές σημειώσεις Τριβολογίας*, Αθήνα: ΤΕΙ Πειραιά, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Μηχανολογίας.
- [11] Google Images, *Διάβρωση ανοξειδωτου χάλυβα*. [πρόσβαση 14 Οκτωβρίου 2017].
- [12] Γιαννακόπουλος, Κ.Ι. (2013). *Σημειώσεις Πειραματικής Αντοχής Υλικών*. Αθήνα: ΤΕΙ Πειραιά, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Μηχανολογίας, Εργαστήριο Μηχανικής.

- [13] Helgesen T, Tjernaes A, Heiberg G, Heier E. Failure investigation and condition assessment using field metallography. *Eng Fail Anal* 2005;12(6):974–85.
- [14] Jones DA. Principles and prevention of corrosion. third ed. Prentice-Hall; 1996.
- [15] Suresh Kumar M, Sujata M, Venkataswamy MA, Bhaumik SK. Failure analysis of a stainless steel pipe. *Eng Fail Anal* 2008;15:497–504.
- [16] Wang S. Conditions for stress corrosion cracking to occur from crevice corrosion sites and related electrochemical features. *Mater Corros* 2004;55:901–8.
- [17] Wheeler DA, Rawl Jr DE, Louthan Jr MR. Metallurgical evaluation of stress corrosion cracking in large diameter piping. *Mater Charact* 1994;32:25–33.
- [18] Yin RC, Al-Shawaf AH, Al-Harbi W. Chloride-induced stress corrosion cracking of furnace burner tubes. *Eng Fail Anal* 2007;14:36–40.
- [19] Wang Y, Lu YB, Pan HL. Failure analysis of a hydro-processing reactor. *Eng Fail Anal* 2009;16:11–8.
- [20] French DN. Metallurgical failure in fossil fired boilers. second ed. A Wiley-Interscience Publication; 1992. p. 243–5.
- [21] Woodtli J, Kieselbach R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *Eng Fail Anal* 2000;7:427–50.
- [22] Harada Y, Tsuchida N, Fukaura K. Joining and shaping fit of dissimilar materials by shot peening. *J Mater Process Technol* 2006;177:356–9.
- [23] Lineau PJ. Introduction. In: Lund JW, editor. Geothermal direct-use engineering and design guidebook. Klamath Falls, OR: Geo-Heat Center; 1998.
- [24] Lund JW, Freeston DH, Boyd TL. Direct utilization of geothermal energy 2010 worldwide review. *Geothermics* 2010;40:159–80.
- [25] Bloomquist R.G. Geothermal direct use/cogeneration and co-production. In: Presented at: International centre for science and high technology of the United Nations Industrial Development Organization (ICS-UNIDO), Trieste, Italy: December 10–12; 2008.
- [26] US DOE. Geothermal technologies program: Direct use. Pub. No. DOE/GO-102004-1957. National renewable energy laboratory, Washington, DC; 2004.

- [27] US DOE. Environmental assessment: Geothermal expansion to Boise state university, Boise, Idaho, pub. no. DOE/EA-1763, US Dept. of Energy, Golden, Colorado; 2010.
- [28] Johnson KA, Gunnerson JK. Personal communication. City Boise Geoth Sys Manage 2012:13.
- [29] Miller R.L. Corrosion engineering in the utilization of the raft river geothermal resource, ANCR 1318 category: UC-66 Geothermal energy TID-4500.
R64. Energy research and development administration Idaho operations office, contract: E(10-1)-1375, 1976.
- [30] VanderVoort GF. ASM handbook, metallography and microstructures, 9. Materials Park, OH: ASM International; 2008.
- [31] Steiner R. ASM handbook, properties and selection: irons, steels and high-performance alloys, 1. Materials Park, OH: ASM International; 2008.
- [32] Sedriks JA. Corrosion of stainless steels. 2nd ed. New York: Wiley; 1996.
- [33] Little BJ, Lee JS. Microbiologically influenced corrosion. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience; 2007.
- [34] Korb LJ. ASM Handbook Corrosion, vol. 13. Metals Park, Ohio: ASM International; 2008.
- [35] McIntyre DR. Experience survey, stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in water. Columbus, Ohio: The Materials Institute of the Chemical Process Industries; 1987.
- [36] Marshall T, Braithwaite WR. Corrosion control in geothermal system. In: Armstead HCH, editor. Geothermal energy: Review of research and development. Paris, France: UNESCO; 1977. p. 151–9.
- [37] Jones DA. Principles and prevention of corrosion. 2nd ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall; 2005.
- [38] Truman JE. Methods available for avoiding stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in potentially dangerous environments. Iron and Steel Institute, ISI Publication 117; 1969.

- [39] Lampman SR. ASM handbook fatigue and fracture, vol. 19. Materials Park, OH: ASM International; 1996.
- [40] Combrade P. Stress corrosion cracking in low temperature environments. In: Presented at: Stress corrosion cracking in nuclear systems, INESTworkshop, Idaho Falls, Id., A.N.T. international, 2010.
- [41] Parkins RN. Factors influencing stress corrosion crack growth kinetics. *Corrosion* 1987;43:130–9.
- [42] Abdallah M. Corrosion behavior of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones. *Mater Chem Phys* 2003;82:786–92.
- [43] Corrosion resistance of the austenitic chromium-nickel stainless steels in chemical environments. Available at <http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr-Stainless-Steels-Corrosion-Info.pdf>.
- [44] Bustein G, Rodriguez J, Romangoli R. Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions. *Corr Sci* 2005;47:369–83.
- [45] Tantawy N. Evaluation of new cationic surfactant as corrosion inhibitor for carbon steel in a metal working fluid. *Ann Univ Dunărea JOS Galati Fascicle* 2005;8:112–4.
- [46] Beloglazov SM. Hydrogenation of steel in electrochemical processes. Leningrad: Publishing House of the Leningrad University; 1975.
- [47] Stephen MM, Douglas D, Dunn JH. Metallurgical examination of cooling water equipment failures, Ashland Specialty Chemical Company, drew industrial. *Analyst* 2005.
- [48] Wang K, Wang J, Hu W. Evaluation of temperature effect on the corrosion process of 304 stainless steel in high temperature water with electrochemical noise. *Mater Design* 2015;82:155–63.
- [49] Guinón-Pina V, Igual-Munoz A, García-Antón J. Influence of temperature and applied potential on the electrochemical behavior of nickel in LiBr solutions by means of electrochemical impedance spectroscopy. *Corr Sci* 2009;51(10):2406–15.
- [50] Heusler KE. Growth and dissolution of passivating films. *Corr Sci* 1990;31:597–606.

- [51] Reena KPD, Nayak J, Shetty AN. Corrosion behavior of 6061/Al-15 vol. pct. SiC(p) composite and the base alloy in sodium hydroxide solution. *Arabian J Chem* 2012;9(2):S1144–54.
- [52] Garverick L. Corrosion in the petrochemical industry. Materials Park, OH: ASM International; 1995.
- [53] Outteridge T. Duplex stainless steel in pharmaceutical industry, p. 6. http://www.sswnews.com/pdf/DuplexStainless_Steel_in_Pharmaceutical_Industry.pdf.
- [54] ASTM G59-97; 2014. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. Available at <http://www.astm.org/Standards/G31>.
- [55] ASTM G1-03; 2011. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Available at <http://www.astm.org/Standards/G1>.
- [56] ASTM G102-89; 2015e1. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. Available at <http://www.astm.org/Standards/G102.htm>.
- [57] Loto RT, Loto CA, Popoola API, Kupolati W. Corrosion inhibition effect of *n, n'*-diphenylthiourea on the electrochemical characteristics of mild steel in dilute acidic environments. *J Chem Soc Pakistan* 2016;38(2):222–33.
- [58] Popova E, Sokolova E, Raicheva S, Christov MM. AC, and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corr Sci* 2003;45(1):33–58.
- [59] Lorenz WJ, El Milgy D, Geana D. A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation. *Electrochim Acta* 1975;20(4):273–81.
- [60] Lorbeer P, Lorenz WJ. The kinetics of iron dissolution and passivation depending on temperature and ionic strength. *Corr Sci* 1980;20(3):405–12.
- [61] Poornima T, Jagannatha N, Shetty AN. Studies on corrosion of annealed and aged 18 Ni 250 grade maraging steel in sulphuric acid medium. *Portugaliae Electrochim Acta* 2010;28(3):173–88.
- [62] Thomas PM, Hongjun Y, Fu-Ren FF, Allen JB. Electron-transfer reactions on passive chromium. *J Electrochem Soc* 1992;139(11):3158–67.
- [63] Kruger J. In: Winstone RR, editor. Uhlig's corrosion handbook. John Wiley & Sons Inc.; 2011. p. 17.

- [64] Bojinov M, Fabricius G, Laitinen T, Saario T. Transpassivity mechanism of iron–chromium–molybdenum alloys studied by AC impedance, DC resistance and RRDE measurements. *Electrochim Acta* 1999;44(21):4331–43.
- [65] Larabi L, Harek Y, Benali O, Ghalem S. Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Prog Org Coat* 2005;54(3):256–62.
- [66] Landolt D. Passivity issues in tribocorrosion. In: 9th international symposium. 2006. p. 477–87.
- [67] Riley AM, Wells DB, Williams DE. Initiation events for pitting corrosion of stainless steel? *Corr Sci* 1991;32(12):1307–13.
- [68] Subir P, Anjan P, Sujit KG. Corrosion behavior of carbon steel in synthetically produced oil field seawater. *Int J Metals* 2014;628505, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/628505>.
- [69] Jensen WB. *The Lewis acid–base concepts*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1980. p. 112–336.
- [70] Muralidharan VS, Rajagopalan KS. Kinetics and mechanism of corrosion of iron in phosphoric acid. *Corr Sci* 1979;19(3):199–203, 205–07.
- [71] Bouklah M, Hammouti B, Aounti A, Benhadda T. Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Prog Org Coat* 2004;49(3):225–8.
- [72] Abd Ei-Rehim SS, Ibrahim MAM, Khaled KF. 4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. *J Appl Electrochem* 1999;29(5):593–9.
- [73] Goudarzi N, Farahani H. Investigation on 2-mercaptobenzothiazole behavior as corrosion inhibitor for 316-stainless steel in acidic media. *Anti-Corr Methods Mater* 2013;61(1):20–6.
- [74] Atkins PW. *Physical chemistry*. 6th ed. Oxford University Press; 2000.
- [75] Laidler KJ, Meiser JH. *Physical chemistry*. 3rd ed. Boston, USA: Houghton Mifflin Company; 1999.
- [76] Anees AK, Aprael SY, Abdul AHK, Ahmed SA, Ahmed YM. The effect of temperature and acid concentration on corrosion of low carbon steel in hydrochloric acid media. *Am J Appl Sci* 2009;6(7):1403–9.
- [77] Slemnik M. Activation energies ratio as corrosion indicator for different heat treated stainless steels. *Mater Design* 2016;89(5):795–801.

- [78] Guinón-Pina V, Igual-Munoz A, García-Antón J. Influence of temperature and applied potential on the electrochemical behavior of nickel in LiBr solutions by means of electrochemical impedance spectroscopy. *Corr Sci* 2009;51(10):2406–15.
- [79] Gomma GK, Wahdan MH. Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid solution. *Mater Chem Phys* 1995;39(3):209–13.
- [80] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Sidahmed IM, El-Zayady AM, Saadawy M. Kinetics and thermodynamics of aluminium dissolution in 1.0 M sulphuric acid containing chloride ions. *Mater Chem Phys* 2006;98(2–3):291–7.
- [81] Fontana MG, Green ND. *Corrosion engineering*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill; 1978.
- [82] Marsh J. *Advanced organic chemistry*. 3rd ed. New Delhi: Wiley Eastern; 1988.
- [83] Blasco-Tamarit E, García-García DM, García-Antón J. Imposed potential measurements to evaluate the pitting corrosion resistance and the galvanic behavior of highly alloyed austenitic stainless steel and its weldment in a LiBr solution at temperatures up to 150°C. *Corr Sci* 2011;53(2):784–95.