



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ  
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΗΝ ΔΥΣΘΡΑΥΣΤΟΤΗΤΑ  
ΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ X-70»**



Σπουδαστής: ΤΕΡΖΑΚΗΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ

Εισηγητής: Καθηγητής κ. ΒΑΣ. Ι. ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ

Αθήνα, 22 Ιουλίου 2008

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΚΑΙ ΔΙΚΤΥΟ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ**

<b>1.1</b>	<b>Γενικά χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου</b>	1
<b>1.2</b>	<b>Σχηματισμός και εξόρυξη του φυσικού αερίου</b>	3
<b>1.3</b>	<b>Χρήσεις του φυσικού αερίου</b>	5
<b>1.4</b>	<b>Η μεταφορά του φυσικού αερίου</b>	7
1.4.1	Εξόρυξη	7
1.4.2	Επεξεργασία	8
1.4.3	Μεταφορά	9
1.4.1	Διανομή	10
<b>1.5</b>	<b>Άλλες μορφές του φυσικού αερίου</b>	12
1.5.1	Υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG)	12
1.5.2	Συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG)	14
<b>1.6</b>	<b>Αγωγοί μεταφοράς φυσικού αερίου</b>	14
1.6.1	Ιστορικά στοιχεία	14
1.6.2	Τρόποι κατασκευής σωληνώσεων	16
1.6.2.1	<i>Γενικός σχεδιασμός και υλικά</i>	16
1.6.2.2	<i>Η κατασκευαστική διαδικασία</i>	17
1.6.3	Η μεταφορά φυσικού αερίου	20
1.6.4	Εγκατάσταση αγωγών	21
1.6.5	Υλικά σωληνώσεων σε λειτουργία (Gasunie)	22
1.6.6	Σωλήνες πολυαιθυλενίου (PE)	23

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΑ**

<b>2.1</b>	<b>Γενικά για το υδρογόνο</b>	27
<b>2.2</b>	<b>Φυσικές ιδιότητες</b>	27
<b>2.3</b>	<b>Χημικές ιδιότητες</b>	29
<b>2.4</b>	<b>Χρήσεις του υδρογόνου</b>	34
<b>2.5</b>	<b>Πρωτεύουσες και δευτερεύουσες ενεργειακές πηγές για την παραγωγή υδρογόνου</b>	36
<b>2.6</b>	<b>Περιβαλλοντικά οφέλη</b>	37
<b>2.7</b>	<b>Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου</b>	37
2.7.1	<i>Επεξεργασία φυσικού αερίου</i>	38
2.7.2	<i>Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας</i>	38
2.7.3	<i>Ηλεκτρόλυση νερού</i>	39
2.7.4	<i>Φωτοβιολογική παραγωγή</i>	41
2.7.5	<i>Φωτοηλεκτρόλυση</i>	41
2.7.6	<i>αντιδράσεις αντικατάστασης</i>	42
<b>2.8</b>	<b>Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου</b>	43
2.8.1	Αποθήκευση υδρογόνου σε αέρια φάση	43
2.8.2	Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή φάση	44
2.8.3	Υδρίδια μετάλλου	45
2.8.4	Κυψέλες καυσίμου	47
2.8.4.1	<i>Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου</i>	48
<b>2.9</b>	<b>Μηχανισμός απορρόφησης υδρογόνου από το μέταλλο</b>	50
<b>2.10</b>	<b>Το υδρογόνο στο μεταλλικό κρυσταλλικό πλέγμα</b>	52
<b>2.11</b>	<b>Μηχανισμοί επίδρασης του υδρογόνου στα μέταλλα</b>	53

2.11.1	Διάσπαση που οφείλεται στο υδρογόνο (HEDE)	54
2.11.2	Πρόκληση διαταραχών εξαιτίας προσρόφησης (AIDE)	56
2.11.3	Οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικότητα (HELP)	59

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ NATURALHY) - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ**

<b>3.1</b>	<b>Το πρόγραμμα NATURALHY</b>	62
<b>3.2</b>	<b>Προσέγγιση</b>	64
<b>3.3</b>	<b>Πείραμα</b>	69
3.3.1	Εξοπλισμός	69
3.3.2	Πειραματική διαδικασία	69

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ**

<b>4.1</b>	<b>Σύγκριση διαγραμμάτων</b>	76
<b>4.2</b>	<b>Επιφάνεια θραύσης</b>	79
<b>4.3</b>	<b>Υπολογισμός <math>K_{IC}</math></b>	82
4.3.1	Ρυθμός μεταβολής ελαστικής ενέργειας	83
4.3.2	Καθορισμός της δυσθραυστότητας $K_{IC}$ σε επίπεδη παραμόρφωση	84
<b>4.4</b>	<b>Έργο της δύναμης</b>	87
<b>4.5</b>	<b>Υπολογισμός του <math>J_0</math></b>	88
<b>4.6</b>	<b>Ηχητικές εκπομπές</b>	91
<b>4.7</b>	<b>Συμπεράσματα</b>	94
<b>4.8</b>	<b>Περαιτέρω έρευνα</b>	95

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, γίνεται ολοένα και πιο εμφανές ότι το παρόν σύστημα διαχείρισης των ενεργειακών πόρων του πλανήτη οδεύει σε αδιέξοδο. Η ζήτηση για ενέργεια ολοένα και αυξάνεται, ενώ τα αποθέματα των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας εξαντλούνται. Ταυτόχρονα, η χρήση τους επιδεινώνει τις περιβαλλοντικές συνθήκες, δημιουργώντας φαινόμενα όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη και η κλιματική αλλαγή. Η στροφή σε μεθόδους παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, οι οποίες θα εξασφαλίζουν την ενεργειακή επάρκεια και ταυτόχρονα θα βελτιώσουν τις περιβαλλοντικές συνθήκες, αποτελεί μονόδρομο για την επιλογή ενεργειακής πολιτικής. Το υδρογόνο αποτελεί μια πιθανή λύση στο πρόβλημα αυτό, αφού μπορεί να παραχθεί από πλήθος διαφορετικών ενεργειακών πηγών κατορθώνοντας να εξασφαλίσει επάρκεια ενέργειας και να περιορίσει δραστικά την μόλυνση του πλανήτη.

Η μετάβαση σε μια «οικονομία του υδρογόνου» είναι δύσκολη και απαιτεί εκτεταμένη έρευνα. Χώρες όπως οι Η.Π.Α. και οι Ε.Ε. έχουν αρχίσει να δραστηριοποιούνται στον τομέα αυτό, εξασφαλίζοντας πόρους για έρευνα και ανάπτυξη στον συγκεκριμένο τομέα. Η Ε.Ε. χρηματοδοτεί και υποστηρίζει μια σειρά από προγράμματα προς αυτήν την κατεύθυνση, ανάμεσα στα οποία είναι και το πρόγραμμα “NATURALHY”, το οποίο ασχολείται με την εκμετάλλευση του υπάρχοντος ευρωπαϊκού δικτύου μεταφοράς φυσικού αερίου για τη μεταφορά μείγματος φυσικού αερίου και υδρογόνου.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με το κομμάτι της έρευνας που αφορά την ανθεκτικότητα του υπάρχοντος δικτύου μεταφοράς φυσικού αερίου, σε συνθήκες μεταφοράς μείγματος φυσικού αερίου και υδρογόνου. Συγκεκριμένα στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο υπάρχον δίκτυο φυσικού αερίου στην Ευρώπη, τον τρόπο λειτουργίας του και τα υλικά κατασκευής του. Στο κεφάλαιο 2 αναφέρονται στοιχεία σχετικά με το υδρογόνο, όπως οι τρόποι παραγωγής του, οι χρήσεις του και τα μέσα αποθήκευσης και μεταφοράς του, ενώ παρουσιάζονται και οι πιθανοί μηχανισμοί επίδρασης του υδρογόνου στα μέταλλα. Το τρίτο κεφάλαιο περιέχει ορισμένα στοιχεία για το πρόγραμμα “NATURALHY” και περιγράφει την πειραματική διαδικασία δοκιμής του χάλυβα σωληνώσεων API 5L X-70 σε ημιστατική δοκιμή θραύσης. Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών και προκύπτουν συμπεράσματα για την επίδραση του υδρογόνου στη δυσθραυστότητα του χάλυβα X-70, ενώ γίνεται και μια αναφορά σε πιθανή περαιτέρω έρευνα που μπορεί να γίνει βασιζόμενη στα μέχρι τώρα αποτελέσματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΚΑΙ ΔΙΚΤΥΟ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ

#### 1.1 Γενικά χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο από μόνο του μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα αέριο χωρίς κανένα ενδιαφέρον – είναι άχρωμο, μη σχηματισμένο και άοσμο στην καθαρή του μορφή. Χαμηλού ενδιαφέροντος εκτός από το γεγονός ότι είναι αναφλέξιμο και όταν καεί εκλύει μια σημαντική ποσότητα ενέργειας. Αντίθετα με τα υπόλοιπα καύσιμα το φυσικό αέριο κατά την καύση του παράγει βλαβερά υποπροϊόντα στην ατμόσφαιρα τα οποία δεν είναι βλαβερά. Η απαίτηση για ενέργεια είναι συνεχής, για θέρμανση των σπιτιών, για οικιακή χρήση, για παραγωγή ρεύματος. Είναι η ανάγκη για ενέργεια που μετέτρεψε το φυσικό αέριο σε τόσο σημαντικό κομμάτι του καθημερινού τρόπου ζωής μας.

Το φυσικό αέριο είναι ένα εύφλεκτο μίγμα από αέριους υδρογονάνθρακες. Αν και αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, μπορεί επίσης να συμπεριλαμβάνει αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και πεντάνιο. Η σύσταση του φυσικού αερίου μπορεί να διαφοροποιείται σε μεγάλο βαθμό, αλλά στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η τυπική σύνθεσή του πριν από τον καθαρισμό του.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1**

Τυπική σύνθεση του φυσικού αερίου		
Μεθάνιο	CH <sub>4</sub>	70-90%
Αιθάνιο	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0-20%
Προπάνιο	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
Βουτάνιο	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
Διοξείδιο του άνθρακα	CO <sub>2</sub>	0-8%
Οξυγόνο	O <sub>2</sub>	0-0.2%
Άζωτο	N <sub>2</sub>	0-5%
Σουλφίδιο υδρογόνου	H <sub>2</sub> S	0-5%
Ευγενή αέρια	A, He, Ne, Xe	ίχνη

Στην πιο καθαρή του μορφή το φυσικό αέριο φτάνει στα σπίτια μας σαν σχεδόν καθαρό μεθάνιο. Το μόριο του μεθανίου αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου και συμβολίζεται σαν CH<sub>4</sub>.



Σχ. 1.1 Μόριο μεθανίου

Για τα φυσικά αέρια έχει οριστεί μια κατάσταση αναφοράς που καλείται “κανονική” κατάσταση και σε αυτή ανάγονται οι ποσότητές τους. Αυτή είναι οι 273,15K (0 °C) για τη θερμοκρασία και 1,01325 bar για την πίεση. Ο όγκος ενός κυβικού μέτρου αερίου σε κανονική κατάσταση αποτελεί ένα “κανονικό κυβικό μέτρο” αερίου (1Nm<sup>3</sup>) [1].

Το φυσικό αέριο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα με σχετική πυκνότητα 0.55. Σε περίπτωση διαρροής, διαφεύγει προς την ατμόσφαιρα σε αντίθεση προς το υγραέριο (LPG) που είναι βαρύτερο από τον αέρα με σχετική πυκνότητα 1.8.

Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) του φυσικού αερίου κυμαίνεται από 9.000 – 11.000 Kcal/Nm<sup>3</sup>. Ενώ ΑΘΔ του υγραερίου είναι σημαντικά υψηλότερη, από 23.000 – 30.000 Kcal/Nm<sup>3</sup>. Αυτό, σε συνδυασμό με τη διαφορετική σχετική πυκνότητα των δύο καυσίμων, σημαίνει ότι το φυσικό αέριο και το υγραέριο δεν είναι άμεσα εναλλάξιμα μεταξύ τους, δηλαδή, η υποκατάσταση του ενός από το άλλο απαιτεί τροποποίηση ή αντικατάσταση καυστήρων.

Τα όρια ανάφλεξης του φυσικού αερίου είναι 4,5% - 15%. Δηλαδή, η καύση δεν μπορεί να συντηρηθεί εάν η περιεκτικότητα του αέρα σε φυσικό αέριο είναι εκτός αυτών των ορίων. Για το υγραέριο τα αντίστοιχα όρια ανάφλεξης είναι 2% - 9,3%

Το φυσικό αέριο θεωρείται «ξηρό» όταν αποτελείται σχεδόν από καθαρό μεθάνιο και αφού του έχουν αφαιρεθεί όλοι οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες. Όταν περιέχει και άλλους υδρογονάνθρακες, το φυσικό αέριο θεωρείται «υγρό» [2].

## **1.2 Σχηματισμός και εξόρυξη του φυσικού αερίου**

Συνήθως συναντάται σε υπόγειους ταμιευτήρες και συχνά συνδέεται με κοιτάσματα πετρελαίου. Οι εταιρίες παραγωγής ψάχνουν για ίχνη αυτών των ταμιευτήρων, με χρήση εξειδικευμένης τεχνολογίας, η οποία βοηθά στην ανεύρεση της τοποθεσίας όπου υπάρχει φυσικό αέριο και ανοίγονται πηγάδια στη γη στα σημεία αυτά. Αφού έχει έρθει στην επιφάνεια, το φυσικό αέριο διυλίζεται για να αφαιρεθούν ακαθαρσίες, όπως το νερό, άλλα αέρια, άμμος και άλλα στοιχεία. Ορισμένοι υδρογονάνθρακες αφαιρούνται και πωλούνται ξεχωριστά όπως το προπάνιο και το βουτάνιο. Επίσης, άλλες ακαθαρσίες απομακρύνονται, όπως τα σουλφίδια υδρογόνου (από την διύλιση των οποίων μπορεί να παραχθεί θείο το οποίο μετά πωλείται ξεχωριστά). Μετά την επεξεργασία του το καθαρό φυσικό αέριο μεταφέρεται διαμέσου ενός δικτύου από αγωγούς στο σημείο χρήσης του.

Το φυσικό αέριο είναι ένα ορυκτό καύσιμο. Όπως συμβαίνει με το πετρέλαιο και το κάρβουνο, είναι τα κατάλοιπα των φυτών και των ζώων, καθώς και των μικροοργανισμών που έζησαν πριν από εκατομμύρια χρόνια. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές θεωρίες για το πώς δημιουργούνται τα ορυκτά καύσιμα. Η πιο διαδεδομένη λέει ότι δημιουργούνται όταν οργανική ύλη (όπως τα φυτικά και ζωικά κατάλοιπα) συμπιέζονται κάτω από τη γη σε πολύ υψηλές πιέσεις και για πολύ χρόνο. Το αποτέλεσμα των παραπάνω αναφέρεται ως θερμογενές μεθάνιο. Με τρόπο παρόμοιο με το σχηματισμό πετρελαίου, το θερμογενές μεθάνιο αποτελείται από οργανικά μόρια που είναι καλυμμένα με λάσπη και ιζήματα. Με την πάροδο του χρόνου όλο και περισσότερη λάσπη, ίζημα και άλλες αποθέσεις συσσωρεύονται πάνω από την οργανική ύλη. Οι εναποθέσεις αυτές ασκούν πολύ μεγάλες πιέσεις στην οργανική ύλη με αποτέλεσμα τη συμπίεσή της. Η συμπίεση αυτή, σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες που απαντούνται βαθιά στη γη, προκαλεί την αποδόμιση των δεσμών του άνθρακα μέσα στην οργανική ύλη. Όσο πηγαίνουμε όλο και βαθύτερα στον φλοιό της γης, η θερμοκρασία ολοένα και αυξάνεται. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες παράγεται περισσότερο πετρέλαιο σε σχέση με το φυσικό αέριο. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όμως, παράγεται περισσότερο φυσικό αέριο αντί για πετρέλαιο. Για το λόγο αυτό το φυσικό αέριο συνδέεται συνήθως με πετρέλαιο σε κοιτάσματα που βρίσκονται ένα ή δύο μίλια κάτω από την επιφάνεια της γης. Βαθύτερα κοιτάσματα περιέχουν συνήθως κυρίως φυσικό αέριο και σε πολλές περιπτώσεις καθαρό μεθάνιο.

Το φυσικό αέριο μπορεί, επίσης, να σχηματιστεί από τον μετασχηματισμό της οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς. Το είδος του μεθανίου αυτού είναι γνωστό σαν βιογενές μεθάνιο. Οι μικροοργανισμοί αυτοί, διασπών με χημικό τρόπο την οργανική ύλη και παράγουν μεθάνιο. Συναντώνται σε περιοχές κοντά στην επιφάνεια της γης, όπου υπάρχει κενό οξυγόνου. Ακόμα, ζουν στα έντερα πολλών ζώων, συμπεριλαμβανομένου του ανθρώπου. Ο σχηματισμός μεθανίου με αυτόν τον τρόπο συνήθως συμβαίνει κοντά στην επιφάνεια της γης και το παραγόμενο μεθάνιο συνήθως χάνεται στην ατμόσφαιρα. Κάτω από ειδικές συνθήκες όμως το εκλυόμενο μεθάνιο μπορεί να παγιδευτεί κάτω από τη γη, από όπου μπορεί να αντληθεί σαν φυσικό αέριο. Ένα παράδειγμα βιογενούς μεθανίου είναι εκείνο που δημιουργείται σε χώρους απόθεσης απορριμμάτων, όπου παράγεται ένα αρκετά υψηλό ποσοστό φυσικού αερίου από την αποσύνθεση των απορριμμάτων που περιέχουν.

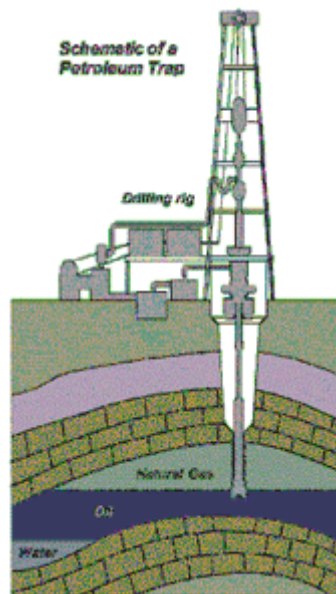
Ένας τρίτος τρόπος με τον οποίο δημιουργείται μεθάνιο (και φυσικό αέριο) είναι διαμέσου μιας αβιογενούς διαδικασίας. Σε εξαιρετικά μεγάλα βάθη κάτω από τον φλοιό της γης, υπάρχουν αέρια πλούσια σε υδρογόνο και μόρια άνθρακα. Καθώς τα αέρια αυτά βαθμιαία ανεβαίνουν προς την επιφάνεια της γης, μπορεί να αντιδράσουν με άλλα ορυκτά που επίσης βρίσκονται εκεί, απουσία οξυγόνου. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να οδηγήσει σε μια αντίδραση σχηματισμού στοιχείων και συστατικών που συναντούνται στην ατμόσφαιρα (όπως άζωτο, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αργό και νερό). Αν οι πιέσεις που ασκούνται πάνω στα αέρια αυτά είναι αρκετά υψηλές, καθώς αυτά κινούνται προς την επιφάνεια της γης, μπορεί να σχηματιστούν κοιτάσματα από μεθάνιο, όπως και στην περίπτωση του θερμογενούς μεθανίου [1].

Αν και υπάρχουν πολλοί πιθανοί τρόποι σχηματισμού μεθανίου (άρα και φυσικού αερίου), συνήθως αυτό εντοπίζεται κάτω από την επιφάνεια της γης. Καθώς το φυσικό αέριο έχει χαμηλή πυκνότητα, όταν σχηματιστεί θα κινηθεί προς την επιφάνεια της γης διαμέσου χαλαρών, αργιλικών πετρωμάτων και άλλων παρόμοιων υλικών. Το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου απλά θα ανέβει και θα διασκορπιστεί στον αέρα. Παρόλα αυτά, μια μεγάλη ποσότητα μεθανίου θα ανέβει και θα παγιδευτεί σε γεωλογικούς σχηματισμούς κάτω από την επιφάνεια. Οι σχηματισμοί αυτοί αποτελούνται από στρώματα πορώδους, ιζηματογενούς πετρώματος, με κάποιο πυκνότερο, αδιαπέραστο στρώμα πετρωμάτων στην κορυφή. Το τελευταίο, είναι και εκείνο που παγιδεύει το φυσικό αέριο κάτω από το έδαφος. Αν οι σχηματισμοί αυτοί είναι αρκετά μεγάλοι, μπορούν να παγιδεύσουν μια μεγάλη ποσότητα φυσικού αερίου



σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό ένα κοιτάσμα. Υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί τέτοιοι σχηματισμοί, αλλά ο πιο κοινά διαδεδομένος, δημιουργείται όταν το κορυφαίο στρώμα σχηματίζει ένα θόλο, ο οποίος παγιδεύει όλο το φυσικό αέριο που αιωρείται προς την επιφάνεια.

Η εικόνα που ακολουθεί δείχνει πως το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο μπορεί να παγιδευτεί κάτω από ένα αδιαπέραστο ιζηματογενές πέτρωμα, σε ένα σχηματισμό που είναι γνωστός σαν αντικλινή. Για να μπορέσουμε να φέρουμε τα ορυκτά καύσιμα από εκεί στην επιφάνεια, πρέπει να ανοίξουμε μια τρύπα διαμέσου του αδιαπέραστου πετρώματος, έτσι ώστε να απελευθερωθούν. Αξίζει να σημειωθεί πως σε κοιτάσματα που περιέχουν και πετρέλαιο και φυσικό αέριο, το τελευταίο, καθώς έχει την μικρότερη πυκνότητα, θα βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια, με το πετρέλαιο από κάτω, στις περισσότερες των περιπτώσεων συνοδευόμενο από κάποια ποσότητα νερού [11].



Σχ. 1.2 Εγκλωβισμένο φυσικό αέριο και πετρέλαιο και πηγή άντλησής τους

### 1.3 Χρήσεις του φυσικού αερίου:

- οικιακή χρήση

Όχι μόνο είναι φθηνότερο για τον καταναλωτή, αλλά έχει και ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Οι πιο σημαντικοί τρόποι εκμετάλλευσής του στο σπίτι είναι η θέρμανση και το μαγείρεμα με φυσικό αέριο.

- τριτογενής εμπορικός τομέας

Η χρήση του είναι παρόμοια με την οικιακή, περιλαμβάνονται όμως υποδομές όπως γραφεία, σχολεία, εκκλησίες, ξενοδοχεία, εστιατόρια και κυβερνητικά κτίρια. Το φυσικό αέριο στον τομέα αυτό χρησιμοποιείται κυρίως για θέρμανση χώρου, θέρμανση νερού και ψύξη. Επίσης χρησιμοποιείται στη λειτουργία εξοπλισμού εστίασης [7].

- Βιομηχανία

Το φυσικό αέριο έχει μια πληθώρα εφαρμογών και στη βιομηχανία, παρέχοντας την πρώτη ύλη για προϊόντα όπως το πλαστικό, τα λιπάσματα, τα αντιψυκτικά και την υφαντουργία. Ο βιομηχανικός τομέας αποτελεί και τον κύριο καταναλωτή φυσικού αερίου. Το φυσικό αέριο είναι η δεύτερη πιο χρησιμοποιούμενη μορφή ενέργειας στη βιομηχανία, μετά την ηλεκτρική [1].

- Φυσικό αέριο και μεταφορές

Το φυσικό αέριο εδώ και πολλά χρόνια θεωρείται ως ένα εναλλακτικό καύσιμο στον τομέα των μεταφορών. Τα περισσότερα οχήματα φυσικού αερίου κινούνται με χρήση συμπιεσμένου φυσικού αερίου (CNG). Ο τρόπος αποθήκευσής του είναι παρόμοιος με αυτόν που ακολουθείται στα συμβατικής τεχνολογίας αυτοκίνητα για την αποθήκευση της βενζίνης. Το ντεπόζιτο ενός αυτοκινήτου φυσικού αερίου γεμίζει αντίστοιχα το ίδιο εύκολα και γρήγορα με ένα συμβατικό αυτοκίνητο. Τα οχήματα φυσικού αερίου είναι περισσότερο κατάλληλα για εφοδιασμό μεγάλων στόλων οχημάτων που διανύουν καθημερινά μεγάλες αποστάσεις. Οχήματα όπως ταξί, λεωφορεία, οχήματα κατασκευών, απορριματοφόρα, αυτοκίνητα διανομών, είναι τα πλέον κατάλληλα για κίνηση με φυσικό αέριο [2].

- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο μπορεί να χρησιμεύσει στην παραγωγή ενέργειας με διαφορετικούς τρόπους. Η μέθοδος με τη μεγαλύτερη εφαρμογή είναι αυτή της μονάδας παραγωγής ατμού, όπου το φυσικό αέριο καίγεται και από την παραγόμενη θερμότητα ζεσταίνεται νερό, ατμοποιείται και μέσω ενός αμοστροβίλου, παράγει

ηλεκτρική ενέργεια. Το ίδιο το φυσικό αέριο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε έναν αεριοστρόβιλο, κατευθείαν, παράγοντας με παρόμοιο τρόπο ηλεκτρική ενέργεια. Οι αεριοστρόβιλοι συνήθως μπαίνουν σε λειτουργία σε περιόδους αυξημένης ζήτησης, επειδή είναι πολύ εύκολο να μπουν σε λειτουργία ή να σταματήσουν όταν χρειαστεί [1].

#### **1.4 Η μεταφορά του φυσικού αερίου**

Η ικανοποιητική και αποτελεσματική μετακίνηση του φυσικού αερίου από τις περιοχές παραγωγής στις περιοχές κατανάλωσης, απαιτεί ένα εκτενές και καλοστημένο σύστημα μεταφοράς. Σε πολλές περιπτώσεις, το φυσικό αέριο που παράγεται από κάποιο συγκεκριμένο πηγάδι, χρειάζεται να διανύσει μια μεγάλη απόσταση μέχρι να φτάσει στο σημείο όπου θα χρησιμοποιηθεί. Το σύστημα μεταφοράς φυσικού αερίου αποτελείται από ένα σύνθετο δίκτυο από σωληνώσεις, σχεδιασμένες με τέτοιο τρόπο ώστε να το μεταφέρουν γρήγορα και αποτελεσματικά από το σημείο εξόρυξης, σε περιοχές με υψηλή ζήτηση. Η μεταφορά του φυσικού αερίου συνδέεται στενά και με την αποθήκευσή του. Αν το μεταφερόμενο φυσικό αέριο δεν καταναλωθεί όλο μετά τη μεταφορά του, μπορεί να συγκεντρωθεί σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης μέχρι τη στιγμή που θα χρειαστεί [1].

Υπάρχουν, βασικά, τρία κύρια είδη δικτύων από σωληνώσεις που χρησιμοποιούνται σε όλη την έκταση του συστήματος μεταφοράς: Το σύστημα συγκέντρωσης, το σύστημα μεταφοράς και το σύστημα διανομής. Το σύστημα συγκέντρωσης αποτελείται από χαμηλής πίεσης, μικρής διαμέτρου σωλήνες, οι οποίοι μεταφέρουν το φυσικό αέριο από το σημείο εξόρυξης στο εργοστάσιο επεξεργασίας. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην εξαγωγή, τη μεταφορά, την αποθήκευση και τη διανομή του φυσικού αερίου, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την τοποθεσία και τη σύνθεση του μη επεξεργασμένου αερίου και από την τελική χρήση και την τοποθεσία για την οποία προορίζεται. Η διαδικασία που ακολουθείται από την εξόρυξη μέχρι την τελική χρήση περιγράφεται στη συνέχεια [3].

##### **1.4.1 Εξόρυξη**

Ορισμένοι ταμιευτήρες φυσικού αερίου βρίσκονται κάτω από αρκετά μεγάλη εσωτερική πίεση, έτσι ώστε να υπάρχει φυσική ροή αερίου μέσα από το πηγάδι μέχρι

την επιφάνεια, χωρίς να χρειάζεται επιπλέον υποβοήθηση. Παρόλα αυτά, οι περισσότερες γεωτρήσεις απαιτούν τη χρήση μιας αντλίας, η οποία φέρνει το αέριο στην επιφάνεια. Όταν το μη επεξεργασμένο αέριο έρθει στην επιφάνεια, ξεχωρίζεται από τυχόν ποσότητα πετρελαίου που μπορεί να βρίσκεται μαζί του και οδηγείται διαμέσου σωλήνων, σε μια κεντρική μονάδα επεξεργασίας, κοντά στο σημείο της εξόρυξης. Στο ίδιο εργοστάσιο μπορεί να καταλήγουν μέχρι και αρκετές εκατοντάδες πηγάδια.

#### **1.4.2 Επεξεργασία**

Ανεξαρτήτως από το αν το φυσικό αέριο έρχεται στην επιφάνεια με ή χωρίς ταυτόχρονη παρουσία πετρελαίου, σχεδόν όλες οι πηγές εξόρυξης, παρέχουν φυσικό αέριο το οποίο εμπεριέχει χώμα, άμμο και υδρατμούς. Οι ακαθαρσίες αυτές πρέπει να αφαιρεθούν πριν από οποιαδήποτε περαιτέρω επεξεργασία, για να αποφευχθεί οποιαδήποτε μόλυνση και διάβρωση του εξοπλισμού και των σωληνώσεων. Το χώμα και η άμμος, αφαιρούνται με τη βοήθεια φίλτρων και παγίδων κοντά στο σημείο εξόρυξης. Οι υδρατμοί συνήθως αφαιρούνται περνώντας το αέριο διαμέσου ενός πύργου που περιέχει, είτε κόκκους από κάποιο αφυδατικό μέσο σε στερεά μορφή, όπως η αλούμινα ή το τζελ σιλικόνης, είτε κάποιο υγρό αφυδατικό μέσο, όπως η γλυκόλη. Μετά τον καθαρισμό και την αφαίρεση της υγρασίας, το φυσικό αέριο μπορεί να σταλεί για επιπλέον επεξεργασία ή να σταλεί σε κάποιο σταθμό συμπίεσης και αντληθεί σε κάποιο κύριο αγωγό μεταφοράς.

Πέρα από τις παραπάνω ξένα σώματα, σε περίπτωση που το φυσικό αέριο περιέχει μεγάλες ποσότητες από βαρύτερους αέριους υδρογονάνθρακες, όπως προπάνιο και βουτάνιο, αυτοί αφαιρούνται για να πουληθούν ξεχωριστά. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την απομάκρυνσή τους, είναι η διοχέτευση του φυσικού αερίου μέσα σε έναν ψηλό, στενό πύργο, ο οποίος περιέχει ένα κρύο λιπαντικό απορρόφησης, παρόμοιο με την κηροζίνη. Καθώς το αέριο έρχεται σε επαφή με το κρύο λιπαντικό, οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες συμπυκνώνονται σε υγρή μορφή και παγιδεύονται μέσα στο λιπαντικό. Οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες, όπως το μεθάνιο και το αιθάνιο, δεν συμπυκνώνονται και βγαίνουν από την κορυφή του σωλήνα. Περίπου το 85% του προπανίου και σχεδόν όλο το βουτάνιο και οι ακόμα βαρύτεροι υδρογονάνθρακες παγιδεύονται με τον τρόπο αυτό. Το λιπαντικό μέσο στη συνέχεια διυλίζεται για να απομακρυνθούν οι δεσμευμένοι υδρογονάνθρακες και

τελικά ξεχωρίζονται με κλασματική απόσταξη. Στο σημείο αυτό το φυσικό αέριο περιέχει μεθάνιο, αιθάνιο και μια μικρή ποσότητα προπανίου που δεν δεσμεύτηκε στο προηγούμενο στάδιο. Μπορεί ακόμα να περιέχει διάφορες ποσότητες από διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο, άζωτο και άλλα υλικά. Ένα μέρος του μεθανίου μερικές φορές αφαιρείται για να χρησιμοποιηθεί σαν πρωτογενές υλικό σε διάφορες χημικές διεργασίες. Για να γίνει αυτό, μειώνεται ακόμα περισσότερο η ποσότητα των υδρατμών μέσα στο αέριο, και το ίδιο το αέριο στη συνέχεια υπόκειται σε επαναλαμβανόμενες συμπίεσεις και εκτονώσεις, με σκοπό να κατεβάσουν τη θερμοκρασία του μεθανίου και να το απομακρύνουν σε υγρή μορφή.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, το φυσικό αέριο περιέχει υψηλά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα και υδρόθειου ( $H_2S$ ). Οι ενώσεις αυτές μπορεί να αντιδράσουν με την υπόλοιπη ποσότητα των υδρατμών που έχει παραμείνει και να δώσουν οξέα, τα οποία προκαλούν διάβρωση. Αυτά απομακρύνονται διοχετεύοντας το αέριο μέσα από ένα πύργο, ενώ ένα σπρέι νερού αναμεμιγμένο με έναν διαλύτη (όπως η μονοαιθυλαμίνη) ψεκάζεται στην κορυφή. Ο διαλύτης αντιδρά με τις χημικές ενώσεις και το διάλυμα αποστραγγίζεται από τη βάση του πύργου για επιπλέον επεξεργασία.

Ένα άλλο στοιχείο που μπορεί να υπάρχει, αρχικά, μέσα στο φυσικό αέριο είναι το άζωτο. Επειδή το άζωτο δεν καίγεται, μειώνει την αξία παραγωγής θερμότητας του φυσικού αερίου. Αφού έχουν αφαιρεθεί το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο, το αέριο περνάει μέσα από μια διαδικασία απόσταξης, σε χαμηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να υγροποιηθεί και να αφαιρεθεί το άζωτο. Η αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα, του υδρόθειου και του αζώτου, ονομάζεται «αναβάθμιση» του αερίου, επειδή μετά από αυτήν το αέριο είναι καθαρότερο και παράγει περισσότερη θερμότητα κατά την καύση του.

Αν θέλουμε να δεσμεύσουμε και το εγκλωβισμένο ήλιο, αυτό γίνεται μετά και την αφαίρεση του αζώτου. Η διαδικασία περιλαμβάνει μια σύνθετης μορφής απόσταξη και καθαρισμό έτσι ώστε να απομονωθεί το ήλιο από τα άλλα αέρια [11].

### **1.4.3 Μεταφορά**

Λίγο πριν από την έξοδό του από τις εγκαταστάσεις καθαρισμού, στο φυσικό αέριο (το οποίο σε αυτή τη φάση είναι άοσμο) προστίθεται μία ουσία (Mercaptan) για να του δώσει μια χαρακτηριστική οσμή έτσι ώστε να μπορεί να γίνει αντιληπτή τυχόν

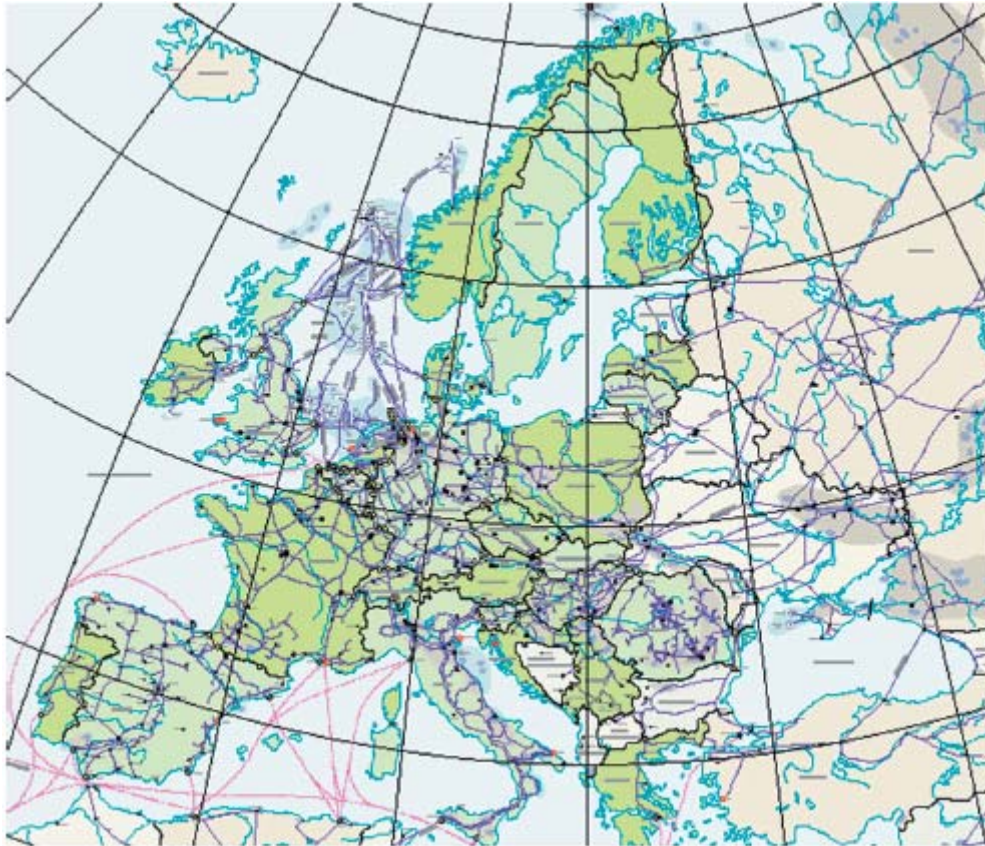
διαρροή. Στη συνέχεια διοχετεύεται σε ένα σταθμό συμπίεσης όπου η πίεση αυξάνεται μέχρι μια τιμή από 200 – 1500 psi (1380 – 10350 kPa). Από το σημείο αυτό, μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις διαμέσου ενός ή περισσότερων κυρίων αγωγών, κατασκευασμένων από υψηλής αντοχής χάλυβα, οι οποίοι είναι θαμμένοι στο έδαφος. Η διάμετρος των αγωγών αυτών κυμαίνεται από 20 έως 42 in (51 έως 107cm), ενώ κάθε 100 m (160 km) υπάρχουν υποσταθμοί συμπίεσης που διατηρούν την πίεση στο επιθυμητό επίπεδο, εξαλείφοντας όποιες απώλειες πίεσης υπήρχαν εξαιτίας της τριβής ανάμεσα στο αέριο και τα τοιχώματα του αγωγού, κρατώντας σταθερή τη ροή. Σαν μέτρο ασφαλείας, οι αγωγοί συχνά σχεδιάζονται και κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να αντέχουν πιέσεις πολύ υψηλότερες από εκείνες σε κατάσταση λειτουργίας. Πολλοί αγωγοί υψηλής πίεσης, στο μεγαλύτερο τμήμα τους, αποτελούνται από δύο ή περισσότερες γραμμές, παράλληλες μεταξύ τους, κατασκευασμένες έτσι για να προσδίδουν στο σύστημα αυξημένες ικανότητες παροχής, κατά τις περιόδους υψηλής ζήτησης. Υπάρχουν επίσης, περιορισμοί στις οικοδομικές δραστηριότητες σε απόσταση μικρότερη από 100 ft από κάθε πλευρά του αγωγού για λόγους ασφαλείας.

Όταν το φυσικό αέριο φτάσει κοντά στην περιοχή του τελικού του προορισμού, μερικές φορές αποθηκεύεται ξανά στο έδαφος. Οι εξαντλημένοι ταμειυτήρες φυσικού αερίου και πετρελαίου, πορώδη πέτρινα στρώματα, ή υπόγεια αλατορυχεία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν χώροι προσωρινής αποθήκευσης του φυσικού αερίου, εξασφαλίζοντας έτσι, ένα ικανοποιητικό επίπεδο παροχής ακόμα και τους χειμερινούς μήνες.

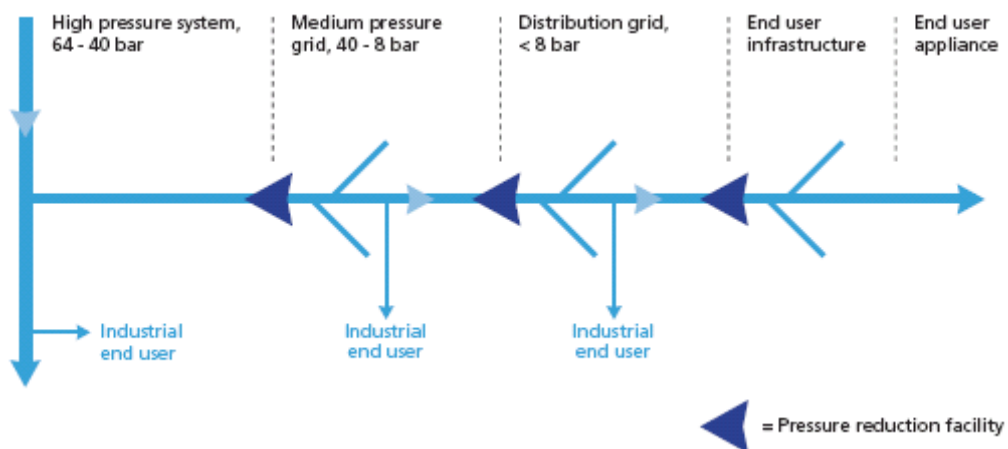
#### **1.4.4 Διανομή**

Από τους υπόγειους χώρους αποθήκευσης, όταν χρειαστεί, με αγωγούς μέσης πίεσης, μέχρι 1000 psi (6900 kPa), το φυσικό αέριο μεταφέρεται στην πόλη ή την περιοχή όπου θα χρησιμοποιηθεί. Στη συνέχεια η πίεση του δικτύου μειώνεται σε τιμές κάτω από 60 psi (410 kPa) και το αέριο περνάει στο υπόγειο δίκτυο διανομής που βρίσκεται μέσα σε κάθε πόλη. Πριν φτάσει σε κάθε σπίτι και τελικό προορισμό κατανάλωσης, η πίεση του δικτύου μειώνεται στα 0.25 psi (1.7 kPa) περίπου.

Το Ευρωπαϊκό σύστημα φυσικού αερίου είναι εξαιρετικά αναπτυγμένο και αποτελείται από, συνολικά, 1.4 Mkm (EE15) μήκος αγωγών εκ των οποίων τα 145000 km είναι υψηλής πίεσης αγωγοί μεταφοράς. Επιπλέον, βρίσκονται σε υπηρεσία 93 (EE15) εγκαταστάσεις αποθήκευσης με συνολικό όγκο 60000 Mm<sup>3</sup> [13].



Σχ. 1.3 Το υπάρχον Ευρωπαϊκό δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου υψηλής πίεσης



Σχ. 1.4 Σχηματικό διάγραμμα του δικτύου μεταφοράς φυσικού αερίου

Στον ακόλουθο πίνακα διακρίνονται τα χαρακτηριστικά τμήματα του υπάρχοντος Ευρωπαϊκού δικτύου φυσικού αερίου και τα χαρακτηριστικά τους (τα όρια των πιέσεων λειτουργίας είναι ενδεικτικά και μπορεί να διαφέρουν από χώρα σε χώρα)

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2**

Τμήμα του συστήματος φυσικού αερίου	Πίεση λειτουργίας (bar)	Ενεργά τμήματα (εκτός από βαλβίδες και ρυθμιστές πίεσης)	Υλικό αγωγού	Συνδεδεμένοι τελικοί αποδέκτες
Εγκαταστάσεις παραγωγής και επεξεργασίας φυσικού αερίου	>65	διάφορα	Χάλυβας	
Σύστημα μεταφοράς υψηλής πίεσης	<70 και >40	Συμπιεστές, εγκαταστάσεις LNG, υπόγειες αποθήκες, σταθμοί ανάμιξης αερίου	Χάλυβας	Εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, χαλυβουργεία, μεγάλα χημικά εργοστάσια που χρησιμοποιούν το φυσικό αέριο ως πρώτη ύλη, κλπ.
Σύστημα μεταφοράς μέσης πίεσης	<40 και >8	-	Χάλυβας	Εργοστάσια χημικών, βιομηχανία κεραμικών, Τοπικοί σταθμοί παραγωγής θέρμανσης και ενέργειας, κλπ
Δίκτυο διανομής	<8	-	Χάλυβας, χυτοσίδηρος, PE, PVC	Γραφεία, Οικιακοί χρήστες, θερμοκήπια, κλπ
Υποδομές τελικού αποδέκτη	<8	-	Χαλκός, PE	

## 1.5 Άλλες μορφές του φυσικού αερίου

### 1.5.1 Υγροποιημένο φυσικό αέριο (*Liquefied Natural Gas, LNG*)

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο, είναι φυσικό αέριο που έχει μετατραπεί σε υγρή μορφή για να διευκολυνθεί η αποθήκευση και η μεταφορά του. Η διαδικασία υγροποίησης περιλαμβάνει τον αρχικό καθαρισμό του από ξένες προσμίξεις (π.χ. νερό, χώμα, ήλιο, βαρύτεροι υδρογονάνθρακες) και στη συνέχεια συμπυκνώνεται σε υγρή μορφή σε πίεση κοντά στην ατμοσφαιρική (η μέγιστη πίεση μεταφοράς είναι περίπου 25kPa (3.6 psi)) με ψύξη του στους -163 °C.



Η μεταφορά του γίνεται είτε μέσω ειδικά διαμορφωμένων πλοίων με την αντίστοιχη ψυκτική ικανότητα είτε μέσω αντίστοιχων βυτιοφόρων. Η αποθήκευσή του γίνεται σε ειδικά κατασκευασμένες δεξαμενές. Ο όγκος του είναι ίσος με το 1/614 του όγκου του φυσικού αερίου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κάνοντας αποδοτική τη μεταφορά του σε μεγάλες αποστάσεις, όπου δεν υπάρχουν αγωγοί.

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο προσφέρει μια πυκνότητα ενέργειας συγκρίσιμη με εκείνη του πετρελαίου και της βενζίνης, ενώ ταυτόχρονα, δημιουργεί λιγότερη μόλυνση, όμως το σχετικά υψηλό κόστος της παραγωγικής διαδικασίας και η ανάγκη αποθήκευσής του σε μια ακριβή κρυογεννητική δεξαμενή, έχει περιορίσει την διάδοσή του για εμπορική χρήση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οχήματα φυσικού αερίου ως καύσιμο, αν και τα περισσότερα από αυτά είναι σχεδιασμένα να χρησιμοποιούν συμπιεσμένο φυσικό αέριο.

Οι συνθήκες που απαιτούνται για την συμπύκνωση του φυσικού αερίου σε υγρή μορφή, εξαρτώνται από την ακριβή του σύνθεση, από την αγορά για την οποία προορίζεται και από τη διαδικασία που χρησιμοποιείται. Τυπικές τιμές θερμοκρασίας κυμαίνονται από -120 έως -170 °C (το καθαρό μεθάνιο υγροποιείται στους -161.6 °C) και πιέσεις μεταξύ 101 και 6000 kPa (περίπου 1-60 atm). Το υψηλής πίεσης φυσικό αέριο που συμπυκνώνεται, στη συνέχεια μετατρέπεται σε χαμηλής πίεσης για αποθήκευση και αποστολή.

Η πυκνότητα του υγροποιημένου φυσικού αερίου είναι περίπου 0.41 – 0.5 kg/L, ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση. Η ικανότητα θερμογόνος δύναμη που έχει δεν είναι συγκεκριμένη, εφόσον εξαρτάται από τη σύσταση του φυσικού αερίου, από την προέλευσή του και από την επεξεργασία του. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμή του είναι, κατ' εκτίμηση, 24MJ/L στους -164 °C ενώ για το ίδιο υγροποιημένο φυσικό αέριο, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη είναι 21MJ/L.

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο δεν περιέχει κανένα στοιχείο το οποίο να παγώνει στην θερμοκρασία υγροποίησης. Η τελική, καθαρή του μορφή μπορεί να περιέχει πάνω από 90% μεθάνιο (μερικές φορές και σχεδόν 100%), ενώ περιέχει επιπλέον αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο ή και βαρύτερα αλκάνια [10].

### **1.5.2 Συμπιεσμένο φυσικό αέριο (Compressed Natural Gas, CNG)**

Το συμπιεσμένο φυσικό αέριο είναι φυσικό αέριο το οποίο έχει συμπιεστεί και αποθηκευτεί σε συγκολλητές φιάλες, σε πιέσεις μέχρι και 3600 psi (25 MPa). Τυπικά η σύνθεσή του είναι η ίδια με εκείνη του φυσικού αερίου που μεταφέρεται με αγωγούς, με μια ποσότητα νερού να έχει αφαιρεθεί. Τόσο το υγροποιημένο φυσικό αέριο όσο και το συμπιεσμένο φυσικό αέριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα σε κατάλληλα διαμορφωμένες μηχανές εσωτερικής καύσης. Το υγροποιημένο φυσικό αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί συμπιεσμένο φυσικό αέριο και η διαδικασία απαιτεί πολύ λιγότερο αρχικό εξοπλισμό και περίπου το 15% του αντίστοιχου με την κανονική διαδικασία παραγωγής, του κόστους λειτουργίας και συντήρησης [10].

## **1.6 Αγωγοί μεταφοράς φυσικού αερίου**

### **1.6.1 Ιστορικά στοιχεία**

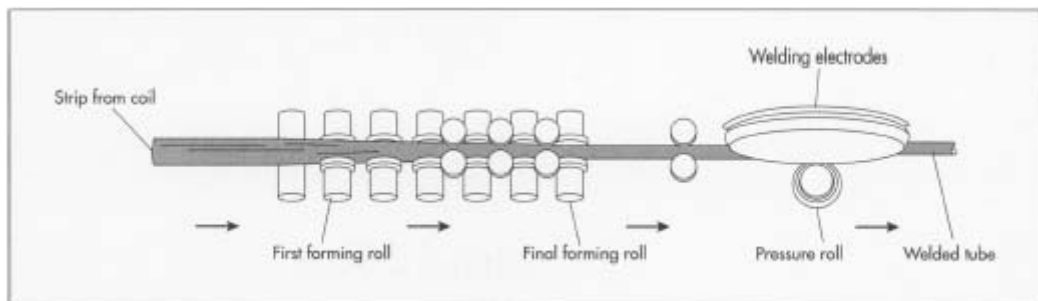
Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί σωληνώσεις εδώ και χιλιάδες χρόνια. Ίσως η πρώτη χρήση τους να έγινε από αγρότες στην αρχαιότητα, οι οποίοι μετέφεραν νερό από ποτάμια και ρυάκια στα χωράφια τους. Τα αρχαιολογικά ευρήματα δείχνουν πως οι Κινέζοι έκαναν χρήση καλαμένων σωλήνων ήδη από το 2000 π.Χ. Ακόμα έχουν ανακαλυφθεί πήλινοι σωλήνες που χρησιμοποιούνταν από άλλους πολιτισμούς. Κατά τον πρώτο αιώνα μ.Χ. κατασκευάστηκαν οι πρώτοι σωλήνες από μολύβι στην Ευρώπη. Στις τροπικές ζώνες, σωλήνες από μπαμπού χρησιμοποιούνταν για τη μεταφορά νερού, ενώ οι πρώτοι Αμερικανοί άποικοι χρησιμοποιούσαν για τον ίδιο σκοπό το ξύλο. Το 1652, το πρώτο δίκτυο ύδρευσης δημιουργήθηκε στην Βοστώνη, χρησιμοποιώντας κούφιους κορμούς.

Η ανάπτυξη του μοντέρνου συγκολλητού χαλύβδινου σωλήνα ξεκίνησε τις πρώτες δεκαετίες του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Το 1815, ο Γουίλιαμ Μέρντοκ ανακάλυψε ένα σύστημα φωτισμού βασιζόμενο στην καύση του άνθρακα. Για να μπορέσει να εγκαταστήσει σε όλη την πόλη του Λονδίνου τέτοιο φωτισμό, συνέδεσε τις κάνες από παλιά μουσκέτα. Χρησιμοποίησε αυτό το συνεχές δίκτυο για τη μεταφορά του γκαζιού. Όταν το σύστημά του λειτούργησε με επιτυχία, εμφανίστηκε μια μεγαλύτερη ζήτηση για μακρούς, μεταλλικούς σωλήνες. Για την παραγωγή ικανοποιητικού

αριθμού σωληνώσεων για την κάλυψη της ζήτησης, μια πλειάδα από εφευρέτες ξεκίνησε να δουλεύει πάνω στην ανάπτυξη νέων μεθόδων κατασκευής σωλήνων [4].

Μια αξιοσημείωτη μέθοδος για την παραγωγή μεταλλικών σωληνώσεων γρήγορα και φθηνά πατενταρίστηκε από τον Τζέιμς Ράσσελ το 1824. Σύμφωνα με τη μέθοδό του, οι σωλήνες κατασκευάζονταν από τη σύνδεση των απέναντι άκρων από επίπεδες σιδερένιες λάμες. Το μέταλλο στην αρχή θερμαινόταν μέχρι να γίνει ελάσσιμο. Με τη χρήση μιας σφύρας σιδηρουργείου, οι άκρες διπλώνονταν μαζί και συγκολλούνταν. Ο σωλήνας ολοκληρωνόταν με το πέρασμά του από ένα αυλάκι και το ελασματοουργείο.

Η μέθοδος του Ράσσελ δεν έμεινε σε χρήση για μεγάλο διάστημα, γιατί την επόμενη χρονιά ο Κορνήλιος Γουάιτχαουζ ανέπτυξε μια καλύτερη μέθοδο για την κατασκευή μεταλλικών σωλήνων. Αυτή η διαδικασία, που ονομάστηκε συγκόλληση στα άκρα (butt-weld), αποτελεί την βάση των σημερινών μεθόδων κατασκευής σωλήνων. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, λεπτά φύλλα από σίδηρο, θερμαίνονταν και περνούσαν διαμέσου ενός ανοίγματος σχήματος κώνου. Καθώς το μέταλλο περνούσε μέσα από το άνοιγμα, οι άκρες του αποκτούσαν καμπυλότητα και έπαιρναν το σχήμα του σωλήνα. Τα δύο άκρα συγκολλούνταν μεταξύ τους για να ολοκληρώσουν το σωλήνα.



Σχ. 1.5 Σχηματική αναπαράσταση της διαμόρφωσης και συγκόλλησης ενός σωλήνα από μεταλλικό φύλλο.

Σταδιακά επιπλέον βελτιώσεις έγιναν στην μέθοδο του Γουάιτχαουζ. Μια από τις πιο σημαντικές καινοτομίες έγινε από τον Τζων Μουν το 1911. Αυτός εισήγαγε τη διαδικασία συνεχούς επεξεργασίας χάριν στην οποία ένα εργοστάσιο θα μπορούσε να παράγει σωλήνες με συνεχή ροή. Για το σκοπό αυτό κατασκεύασε τον απαραίτητο μηχανολογικό εξοπλισμό τον οποίο υιοθέτησαν και πολλές ακόμα εταιρίες παραγωγής σωληνώσεων.

Ενώ οι διαδικασίες παραγωγής σωλήνων με ραφή ακόμα διαμορφώνονταν, προέκυψε η ανάγκη για μεταλλικούς σωλήνες χωρίς ραφή. Οι σωλήνες χωρίς ραφή

είναι εκείνοι που για την κατασκευή τους δεν χρησιμοποιείται συγκόλληση. Η μέθοδος αυτή πρωτοεμφανίστηκε γύρω στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Η αρχική κατασκευή τους γινόταν ανοίγοντας, με τη χρήση τρυπανιού, μια τρύπα στο μέσο ενός πλήρους κυλίνδρου. Οι σωλήνες αυτού του τύπου ήταν τέλειοι για το σκελετό ποδηλάτων, επειδή έχουν λεπτά τοιχώματα, είναι ελαφριοί αλλά και ανθεκτικοί. Το 1895 κατασκευάστηκε το πρώτο εργοστάσιο κατασκευής σωλήνων χωρίς ραφή. Καθώς η βιομηχανία παραγωγής ποδηλάτων παραγκωνιζόταν σιγά σιγά από τη βιομηχανία παραγωγής αυτοκινήτων, οι σωλήνες χωρίς ραφή χρειάζονταν ακόμη για τα δίκτυα μεταφοράς πετρελαίου και βενζίνης. Η ζήτηση έγινε ακόμη μεγαλύτερη με την ανακάλυψη ολοένα και μεγαλύτερων κοιτασμάτων πετρελαίου.

Ήδη από το 1840, οι σιδηρουργοί μπορούσαν να παράγουν σωλήνες χωρίς ραφή. Σύμφωνα με μια μέθοδο κατασκευής, ανοιγόταν μια τρύπα στο κέντρο ενός στερεού μεταλλικού, σφαιρικού κομματιού. Το μεταλλικό κομμάτι στη συνέχεια θερμαινόταν και εφελκύνονταν διαμέσου μιας σειράς από καλούπια τα οποία το επιμήκυναν για να σχηματίσει ένα σωλήνα. Η μέθοδος αυτή ήταν ανεπαρκής εξαιτίας του γεγονότος ότι η τρύπα δεν μπορούσε να γίνει ακριβώς στο κέντρο του σωλήνα, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένας ασύμμετρος σωλήνας με τη μια του πλευρά να είναι πιο παχιά από την άλλη. Το 1888, μια βελτιωμένη μέθοδος έκανε την εμφάνισή της. Σύμφωνα με αυτή, το στέρεο μεταλλικό τεμάχιο χυνόταν γύρω από έναν πυρίμαχο κεραμικό πυρήνα. Όταν κρύωνε, ο πυρήνας αφαιρούνταν αφήνοντας μια τρύπα στο κέντρο. Από τότε νέες τεχνικές εξέλασης έχουν αντικαταστήσει τις μεθόδους αυτές [9].

### **1.6.2 Τρόποι κατασκευής σωληνώσεων**

#### **1.6.2.1 Γενικός σχεδιασμός και υλικά**

Υπάρχουν δύο είδη μεταλλικών σωληνώσεων, το ένα χωρίς ραφή και το άλλο με μια ραφή κατά μήκος του, το κάθε ένα εκ των οποίων έχει διαφορετική χρήση. Οι σωλήνες χωρίς ραφή είναι συνήθως πιο ελαφροί και έχουν λεπτότερα τοιχώματα. Χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ποδηλάτων και στην μεταφορά υγρών. Οι σωλήνες με ραφή έχουν μεγαλύτερο βάρος και είναι πιο στιβαροί. Έχουν ακόμα καλύτερη σύνθεση και είναι συνήθως ευθύγραμμοι. Χρησιμοποιούνται για την μεταφορά αερίων, σαν ηλεκτρικοί αγωγοί και σε υδραυλικές εγκαταστάσεις. Χρησιμοποιούνται γενικά σε περιπτώσεις όπου δεν ασκούνται μεγάλες τάσεις.

Ορισμένα χαρακτηριστικά των σωληνώσεων μπορούν να ρυθμιστούν κατά τη διαδικασία της παραγωγής τους. Για παράδειγμα η διάμετρος του σωλήνα μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με τη χρήση του. Η διάμετρος μπορεί να ποικίλει από μικροσκοπικούς σωλήνες που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή βελόνων για υποδερμική χρήση, μέχρι μεγάλους σωλήνες που χρησιμοποιούνται στην μεταφορά του γκαζιού μέσα σε μια πόλη. Το πάχος των τοιχωμάτων του σωλήνα μπορεί, επίσης, να ελεγχθεί. Ακόμα, ο τύπος του χάλυβα που χρησιμοποιείται θα έχει επίδραση στην τελική αντοχή και δυσκαμψία του σωλήνα. Άλλα χαρακτηριστικά που μπορούν να τροποποιηθούν είναι το μήκος του σωλήνα, το υλικό επικάλυψης και η επιφανειακή κατεργασία.

Το κύριο υλικό στην παραγωγή σωληνώσεων είναι ο χάλυβας του οποίου το κύριο συστατικό είναι ο σίδηρος. Άλλα μέταλλα που μπορεί να περιέχονται στο κράμα είναι το αλουμίνιο, το μαγγάνιο, το τιτάνιο, το βολφράμιο, το βανάδιο και το ζirkόνιο. Ορισμένα υλικά επιστρώσεων χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή. Για παράδειγμα η μπογιά μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν ο σωλήνας είναι επικαλυμμένος. Συνήθως, μια μικρή ποσότητα λιπαντικού καλύπτει τους χαλύβδινους σωλήνες στο τέλος της γραμμής παραγωγής για λόγους προστασίας. Αν και δεν αποτελεί μέρος του τελικού προϊόντος, το θειικό οξύ χρησιμοποιείται σε κάποιο παραγωγικό στάδιο για τον καθαρισμό του σωλήνα.

#### **1.6.2.2 Η κατασκευαστική διαδικασία**

Οι χαλύβδινοι σωλήνες κατασκευάζονται με δύο διαφορετικές μεθόδους. Η ολική παραγωγική διαδικασία και στις δύο μεθόδους αποτελείται από τρία βήματα: Πρώτα ο καθαρός χάλυβας μετατρέπεται σε μια μορφή που είναι πιο εύκολη στην κατεργασία. Στη συνέχεια ο σωλήνας μορφοποιείται σε μια αυτόματη ή ημιαυτόματη γραμμή παραγωγής. Τέλος, ο σωλήνας κόβεται και μορφοποιείται σύμφωνα με τις εκάστοτε απαιτήσεις.

#### Κατασκευή Ράβδων

Χάλυβας σε ρευστή μορφή κατασκευάζεται από την σύντηξη σιδηρομεταλλεύματος και ΚΟΚ (μια ουσία με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα που παράγεται όταν το κάρβουνο θερμανθεί απουσία αέρα) σε ένα φούρνο, και στη συνέχεια την αφαίρεση του περισσότερου άνθρακα εκτοξεύοντας καθαρό οξυγόνο

μέσα στο ρευστό. Ο λειωμένος χάλυβας χύνεται στη συνέχεια σε μεγάλα, με χοντρά τοιχώματα, σιδερένια καλούπια, όπου όταν κρυώσει σχηματίζει χαλύβδινες ράβδους.

Για την κατασκευή επίπεδων προϊόντων όπως ελάσματα και φύλλα από χάλυβα, ή ακόμα και προϊόντα μεγάλου μήκους όπως δοκούς, οι χαλύβδινες ράβδοι μορφοποιούνται μέσα σε τεράστια ρολά κάτω από υψηλές πιέσεις.

Για την παραγωγή ενός bloom, η ράβδος περνάει μέσα από ένα ζευγάρι μεταλλικά ράουλα που περιστρέφονται αντίθετα το ένα από το άλλο, και που οι πλευρές τους σχεδόν εφάπτονται. Η κατεργασία αυτή προκαλεί την παραμόρφωση του χάλυβα σε λεπτότερα και μακρύτερα τμήματα. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται τρία ράουλα. Η φορά διέλευσης του υλικού ανάμεσα από τα ράουλα, μπορεί να αναστραφεί όσες φορές θέλει ο χειριστής, μέχρι ο χάλυβας να έχει το επιθυμητό πάχος. Μηχανήματα κατάλληλα για το χειρισμό του χάλυβα, τον αναποδογυρίζουν και η διαδικασία επαναλαμβάνεται έτσι ώστε και οι δύο πλευρές του να έχουν την ίδια κατεργασία.

Η χαλύβδινη ράβδος μπορεί επίσης να διαμορφωθεί σε μορφή slab, η οποία είναι παρόμοια με την παραπάνω μορφή (ο χάλυβας περνάει εν ψυχρώ μέσα από ένα ζεύγος ράουλων) αλλά επιπλέον υπάρχουν και ράουλα παραπλεύρως τα οποία ελέγχουν το πλάτος του κατεργασμένου προϊόντος. Και στις δύο περιπτώσεις, όταν ο χάλυβας αποκτήσει το επιθυμητό σχήμα, κόβεται σε μικρότερα τμήματα [8].

### Επιπλέον κατεργασία

Συνήθως οι χάλυβες στην πρώτη τους μορφή (bloom) κατεργάζονται κι άλλο πριν να γίνουν σωλήνες. Μετατρέπονται σε μπιγιέτες (billets) με επιπλέον έλασή τους που τους κάνει πιο στενούς και πιο επιμήκεις. Οι μπιγιέτες κόβονται σε προκαθορισμένο μήκος, στοιβάζονται και τελικά διαμορφώνονται σε σωλήνες χωρίς ραφή.

Ο χάλυβας στη μορφή slab, κατεργάζονται και αυτοί. Για να γίνουν ελατοί, θερμαίνονται στους 1204 °C. Αυτή η θέρμανση δημιουργεί στην επιφάνεια του μετάλλου μια επίστρωση οξειδίου, η οποία αποσπάται από το μέταλλο με έναν scale breaker και απομακρύνεται με εκτόξευση νερού με πίεση. Η θερμή έλαση συνεχίζεται και δημιουργούνται λεπτές λωρίδες μετάλλου που ονομάζονται skelp. Μετά από την έλαση, οι λωρίδες εμβαπτίζονται σε μια σειρά από λουτρά οξέων, όπως το θειικό οξύ, για να καθαριστεί η επιφάνειά τους. Στο τέλος πλένονται με κρύο και ζεστό

νερό, στεγνώνονται και τυλίγονται σε καρούλια, μορφή με την οποία μεταφέρονται στο χώρο παραγωγής σωληνώσεων.

### Κατασκευή σωληνώσεων

Και τα skelp και οι μπιγιέτες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή σωλήνων. Από τα skelp φτιάχνονται σωλήνες με συγκόλληση. Αφού πρώτα ξετυλιχθούν από τα ρολά στα οποία βρίσκονται, θερμαίνονται και περνάνε πάλι από μια σειρά ράουλων, τα οποία καμπυλώνουν το χάλυβα ώστε να σχηματίσει έναν κύλινδρο. Ο χάλυβας περνάει στη συνέχεια από τα ηλεκτρόδια συγκόλλησης, όπου συγκολλούνται κατά μήκος τα δύο ανοιχτά άκρα του κυλίνδρου. Η ραφή της συγκόλλησης συμπίεζεται επιπλέον, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια στεγανή ραφή. Ο σωλήνας στη συνέχεια κόβεται στο επιθυμητό μήκος και αποθηκεύεται.

Όταν είναι απαραίτητη η χρήση σωλήνα χωρίς ραφή, χρησιμοποιούνται οι μπιγιέτες. Αυτές θερμαίνονται και αποκτούν κυλινδρικό σχήμα, στη συνέχεια τοποθετούνται σε φούρνο όπου θερμαίνονται σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες και στη συνέχεια υπόκεινται στην κατεργασία της διέλασης. Η υψηλή πίεση προκαλεί τη διόγκωση και τη δημιουργία μιας τρύπας στο κέντρο της μπιγιέτας και επειδή η τρύπα είναι ακανόνιστου σχήματος, μια βελόνα εξαιρετικής σκληρότητας διαπερνά την ήδη σχηματισμένη τρύπα και της προσδίδει το τελικό της σχήμα.

### Τελική επεξεργασία

Οι σωλήνες, είτε με είτε χωρίς ραφή, μπορεί να χρειαστεί να περάσουν από ένα μηχάνημα ευθυγράμμισης και, σε ορισμένους από αυτούς, να τοποθετηθούν σύνδεσμοι για ευκολότερη συναρμογή στο στάδιο της κατασκευής. Στη συνέχεια οι σωλήνες περνάνε από μια μηχανή επιμέτρησης μήκους και όλες οι απαραίτητες πληροφορίες για το σωλήνα τυπώνονται αυτόματα πάνω στην επιφάνειά του. Το τελικό στάδιο της δημιουργίας ενός σωλήνα είναι η προστασία από τη διάβρωση, η οποία γίνεται με γαλβανισμό της επιφάνειας ή με επιμεταλλοποίηση της. Ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται ο σωλήνας μπορεί να χρησιμοποιηθούν και άλλα είδη προστασίας όπως το βάψιμο [9].

### **1.6.3 Η μεταφορά φυσικού αερίου**

Οι σωληνώσεις μπορεί να έχουν διαστάσεις από 4 έως 48 in διάμετρο, αν και ορισμένα τμήματά τους μπορεί να αποτελούνται από μικρότερης διαμέτρου σωλήνες, διαμέτρου μέχρι και ½ in. Η μικρής διαμέτρου σωλήνες χρησιμοποιούνται μόνο στα τμήματα συγκέντρωσης (πριν από την επεξεργασία) και διανομής του αγωγού. Οι κύριοι αγωγοί, που αποτελούν τον κύριο κορμό σε ένα σύστημα σωληνώσεων, είναι συνήθως διαμέτρου μεταξύ 16 και 48 in. Οι σωληνώσεις που μεταφέρουν το φυσικό αέριο προς ή από την κεντρική γραμμή, είναι συνήθως διαμέτρου μεταξύ 6 και 16 in. Οι περισσότερες γραμμές υψηλής πίεσης είναι μεταξύ 24 και 36 in σε διάμετρο. Το υλικό του αγωγού αποτελείται κυρίως από κάποιο ανθρακούχο χάλυβα, σύμφωνα με τα πρότυπα της API (American Petroleum Institute). Οι σωληνώσεις παράγονται σε χαλυβουργεία, τα οποία πολλές φορές, είναι εξειδικευμένα να παράγουν μόνο σωλήνες. Υπάρχουν δύο διαφορετικές τεχνικές παραγωγής, μία για σωλήνες μεγάλης διαμέτρου και μία για σωλήνες μικρής διαμέτρου. Για σωλήνες μεγάλης διαμέτρου, πάνω από 20 in, οι σωλήνες παράγονται από ελάσματα μετάλλου, διαμορφωμένα έτσι ώστε να αποκτούν κυλινδρικό σχήμα, των οποίων τα άκρα συγκολλούνται μεταξύ τους, για να δώσουν ένα τμήμα σωλήνα. Οι σωλήνες μικρότερης διαμέτρου, από την άλλη μεριά, μπορούν να παραχθούν χωρίς συγκόλληση. Αυτό γίνεται με θέρμανση μιας μεταλλικής ράβδου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και κατόπιν, ανοίγεται μια τρύπα στο κέντρο της, σε όλο το μήκος της, έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένας κούφιος σωλήνας. Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, ο σωλήνας δοκιμάζεται πριν φύγει από το εργοστάσιο για να διαπιστωθεί ότι καλύπτει τα πρότυπα πίεσης και αντοχής για μεταφορά φυσικού αερίου [4].

Οι σωλήνες που προορίζονται για μεταφορά φυσικού αερίου, καλύπτονται, επίσης, με ένα ειδικό επιστρώμα, για να μην διαβρωθούν, μετά από την τοποθέτησή τους στο έδαφος. Ο σκοπός του επιστρώματος είναι να προστατεύσει το σωλήνα από την υγρασία, η οποία προκαλεί διάβρωση και οξείδωση του χάλυβα. Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές τεχνικές για την τοποθέτηση του επιστρώματος. Στο παρελθόν, οι σωλήνες καλύπτονταν με ένα ειδικό σμάλτο από πίσσα. Σήμερα, οι σωλήνες συχνά προστατεύονται με πλαστική επικάλυψη, που δίνει στον αγωγό ένα ανοιχτό μπλε χρώμα. Επιπλέον, συχνή είναι και η ανάγκη για καθοδική προστασία, διοχετεύοντας



ηλεκτρικό ρεύμα διαμέσου του αγωγού για να προστατευτεί από τυχόν διάβρωση και οξείδωση .

#### **1.6.4 Εγκατάσταση αγωγών**

Η εγκατάσταση ενός αγωγού είναι μια διαδικασία με οργάνωση γραμμής, κατά την οποία τμήματα του αγωγού ολοκληρώνονται σε στάδια. Αρχικά, ο τόπος όπου θα περάσει ο αγωγός καθαρίζεται από όλα τα εμπόδια, συμπεριλαμβανομένων δέντρων, βράχων, κλαδιών και φύλλων, και οτιδήποτε άλλου μπορεί να παρακωλύσει την κατασκευή. Όταν καθαριστεί ο δρόμος από όπου θα περάσει ο αγωγός, σε σημείο που να μπορεί να προσεγγίσει ο εξοπλισμός, τμήματα του αγωγού αραδιάζονται το ένα μετά από το άλλο, κατά μήκος της σχεδιασμένης διαδρομής, δημιουργώντας ένα είδος «οδηγού» της τελικής θέσης του αγωγού. Τα τμήματα αυτά είναι συνήθως από 40 έως 80 ft σε μήκος και είναι συγκεκριμένα για την κάθε θέση. Αυτό συμβαίνει γιατί ορισμένες περιοχές έχουν διαφορετικές απαιτήσεις σε ό,τι αφορά στο πάχος του σωλήνα και το υλικό της επίστρωσης. Από τη στιγμή που ο αγωγός είναι στη θέση του, ανοίγονται χαντάκια δίπλα στα αραδιασμένα τμήματα του αγωγού. Τα χαντάκια αυτά έχουν 5 με 6 ft βάθος περίπου, καθώς οι κανονισμοί απαιτούν η ανώτερη επιφάνεια του αγωγού να βρίσκεται σε βάθος τουλάχιστον 30 in από την επιφάνεια του εδάφους. Επιπλέον, σε ορισμένες περιοχές όπως διασταυρώσεις με δρόμους ή ποτάμια, ο αγωγός θάβεται ακόμα πιο βαθιά. Όταν ανοιχτούν τα χαντάκια, ο σωλήνας συνδέεται και ευθυγραμμίζεται. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την συγκόλληση των τμημάτων μεταξύ τους σε έναν συνεχόμενο αγωγό και όπου κρίνεται απαραίτητο, την ελαφρά καμπύλωσή του έτσι ώστε να ευθυγραμμίζεται με τη σχεδιασμένη διαδρομή. Στα άκρα των τμημάτων του αγωγού, μετά την συγκόλλησή τους, προστίθεται το προστατευτικό επίστρωμα (είχαν μείνει επίτηδες ακάλυπτα για να γίνει η συγκόλληση) και στη συνέχεια, επιθεωρείται συνολικά το επίστρωμα του αγωγού για να διαπιστωθεί αν είναι ελεύθερο από ατέλειες. Όταν ολοκληρωθούν οι παραπάνω φάσεις, ο αγωγός μπορεί να τοποθετηθεί μέσα στο ήδη σκαμμένο, χαντάκι, με τη βοήθεια ειδικού εξοπλισμού, οποίος σηκώνει κατά το δυνατόν, ομοιόμορφα και τον κατεβάζει στη θέση του. Στη συνέχεια το χαντάκι καλύπτεται προσεκτικά, έτσι ώστε να μην πάθει ζημιά ούτε ο αγωγός ούτε η επίστρωση. Το τελευταίο στάδιο στην εγκατάσταση ενός αγωγού είναι η υδροστατική δοκιμή, διοχετεύοντας νερό με πίεση μεγαλύτερη από την πίεση που απαιτείται για τη μεταφορά του αερίου, κατά μήκος

ολόκληρου του αγωγού, με σκοπό τον έλεγχο στην αντοχή και στη στεγανότητα του αγωγού πριν από τη λειτουργία του [1,4,9].

### **1.6.5 Υλικά σωληνώσεων σε λειτουργία (Gasunie)**

Η Gasunie (Ολλανδία) έχει χρησιμοποιήσει 5 ομάδες υλικών: API 5L grade B / X42 / X56 / X60 / X70. Το Ολλανδικό δίκτυο μεταφοράς χωρίζεται σε δύο κατηγορίες:

- Τοπικό δίκτυο μεταφοράς με πίεση λειτουργίας 40 bar και υλικό κατασκευής το χάλυβα API5L grade B (ή αντίστοιχης ποιότητας)
- Κυρίως δίκτυο μεταφοράς με πίεση λειτουργίας 66.2 / 80 bar) με υλικό κατασκευής χάλυβα API5L X42 / X56 / X60 / X70 (ή αντίστοιχης ποιότητας)

#### **ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3**

##### **Τιμές υπολογισμών τάσεων για κάθε υλικό**

API Stand. 5L grade	Όριο διαρροής (ελάχιστο)		Όριο θραύσης (ελάχιστο)		Όριο θραύσης (μέγιστο)	
	psi	MPa	psi	MPa	psi	MPa
A25	25000	172	45000	310		
A	30000	207	48000	331		
B	35000	241	60000	413		
X42	42000	289	60000	413		
X46	46000	317	63000	434		
X52	52000	358	66000	455		
X56	56000	386	71000	489		
X60	60000	413	75000	517		
X65	65000	448	77000	530		
X70	70000	482	82000	565		
X80	80000	551	90000	620	120000	827

Ανάλογα με τη διάμετρο και το έτος κατασκευής έχουν χρησιμοποιηθεί οι αντίστοιχες ποιότητες χάλυβα που φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα [8,12].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4**

Τύπος χάλυβα	Διάμετρος σωλήνα (inch)
Grade B	4''
	6''
	8''
	10''
Grade B/ X60	12''
	16''
X42 / X56 / X60	18''
	20''
	24''
X42 / X56 / X60 / X70	30''
	36''
X56 / X60 / X70	42''
X60 / X70	48''

#### **1.6.6 Σωλήνες πολυαιθυλενίου (PE)**

Το πολυαιθυλένιο σήμερα, χρησιμοποιείται στην κατασκευή δεξαμενών πετρελαίου, στην μόνωση καλωδίων, σε σωλήνες πίεσης για διανομή αερίου και νερού, καθώς και σε άλλες εφαρμογές. Οι συνέπειες από την αστοχία τέτοιων προϊόντων μπορεί να είναι πολύ σοβαρές και για το λόγο αυτό απαιτείται η χρήση υλικών τα οποία να εξασφαλίζουν την μέγιστη ακεραιότητα. Οι εφαρμογές στους σωλήνες απαιτούν το τελικό προϊόν να είναι θαμμένο στο έδαφος και να έχει διάρκεια ζωής για πάνω από 100 χρόνια χωρίς να προκύπτουν θέματα διάβρωσης.

Σε συνέχεια των αρχικών εφαρμογών για διανομή νερού, το πολυαιθυλένιο παρουσίαζε και πολλά πλεονεκτήματα και στη μεταφορά του φυσικού αερίου. Η συνεχόμενη εισαγωγή και εξέλιξη των υλικών από πολυαιθυλένιο, με σημαντικά βελτιωμένη αποδοτικότητα, είχε σαν αποτέλεσμα την ταχύτερη αύξηση σε χρήση και στις βιομηχανίες νερού και αερίων από τις αρχές του 1970. Το πολυαιθυλένιο αυτή τη στιγμή αποτελεί την πρώτη επιλογή σε παγκόσμια κλίμακα σε ό,τι αφορά στην εγκατάσταση νέων γραμμών αλλά και στην ανακαίνιση του ήδη υπάρχοντος δικτύου ύδρευσης και μεταφοράς αερίου. Το αποτέλεσμα αυτό δεν προέκυψε τυχαία, καθώς

το PE έλυσε το πρόβλημα της διάβρωσης και των διαρροών που υπήρχαν από τα παραδοσιακά υλικά όπως ο σίδηρος, ο χάλυβας και το τσιμέντο. Πάνω από όλα η ανθεκτικότητα του συστήματος έχει πετύχει ένα ρεκόρ στον τομέα της δίχως προβλήματα υπηρεσίας.

Η χρήση του PE σαν υλικό για σωληνώσεις ξεκίνησε στις αρχές του 1950. Χαμηλής πυκνότητας LDPE υλικά, τα οποία βγήκαν στην αγορά από την ICI με το όνομα “Alkathene” αλλά και από άλλες εταιρίες, χρησιμοποιήθηκαν για μεταφορά νερού. Η αντοχή σε τασική θραύση ήταν χαμηλή και χρειάζονταν σωλήνες με παχύτερα τοιχώματα, ενώ για τη σύνδεση χρησιμοποιούνταν μηχανικά εξαρτήματα. Η χρήση του τύπου LDPE για ύδρευση ουσιαστικά σταμάτησε μέσα στη δεκαετία του 1980 όμως νέοι, βελτιωμένοι συνδυασμοί, οι οποίοι υπάγονται στην κατηγορία PE 40, χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα, κυρίως όμως για άρδευση.

Την ίδια περίοδο τη δεκαετία του '50, η οικογένεια HDPE αναπτύχθηκε στη Γερμανία και έγινε ο πιο ευρέως διαδεδομένος τύπος PE που χρησιμοποιείται για κατασκευή σωληνώσεων στην Ευρώπη. Τα υλικά κατασκευής χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αντοχή σε περιφερειακές τάσεις και μεγαλύτερη στιβαρότητα από τα αντίστοιχα χαμηλής πυκνότητας υλικά. Τα υλικά αυτά είναι γνωστά σαν «τύπος 1» ή «1<sup>ης</sup> γενιάς HDPE». Παρόλα αυτά, βρέθηκε ότι ο τύπος αυτός ευνοούσε την αργή ανάπτυξη ρωγμών. Τα υλικά αυτά βελτιώθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του '70 και προέκυψε ο «τύπος 2» ή «2<sup>ης</sup> γενιάς HDPE». Αν και ορισμένα από τα υλικά αυτά πληρούν τις προδιαγραφές του PE 80, όσον αφορά στην συμπεριφορά σε θραύση, είναι γενικά κατώτερα σε αντοχή στην αργή ανάπτυξη ρωγμών και στην ταχεία διάδοση ρωγμών και σταδιακά αποσύρονται, καθώς σήμερα πληρούν οριακά τις απαιτήσεις.

Μια νέα κατηγορία υλικών αναπτύχθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο και στην Ευρώπη περί τα τέλη της δεκαετίας του '60, με σκοπό να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της βιομηχανίας διανομής αερίου για βελτιωμένη αντίσταση στην αργή ανάπτυξη ρωγμών και στην ευκαμψία των σωλήνων έτσι ώστε να γίνει πιο εύκολη η εγκατάστασή τους, σε σχέση με ορισμένα από τα HDPE υλικά. Τα υλικά αυτά, έχοντας σαν βάση ένα πολυμερές με πυκνότητα ανάμεσα στις κατηγορίες LDPE και HDPE, έγιναν γνωστά σαν MDPE. Η χρήση τους, εισήγαγε και τη χρήση χρωστικών ουσιών με σκοπό να βοηθήσουν στην αναγνώριση των εγκατεστημένων σωληνώσεων, όπως για παράδειγμα το κίτρινο χρώμα που χρησιμοποιούσε η British Gas. Στην αρχή της δεκαετίας του '80, αναπτύχθηκε η χρήση του μπλε χρώματος

MDPE για συστήματα διανομής πόσιμου νερού, για την βιομηχανία ύδρευσης του Ηνωμένου Βασιλείου από την BP Chemicals. Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά HDPE τα οποία χρησιμοποιούνταν εκείνη την περίοδο, τα MDPE μπορούσαν να υποστούν μεγαλύτερη ταλαιπωρία κατά την εγκατάσταση, έτσι ώστε να μπορέσουν να αναπτυχθούν μια σειρά από τεχνικές «χωρίς σκάψιμο», οι οποίες επιτρέπουν την γρήγορη εγκατάσταση μεγάλου μήκους σωληνώσεων, καθώς και την αντικατάσταση των σωλήνων από σίδηρο και χάλυβα, από PE. Η εντυπωσιακή αξιοπιστία αυτού του τύπου του υλικού, συνεισέφερε στην επιτυχία και την ανάπτυξη της χρήσης του πολυαιθυλενίου, σε συστήματα διανομής τόσο νερού όσο και αερίου.

Στην εικοσαετή περίοδο από την αρχή του '70 και μετά, μια αληθινή επανάσταση συνέβη στην χρήση των συστημάτων σωληνώσεως από πλαστικό εξαιτίας της χρήσης σωλήνων πολυαιθυλενίου. Το πολυαιθυλένιο έγινε το υλικό πρώτης επιλογής για συστήματα διανομής αερίου χαμηλής πίεσης. Όμως, η ανώτατη επιτρεπόμενη πίεση για τη μεταφορά αερίου, περιορίστηκε από την ανάγκη για εξάλειψη του κινδύνου από την γρήγορη διάδοση ρωγμών, πρακτική που εφαρμόστηκε στην πράξη.

Στην αρχή της δεκαετίας του '90, ένας νέος τύπος υλικού εμφανίστηκε στην Ευρώπη, ο οποίος έχει μεγαλύτερη περιφερειακή αντοχή αλλά ταυτόχρονα έχει και πολύ μεγαλύτερες ανοχές στην γρήγορη διάδοση ρωγμών, ενώ διατηρεί και την αντίσταση στην αργή διάδοση ρωγμών στα αντίστοιχα επίπεδα με τα MDPE υλικά. Προέκυψε έτσι η «3<sup>ης</sup> γενιάς HDPE», η οποία αναφέρεται ορισμένες φορές και σαν «διμέθοδος» (bimodal) εξαιτίας της διαδικασίας του πολυμερισμού σε δύο στάδια, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους. Οι σωλήνες αυτοί απομάκρυναν τον κίνδυνο ταχείας διάδοσης ρωγμής, επιτρέποντας έτσι την εφαρμογή σε συστήματα διανομής αερίου μέχρι και 10 bar, αλλά ταυτόχρονα, έκαναν το PE ακόμα πιο ανταγωνιστικό, μειώνοντας ακόμα περισσότερο το πάχος των σωληνώσεων στις χαμηλότερες πιέσεις.

Την ίδια περίοδο αναπτύχθηκε ένα σύστημα κατάταξης για πλαστικούς σωλήνες από τις επιτροπές προτυποποίησης του ISO (ISO 12162 του 1996). Αυτή η κατηγοριοποίηση επέτρεψε την κατάταξη στις κατηγορίες PE 80 και PE 100, με βάση την μακροχρόνια αντοχή σε υδροστατική πίεση, απομακρύνοντας οποιαδήποτε αναφορά στην πυκνότητα, η οποία είχε προκαλέσει σύγχυση. Με την νέα κατάταξη, τα 2<sup>ης</sup> γενιάς HDPE και MDPE υλικά ανήκουν στην κατηγορία PE 80, ενώ τα 3<sup>ης</sup> γενιάς HDPE υλικά, ανήκουν στην κατηγορία PE 100. Τα προϊόντα 1<sup>ης</sup> γενιάς LDPE

ανήκουν στην κατηγορία PE 32 (τα νεώτερα στην κατηγορία PE 40) και τα 1<sup>ης</sup> γενιάς HDPE ανήκουν στην κατηγορία PE 63 [6].

Η εισαγωγή της κατηγορίας PE 100 αποτελεί ένα μεγάλο βήμα προόδου και η εμφάνιση ενός πολυαιθυλενίου με βελτιωμένες ιδιότητες κατεργασίας, σύνδεσης και εγκατάστασης, δεν είναι και ιδιαίτερα πιθανή. Παρόλα αυτά ορισμένα υλικά στην κατηγορία PE 100, με επαυξημένη αντοχή στην ταχεία διάδοση ρωγμών για εφαρμογή σε sandless bedding, μπορούν να χαρακτηριστούν σαν 4<sup>ης</sup> γενιάς. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τις διάφορες κατηγορίες όπως είναι σήμερα καταναμημένες [5].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5**

<b>Ημερομηνία πρώτης εμφάνισης</b>	<b>Τύπος</b>	<b>Κατάταξη</b>	<b>Εφαρμογή</b>	<b>Εφαρμογή σήμερα</b>
1950	1 <sup>ης</sup> γενιάς LDPE	PE 32/40	Ύδρευση/ Άρδευση	Μόνο άρδευση
1950	1 <sup>ης</sup> γενιάς LDPE	PE 53/63	Μεγάλης διαμέτρου σωλήνες ύδρευσης	Κλιματισμός/ Χωρίς πίεση
1969	2 <sup>ης</sup> γενιάς MDPE	PE 80	Αερίου και νερού	Χάνει το μερίδιο στην αγορά από τους PE 100
1976	2 <sup>ης</sup> γενιάς HDPE	PE 80	Αερίου και νερού	Προς απόσυρση
1989	3 <sup>ης</sup> γενιάς HDPE	PE 100	Όλες	Όλες
2004	4 <sup>ης</sup> γενιάς HDPE	PE 100 υπεραντοχής	Sandless bedding	Εξωτερικές στρώσεις σε πολύστρωτους σωλήνες

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΑ**

### **2.1 Γενικά για το υδρογόνο**

Προκειμένου να μελετήσουμε το υδρογόνο στο ρόλο του καυσίμου πρέπει να έχουμε καλή γνώση της ίδια της φύσης του. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά κάποιες βασικές ιδιότητες του.

Το υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου, βρίσκεται σε αέρια φάση. Είναι άοσμο, άχρωμο και εύφλεκτο. Όταν αέριο υδρογόνο καίγεται, σχηματίζεται νερό. Το όνομα του στοιχείου αυτού δόθηκε από το Γάλλο χημικό Antoine Lavoisier και έχει ρίζες τις λέξεις της αρχαίας ελληνικής γλώσσας "ύδωρ" και "γένομαι". Πρώτη φορά αναγνωρίστηκε ως ξεχωριστό στοιχείο από τον άγγλο χημικό Henry Cavendish το 1766.

Ένα άτομο υδρογόνου αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο ενώ δύο άτομα ενώνονται μεταξύ τους ώστε να δώσουν ένα μόριο υδρογόνου. Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο στον περιοδικό πίνακα και συμβολίζεται με το σύμβολο H. Μπορεί να συνδυαστεί χημικά με σχεδόν κάθε άλλο στοιχείο και έτσι μπορεί να δώσει περισσότερες ενώσεις από ότι μπορεί οποιοδήποτε άλλο στοιχείο. Στις ενώσεις αυτές συγκαταλέγονται το νερό και διάφοροι υδρογονάνθρακες όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.

Λόγω της ελαφρότητας του το υδρογόνο, δεν αποτελεί περισσότερο από το 1% της συνολικής μάζας της γης. Σε καθαρή αέρια μορφή συναντάται σπάνια παρόλο που πολλά ορυκτά και όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί περιέχουν ενώσεις του σε πολύ μεγάλο βαθμό. Έτσι το υδρογόνο βρίσκεται στην κερατίνη, στα ένζυμα που συντελούν στη πέψη, στα μόρια του DNA ενώ βρίσκεται άφθονο στις τροφές υπό τη μορφή λιπών, πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων.

Βαρύτερα στοιχεία προκύπτουν από τη σύντηξη του υδρογόνου, όπως το ήλιο (He). Βάση αυτής της διαδικασίας πιστεύεται ότι σχηματίστηκε το ίδιο το σύμπαν ενώ η ίδια διαδικασία είναι επίσης υπεύθυνη για την έκλυση ενέργειας από τα άστρα όπως γίνεται στον ήλιο.

### **2.2 Φυσικές ιδιότητες**

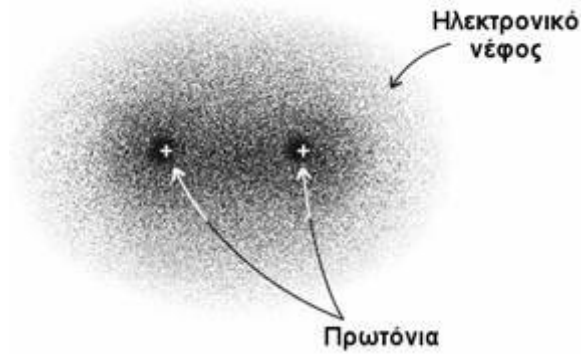
Όπως και τα περισσότερα αέρια, το μόριο του υδρογόνου είναι διατομικό. Το αέριο υδρογόνο είναι πολύ πιο ελαφρύ από τον αέρα. Συγκεκριμένα, στους 0 °C το

υδρογόνο έχει πυκνότητα  $0.0899 \text{ kg/m}^3$  περίπου δέκα φορές μικρότερη από αυτή του αέρα και για αυτό το λόγο δε βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα αφού σε συνδυασμό με τη μικρή του μάζα μπορεί να διαφύγει από τις βαρυτικές δυνάμεις της γης. Με εξαίρεση το ήλιο, το υδρογόνο έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού (20 K) και πήξεως (14 K). Υδρογόνο σε υγρή φάση επιτεύχθηκε πρώτη φορά από τον Άγγλο χημικό Sir James Dewar το 1898, είναι άχρωμο σε μικρές ποσότητες αλλά ανοιχτό μπλε σε λεπτά δείγματα. Το στερεό υδρογόνο είναι επίσης άχρωμο.

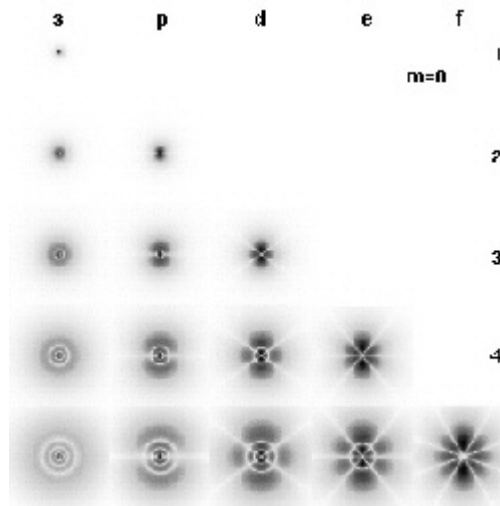
Στη φύση συναντώνται τρία διαφορετικά ισότοπα. Το ισότοπο που αποτελεί το 99,98% των ατόμων υδρογόνου ονομάζεται πρώτιο ( $^1\text{H}$ ) και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Σε ποσοστό 0,02% συναντούμε ένα δεύτερο ισότοπο, το δευτέριο ( $^2\text{H}$  ή D ) το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το δευτέριο χρησιμοποιείται σε πλήθος επιστημονικών εφαρμογών. Το τρίτο ισότοπο ονομάζεται τρίτιο ( $^3\text{H}$  ή T ) αποτελούμενο από ένα πρωτόνιο, δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο και αντιστοιχεί ένα σε 10000 άτομα υδρογόνου. Το τρίτιο είναι ραδιενεργό με χρόνο ημίσειας ζωής τα 12,4 χρόνια. Μέχρι σήμερα, εκτός των παραπάνω ισωτόπων τα οποία μπορούν να βρεθούν στη φύση, έχουν παραχθεί εργαστηριακά μέχρι και ισότοπα 6 νετρονίων [19].

Κατά τη κβαντομηχανική προσέγγιση, συνοπτικά, τα πρωτόνια των μορίων υδρογόνου περιβάλλονται από το ηλεκτρονικό νέφος 2 ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα πιθανότητας αυτού του νέφους είναι αυξημένη στον χώρο μεταξύ των πρωτονίων έτσι ώστε το καθένα να θωρακίζεται από το ομόσημο φορτίου του άλλου. Η κατάσταση αυτή προκύπτει από άρτια (συμμετρική) κυματοσυνάρτηση να περιγράψει την ηλεκτρονική κατανομή στο μόριο. Όμως η ολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος του μορίου του υδρογόνου (ως γινόμενο της χωρικής και αυτής των σπινς) πρέπει να είναι αντισυμμετρική σαν συνέπεια της αρχής του Pauli. Η κυματοσυνάρτηση των σπινς επομένως πρέπει να είναι αντισυμμετρική δηλαδή τα σπινς των ηλεκτρονίων του μορίου να είναι αντιπαράλληλα [18].





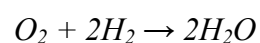
Σχ.2.1 Ηλεκτρονικό νέφος μορίου υδρογόνου. Πιο σκούρες περιοχές αναπαριστούν μεγαλύτερη ηλεκτρονική πιθανότητα



Σχ.2.2 Ηλεκτρονική πυκνότητα ατόμου υδρογόνου για διάφορες τιμές κβαντικών αριθμών n και l (m=0).

### 2.3 Χημικές ιδιότητες

Το αέριο υδρογόνο συνήθως δεν αντιδρά με άλλα χημικά σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό διότι ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του είναι εξαιρετικά δυνατός και απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να διασπαστεί ώστε τα ξεχωριστά πια άτομα να αντιδράσουν με άλλα στοιχεία ή ενώσεις. Ωστόσο θερμαινόμενο με φλόγα αντιδρά βίαια με το οξυγόνο του αέρα ώστε να δώσει νερό σύμφωνα με την αντίδραση



εκλύοντας ταυτόχρονα ενέργεια ίση με 285.83 kJ ανά mol παραγόμενου νερού. Η φλόγα εκπέμπει πολύ λίγη θερμότητα ακτινοβολίας και είναι άχρωμη και σχεδόν

αόρατη. Για το λόγο αυτό η φλόγα του υδρογόνου παρέχει πολύ περιορισμένη προειδοποίηση για την παρουσία της. Το υδρογόνο σχηματίζει με τον αέρα, το οξυγόνο και άλλους οξειδωτικούς παράγοντες, εκρηκτικά μείγματα, τα οποία μπορεί να αναφλεγούν πολύ εύκολα (εκρηκτικά χαρακτηριστικά του μείγματος αέρα / υδρογόνου: κατώτερη εκρηκτική συγκέντρωση 4.0 % κ.ο. H<sub>2</sub>, ανώτερη εκρηκτική συγκέντρωση 75.6 % κ.ο. H<sub>2</sub>, θερμοκρασία ανάφλεξης: 560°C, ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης: 0.019 mJoule, εκρηκτική περιοχή μειγμάτων υδρογόνου / οξυγόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: κάτω όριο: 4.6 % H<sub>2</sub>, άνω όριο: 93.9 % H<sub>2</sub>). Το υδρογόνο δεν αποτελεί κίνδυνο για το περιβάλλον, καθώς δεν καταστρέφει το όζον και δεν συμβάλει στην παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου. Τα καυσαέρια από την καύση του υδρογόνου δεν περιέχουν CO<sub>2</sub> ή αιθάλη (η έλλειψη αιθάλης είναι και ο λόγος που η φλόγα του υδρογόνου είναι σχεδόν αόρατη στο φως της ημέρας) [19].

Τα άτομα υδρογόνου σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς εκτός μεταξύ τους και με τα άλλα στοιχεία, όπως στις ενώσεις του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) και του νερού. Οι δεσμοί αυτοί δεν είναι πάντα ισχυροί αλλά σπάνε εύκολα όπως στην περίπτωση των οξέων. Παράδειγμα αυτού είναι το μεθανικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH), ένα ασθενές οξύ. Διαλυόμενα σε νερό, ο ασθενής δεσμός του υδρογόνου σπάει, με το υδρογόνο να αφήνει πίσω το ηλεκτρόνιο του και να μετατρέπεται σε ιόν υδρογόνου (H<sup>+</sup>). Το υδρογόνο επίσης σχηματίζει ιοντικούς δεσμούς όπως για παράδειγμα το HCl. Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει το λεγόμενο δεσμό υδρογόνου (hydrogen bond). Ο δεσμός αυτός γίνεται μόνο μεταξύ υδρογόνου και ενός από τα στοιχεία O, S, N, F ή Cl. Η ενέργεια του δεσμού αυτού είναι μικρή. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτού αποτελεί το νερό όπου κάθε μόριο του -σε μη υψηλές θερμοκρασίες- συνδέεται με 4 γειτονικά δημιουργώντας συμπλέγματα πολλών μορίων H<sub>2</sub>O. Ο δεσμός υδρογόνου κατά ένα μέρος οφείλεται σε δυνάμεις Van Der Waals ενώ έχουμε επιπρόσθεση δυνάμεων καθαρά χημικού δεσμού [18].

Το υδρογόνο κάτω από πολύ μεγάλη πίεση (1.5 εκατομμύρια ατμόσφαιρες) και θερμοκρασία (3000 °C με 5000 °C) μπορεί να συμπεριφερθεί και ως μέταλλο, αντανακλώντας το φως και άγοντας το ηλεκτρικό ρεύμα.

Το υδρογόνο δεν είναι τοξικό αλλά μπορεί να δράσει σαν ασφυξιογόνο εκτοπίζοντας ή αραιώνοντας τον αέρα στο σημείο όπου το περιεχόμενο σε οξυγόνο δεν μπορεί να υποστηρίξει τη ζωή. Ακόμα, η εισπνοή καθαρού υδρογόνου ή αέρα που περιέχει πάνω από 20 % υδρογόνο, μπορεί να προκαλέσει απώλεια των αισθήσεων χωρίς προειδοποίηση. Παρόλα αυτά το κατώτερο εκρηκτικό όριο (4% κ.ο. H<sub>2</sub>) μπορεί

να επιτευχθεί πριν το επικίνδυνο όριο για ασφυξία, οπότε και ο κίνδυνος για εκδήλωση φωτιάς από το υδρογόνο είναι πολύ μεγαλύτερος από τον κίνδυνο ασφυξίας. Το υγροποιημένο υδρογόνο και το κρύο αέριο υδρογόνο που προέρχεται από το πρώτο, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά κρυογονικά εγκαύματα αν έρθουν σε επαφή με το δέρμα ή άλλα σημεία του σώματος. Τα μάτια μπορούν να τραυματιστούν ακόμα και με μικρή έκθεση στο κρύο αέριο υδρογόνο. Η επαφή με μη προστατευμένα μέρη του σώματος και μη μονωμένες εγκαταστάσεις που περιέχουν υγροποιημένο υδρογόνο μπορεί να κολλήσει το δέρμα στην εγκατάσταση και να το σκίσει αν γίνει προσπάθεια απομάκρυνσής του [19].

## ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

**Σύγκριση ιδιοτήτων του υδρογόνου, του μεθανίου  
και του προπανίου κατά την καύση**

		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	kJ/kg	119 972	50 020	46 350
	kWh/kg	33.33	13.90	12.88
	MJ/Nm <sup>3</sup>	10.783	35.882	93.215
	kWh/Nm <sup>3</sup>	2.995	9.968	25.893
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη	kJ/kg	141 890	55 530	50 410
	kWh/kg	39.41	15.42	14.00
	MJ/Nm <sup>3</sup>	12.745	39.819	101.242
	kWh/Nm <sup>3</sup>	3.509	11.061	28.123
Κατώτερος δείκτης Wobbe	MJ/m <sup>3</sup>	40.898	48.170	74.744
	kWh/m <sup>3</sup>	11.361	13.381	20.762
Ανώτερος δείκτης Wobbe	MJ/m <sup>3</sup>	48.34	53.454	81.181
	kWh/m <sup>3</sup>	13.428	14.848	22.550
Πυκνότητα	kg/m <sup>3</sup>	0.08988	0.7175	2.011
Σταθερά αερίου	J/kgK	4124	518.8	188.5
Θερμοκρασία ανάφλεξης στον αέρα	°C	530	645	510
Όρια ανάφλεξης στον αέρα	vol-%	4.1 - 72.5	5.1 - 13.5	2.5 - 9.3
Μέγιστη ταχύτητα φλόγας	cm/s	346	43	47

## ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2

**Πυκνότητα ενέργειας κατά βάρος και κατά όγκο του υδρογόνου  
σε σχέση με άλλους φορείς μεταφοράς ενέργειας**

Φορέας ενέργειας	Τρόπος αποθήκευσης	Πυκνότητα ενέργειας κατά βάρος [kWh/kg]	Πυκνότητα ενέργειας κατ' όγκο [kWh/l]
Υδρογόνο	Αέριο (20 MPa)	33.3	0.53
	Αέριο (24,8 MPa)	33.3	0.64
	Αέριο (30 MPa)	33.3	0.75
	Υγρό (-253°C)	33.3	2.36
	Υδρίδιο μετάλλου	0.58	3.18
Φυσικό αέριο	Αέριο (20 MPa)	13.9	2.58
	Αέριο (24,8 MPa)	13.9	3.01
	Αέριο (30 MPa)	13.9	3.38
	Υγρό (-162°C)	13.9	5.8
LPG (Προπάνιο)	Υγρό	12.9	7.5
Μεθανόλη	Υγρό	5.6	4.42
Βενζίνη	Υγρό	12.7	8.76
Πετρέλαιο Diesel	Υγρό	11.6	9.7
Ηλεκτρισμός	Μπαταρίες Pb (χημικός)	0.03	0.09

Για να υπολογίσουμε τα συνολικά βάρη των φορέων ενέργειας, είναι απαραίτητο να υπολογίσουμε και το βάρος της αντίστοιχης εγκατάστασης αποθήκευσης σε κάθε περίπτωση. Το βάρος αυτό εξαρτάται από το υλικό και τον τρόπο κατασκευής και φυσικά εξαρτάται από το μέγεθος της εγκατάστασης. Για μια συσκευή αποθήκευσης 100 lt έχουμε τα ακόλουθα μεγέθη κατ' εκτίμηση σε κάθε περίπτωση:

Στην περίπτωση των φιαλών πεπιεσμένου αερίου (σχεδιασμένες για φυσικό αέριο και υδρογόνου), μια φιάλη από χάλυβα ζυγίζει περίπου 100 kg, μια φιάλη από αλουμίνιο και σύνθετα υλικά ζυγίζει περίπου 65 kg και μια φιάλη φτιαγμένη εξολοκλήρου από σύνθετα υλικά ζυγίζει περί τα 30 kg. Μια δεξαμενή αποθήκευσης

υγρού υδρογόνου 100 lt ζυγίζει γύρω στα 90 kg. Στην περίπτωση της αποθήκευσης υδριδίων μετάλλου, το βάρος της εγκατάστασης έχει ληφθεί ήδη υπόψη στους υπολογισμούς στην δοσμένη τιμή πυκνότητας ενέργειας κατά βάρος, και το εναπομένον βάρος είναι αμελητέο. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση της μπαταρίας μολύβδου [22].

#### **2.4 χρήσεις του υδρογόνου**

- Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία σε μεγάλο ποσοστό για την παρασκευή αμμωνίας, μεθανίου, μεθανόλης, βενζινών και μυρμηκικού οξέος (HCOOH). Αυτά χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παρασκευή άλλων προϊόντων, όπως εκρηκτικά, λιπάσματα, αντιψυκτικά κτλ.
- Η τεχνολογία τροφίμων χρησιμοποιεί το υδρογόνο για την παρασκευή τεχνητών λιπών με υδρογόνωση ελαίων.
- Το υδρογόνο επίσης χρησιμοποιείται από την επιστήμη της φυσικής με εφαρμογή στη μελέτη των στοιχειωδών σωματιδίων.
- Με τη μορφή υγρού βρίσκει χρήση στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας.

Το υδρογόνο έχει επιπλέον μία χρήση: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας, δηλαδή μια μορφή ενεργειακού νομίσματος. Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πώς το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ενέργεια είναι οι λεγόμενες κυψέλες καυσίμου (fuel cells), στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βάση υδρογόνο [14].

Η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και λιγότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι ιστορικά εμφανής. Το υδρογόνο, απαλλαγμένο από κάθε ποσοστό άνθρακα, μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις, όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση μεταφορικών μέσων.

Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο:

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120,7 kJ/gr και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.
- Κάνει "καθαρή" καύση. Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα. Όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 68% άζωτο, παράγονται επίσης μερικά οξείδια του αζώτου, σε αμελητέο ωστόσο βαθμό.
- Για το λόγο ότι κάνει καθαρή καύση δε συμβάλλει στη μόλυνση του περιβάλλοντος. Το ποσό του νερού που παράγεται κατά τη καύση είναι τέτοιο ώστε να θεωρείται επίσης αμελητέο και επομένως μη ικανό να επιφέρει κάποια κλιματολογική αλλαγή δεδομένης ακόμα και μαζικής χρήσης.

Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου, τα περισσότερα από τα οποία σχετίζονται με την ελλιπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση [15-16].

- Ένα πρόβλημα είναι αυτό της αποθήκευσης του. Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση. Ωστόσο στην έκθεση της Φρανκφούρτης του 2001 παρουσιάστηκε μία υδρογονοκίνητη έκδοση του Mini Cooper, στο οποίο για την αποθήκευση του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε ένα νέο ρεζερβουάρ, που καταλαμβάνει τον ίδιο χώρο με ένα αντίστοιχο συμβατικό βενζινοκίνητων οχημάτων.
- Πρόβλημα επίσης αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του. Μία λύση είναι η κατασκευή υπερκαλωδίων. Τα υπερκαλώδια θα μετέφεραν εξαιρετικά υψηλά ηλεκτρικά ρεύματα με σχεδόν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση διαμέσου υπεραγωγίων συρμάτων. Παράλληλα, μέσω των σωληνώσεων τους θα μεταφερόταν υπό υψηλή πίεση και υπέρψυχρο υδρογόνο σε εργοστάσια, σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογονοκίνητων οχημάτων και, ίσως κάποια μέρα, σε οικιακούς φούρνους και καλοριφέρ.
- Επίσης υπάρχει το ζήτημα της προέλευσης της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί ενέργεια προερχόμενη από ανθρακούχα ορυκτά το συνολικό περιβαντολλογικό όφελος είναι πρακτικά αρνητικό (συνυπολογίζοντας την ενέργεια συμπίεσης / διαχείρισης).

## **2.5 Πρωτεύουσες και δευτερεύουσες ενεργειακές πηγές για την παραγωγή υδρογόνου**

Καθώς το υδρογόνο βρίσκεται στη φύση στη μορφή ενώσεων, πρέπει πρώτα να παραχθεί στην καθαρή του μορφή, με χρήση ενέργειας, πριν από οποιαδήποτε διάθεσή του για ενεργειακούς σκοπούς. Στο σημείο αυτό μπορούμε να κάνουμε το διαχωρισμό ανάμεσα στην παραγωγή χρησιμοποιώντας πρωτεύουσες ενεργειακές πηγές και στην παραγωγή του χρησιμοποιώντας δευτερεύουσες ενεργειακές πηγές.

Η πρωτογενής παραγωγή ενέργειας συνεπάγεται την παραγωγή του υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, μέσω αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, καθώς και την μερική οξείδωση των βαρέων παραγώγων του πετρελαίου και του άνθρακα. Πέρα από αυτές τις τεχνικές, βρίσκονται στο στάδιο της έρευνας και της ανάπτυξης και άλλες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου. Από αυτές η πιο σημαντική είναι η ατμοποίηση της βιομάζας, η οποία αναμένεται σε μερικά χρόνια να εξελιχθεί σε ανταγωνιστικό προϊόν, αλλά και άλλες όπως η άμεση παραγωγή υδρογόνου από άλγη που έχει υποβληθεί σε ηλιακή ακτινοβολία.

Η βασική αρχή της διαδικασίας ατμοποίησης μπορεί να εφαρμοστεί στην απόρριψη / ανακύκλωση των οργανικών απορριμμάτων και, μέχρι ενός ορίου, σε όλα τα απορρίμματα που περιέχουν άνθρακα. Άρα καθίσταται προφανές ότι διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου από απορρίμματα, θα αναπτυχθούν μεσοπρόθεσμα. Η εμπορευματική τους, όμως, εκμετάλλευση μάλλον δεν θα συμβεί για αρκετά χρόνια έπειτα από την εισαγωγή της διαδικασίας παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα.

Ο ηλεκτρισμός αποτελεί σήμερα τον μόνο δευτερογενές μέσο μεταφοράς ενέργειας που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του υδρογόνου, είτε μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, είτε σαν υποπροϊόν προερχόμενο από την ηλεκτρόλυση αλκαλίων χλωρίου. Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι ανεξάρτητη από την χρησιμοποιούμενη ενέργεια και για το λόγο αυτό είναι κεφαλαιώδους σημασίας στον τομέα παραγωγής ενέργειας από υδρογόνο. Σαν μια επιπλέον μέθοδο παραγωγής από δευτερογενή πηγή ενέργειας, μπορεί να παίζει ρόλο, κυρίως στον τομέα των μεταφορών, η αναμόρφωση της μεθανόλης [14].



## **2.6 Περιβαλλοντικά οφέλη**

Η καύση του υδρογόνου στον αέρα κάτω από κατάλληλες συνθήκες, σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή σε αεριοστροβίλους, έχει σαν αποτέλεσμα πολύ χαμηλούς ή ακόμα και αμελητέους ρύπους. Ίχνη από εκπομπές υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα, εάν υπάρχουν, μπορεί να προέρχονται μόνο από την καύση ποσότητας λιπαντικού στο θάλαμο καύσης, σε Μ.Ε.Κ. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου αυξάνονται εκθετικά με την άνοδο της θερμοκρασίας καύσης και μπορεί να επηρεαστούν με κατάλληλο έλεγχο της διαδικασίας της καύσης. Καθώς το υδρογόνο προσφέρει περισσότερες επιλογές από τα υπόλοιπα καύσιμα, καθίσταται δυνατή μια αισθητή βελτίωση σε ό,τι αφορά τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου, σε σχέση με το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, δεδομένου ότι μπορεί να επιτευχθεί μια χαμηλότερη θερμοκρασία καύσης (π.χ. με υψηλό λόγο αέρα / καυσίμου). Οι εκπομπές σωματιδίων και θείου εξαλείφονται τελείως, εκτός από μικρές ποσότητες από υπολείμματα λιπαντικού [14].

Η χρήση του υδρογόνου σαν καύσιμο σε συστήματα με κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας (κυψέλες καυσίμου μεμβράνης, PEMFC), μηδενίζουν όλες τις ρυπογόνες εκπομπές. Το μοναδικό υποπροϊόν που προέρχεται από την παραγωγή ηλεκτρισμού από υδρογόνο και οξυγόνο στον αέρα, είναι μόνο απιονισμένο νερό. Η χρήση του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, έχουν 100 φορές λιγότερες εκπομπές σε σύγκριση με τους συμβατικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Στην περίπτωση που το υδρογόνο προέρχεται από μεθανόλη, η ίδια η διαδικασία ανασχηματισμού έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του, να μειώσει ή και μηδενίσει τις εκπομπές, ιδιαίτερα του CO<sub>2</sub>, στον συνολικό κύκλο παραγωγής ενέργειας. Η χρήση του υδρογόνου σαν δευτερεύον μέσο μεταφοράς ενέργειας θα επιτρέψει την είσοδο ακόμα και των πιο σύνθετων μεθόδων παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στον τομέα της παραγωγής καυσίμων.

## **2.7 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου**

Οι μέθοδοι παρασκευής υδρογόνου χονδρικά μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- τις θερμοχημικές

- τις ηλεκτρολυτικές
- τις φωτολυτικές
- τις αντιδράσεις απλής αντικατάστασης

### **2.7.1 Επεξεργασία φυσικού αερίου**

Στις θερμοχημικές μεθόδους συγκαταλέγεται η επεξεργασία του φυσικού αερίου. Το χαμηλό κόστος επεξεργασίας του και η αφθονία του είναι κυρίως οι λόγοι για τους οποίους αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη αυτή τη στιγμή για την παραγωγή υδρογόνου. Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται για το 45% της συνολικής παραγωγής του υδρογόνου. Το υπόλοιπο ποσοστό μοιράζεται άνισα. 30% έχουμε από επεξεργασία πετρελαίου, 15% από κάρβουνο και το υπόλοιπο 5% από ηλεκτρόλυση.

Το κύριο μέρος της διαδικασίας αποτελείται από την επεξεργασία και μετατροπή του αερίου μεθανίου του φυσικού αερίου (αναμόρφωση ατμού μεθανίου). Στα προϊόντα αυτής συγκαταλέγεται και διοξείδιο του άνθρακα το οποίο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Για την αποφυγή αυτού του γεγονότος γίνεται έρευνα πάνω στη βελτίωση της διαδικασίας ώστε το CO<sub>2</sub> αυτό να απορροφάται κατά τη διαδικασία μετατροπής, κάτι το οποίο με τη σειρά του θα οδηγήσει σε παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας υδρογόνου, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μειωμένο κόστος κατά ένα ποσοστό 25%-30% [15].

### **2.7.2 Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας**

Δεύτερη μέθοδος στην κατηγορία των θερμοχημικών είναι αυτή που στηρίζεται στην εκμετάλλευση της βιομάζας, την αποθηκευμένη δηλαδή χημική ενέργεια στα φυτά και στα ζώα.

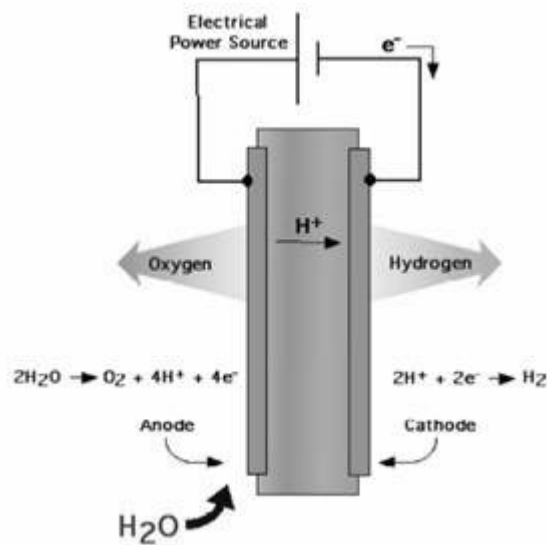
Με πυρόλυσή της, η οποία προκαλείται με θέρμανση της απουσία οξυγόνου και αποτελεί μη αντιστρεπτή χημική μεταβολή, λαμβάνουμε ανάλογα με τις ακριβείς συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, πλήθος προϊόντων, αέριας, υγρής ή στερεάς μορφής. Τα υγρής μορφής προϊόντα στην ουσία είναι ένα είδος λαδιού, το οποίο όπως και το πετρέλαιο, περιέχει ένα ευρύ φάσμα συστατικών τα οποία μπορούν να

διαχωριστούν σε χρήσιμες χημικές ουσίες και καύσιμα με κατάλληλη επεξεργασία, συμπεριλαμβανομένου και του υδρογόνου.

Επίσης, με θέρμανση της βιομάζας παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων οξυγόνου, κατά τη λεγόμενη δηλαδή αεριοποίηση της βιομάζας έχουμε άμεση παραγωγή CO και H<sub>2</sub>. Το μίγμα αυτό ονομάζεται αέριο συνθέσεως ( synthesis gas ) [18].

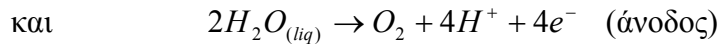
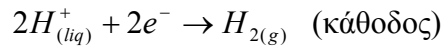
### 2.7.3 Ηλεκτρόλυση νερού

Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία όπου το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εν συγκρίσει με την αναμόρφωση ατμού του φυσικού αερίου εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται.

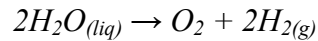


Σχ.2.3 Αναπαράσταση ηλεκτρολυτικού στοιχείου

Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις:



οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης:



Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να εκμεταλλευτεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση.

Θεωρητικά 1.23 V εφαρμοζόμενης τάσης αρκούν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης. Πρακτικά, χρειάζεται περισσότερη τάση (1.55 V με 1.65 V ). Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης ορίζεται ως το λόγο του 1.23 V προς την τάση όπου χρησιμοποιείται. Με τάση 1.60 V έχουμε απόδοση:

$$\frac{1.23}{1.60} = 0.77 = 77\%$$

Η αντίδραση της καθόδου, εμπλέκει όπως είδαμε 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθάει στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού μέχρι και τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα, ένα μικρό μόνο ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο παράλληλα παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής).

#### **2.7.4 Φωτοβιολογική παραγωγή**

Συνεχίζουμε με τις φωτολυτικές μεθόδους. Ορισμένοι φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί παράγουν υδρογόνο ως μέρος του μεταβολικού τους κύκλου με τη βοήθεια ενέργειας από φως. Με σωστή εκμετάλλευση τους μπορούν να επιτευχθούν ποσοστά απόδοσης κοντά στο 25%. Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι την παραγωγή υδρογόνου συνοδεύει και παραγωγή οξυγόνου όπου σε μεγάλες ποσότητες δρα καταστρεπτικά πάνω στο συνήθως αναερόβιο βιολογικό σύστημα. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο γίνονται προσπάθειες για τη δημιουργία νέων γενετικών μορφών περισσότερο ανθεκτικών στο οξυγόνο.

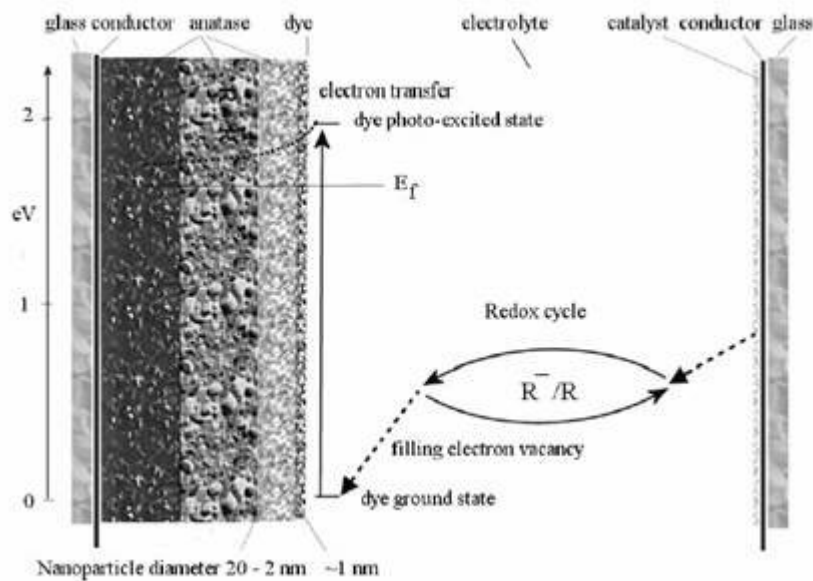
Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι η βιόσφαιρα χρησιμοποιεί ένα πολύ μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας για την παραγωγή υδρογόνου (μικρότερο του 0,5% της συνολικής φωτοσυνθετικής διαδικασίας) σε ποσά τα οποία είναι συγκρίσιμα με αυτά που χρειάζονται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών μας.

#### **2.7.5 Φωτοηλεκτρόλυση**

Παρόμοια απόδοση παρουσιάζουν συστήματα ηλιακών συλλεκτών συνδεδεμένων σε σειρά έτσι ώστε να παράγεται αρκετή τάση για να διαχωριστεί νερό στα συστατικά του. Η θεωρητική τιμή για ένα τέτοιο σύστημα όσον αφορά την απόδοση του είναι 40%. Ωστόσο πρακτικά η τιμή αυτή πέφτει στο 20% με 25%. Με χρήση υλικών χαμηλού κόστους όπως της άμορφης σιλικόνης η αποδοτικότητα μειώνεται ακόμα περισσότερο, στο 5% με 10%, όμως αποτελεί τη χρυσή τομή κόστους - απόδοσης και κάνει τη μέθοδο οικονομικά συμφέρουσα σχετικά.

Μία σχετικά νέα τεχνολογία στην μετατροπή ηλιακής ενέργειας είναι η χρήση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων ή αλλιώς στοιχείων Gratzel ( photoelectrochemical cells , PEC cells ). Τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από ένα υψηλά πορώδες λεπτό υμένιο  $TiO_2$  μεγέθους σωματιδίων περίπου 2 με 20 nm σε διάμετρο. Το υμένιο αυτό επικαλύπτεται με βαφή (dye) και έρχεται σε επαφή με υγρό ηλεκτρολύτη. Το σύστημα αυτό βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διαφανή ηλεκτρόδια, συνήθως γυαλί επικαλυμμένο με αγωγίμο στρώμα. Όταν φως προσπίπτει στην βαφή, δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών. Τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας του λεπτού φιλμ του  $TiO_2$  και από αυτό στο ηλεκτρόδιο (άνοδος) το οποίο είναι

συνδεδεμένο με εξωτερικό κύκλωμα. Στην ουσία η παραγομένη τάση είναι αυτή που θα ηλεκτρολύει το νερό. Τα ηλεκτρόνια ολοκληρώνουν το κύκλο τους με το να μεταφερθούν στην κάθοδο και μέσω του ηλεκτρολύτη πίσω στη βαφή. Παρόλο που το  $\text{TiO}_2$  από μόνο του μπορεί να αποβάλλει ηλεκτρόνια κατά την απορρόφηση φωτονίων η βαφή εξυπηρετεί στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης και στην περιοχή του ορατού φάσματος αυξάνοντας έτσι την απόδοση. Προσμίξεις άνθρακα στο  $\text{TiO}_2$  έχουν παρόμοιο αποτέλεσμα. Τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει ο ηλεκτρολύτης επιταχύνει καταλύτης που βρίσκεται στην κάθοδο.



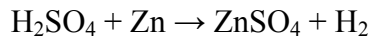
Σχ. 2.4 Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου

Ένα στοιχείο PEC κατασκευάζεται από φτηνά υλικά. Η απόδοση του είναι περίπου 10% αλλά μπορεί να αυξηθεί μειώνοντας το κόστος κατασκευής ακόμα περισσότερο ή διευρύνοντας το φάσμα απορρόφησης του. Επιπλέον, υπερτερεί των φωτοβολταϊκών στοιχείων λόγω της μικρότερης υπέρτασης η οποία εμφανίζεται στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση του νερού.

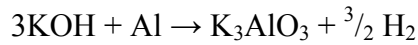
### 2.7.6 αντιδράσεις αντικατάστασης

Οι μέθοδοι αντίδρασης αντικατάστασης που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου είναι [22]:

- Από τα οξέα, με αντικατάσταση του H από μέταλλο:



- Από τις βάσεις με την επίδραση επαμφοτεριζόντων στοιχείων:



## 2.8 Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου

Η αποθήκευση υδρογόνου υπονοεί ουσιαστικά τη μείωση ενός πολύ μεγάλου όγκου αερίου υδρογόνου. 1 kg υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση καταλαμβάνει 11 m<sup>3</sup>. Για την πρακτική επομένως χρήση του πρέπει να αυξηθεί η πυκνότητά του. Αυτό γίνεται είτε αυξάνοντας την πίεση του είτε μειώνοντας τη θερμοκρασία του είτε, τέλος, μειώνοντας την άπωση μεταξύ των μορίων καθώς αυτό αντιδρά με κάποιο υλικό. Επίσης πολύ σημαντικό κριτήριο είναι κατά πόσο η διαδικασία της αποθήκευσης είναι αντιστρέψιμη.

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με τους ακόλουθους τρόπους [17]:

1. Με υψηλής πίεσης φιάλες αερίου
2. Ως υγρό σε κρυογονικές δεξαμενές
3. Προσροφημένο σε υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια
4. Ροφημένο σε ενδοπλεγματικές θέσεις σε μέταλλα
5. Με χημικούς δεσμούς (ιοντικής ή ομοιοπολικής φύσης)

### 2.8.1 Αποθήκευση υδρογόνου σε αέρια φάση

Το πιο κοινό σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι φιάλες αερίου πίεσης 5000 psi (1 psi = 6.894 kPa = 0.0680 atm). Σε τέτοιες πιέσεις η ογκομετρική πυκνότητα των περίπου 36 kg/m<sup>3</sup>, περίπου η μισή του υγρού υδρογόνου σε θερμοκρασία εξατμίσεως. Πολύ μεγαλύτερες πιέσεις είναι εφικτές ενώ μπορούν να φτάνουν και τα 10000 psi. Τέτοιες φιάλες αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα. Για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας τους στις υψηλές πιέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στρώματα νανοσωλήνων άνθρακα.

Από την τύπο

$$\Delta G = RT \ln(p/p_0)$$

υπολογίζεται, υποθέτοντας ισόθερμη συμπίεση, θεωρητικά το έργο το οποίο απαιτείται για τη συμπίεση του αερίου υδρογόνου μέσα στη φιάλη. Η τελική πίεση συμβολίζεται στον παραπάνω τύπο ως  $p$  και η αρχική ως  $p_0$ . Το υπολογιζόμενο έργο συνοδεύεται από κάποιο σφάλμα, μικρότερο ωστόσο από 6% για τις περιοχές πιέσεων από 0.1 έως 100 MPa . Για την ισόθερμη συμπίεση υδρογόνου από 0.1 MPa σε 80 MPa απαιτείται σύμφωνα με τον τύπο ενέργεια 2.21 kWh / kg . Σε πραγματικές διεργασίες το έργο είναι μεγαλύτερο καθώς η συμπίεση δεν είναι ισόθερμη.

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η χαμηλή πυκνότητα του υδρογόνου καθώς και οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται. Επίσης, οι περισσότερες φιάλες σήμερα χρησιμοποιούν κράματα χαλκού ή αλουμινίου. Φιάλες από πιο ανοξειδώτα υλικά μετάλλων ο σίδηρος ή το τιτάνιο δεν είναι κατάλληλα καθώς το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει μέχρι και την ολική θραύση της φιάλης.

### **2.8.2 Αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή φάση**

Το υγρό υδρογόνο αποθηκεύεται σε κρυογονικές δεξαμενές. Η πυκνότητα του υγρού υδρογόνου είναι  $70.8 \text{ kg/m}^3$  ενώ είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή του στερεού υδρογόνου ( $70.6 \text{ kg/m}^3$ ). Η θερμική μόνωση της δεξαμενής παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην πρακτικότητα αυτής της μεθόδου.

Το μόριο του υδρογόνου συνίσταται από δύο πρωτόνια και δύο ηλεκτρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη εκτός από τα ηλεκτρονικά σπινς και τα πυρηνικά οδηγούμαστε στο διαχωρισμό των μορίων υδρογόνου σε δύο ομάδες. Ανάλογα με το ολικό πυρηνικό σπιν έχουμε και δύο διαφορετικά είδη υδρογόνου. Αν  $I=0$  (αντιπαράλληλα πυρηνικά σπινς) έχουμε το λεγόμενο παρά-υδρογόνο και για  $I=1$  (παράλληλα πυρηνικά σπινς) το όρθο-υδρογόνο. Σε θερμοκρασίες δωματίου 25% του υδρογόνου βρίσκεται στην πάρα μορφή του και το υπόλοιπο 75% στην όρθο. Οι δύο αυτές μορφές διαφέρουν στην ενέργεια κι επομένως στις φυσικές ιδιότητες τους. Η θερμοκρασία τήξης και βρασμού του παρα-υδρογόνου διαφέρουν κατά  $0.1 \text{ K}$  από αυτές του όρθο-υδρογόνου. Όταν το υδρογόνο ψύχεται από τη θερμοκρασία δωματίου στη θερμοκρασία βρασμού ( $21.2 \text{ K}$ ) το όρθο-υδρογόνο από το αρχικό ποσοστό του 75% μειώνεται σε 50% αρχικά σε θερμοκρασία  $77 \text{ K}$  και σε 0.2% στους



21.2 K. Η μετατροπή από τη μια μορφή στην άλλη είναι εξαιρετικά αργή, με χρόνο ημιζωής της μετατροπής μεγαλύτερο από έτος για τη θερμοκρασία των 77 K. Η μετατροπή αυτή είναι εξώθερμη και η θερμότητα η οποία παράγεται εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Μέχρι τους 77 K αυξάνεται όσο η θερμοκρασία μειώνεται ενώ για ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες παραμένει σταθερή.

Η συνέπεια των παραπάνω είναι ότι αν αρχικά αποθηκευτεί υγρό υδρογόνο σε κάποια δεξαμενή κατά τη μετατροπή από το ένα είδος υδρογόνου στο άλλο θα εκλυθεί θερμότητα η οποία θα προκαλέσει την εξάτμιση του υγρού υδρογόνου. Για να αποφευχθεί αυτό η μετατροπή επιταχύνεται καταλυτικά από κατάλληλες επιφάνειες παραμαγνητικών υλικών (όπως βολφράμιο, νικέλιο, οξείδιο του χρωμίου). Η διαδικασία μπορεί να κρατήσει μέχρι και μερικά λεπτά ενώ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του υδρογόνου παραμένει ανεπηρέαστος.

Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι τα μεγάλα ποσά ενέργειας που πρέπει να καταναλωθούν για την υγροποίηση του υδρογόνου. Για αυτό και αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου δεν τίθεται θέμα κόστους ενώ παράλληλα χρειάζεται να γίνει κατανάλωση του υδρογόνου σε μικρό χρονικό διάστημα, όπως σε διαστημικές εφαρμογές.

### **2.8.3 Υδρίδια μετάλλου**

Η ιδέα του να χρησιμοποιηθούν υδρίδια μετάλλου σαν αποθηκευτικό μέσο είναι γνωστή από τις αρχές της δεκαετίας του '70. Ορισμένα καθαρά μέταλλα και διαμεταλλικά συστατικά του τύπου AB, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub> και AB<sub>5</sub> μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση του υδρογόνου. Στον ΠΙΝΑΚΑ 2.3 αναφέρονται ορισμένα από τα μέταλλα και τα κράματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό, όπου φαίνεται η αποθηκευτική τους ικανότητα, η θερμότητα της αντίδρασης και η πίεση της αποφόρτισης. Τα υδρίδια έχουν εξαιρετικά υψηλή ικανότητα στο να αποθηκεύουν μεγάλους όγκους υδρογόνου με μεγάλη πυκνότητα, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη της αποθήκευσης σε αέρια μορφή και μεγαλύτερη από την αποθήκευση υγρής μορφής υδρογόνου. Η θερμότητα κατά την αντίδραση πρόσθεσης ή αφαίρεσης υδρογόνου κατά τη φόρτιση και την αποφόρτιση διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του μεταλλικού συστήματος που χρησιμοποιείται. Η αποθήκευση σε μορφή υδριδίων, απαιτεί χαμηλές πιέσεις και για το λόγο αυτό, είναι ένα από τα ασφαλέστερα συστήματα αποθήκευσης και μεταφοράς [21].

Το υδρογόνο σε χαμηλές πιέσεις διαχέεται μέσω των πόρων ενός στερεού και συγκεντρώνεται σε χώρους όπου υπάρχουν ατέλειες στη κρυσταλλική δομή. Τότε, αναφερόμενοι σε ανοξείδωτα υλικά, το υδρογόνο αντιδρά με τις προσμίξεις του υλικού και σχηματίζει κάποιο υδρίδιο. Το υδρίδιο αυτό παραμένει στο χώρο όπου σχηματίζεται και αυξανόμενο σε συγκέντρωση ασκεί πιέσεις στο γύρω όγκο του στερεού. Αυτές οι πιέσεις από ένα όριο και πάνω ανάλογα το υλικό μπορούν να προκαλέσουν την θραύση του. Μέχρι το σημείο της θραύσης το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό στην περίπτωση που απομακρυνθεί το υδρογόνο. Σε υψηλές πιέσεις, όπως αυτές που μας ενδιαφέρουν για την αποθήκευση του υδρογόνου, τα πράγματα αλλάζουν λίγο. Το υδρογόνο συσσωρεύεται κυρίως στα όρια των κόκκων του μετάλλου και η θραύση του υλικού ξεκινάει από αυτές τις περιοχές. Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης λόγω του υδρογόνου ( hydrogen induced embrittlement ) πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη στην κατασκευή φιαλών με προορισμό την αποθήκευση υδρογόνου [18].

Τα μειονεκτήματα των μεταλλικών υδριδίων είναι το κόστος τους, το βάρος της εγκατάστασης, οι μικρές ταχύτητες μεταφοράς θερμότητας και η μεταβολή του όγκου κατά το σχηματισμό υδριδίων.

Η χρήση τέτοιων συστημάτων υδριδίων είναι διπλή, τόσο σαν αποθηκευτικό μέσο το οποίο περιέχει το υδρογόνο όσο και σαν εναλλάκτης θερμότητας άρα και σαν μέσο μεταφοράς ενέργειας. Εκτός από την αποθήκευση, τα υδρίδια μπορούν να έχουν πολλές τεχνικές εφαρμογές, σαν αντλίες θερμότητας, σαν μέσο αποθήκευσης καυσίμων για χρήση στον τομέα των μεταφορών, σαν αποθηκευτικό μέσο περίσσειας ενέργειας για χρήση σε στιγμές υψηλής ζήτησης [21].

### ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3

#### Υδρίδια μετάλλων – χωρητικότητα, θερμότητα κατά την αντίδραση και πίεση κατά την αποφόρτιση

Τύπος κράματος	Αποθηκευτική ικανότητα (% κ.β.)	Εκλυόμενη θερμότητα ΔH (kcal/ mol H <sub>2</sub> )	Πίεση κατά την αποφόρτιση bar
FeTi	1.75	-6.7	5.3
Mg <sub>2</sub> Ni	3.84	-15.4	3.2
ZrFe <sub>1.43</sub> Cr <sub>0.5</sub>	1.43	-5.8	1.2
LaNi <sub>5</sub>	1.43	-7.4	1.7

Είναι σημαντικό να επισημάνουμε σε αυτό το σημείο ότι η πίεση του υδρογόνου για το σχηματισμό του υδριδίου είναι γενικά διαφορετική από αυτή που απαιτείται για την αποσύνθεση του η οποία είναι μικρότερη της πρώτης. Αυτό εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη ότι η πυκνότητα του υδριδίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του μετάλλου με αποτέλεσμα να ασκούνται μεγάλες πιέσεις από τη β φάση στο μεταλλικό πλέγμα γύρω από αυτή. Επιπλέον εξωτερική πίεση χρειάζεται ώστε να υπερκαλυφθεί η εσωτερικά δημιουργούμενη η οποία τείνει να αποβάλλει το υδρογόνο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υστέρηση (hysteresis). Όταν οι ελαστικές πιέσεις ξεπεράσουν το ελαστικό όριο του μετάλλου δημιουργούνται μόνιμες παραμορφώσεις στο πλέγμα και μπορεί να επιφέρει μέχρι και θραύση (embrittlement) του υλικού.

#### 2.8.4 Κυψέλες καυσίμου

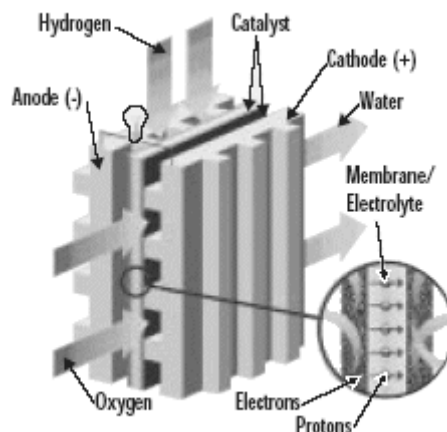
Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χαρακτηριστούν σαν κέντρα ενός συστήματος το οποίο χρησιμοποιεί το υδρογόνο ως καύσιμο. Είναι αυτές οι οποίες αναλαμβάνουν τη μετατροπή του καυσίμου σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Η έννοια της κατάλυσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου, όπως θα δούμε παρακάτω και η έρευνα για τη βελτίωση της αποδόσεων της γίνεται κυρίως σε αυτόν τον τομέα, τομέας εξ ορισμού μελετώμενος στην κλίμακα του νανομέτρου.

Η κυψέλη καυσίμου αποτελεί ένα μηχανισμό για την ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας μετατρέποντας υδρογόνο και οξυγόνο σε νερό, παράγοντας ταυτόχρονα με τη διαδικασία αυτή, ηλεκτρισμό και θερμότητα. Ο ηλεκτρισμός παράγεται με τη μορφή συνεχούς ρεύματος. Η πρώτη κυψελίδα φτιάχτηκε από τον Sir William Grove, το 1839. Ωστόσο η συστηματική έρευνα πάνω σε αυτές άρχισε μόλις τη δεκαετία του '60, όταν η NASA χρησιμοποίησε κυψέλες καυσίμου στο διαστημικό σκάφος Gemini και Apollo ως φθηνότερη λύση από την ηλιακή ενέργεια.

#### 2.8.4.1 Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν βάση του τύπου του ηλεκτρολύτη τον οποίο χρησιμοποιούν. Το πιο γνωστό είδος είναι η κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου ( PEM ).

Μία κυψέλη καυσίμου PEM αποτελείται εν συντομία από τα εξής μέρη:



Σχ.2.5 Κύρια μέρη κυψέλης καυσίμου PEM

Δύο ηλεκτρόδια, τα οποία διαχωρίζονται από μία μεμβράνη, η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Μεταξύ αυτής της πολυμερισμένης μεμβράνης και των ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη. Αργότερα θα μελετήσουμε τα μέρη μιας κυψέλης αναλυτικότερα. Συνοπτικά, η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρισμού περιγράφεται από τα παρακάτω επιμέρους στάδια.

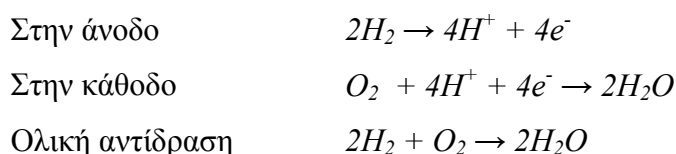
Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο. Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την άνοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο άνοδος και καταλύτης διαλέγονται αγώγιμα υλικά.

Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (στην ουσία αναφερόμαστε σε μεμονωμένα πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο το οποίο τροφοδοτεί την κάθοδο, το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, και παράγεται νερό. Όπως και πριν, την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου. Ο καταλύτης αναλαμβάνει την επιτάχυνση της δημιουργίας του νερού από τα συστατικά του.

Στο σχηματισμό του νερού συμμετέχουν εκτός των μορίων του οξυγόνου και των ιόντων του υδρογόνου, τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, στην αρχή της διαδικασίας.

Τα δύο στρώματα (στηριζόμενου) καταλύτη χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου ( Pt ) πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι και το μέρος του καταλύτη το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη. Ο καταλύτης είναι τραχύς και πορώδης ώστε να μεγιστοποιεί η εκτεθειμένη επιφάνεια του.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα, συνοψίζονται παρακάτω [18].

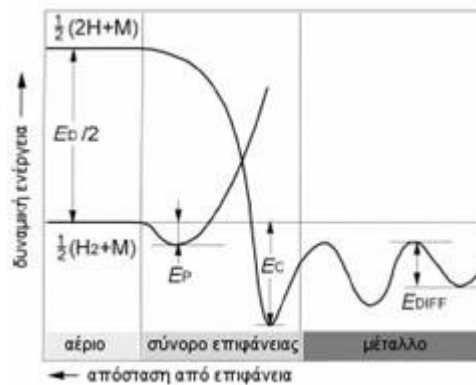


Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου παράγει περίπου στα 0.7 Volts . Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά ( fuel cell stack ).

## **2.9 Μηχανισμός απορρόφησης υδρογόνου από το μέταλλο**

Θέλοντας να προσεγγίσουμε αναλυτικότερα τη διαδικασία της απορρόφησης του υδρογόνου από μια καθαρή επιφάνεια μετάλλου μπορούμε να τη χωρίσουμε σε επιμέρους στάδια, έχοντας ως σημείο αναφοράς το παρακάτω διάγραμμα που εκφράζει τη σχέση δυναμικής ενέργειας του ατομικού και μοριακού υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση του από την επιφάνεια του μετάλλου.

1. Η δυναμική ενέργεια του ατομικού υδρογόνου έχει μια τιμή, ενώ η ανάλογη του μοριακού βρίσκεται υψηλότερα τόσο όσο υποδεικνύει η ενέργεια διάσπασης του στα 2 άτομα που το αποτελούν.
2. Πλησιάζοντας στην επιφάνεια έχουμε τη φυσική προσρόφηση του μοριακού υδρογόνου από το μέταλλο στο ελάχιστο της καμπύλης. Αυτή η ελκτική αλληλεπίδραση στηρίζεται στις αναπτυσσόμενες δυνάμεις Van Der Waals .
3. Για μικρότερες αποστάσεις το δυναμικό που βλέπει το μοριακό υδρογόνο λόγω της επιφάνειας απειρίζεται ενώ οι καμπύλες ατομικού και μοριακού τέμνονται σε κάποιο μεταβατικό σημείο αμέσως μετά το οποίο παρατηρείται η χημιορρόφηση του ατομικού. Όσο μικραίνουν οι αποστάσεις, το μόριο χάνει συνεχώς κινητική ενέργεια ενώ ο διατομικός δεσμός γίνεται όλο και πιο ασθενής λόγω της παράλληλης κίνησης των ατόμων.
4. Πάνω στην επιφάνεια τα άτομα υδρογόνου αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν μια επιφανειακή φάση. Καθώς τα άτομα αυτά βρίσκουν κατάλληλα σημεία, εισχωρούν βαθύτερα στο μέταλλο.
5. Συνέπεια του παραπάνω βήματος είναι η διάχυση ( diffusion ) του υδρογόνου στο εσωτερικό του μετάλλου.



Σχ.2.6 Δυναμική ενέργεια υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου

Οι διαδικασίες αυτές ταυτόχρονα περιγράφουν την εκρόφιση υδρογόνου ακολουθώντας τα παραπάνω βήματα από το τέλος προς την αρχή. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι η ίδια ακριβώς διαδικασία χαρακτηρίζει την προσρόφιση όχι μόνο του υδρογόνου από κάποιο μέταλλο αλλά και άλλων στοιχείων όπως του οξυγόνου. Ωστόσο, μόνο το υδρογόνο απορροφάται από τα μέταλλα (ή τα κράματα τους) σε ικανοποιητικές ταχύτητες σε θερμοκρασία δωματίου. Στο αντίθετο άκρο βρίσκονται τα ευγενή αέρια, τα οποία είναι αδιάλυτα στα μέταλλα.

Παραπάνω θεωρήσαμε την επιφάνεια του μετάλλου καθαρή για το λόγο ότι στην αντίθετη περίπτωση όπου διάφορα οξείδια ή λοιπές προσμίξεις έχουν σχηματιστεί πάνω σε αυτήν η διαδικασία της απορρόφησης γίνεται πολύπλοκότερη. Σε μια τέτοια περίπτωση μιλάμε για ενεργοποίηση ( activation ) του μετάλλου, τη διάσπαση δηλαδή του στρώματος των προσμίξεων αυτών τα οποία εμποδίζουν τόσο την εισχώρηση του υδρογόνου στο μέταλλο όσο και τη διαδικασία διάσπασης του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό στην επιφάνεια του. Το σπάσιμο του επιφανειακού αυτού στρώματος απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις.

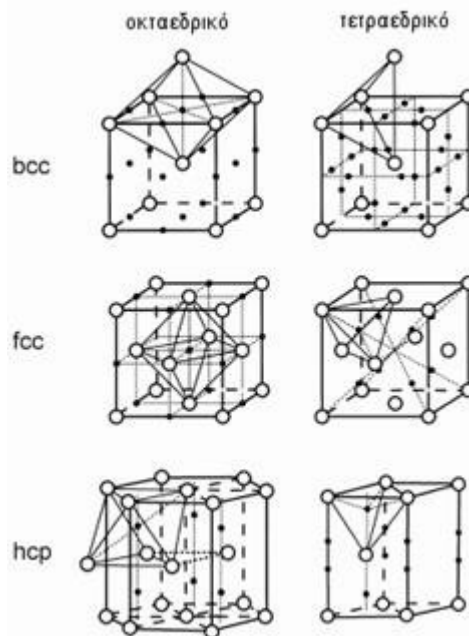
Η ταχύτητα της όλης διαδικασίας επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως τη δομή του μετάλλου (όπως θα δούμε παρακάτω μελετώντας τη βελτίωση της με χρήση νανοκρυσταλλικών μετάλλων), την καθαρότητα της επιφάνειας (όπως ήδη αναφέραμε), την παρουσία καταλυτών (εκτελώντας διάφορες λειτουργίες, όπως παράκαμψη της διαδικασίας ενεργοποίησης της επιφάνειας) κτλ.

Επίσης σημαντικό παράγοντα αποτελεί η μεταφορά θερμότητας δεδομένου του ότι ο σχηματισμός του υδριδίου είναι εξώθερμη διαδικασία. Επόμενο είναι πως

σε περίπτωση που η θερμότητα αυτή δεν διοχετεύεται αρκετά γρήγορα μακριά από το υδρίδιο να μειώνεται η ταχύτητα σχηματισμού του.

## 2.10 Το υδρογόνο στο μεταλλικό κρυσταλλικό πλέγμα

Το υδρογόνο στη φάση του υδριδίου στο μεταλλικό πλέγμα καταλαμβάνει το κέντρο των τετράεδρων (T) ή οκταέδρων (O) που σχηματίζονται από ένα άτομο του μεταλλικού πλέγματος και άλλων τριών ή εφτά (αντίστοιχα) εγγύτατων γειτόνων του. Σχηματική παράσταση των θέσεων αυτών σε bcc, fcc και hcp πλέγματα μετάλλων βλέπουμε παρακάτω. Με λευκές σφαίρες συμβολίζονται τα άτομα μετάλλου και με μαύρες μικρότερες το ατομικό υδρογόνο.



Σχ.2.7 Οκταεδρική και τετραεδρική κατανομή σε πλέγματα bcc, fcc και hcp .

Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι στο bcc πλέγμα δεν καταλαμβάνονται όλες οι T θέσεις λόγω του ότι υπάρχει μια ελάχιστη απόσταση κατά την οποία ένα άτομο υδρογόνου μπορεί να πλησιάσει ένα άλλο. Αυτό ονομάζεται φαινόμενο παρεμπόδισης (blocking effect) και παρατηρείται συχνά στα μέταλλα και τα υδρίδια τους. Επιπλέον, τα άτομα υδρογόνου στις θέσεις που καταλαμβάνουν δεν είναι ακίνητα αλλά εκτελούν και αυτά όπως και τα άτομα του μετάλλου θερμική κίνηση γύρω από τη θέση ισορροπίας. Οι ενέργειες που χαρακτηρίζουν αυτή την κίνηση σε μια κατανομή



Τ είναι μεγαλύτερες από αυτές σε μία κατανομή Ο. Αυτό γιατί η κατανομή Ο χαρακτηρίζεται από μικρότερες διατομικές αποστάσεις. Στο νικέλιο, το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς για την αποθήκευση του υδρογόνου, το υδρογόνο καταλαμβάνει Ο θέσεις.

Καθώς το υδρογόνο καταλαμβάνει ενδοπλεγματικές θέσεις απωθεί μεταλλικά άτομα ασκώντας πιέσεις στο πλέγμα γύρω από αυτό, διευρύνοντας. Υποθέτοντας πως η διεύρυνση είναι ισοτροπική, όπως και ισχύει στα fcc πλέγματα η μεταβολή του όγκου δίνεται από τη σχέση

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \left( \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right) = 3\lambda \left( \frac{\Omega_{\text{H}}}{\Omega} \right) \Delta c$$

όπου  $\Delta V/V$  σχετική μεταβολή του όγκου,  $\alpha$  η σταθερά του πλέγματος,  $\Omega_{\text{H}}$  ο ατομικός όγκος του υδρογόνου και  $\Omega$  ο ατομικός όγκος του μετάλλου. Για το  $\lambda$  ισχύει

$$\lambda = \left( \frac{\Delta \alpha}{\alpha \Delta c} \right)$$

και δίνει τη σχετική παραμόρφωση ανά μονάδα συγκέντρωσης, που προκαλεί μεταβολή στη συγκέντρωση  $\Delta c$  (με  $c = [H]/[M]$ ) μεταβάλλοντας τη σταθερά του πλέγματος κατά  $\Delta \alpha$ . Βλέπουμε πως η παραμόρφωση του κρυστάλλου είναι γραμμική με την συγκέντρωση του υδρογόνου.

Το πλέγμα ωστόσο δεν διευρύνεται το ίδιο προς όλες τις κατευθύνσεις για bcc πλέγματα αλλά αντιθέτως τη διεύρυνση αυτή τη χαρακτηρίζει ανισοτροπία. Στην κατανομή τύπου Ο τα δύο πλησιέστερα άτομα μετάλλου να απομακρύνονται από το άτομο του υδρογόνου ενώ οι επόμενοι τέσσερις εγγύτατοι γείτονες να πλησιάζουν. Οι δύο μετατοπίσεις δεν λαμβάνουν την ίδια έκταση και υπερισχύει η πρώτη. Τότε η παράμετρος  $\lambda$  πρέπει να θεωρηθεί τανυστής.

Το υδρογόνο όπως είπαμε διαχέεται γρηγορότερα από οποιαδήποτε άλλο στοιχείο στα μέταλλα. Χαρακτηριστικά, στο σύστημα  $V - H$  ο συντελεστής διάχυσης του D σε θερμοκρασία δωματίου ισούται με  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ , εφάμιλλος με αυτόν των υγρών [18].

## **2.11 Μηχανισμοί επίδρασης του υδρογόνου στα μέταλλα**

Εκτός από τη ρηγματώση εξαιτίας του σχηματισμού μεταλλικών υδριδίων, ο μηχανισμός σχηματισμού ατομικού υδρογόνου και η συνεπαγόμενη ψαθυροποίηση

από υδρογόνο, είναι αμφιλεγόμενος, με τρεις πιθανούς μηχανισμούς να είναι κυρίαρχοι: η διάσπαση που οφείλεται στο υδρογόνο (hydrogen enhanced decohesion, HEDE), η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικοποίηση (Hydrogen enhanced localized plasticity, HELP) και η δημιουργία διαταραχών εξαιτίας προσρόφησης (Adsorption induced dislocation emission, AIDE). Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των μηχανισμών αυτών και αναφέρονται τα θεωρητικά και πειραματικά στοιχεία που υποστηρίζουν κάθε περίπτωση.

### **2.11.1 Διάσπαση που οφείλεται στο υδρογόνο (HEDE)**

Ο μηχανισμός αυτός αναφέρθηκε πρώτη φορά για πρώτη φορά από τον Troiano και στη αναπτύχθηκε από τον Oriani και τους συνεργάτες του με λεπτομέρεια. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το υδρογόνο συγκεντρώνεται μέσα στη πλαστικοποιημένη ζώνη της θραύσης και εκεί χαλαρώνει τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων του μετάλλου. Αρχικά, η συγκέντρωση του υδρογόνου σε ποσοστά μεγαλύτερα από αυτά που επιτρέπει η διαλυτότητά του σε μη φορτισμένα πλέγματα, ξεκινά από την διαστολή του πλέγματος, εξαιτίας ελαστικών, υδροστατικών πιέσεων, ενώ αργότερα, σαν δεύτερη πιθανή αιτία για το παραπάνω, κατονομάστηκε και ο εγκλωβισμός (trapping) σαν πιθανή αιτία συγκέντρωσης του υδρογόνου. Επιπλέον, ο McMahon και οι συνεργάτες του πήγε ένα βήμα παρακάτω την άποψη ότι οι ακαθαρσίες που βρίσκονται συγκεντρωμένες στα όρια των κόκκων, μειώνουν με παρόμοιο τρόπο τη συνοχή των δεσμών του μετάλλου, ενισχύοντας την ψαθυροποίηση που προκαλεί το υδρογόνο.

Ο μηχανισμός της ψαθυροποίησης που οφείλεται στη λύση της συνοχής εξαιτίας του υδρογόνου, στηρίζεται στη θεώρηση ότι η αστοχία συμβαίνει στην πλαστικοποιημένη περιοχή της θραύσης, όταν οι εφελκυστικές τάσεις στο άκρο της ρωγμής ξεπεράσουν τη μέγιστη – τοπική συνεκτική δύναμη, η οποία έχει ήδη μειωθεί εξαιτίας της παρουσίας του υδρογόνου [25]. Στο μηχανισμό αυτό, τα σημεία αστοχίας από το υδρογόνο, βρίσκονται σε κάποια απόσταση μπροστά από την επιφάνεια του άκρου της ρωγμής, όπου και οι εφελκυστικές τάσεις μεγιστοποιούνται. Οι εκτιμήσεις για την αστοχία προέρχονται από την γνώση της τιμής της τάσης στο άκρο της ρωγμής, από τη συγκέντρωση του υδρογόνου στα σημεία αστοχίας και από τη σχέση που έχει αυτή με την τιμή των διατομικών δεσμών σε σχέση με το νόμο εκτόπισης του ατόμου (atom displacement law). Κατά κοινή ομολογία προέκυψε ότι αυτός ο

μηχανισμός αστοχίας είναι κυρίαρχος στην ρωγμάτωση υποβοηθούμενη από το εσωτερικό υδρογόνο (Internal Hydrogen Assisted Cracking, IHAC) και για τη ρωγμάτωση που οφείλεται στο υδρογόνο του περιβάλλοντος (Hydrogen Environmental Assisted Cracking, HEAC) σε κράματα υψηλής αντοχής που δεν σχηματίζουν υδρίδια [26-27]. Αυτό οφείλεται σε μια σειρά από λόγους. Πρώτον, υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου παρουσιάζονται στην πλαστικοποιημένη ζώνη της θραύσης εξαιτίας των πολύ υψηλών τιμών τάσης στην άκρη της ρωγμής και επιπλέον ενίσχυσή τους από το εγκλωβισμένο υδρογόνο κατά μήκος της ρωγμής [26]. Δεύτερον, πειράματα που έγιναν από τον Vehoff και τους συνεργάτες [31-32] του σε δοκίμια από μονοκρυσταλλικό Fe-3%Si υπό τάση, έδειξαν ότι το άκρο της ρωγμής γινόταν όλο και πιο αιχμηρό με αντίστοιχη αύξηση της πίεσης του υδρογόνου και την ελάττωση της θερμοκρασίας. Τρίτον, προσομοιώσεις ατόμων έδειξαν ότι το υδρογόνο μπορεί να ελαττώσει τις συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων [26-27]. Τέλος, μια πληθώρα μοντέλων μικρομηχανικής προέκυψε από την αρχή της λύσης της συνοχής και επιβεβαίωσαν τα πειραματικά αποτελέσματα των  $K_{th}$  και  $da/dt_{II}$  στις περιπτώσεις της IHAC και της HEAC.

Ο μηχανισμός της οφειλόμενης στο υδρογόνο διάσπασης, αμφισβητείται εξαιτίας της αδυναμίας παρουσίασης αποδείξεων. Κυρίως δεν υπάρχει άμεση πειραματική απόδειξη ότι το διαλυμένο υδρογόνο σε ένα μέταλλο μειώνει τη σχέση ανάμεσα στην διατομική δύναμη – μετατόπιση, ή ότι αλλάζει είτε τις ελαστικές ιδιότητες είτε την επιφανειακή ενέργεια που προκύπτει από ένα τέτοιου είδους δεσμό. Το κυρίως πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι η ποσότητα υδρογόνου που μπορεί να διαλυθεί σε ένα δοκίμιο για να μετρήσουμε τις ιδιότητες του όγκου του είναι αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την ελάχιστη τιμή εκείνης που απαιτείται να συγκεντρωθεί στην πλαστικοποιημένη ζώνη της ρωγμής. Ενώ η θεωρία υποστηρίζει την επίδραση του υδρογόνου στους μεταλλικούς δεσμούς, τα αποτελέσματα είναι περιορίζονται από τα μέσα που διαθέτουμε και από τις αναπόφευκτες υποθέσεις που πρέπει να γίνουν. Η θεωρητική στήριξη των επηρεαζόμενων από το υδρογόνο δεσμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και από τους τρεις μηχανισμούς ψαθυροποίησης από το υδρογόνο.

Οι άλλοι δύο μηχανισμοί ψαθυροποίησης από υδρογόνο στα μέταλλα, ανήκουν στην κατηγορία της επηρεαζόμενης από το υδρογόνο τοπικής πλαστικότητας (Hydrogen Affected Localized Plasticity, HALP). Ο Beachem πρώτος παρατήρησε ότι το υδρογόνο διεγείρει τους μηχανισμούς των διαταραχών που προσδίδουν τοπική

μορφή στην πλαστική παραμόρφωση, ικανό να εκκινήσουν μηχανισμούς ρωγμάτωσης με υποκρίσιμη διάδοση της ρωγμής, με ταυτόχρονα ψαθυρά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά [30].

### **2.11.2 Πρόκληση διαταραχών εξαιτίας προσρόφησης (AIDE)**

Σε αντίθεση με τον πρώτο μηχανισμό, ο Lynch [23-24], ισχυρίστηκε ότι η χαλάρωση των μεταλλικών δεσμών από το υδρογόνο, έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή διαταραχών από τις επιφάνειες του άκρου της ρωγμής όπου και το υδρογόνο απορροφάται. Ο μηχανισμός αυτός, αποδίδει κυρίαρχο ρόλο στην διάδοση της ρωγμής εξαιτίας της παρουσίας υδρογόνου, εξαιτίας αυτής της συγκεντρωτικής έκλυσης διαταραχών, ακριβώς μπροστά από το άκρο της ρωγμής και κατά μήκος διασταυρούμενων επιπέδων, τα οποία ευνοούν γεωμετρικά την δημιουργία και την προώθηση ρωγμών με αιχμηρά ανοίγματα, παρά την άμβλυνση του άκρου της ρωγμής, χαρακτηριστικό της απουσίας υδρογόνου. Κατά τη φόρτιση, η πλαστική παραμόρφωση ενεργοποιείται και μέσα στη πλαστική ζώνη της κορυφής της ρωγμής και μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μικροκενών, με ή και χωρίς τη βοήθεια του υδρογόνου. Η συνένωση των κενών ενισχύει την προχώρηση της ρωγμής και συντηρεί μια αιχμηρή κορυφή ρωγμής, αλληλεπιδρώντας με τις έντονες ταινίες ολίσθησης από την έκλυση διαταραχής στο άκρο της ρωγμής. Η επιφάνεια της ρωγμής πρέπει να αντανακλά αυτή τη διαδικασία προχώρησης και να περιέχει χαρακτηριστικά έδρας (facet – like) παράλληλα με το επίπεδο που τέμνει τα επίπεδα ολίσθησης της κορυφής της ρωγμής, ενώ ταυτόχρονα, πρέπει να περιέχει μια υψηλή πυκνότητα από μικροκενά. Κενά θα εμφανιστούν με μέγεθος που είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με εκείνο που δημιουργείται από εγκλείσματα και μεγαλύτερα στοιχεία διασποράς ή κατακρημνίσματα κατά τη θραύση χωρίς υδρογόνο και AIDE. Οι έδρες (facets) μπορεί να είναι παράλληλες με επίπεδα με μικρό δείκτη για ορισμένες διατάξεις συμμετρικών επιπέδων ολίσθησης, αλλά και κατά μήκος επιπέδων με υψηλό δείκτη, εάν η κατάσταση του άκρου της ρωγμής δεν είναι ξεκάθαρη. Η περικρυσταλλική (intergranular) μορφή ρωγμάτωσης, είναι αποτέλεσμα επιλεκτικής προσρόφησης του υδρογόνου κατά μήκος της γραμμής τομής μεταξύ στο όριο του κόκκου και του μετώπου της ρωγμής, και, ίσως, να προέρχεται και από μια υψηλότερη πυκνότητα κατακρημνισμάτων που μπορεί να έχουν διαμορφωθεί κατά μήκος των ορίων των κόκκων [23]. Ο μηχανισμός αυτός αστοχίας ευνοείται

περισσότερο στην περίπτωση της HEAC, ενώ θα μπορούσε να συμβεί και από την τοπική παρουσία υδρογόνου στην κορυφή μιας ρωγμής στην IHAC. Ο Beachem [30], πρότεινε ότι η βασική αλληλεπίδραση διαταραχών – υδρογόνου στους χάλυβες, προκαλεί την διευκόλυνση της κίνησης των διαταραχών ή δημιουργεί διαταραχές ολίσθησης ή και τα δύο, έχοντας σαν συνέπεια την χαλάρωση του πλέγματος. Μια συσσώρευση ικανής συγκέντρωσης υδρογόνου στο πλέγμα ακριβώς μπροστά από την κορυφή της ρωγμής θεωρείται ότι βοηθά την υπερισχύουσα διαδικασία παραμόρφωσης. Παρατηρώντας ομοιότητες ανάμεσα στην ρωγμάτωση από υδρογόνο (hydrogen assisted cracking, HAC), την εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking, SCC) και την προκαλούμενη από προσρόφηση ψαθυροποίηση υγρού μετάλλου σε διάφορα κράματα, ο Lynch [23] πρότεινε ότι η HAC συμπεριλαμβάνει προσρόφηση υδρογόνου στην κορυφή της ρωγμής. Στο μοντέλο του Lynch, το προσροφημένο υδρογόνο αναμένεται να κάνει πιο αδύναμους τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων, διευκολύνοντας, έτσι, την δημιουργία εστιών διαταραχών στην κορυφή της ρωγμής. Το μοντέλο αυτό είναι παρόμοιο με αυτό του Beachem αλλά διαφέρει ως προς το σημείο που επιδρά το υδρογόνο.

Τα στοιχεία που αποδεικνύουν το μηχανισμό αυτό είναι κυρίως θραυσματογραφικά [23,30]. Ειδικά, η γεωμετρία της ενδοκρυσταλλικής θραύσης, κυρίως κατά μήκος επιπέδων με χαμηλούς δείκτες που τέμνουν ενεργά συστήματα ολίσθησης και της διασταύρωσής τους με το μέτωπο της ρωγμής σε μονοκρυσταλλικά κράματα Al και Fe-Si, φαίνεται ότι υποστηρίζει τον μηχανισμό αστοχίας από AIDE. Αντίστοιχα, στην αστοχία με μηχανισμό HEAC σε πολλά κραματικά συστήματα και σε πολυκρυσταλλικές δομές, παρατηρήθηκε υψηλή συγκέντρωση από μικρές ζάρες (dimples) στην επιφάνεια των δημιουργούμενων εδρών σε περικρυσταλλική θραύση. Τα χαρακτηριστικά αυτά του παραπάνω μηχανισμού είναι παρόμοια με εκείνα που προέρχονται από την ψαθυροποίηση υγρού μετάλλου (liquid metal embrittlement, LME), ο μηχανισμός της οποίας είναι αυστηρά περιορισμένος από τον μηχανισμό ρωγμάτωσης επιφάνειας, σε συνέπεια με το μηχανισμό AIDE. Καθώς παρόμοια χαρακτηριστικά θραύσης αναφέρονται τόσο στην HEAC όσο και στην LME, προκύπτει το συμπέρασμα ότι και ο μηχανισμός της AIDE θα λειτουργεί μόνο στην επιφάνεια της ρωγμής [24]. Τρίτον, ο Lynch υποστηρίζει ότι ο πολύ γρήγορος ρυθμός διάδοσης της ρωγμής  $da/dt$  που αναφέρθηκε στην ρωγμάτωση κατά HEAC σε υψηλής αντοχής κράματα εξηγείται μόνο με την ψαθυροποίηση της επιφάνειας, όπως περιγράφεται στον μηχανισμό AIDE, σε

αντίθεση με την HEDE, όπου οι περιοχές που έχουν πάθει ζημιά από το υδρογόνο βρίσκονται μέσα στην ζώνη πλαστικοποίησης της θραύσης μπροστά από την κορυφή της ρωγμής. Επιπλέον υπάρχουν ατομιστικοί υπολογισμοί που δείχνουν ότι η λύση της συνοχής των ατομικών δεσμών λόγω του υδρογόνου μπορούν να υποστηρίξουν και το μηχανισμό της AIDE και τον μηχανισμό της HEDE [33].

Ο μηχανισμός της AIDE αμφισβητείται εξαιτίας της αδυναμίας των αποδεικτικών στοιχείων. Η δομή μιας ολίσθησης στην περιοχή της κορυφής της ρωγμής σε ένα μέταλλο εκτεθειμένο στο υδρογόνο, δεν έχει χαρακτηριστεί ποτέ μέχρι σήμερα ικανοποιητικά έτσι ώστε να προκύπτει εκπομπή διαταραχών οφειλόμενη στο υδρογόνο και η σχετική με αυτή επέκταση της γεωμετρίας της ρωγμής. Τα πολυκρυσταλλικά κράματα υψηλής αντοχής ενισχύονται από ένα σύνθετο δίκτυο από πολύ πυκνά φράγματα στην κίνηση των διαταραχών, τα οποία θα πρέπει να παρέχουν ικανοποιητική αντίσταση έτσι ώστε να καταπνίξουν οποιαδήποτε εκπομπή διαταραχών από το άκρο μιας ρωγμής. Η περικρυσταλλική θραύση είναι χαρακτηριστική της IHAC και της HEAC, όμως η AIDE δεν παρέχει μια ξεκάθαρη εξήγηση γιατί η μορφή θραύσης είναι η επικρατούσα, εκτός από την ενίσχυση των κενών σε μικρή κλίμακα. Η παρουσία πολύ μικρών κενών σε επιφάνειες ενδοκρυσταλλικής θραύσης εξαιτίας HEAC και LME είναι αμφιλεγόμενη. Εκείνοι που υποστηρίζουν την HEDE αποσιωπούν την ύπαρξη μιας οργανωμένης δομής κενών στην επιφάνεια της θραύσης. Το αρχικό επιχείρημα ότι η τα μικρά, ρηγά κενά θα μπορούσαν να διερευνηθούν μόνο με τη χρήση TME (transmission electron microscopy), έχει καταρριφθεί από τις σύγχρονες μεθόδους SEM.

Ρηγά μικροκενά με διάμετρο από 0.02 – 0.04  $\mu\text{m}$  θα έπρεπε να ξεδιαλύνονται με τη μέθοδο αυτή. Όμως, δεν υπήρξε καμιά απόδειξη μιας οργανωμένης δομής στην επιφάνεια της θραύσης, με χαρακτηριστικό την ύπαρξη ρηχών μικροκενών. Ενώ είναι προφανές ότι χρειάζονται επιπλέον στοιχεία που να έχουν προκύψει από συστηματική παρατήρηση, δεν έχουν αναφερθεί ευρέως επιφάνειες τυπικές του μηχανισμού της AIDE. Το επιχείρημα ότι μόνο η AIDE μπορεί να εξηγήσει τους αυξημένους ρυθμούς της διάδοσης της ρωγμής καταρρίπτεται από την ανάλυση της διάχυσης του υδρογόνου, από την επιφάνεια της κορυφής της ρωγμής στα σημεία αστοχίας στη ζώνη πλαστικοποίησης της θραύσης .

### **2.11.3 Οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικότητα (HELP)**

Ο Birnbaum και οι συνεργάτες του πρότειναν ότι το διαλυμένο υδρογόνο ενισχύει την κινητικότητα των διαταραχών, έχοντας σαν αποτέλεσμα μια ακραία τοπική συγκέντρωση των διαταραχών, οι οποίες είναι ικανές να δημιουργήσουν υποκρίσιμη μεγέθυνση της ρωγμής, που, μακροσκοπικά, μπορεί να θεωρηθεί ψαθυρή. [28,34]. Το αποτέλεσμα αυτό έχει αναφερθεί σε υψηλής αντοχής κράματα αλουμινίου, σε καθαρό νικέλιο, σε καθαρό σίδηρο, σε ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, και σε μονής φάσης α-Ti. Ο μηχανισμός HELP διαφέρει από εκείνον της AIDE στο ότι η κινητικότητα των διαταραχών ενισχύεται λόγω της συγκέντρωσης του υδρογόνου γύρω από πυρήνες διαταραχών, έχοντας σαν αποτέλεσμα την μείωση της ελαστικής ενέργειας σε σημεία αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε κινούμενες διαταραχές και σε μια πληθώρα από εμπόδια [34-35]. Καθώς το υδρογόνο μειώνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης, η απαιτούμενη τάση για την κίνηση των διαταραχών μειώνεται και αυτή με αποτέλεσμα να ενισχυθεί η πλαστικότητα. Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή η παρουσία του υδρογόνου σε στερεά διαλύματα, μειώνει τα εμπόδια στην κίνηση των διαταραχών και άρα αυξάνει το ποσοστό παραμόρφωσης που συμβαίνει σε μια τοπική περιοχή ακριβώς δίπλα στην επιφάνεια της θραύσης. Αυτή η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικότητα αποδίδεται στην παρουσία της ατμόσφαιρας υδρογόνου γύρω από τις διαταραχές, η οποία απομονώνει την περιοχή αυτή και εμποδίζει την αλληλεπίδρασή της με άλλα ελαστικά κέντρα όπως άλλες διαταραχές, μεμονωμένα άτομα, κτλ. Αν και ο μηχανισμός αυτός υποστηρίζει ότι η διαδικασία της θραύσης ξεκινάει από μια τοπική πλαστική αστοχία σε μικροσκοπικό επίπεδο, η ψαθυροποίηση εμφανίζεται μακροσκοπικά μειώνοντας την ολκιμότητα, όπως στην περίπτωση μιας δοκιμής εφελκυσμού. Έχει αναφερθεί ο μηχανισμός αστοχίας με τον τρόπο αυτό σε μια ποικιλία από υλικά με διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα και έχει επιβεβαιωθεί ότι ο μηχανισμός αυτός μπορεί να εξηγήσει γενικά την επίδραση του υδρογόνου στην παραμόρφωση (τόσο στην ελαστική όσο και στην πλαστική) και στη θραύση. Τα πρώτα στοιχεία που ενισχύουν το μηχανισμό αυτό είναι η επί τόπου παρατήρηση δοκιμίων σε υψηλής τάσης ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, τα οποία έχουν υποστεί πλαστική παραμόρφωση κατά την έκθεσή τους είτε σε κενό είτε σε υδρογόνο [34]. Τέτοιου είδους παρατηρήσεις αποκάλυψαν ένα αυξημένο αριθμό από συσσωρευμένες διαταραχές, καθώς και έναρξη της κίνησης των διαταραχών, εξαιτίας της παρουσίας του υδρογόνου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Παρόμοια πλαστική παραμόρφωση εμφανίζεται και στην διάδοση ρωγμής στο TEM. Όμως τέτοιου είδους διάδοση συνέβη σε μικρότερες εφαρμοζόμενες τάσεις με παρουσία του υδρογόνου. Για παράδειγμα μια ανενεργή ρωγμή, σχηματισμένη σε περιβάλλον κενού, άρχισε να μεγαλώνει μετά από την προσθήκη υδρογόνου στο μικροσκόπιο. Αυτές οι ρωγμές διαδίδονται κατά μήκος ενός ορίου κόκκου και μέσα στον χώρο του πλέγματος που βρισκόταν δίπλα στο όριο, με το τελευταίο να υπερισχύει όταν ακαθαρσίες όπως S και Ni ήταν παρούσες για να ενισχύσουν την δράση του υδρογόνου. Μελέτες για την επίδραση του υδρογόνου σε δοκίμια μεγαλύτερου όγκου έδειξαν μειωμένη τάση ροής (flow-stress), αυξημένη χαλάρωση τάσεων και διαφοροποιημένη ευαισθησία στο ρυθμό επιβαλλόμενης παραμόρφωσης εξαιτίας του διαλυμένου υδρογόνου. Παρόλα αυτά, η επίδραση του υδρογόνου στην σκλήρυνση / softening είναι αντικρουόμενα, με εκ διαμέτρου αντίθετα αποτελέσματα για τα ίδια κράματα και κάτω από καθεστώς συζήτησης για τις τυχόν διαφορές στον τρόπο και στον χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό διεξαγωγής των πειραμάτων. Ενώ τα μέχρι τώρα στοιχεία μπορούν να επιβεβαιώσουν ότι το υδρογόνο επιδρά στις διαταραχές και επηρεάζει την πλαστική ροή, το θέμα παραμένει ανοιχτό καθώς η υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου, ο υψηλός ρυθμός τριαξονικής τάσης και ο υποβαθμισμένος χαρακτήρας της ζώνης πλαστικοποίησης της κορυφής της ρωγμής, δεν μπορούν να προσομοιωθούν με ακρίβεια από πειράματα μονοαξονικής καταπόνησης.

Ο μηχανισμός HELP αμφισβητείται εξαιτίας της έλλειψης επιπλέον αποδεικτικών στοιχείων. Οι μελέτες με χρήση TEM χρησιμοποιούσαν ένα λεπτό φύλλο (<200 nm) με το πολύ δύο διαστάσεων εντατική κατάσταση και ικανοποιητική πιθανότητα επίδρασης της επιφάνειας στην κίνηση των διαταραχών. Η επίδραση από την επιφάνεια του δοκιμίου μπορεί να γίνει ακόμα μεγαλύτερη από τη μεγάλη διαφυγή του υδρογόνου, η οποία προέρχεται από τη διάσπαση του μοριακού υδρογόνου από τη δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο μικροσκόπιο, και που είναι ικανή να μειώσει τα οξειδία της επιφάνειας και να οξειδώσει το διάλυμα σκλήρυνσης όπως ο άνθρακας και το οξυγόνο. Οι αλλαγές αυτές, και όχι η αλληλεπίδραση μεταξύ υδρογόνου και πυρήνα των διαταραχών, μπορεί να είναι υπεύθυνες για την παρατηρούμενη πλαστικότητα και άρα να συμβαίνουν μόνο στο λεπτό δοκίμιο. Δεν έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες για σύνθετες μικροδομές με πολλαπλά εμπόδια και πολύ μικρές αποστάσεις ολίσθησης, χαρακτηριστικά τυπικά των κραμάτων υψηλής αντοχής. Η γεωμετρία της ροής σε τέτοιου είδους υψηλής αντοχής μικροδομές δεν



έχει αναπτυχθεί. Η μοντελοποίηση της κινητικότητας των διαταραχών δεν συμπεριλαμβάνει την επίδραση της οπισθέλκουσας του υδρογόνου στο μέτωπο κίνησης των διαταραχών.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

#### **ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ NATURALHY) - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ**

##### **3.1 Το πρόγραμμα NATURALHY**

Η χρήση του υδρογόνου ως ένα σημαντικό μέσο μεταφοράς ενέργειας αποτελεί θεμελιώδες στοιχείο για την ανάπτυξη σε παγκόσμια κλίμακα. Παρόλα αυτά, υπάρχουν αρκετές σημαντικές προκλήσεις στην πορεία για την εφαρμογή ενός ολοκληρωμένου ενεργειακού συστήματος, του οποίου όλα τα μέρη θα βασίζονται στο υδρογόνο. Παρά τις προκλήσεις αυτές, αυτή τη στιγμή έχει εκδηλωθεί ένα παγκόσμιο ενδιαφέρον για το υδρογόνο ως μέσο μεταφοράς ενέργειας, με τον ανταγωνισμό να εμφανίζεται προς την Ε.Ε. από την Ιαπωνία και τις Η.Π.Α.. Η επείγουσα πρόοδος προς την ανάπτυξη ενός συστήματος αποκλειστικά για υδρογόνο, απαιτεί την εφαρμογή μιας πρακτικής στρατηγικής, μέσα στα πλαίσια της αξιοποίησης του ήδη υπάρχοντος, εκτεταμένου συστήματος μεταφοράς φυσικού αερίου, σύστημα το οποίο προέκυψε μετά από μεγάλες επενδύσεις για μεγάλη χρονική περίοδο. Η μετάβαση σε ένα σύστημα υδρογόνου, θα είναι μακρά, δαπανηρή και θα απαιτεί σημαντική έρευνα και ανάπτυξη [36].

Οι στόχοι του προγράμματος NATURALHY είναι να δοκιμάσει όλα τα κρίσιμα μέρη ενός τέτοιου συστήματος, προσθέτοντας υδρογόνο στο φυσικό αέριο στο ήδη υπάρχον δίκτυο. Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η προσέγγιση του όλου επιχειρήματος, θα μας παρέχει επιπλέον εμπειρία για την μεταφορά μιγμάτων υδρογόνου και φυσικού αερίου και, με την εφαρμογή τεχνολογιών διαχωρισμού, την χρήση του υδρογόνου σε σταθερές τελικές εφαρμογές.

Το πρόγραμμα NATURALHY προσπαθεί να πετύχει τους στόχους που έχει θέσει μέσω αυτόνομων και αλληλοσυμπληρούμενων σκοπών. Θα γίνει σύγκριση ανάμεσα στα οικονομικά, κοινωνικά και περιβαλλοντικά κόστη και οφέλη από το υδρογόνο, συμπεριλαμβανόμενων και των τεχνολογιών παραγωγής και σε εκείνα που ήδη υπάρχουν, θα διερευνηθούν συστήματα ασφάλειας, αντοχής και ακεραιότητας του δικτύου παροχής, καθώς και θα σχηματιστεί μια μεθοδολογία υποστήριξης η οποία θα δίνει οδηγίες και πολύτιμες πληροφορίες για την τεχνική εφαρμογή ενός συστήματος υδρογόνου.

Η προσέγγιση του όλου προβλήματος γίνεται μέσω ανεξάρτητων και αλληλοσυμπληρούμενων ομάδων εργασίας, κάθε μια εκ των οποίων επικεντρώνεται σε κάποιο διαφορετικό βασικό μέρος του όλου συστήματος. Για τους σκοπούς του προγράμματος συμμετέχουν 39 μέλη με εκτεταμένη εμπειρία και ικανότητες, ανάμεσά τους και μεγάλες εταιρίες διαχείρισης δικτύων, παραγωγοί υδρογόνου, εξειδικευμένοι πρακτικοί και ακαδημαϊκοί ερευνητές σε όλα τα σχετικά πεδία έρευνας. Επιπλέον, συμβουλευτικό ρόλο στην προσπάθεια, παρέχει μια στρατηγική συμβουλευτική επιτροπή αποτελούμενη από αντιπροσώπους από σχετικούς εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς [13].

Η χρήση του ήδη υπάρχοντος δικτύου μεταφοράς φυσικού αερίου, αποτελεί την μόνη ρεαλιστική λύση για την διανομή του υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα μέσα στα επόμενα 30 με 50 χρόνια. Οι βασικοί λόγοι για αυτό είναι [39]:

- Προκύπτουν σημαντικά επενδυτικά και οικονομικά οφέλη από τη χρήση της υπάρχουσας υποδομής η αξία της οποίας εκτιμάται σε εκατοντάδες δισεκατομμύρια euros.
- Η χρήση του υπάρχοντος δικτύου φυσικού αερίου για την αλλαγή προς την οικονομία του υδρογόνου επιταχύνει τον ρυθμό μετάβασης, καθώς και τις καινοτομίες σε όλα τα σχετικά πεδία.

Την παραπάνω προσέγγιση στο πρόβλημα έχουν και οι Η.Π.Α., οι οποίες σε έκθεση του Υπουργείου Ενέργειας (National Hydrogen Energy Roadmap ( 2-3 Απριλίου 2002)) εκτιμούν ότι ένα εθνικό δίκτυο παροχής υδρογόνου μπορεί να προκύψει από τις ήδη υπάρχουσες υποδομές ορυκτών καυσίμων, με τέτοιο τρόπο ώστε να διευκολύνει τόσο τις κεντρικές όσο και τις αποκεντρωμένες εγκαταστάσεις παραγωγής.

Το NATURALHY προσπαθεί να πετύχει τους στόχους που έχει θέσει μέσω των παρακάτω επιμέρους κατευθύνσεων:

- Να προσδιορίσει τις τεχνικές συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορεί το υδρογόνο να εξυπηρετηθεί από το ήδη υπάρχον σύστημα φυσικού αερίου, με αποδεκτές απώλειες, να αποφευχθούν διαρροές και σημαντικές φθορές στο δίκτυο, καθώς και συνέπειες στους τελικούς χρήστες.
- Να αναλύσει τις κοινωνικό-οικονομικές παραμέτρους από τη χρήση μεταβατικών συστημάτων φυσικού αερίου/υδρογόνου και να τις συγκρίνει με τα τωρινά συστήματα φυσικού αερίου, δίνοντας ιδιαίτερη σημασία

στην δημιουργία και τη διατήρηση θέσεων εργασίας, στο κόστος κεφαλαίου και στο συνολικό οικονομικό κόστος.

- Να κάνει εκτιμήσεις για τον κύκλο ζωής, συγκρίνοντας τις εισροές κύριων πόρων και τα περιβαλλοντικά αποτελέσματα από τη χρήση τους, του ήδη υπάρχοντος συστήματος φυσικού αερίου, του μεταβατικού συστήματος φυσικού αερίου/υδρογόνου και του ολοκληρωμένου συστήματος υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένων και των μεθόδων παραγωγής υδρογόνου.
- Να αναπτύξει πρωτοποριακά μέσα (μεμβράνες) για το διαχωρισμό του υδρογόνου από το μίγμα φυσικού αερίου/υδρογόνου: Τα μέσα αυτά θα πρέπει να επιτρέπουν την γρήγορη σύσταση κέντρων ανάπτυξης του υδρογόνου, τα οποία θα προωθούν την σταδιακή μετάβαση στην ολοκληρωμένη οικονομία του υδρογόνου.
- Να δώσει κίνητρα σε όλους τους ενδιαφερόμενους, από την παραγωγή μέχρι την τελική χρήση, να «αγκαλιάσουν» το υδρογόνο.
- Να εκτιμήσει την παρούσα κατάσταση των κανονισμών των σχετικών με την ανάμειξη φυσικού αερίου/υδρογόνου και να κάνει όποιες τροποποιήσεις πρέπει να γίνουν.
- Να αναπτύξει ένα εργαλείο λήψης αποφάσεων για την εκτίμηση των δυνατοτήτων ενός υπάρχοντος δικτύου φυσικού αερίου (μεταφορά, αποθήκευση, διανομή, υποδομή και συσκευές τελικού χρήστη) για μίγματα φυσικού αερίου/υδρογόνου και να αναπτύξει μοντέλα που θα μπορούν να καθορίσουν τις οικονομικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους ολόκληρης της αλυσίδας, από την παραγωγή του υδρογόνου μέχρι την συσκευή του τελικού χρήστη [36].

### **3.2 Προσέγγιση**

Σε ό,τι αφορά στις πιο τεχνικές παραμέτρους, το πρόγραμμα επικεντρώνει στην ασφάλεια, στα μέτρα που μπορούν να εξασφαλίσουν την ασφάλεια σε μακρόχρονα, στις νόρμες και στα πρότυπα, καθώς και στις σταθερές τελικές συσκευές, αγνοεί όμως τελείως την παραγωγή του υδρογόνου.

Το NATURALHY ενσωματώνει όλες τις απαραίτητες δραστηριότητες για να προετοιμάσει με επιτυχία όλους τους ενδιαφερόμενους να χρησιμοποιήσουν το υδρογόνο, κάνοντας χρήση του υπάρχοντος συστήματος μεταφοράς φυσικού αερίου για μίγματα φυσικού αερίου/υδρογόνου. Οι τεχνικές δραστηριότητες έχουν εστιάσει στις παρούσες συνθήκες, στα υλικά, στις κατασκευές, στις συγκυρίες και στον εξοπλισμό σε σχέση με τις συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες των μιγμάτων φυσικού αερίου/υδρογόνου [13].

Το βάρος των τεχνικών παραμέτρων του προγράμματος έχει πέσει στα εξής:

- Στη μεταφορά του αερίου
- Στην αποθήκευση του αερίου
- Στα συστήματα διανομής του αερίου
- Στις υποδομές του τελικού χρήστη και στις σταθερές συσκευές

Αντίστοιχα, σε ό,τι αφορά σε μη τεχνικά ζητήματα, η έρευνα εστιάζει σε:

- Διάφορες εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου και διεργασίες και
- Στην εκμετάλλευση του φυσικού αερίου.

Το NATURALHY είναι χωρισμένο σύμφωνα με τις ακόλουθες 8 ομάδες εργασίας (Work Groups):

- 1<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Κύκλος ζωής και κοινωνικό-οικονομική εκτίμηση
- 2<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Ασφάλεια
- 3<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Ανθεκτικότητα
- 4<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Ακεραιότητα
- 5<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Τελική χρήση
- 6<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Εγχειρίδιο Λήψης Αποφάσεων
- 7<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Διάδοση
- 8<sup>η</sup> ομάδα εργασίας: Συντονισμός Προγράμματος

Η πρώτη ομάδα ασχολείται με τη χρήση του υπάρχοντος συστήματος παροχής αερίου από ένα μίγμα αερίου/υδρογόνου και με την περίπτωση αποκλειστικής χρήσης του υδρογόνου με ένα νέο σύστημα από την αρχή εξολοκλήρου φτιαγμένο για υδρογόνο. Η παρούσα κατάσταση θα αποτελεί και το σύστημα αναφοράς. Δεν έχει προγραμματιστεί καμία εργασία για το κομμάτι της παραγωγής του υδρογόνου και αυτό γιατί αν είχε περιληφθεί θα καθιστούσε ασύμφορη τη σύνταξη του εγχειριδίου λήψης αποφάσεων (6<sup>η</sup> ομάδα εργασίας).

Παρόλα αυτά, η παραγωγή του υδρογόνου, λαμβάνεται υπόψη στην ανάλυση κύκλου ζωής.

Τα τεχνικά πακέτα εργασίας (2<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 6<sup>η</sup>) προέκυψαν από την επίδραση στην ασφάλεια που έχει το γεγονός ότι οι ιδιότητες του υδρογόνου διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του φυσικού αερίου: Η διάχυση του υδρογόνου μέσα στο υλικό του αγωγού μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού (ψαθυροποίηση των χαλύβδινων σωλήνων). Συνεπώς, οι δραστηριότητες καθορίστηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό της αποδοχής ή όχι μιας ατέλειας, την ενημέρωση των σχετικών κριτηρίων εκτίμησης (WP3) καθώς και τις διαδικασίες συντήρησης, τις τεχνικές επισκευών και τον εξοπλισμό επιβεβαίωσης της ακεραιότητας των αγωγών παρουσία μιγμάτων φυσικού αερίου και υδρογόνου. Η ανάγκη για εξοπλισμό παρακολούθησης ατελειών στην περίπτωση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από εκείνη στην περίπτωση του φυσικού αερίου και ακόμα και η πιο μικρή ατέλεια μπορεί να είναι κρίσιμη στην περίπτωση του φυσικού αερίου/υδρογόνου.

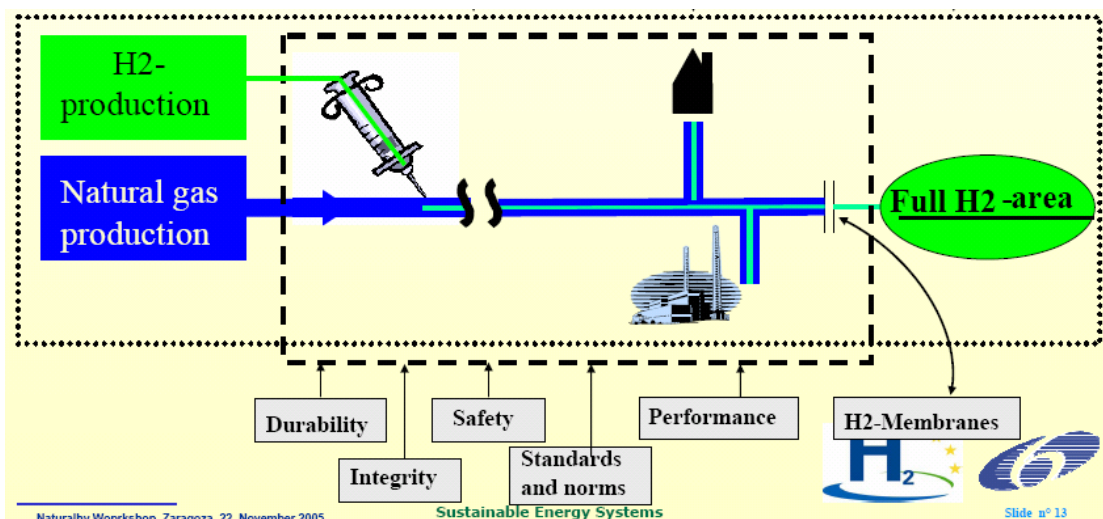
Η 3η ομάδα εργασίας ασχολείται με την ανθεκτικότητα (durability) της παρούσας υποδομής σε συνθήκες μεταφοράς υδρογόνου. Ο τελικός σκοπός της είναι να καθορίσει τα αποδεκτά ποσοστά υδρογόνου που μπορεί να αναμειχθεί με το φυσικό αέριο, με βάση τις επιδράσεις στα χαρακτηριστικά κάθε τμήματος της υπάρχουσας υποδομής φυσικού αερίου, συμπεριλαμβανομένης της μεταφοράς, της διανομής και της τελικής χρήσης. Αυτό μπορεί να κάνει δυνατή την εκτίμηση της διάρκειας ζωής για τα διάφορα δίκτυα, την πρόβλεψη καθυστερήσεων, καθώς και την πρόταση λύσεων ώστε να αποφευχθούν οι καθυστερήσεις αυτές και να δοθούν κατευθυντήριες οδηγίες για την παραγωγή εργαλείων εκτίμησης.

Οι δραστηριότητες της 3<sup>ης</sup> ομάδας εργασίας είναι χωρισμένες σε 6 επιμέρους έργα, των οποίων η παρούσα κατάσταση έχει ως εξής [37]:

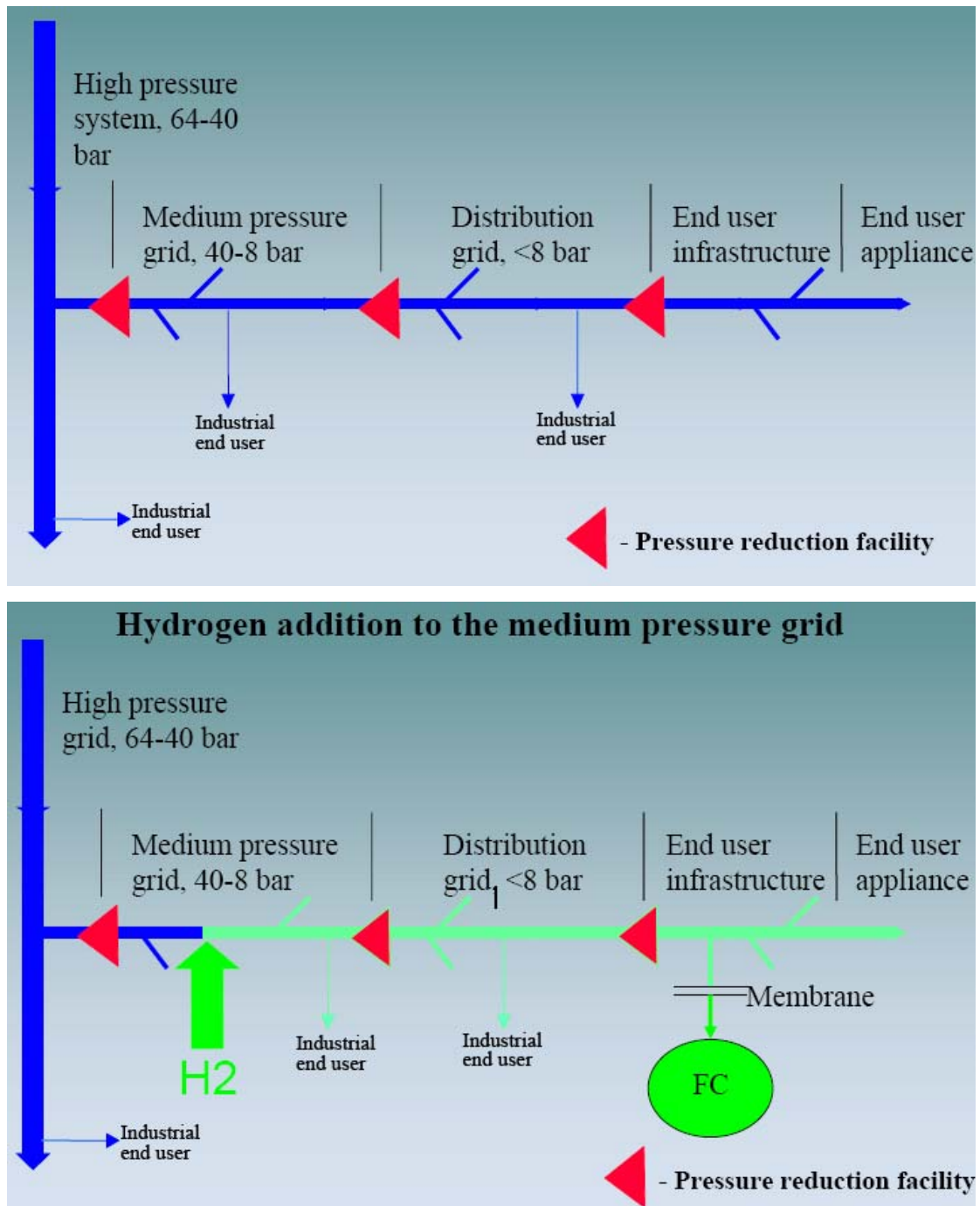
- 3.1 (Αιχμή της τεχνολογίας) παρέχει λεπτομέρειες για τη μέχρι σήμερα γνώση που υπάρχει για την επίδραση του υδρογόνου στα διάφορα υλικά από τα οποία είναι κατασκευασμένο το υπάρχον δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου.
- 3.2 (Αγωγοί μεταφοράς) επικεντρώνει στην ψαθυροποίηση σε 2 χάλυβες (X52 και X70) από το υδρογόνο, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε αγωγούς

μεταφοράς, κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας, π.χ. με ατέλειες λόγω διάβρωσης. Το επίκεντρο της έρευνας είναι η αντοχή σε κόπωση.

- 3.3 (δίκτυο μεταφοράς) είναι επικεντρωμένο στην διαπερατότητα του πολυαιθυλενίου PE (PE80 και PE100) και του πολυβινυλοχλωρίδιου PVC, καθώς και στην γήρανση του πρώτου μετά από ανάμειξη υδρογόνου σε μεθάνιο και, τέλος, στην αξιοπιστία των οικιακών μετρητών αερίου.
- 3.4 (Εσωτερικά δίκτυα) μελετά την επίδραση του υδρογόνου σε υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε σπίτια, όπως οι εύκαμπτοι σωλήνες, οι σύνδεσμοι και οι βαλβίδες. Η εργασίες επικεντρώνονται στην εκτίμηση αδιαπερατότητας των παραπάνω συσκευών.
- 3.5 (Οδηγός εκτίμησης ανθεκτικότητας) ο οποίος ξεκίνησε τον Ιούνιο του 2007, χρησιμοποιώντας δεδομένα από τα έργα 3.2 και 3.3.
- 3.6 (Συντονισμός) στοχεύει να εξασφαλίσει την πρόοδο ανάμεσα στις υποομάδες και την ολοκλήρωση του προγράμματος, σχεδιάζοντας τις λεπτομέρειες ορισμένων δραστηριοτήτων, φέρνοντας σε επαφή τις υποομάδες μεταξύ τους, ελέγχοντας τις προθεσμίες και γενικά διευκολύνοντας την επαφή με όλα τα εμπλεκόμενα μέλη, καθώς και με άλλα παρόμοια προγράμματα που τρέχουν σε Ευρώπη και Η.Π.Α. (HYWAYS, H2 delivery programme, κα.).



Σχ.3.1 Σχηματική παράσταση του πεδίου έρευνας του προγράμματος NATURALHY



Σχ.3.2 Σχηματική παράσταση του δικτύου φυσικού αερίου πριν και μετά τη λειτουργία του με μείγμα φυσικού αερίου/υδρογόνου



### 3.3 Πείραμα

#### 3.3.1 Εξοπλισμός

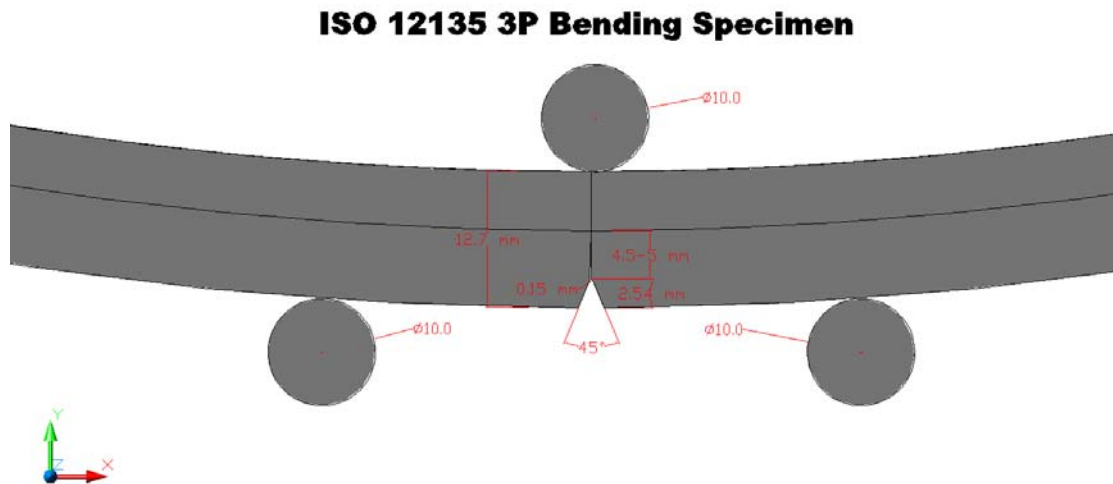
Για την διενέργεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του εργαστηρίου και συγκεκριμένα τα ακόλουθα:

- Υδραυλική μηχανή δοκιμών τύπου MTS 25 tn.
- Στερεοσκόπιο τύπου MZ6 του οίκου LEICA
- Ηλεκτρολυτικό κελί, ειδικά κατασκευασμένο να προσαρμόζεται στην μηχανή δοκιμών, από διαφανές PVC.
- Η συσκευή ηχητικών εκπομπών η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση της έναρξης της ρωγμής αποτελούνταν από τα εξής μέρη:
  1. 2 αισθητήρες
  2. 2 προενισχυτές σήματος
  3. 1 μονάδα καταγραφής δεδομένων (PC)

#### 3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Το πειραματικό μέρος της εργασίας έγινε σύμφωνα με τα πρότυπα του ISO 12135 για αντοχή σε θραύση σε δοκίμια που υποβάλλονται σε κάμψη τριών σημείων. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις δοκιμές είναι χάλυβας API 5L X-70, προερχόμενος από τμήμα αγωγού μεταφοράς φυσικού αερίου μήκους 1 m, με εσωτερική διάμετρο 610 mm (24") και πάχους 14 mm. Ο χάλυβας X-70 είναι ένας μετρίως κραμματωμένος φερριτικός χάλυβας με θεωρητική τιμή ορίου διαρροής τα 70000 psi (482 MPa) και αντίστοιχη τιμή ορίου θραύσης τα 82000 psi (565 MPa). Από τον σωλήνα αυτό κόπηκαν δοκίμια που αντιστοιχούν σε τόξο 45 ° με εγκοπή (Σχ.3.3) και οι διαστάσεις τους είναι:

- Πάχος  $B = 15\text{mm}$
- Πλάτος  $W = 13.2\text{ mm}$
- Απόσταση μεταξύ των στηρίξεων  $S = 53.4\text{ mm}$
- Ονομαστικό μήκος ρωγμής  $a \approx 7.4\text{ mm}$



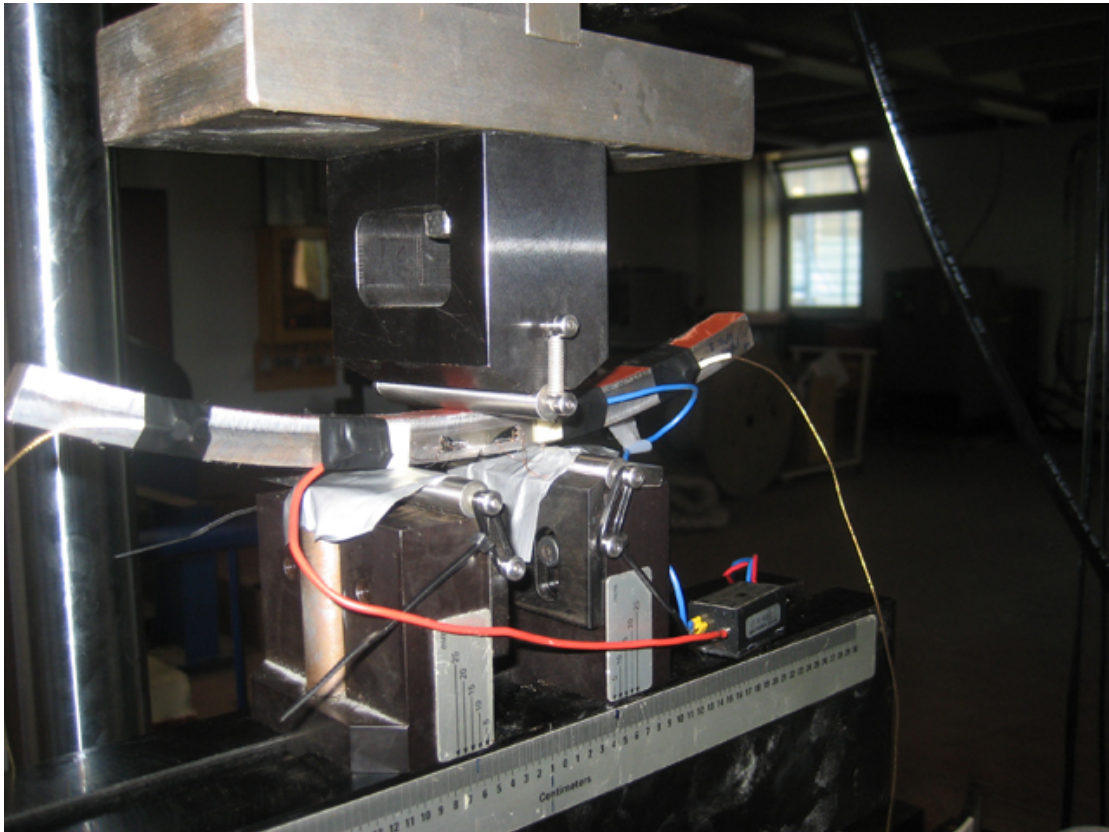
Σχ.3.3 Γραφική απεικόνιση των κυρίων διαστάσεων των δοκιμίων που χρησιμοποιούνται.

Οι παραπάνω διαστάσεις αναφοράς είναι όλες σε συμφωνία με τις προδιαγραφές που δίνονται στο πρότυπο ISO 12135 για τον προσδιορισμό της ημιστατικής αντοχής θραύσης. Το στόμιο της ρωγμής σχηματίζει γωνία 45° με τα τοιχώματα, έχει βάθος 2.54 mm και έχει ακτίνα στην κορυφή της ρωγμής ίση με 0.15 mm. Επιπλέον τα δοκίμια είχαν προρηγματωθεί με κόπωση (fatigue precracked) στον αέρα σύμφωνα με τις προδιαγραφές που δίνονται στο πρότυπο ISO 12135.

Η συνολική πειραματική διαδικασία αποτελείται από τρεις σειρές δοκιμών ως εξής:

- Η πρώτη σειρά δοκιμών (4 δοκίμια) έγινε στον αέρα και υπολογίστηκε η αντοχή σε θραύση και η ενέργεια της θραύσης (Jm) σύμφωνα με τις προδιαγραφές του προτύπου.
- Η δεύτερη σειρά δοκιμών (4 δοκίμια) διεξήχθη σε περιβάλλον υδρογόνου υπό συνεχές ρεύμα έντασης 56 mA, όπου στην προρηγματωμένη περιοχή των δοκιμίων γίνεται απορρόφηση υδρογόνου. Πάλι χρησιμοποιώντας το ίδιο πρότυπο υπολογίστηκε η αντοχή σε θραύση και ο ρυθμός μεταβολής ενέργειας (Jm) σύμφωνα με τις προδιαγραφές του.

- Η Τρίτη σειρά δοκιμών (2 δοκίμια) διεξήχθη σε περιβάλλον υδρογόνου υπό συνεχές ρεύμα έντασης 2 mA, όπου στην προρηγματωμένη περιοχή των δοκιμίων γίνεται απορρόφηση υδρογόνου. Πάλι χρησιμοποιώντας το ίδιο πρότυπο υπολογίστηκε η αντοχή σε θραύση και η ενέργεια της θραύσης ( $J_m$ ) σύμφωνα με τις προδιαγραφές του.



Σχ.3.4 Δοκίμιο κατά τη διεξαγωγή της δοκιμής σε κάμψη τριών σημείων στον αέρα.

Στην πρώτη σειρά δοκιμών, χρησιμοποιήθηκαν 4 δοκίμια, τα οποία φορτίζονται μονοτονικά με συνθήκες ελεγχόμενης μετατόπισης με ρυθμό 0.01 mm/min. Καταγράφονται η επιβαλλόμενη δύναμη και η μετατόπιση της κεφαλής της μηχανής MTS. Ακόμα, έγινε χρήση της συσκευής λήψης ηχητικών εκπομπών [45,50], με σκοπό τη βαθμονόμησή της.

Η δεύτερη και η τρίτη σειρά δοκιμών αποτελούνται από δύο ξεχωριστές φάσεις. Κατά την πρώτη φάση τα δοκίμια καλύπτονται με μονωτικό υλικό (Sikaflex – 291, πολυουρεθάνη, βλ. σχετικό πίνακα στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) το οποίο είναι αδιάβροχο (χρησιμοποιείται σαν στεγανωτικό σε πλαστικά σκάφη), έχει αυξημένη

ελαστικότητα και έτσι αποφεύγεται ο κίνδυνος να σπάσει σε κάποιο σημείο κατά την διεξαγωγή του πειράματος, πράγμα που θα είχε ως άμεση συνέπεια την αλλοίωση των αποτελεσμάτων. Τα μοναδικά σημεία τα οποία μένουν εκτεθειμένα είναι τα άκρα των δοκιμίων και η περιοχή της ρωγμής. Στα άκρα των δοκιμίων και πάνω στο επίπεδο της ρωγμής, τοποθετούνται δύο αισθητήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη λήψη σημάτων ηχητικών εκπομπών. Οι εκπομπές αυτές ενισχύονται και καταγράφονται σε Η/Υ, σε όλη την πειραματική διαδικασία. Ο κύριος λόγος χρήσης των ηχητικών εκπομπών ήταν ο καθορισμός του χρόνου έναρξης της ρωγμής σε κάθε δοκίμιο, ειδικά στις περιπτώσεις της δεύτερης και τρίτης σειράς πειραμάτων όπου τα δοκίμια βρίσκονταν μέσα σε διάλυμα υδρογόνου ενώ ταυτόχρονα ήταν καλυμμένα σχεδόν παντού από το μονωτικό υλικό.

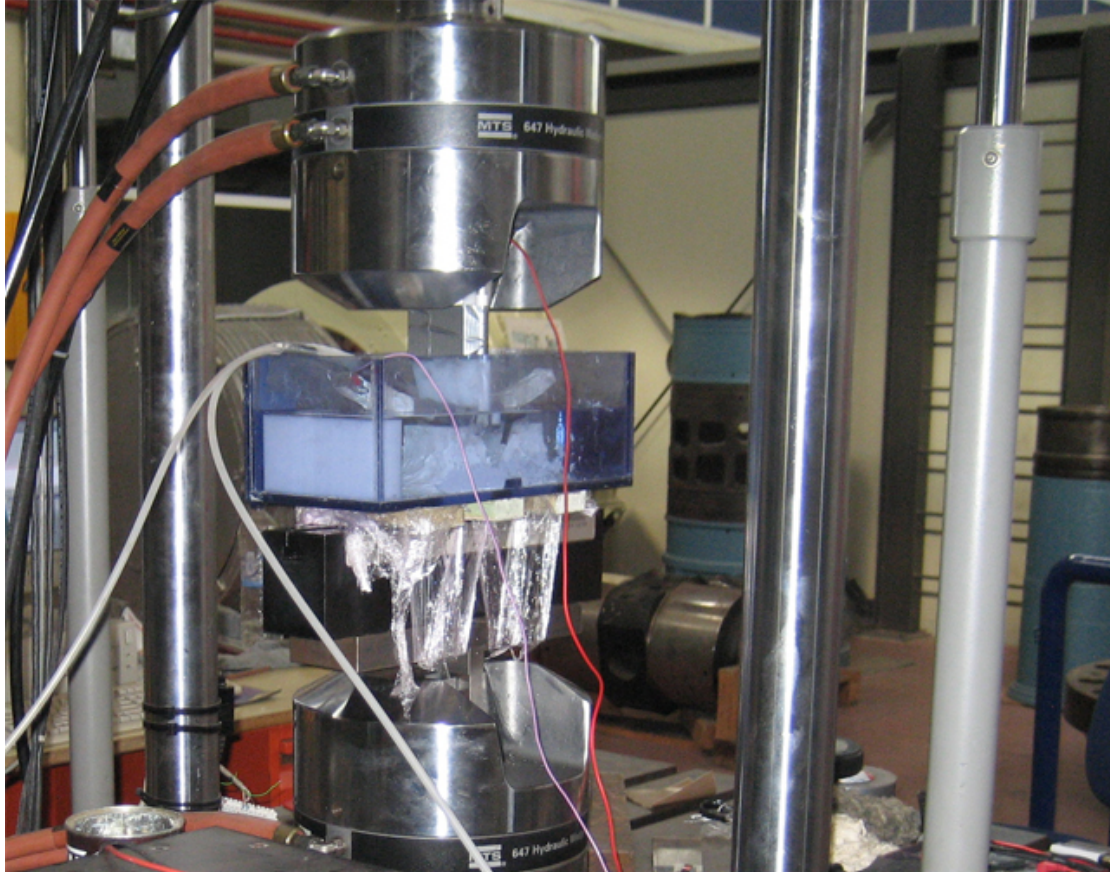
Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε μέσα σε συνθετικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα NS4 [41-43] το οποίο αποτελεί ένα τεχνητό μέσο προσομοίωσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος όπου λειτουργεί ο αγωγός. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος φαίνεται στον Πίνακα 2 που ακολουθεί. Καθ' όλη τη διάρκεια κάθε δοκιμής διοχετευόταν στο παραπάνω διάλυμα αέριο N<sub>2</sub> (χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του O<sub>2</sub>) και CO<sub>2</sub> (χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH), για την εξασφάλιση της ανάδευσης του διαλύματος και τη ρύθμιση του pH σε μια τιμή γύρω στο 6.8 (εύρος μετρήσεων pH από 6.7 έως και 6.9). Το διάλυμα τοποθετήθηκε μέσα σε ειδικά κατασκευασμένο δοχείο από διαφανές PVC, το κάτω μέρος του οποίου στηριζόταν στο κάτω μέρος της μηχανής εφελκυσμού.

### ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1

**Σύσταση του συνθετικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος NSi του εδάφους.**

Σύσταση (mg/l)	Ταξινόμηση			
	NS1	NS2	NS3	NS4
KCl	149	142	37	122
NaHCO <sub>3</sub>	504	1031	559	483
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	159	73	8	181
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	106	254	89	131

Το περιβάλλον υδρογόνου στην περιοχή της ρωγμής εξασφαλίστηκε με την πραγματοποίηση ηλεκτρόλυσης, όπου το ίδιο το δοκίμιο αποτελούσε την κάθοδο, ενώ η άνοδος αποτελούνταν από ηλεκτρόδιο πλατίνας, τοποθετημένο ακριβώς μπροστά από το στόμιο της ρωγμής.



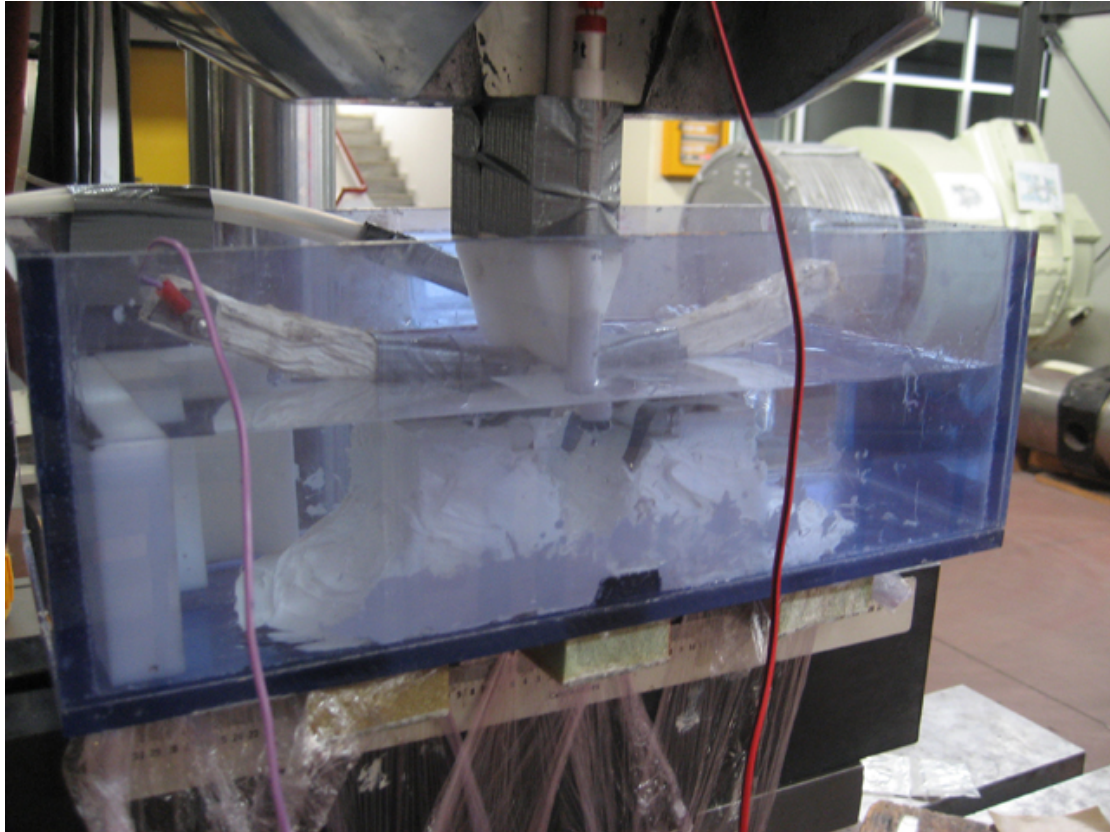
Σχ.3.5 Πειραματική διάταξη διεξαγωγής δοκιμών σε περιβάλλον υδρογόνου.

Η κάθε δοκιμή αποτελούνταν από δύο φάσεις:

- Αρχικά από μια φάση φόρτισης, κατά την οποία τα δοκίμια τοποθετούνταν σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα και φορτίζονταν με δύναμη 1.5 kN, μέσα στην ελαστική περιοχή του δοκιμίου, και φορτίζονταν με υδρογόνο για 24 ώρες.
- Στη συνέχεια ακολουθούσε η δεύτερη φάση του πειράματος όπου το δοκίμιο φορτίζεται μονοτονικά με συνθήκες ελεγχόμενης μετατόπισης με ρυθμό 0.01 mm/min. Η διάρκεια αυτής της φάσης ήταν περίπου 7 – 9 ώρες.

Όλα τα δοκίμια, μετά το τέλος κάθε πειράματος, μπήκαν σε στερεοσκόπιο όπου μετρήθηκε το μήκος προρηγματώσεως λόγω κόπωσης και το τελικό μήκος ρωγμής (σε ορισμένες περιπτώσεις). Στη συνέχεια ακολούθησε η επεξεργασία των μετρήσεων σύμφωνα με το πρότυπο ISO 12135, σύμφωνα με το οποίο μετρήθηκε ο

συντελεστής έντασης τάσης  $K_{IC}$  και ο ρυθμός μεταβολής της πλαστικής ενέργειας ( $J$ -ολοκλήρωμα). Ακολουθεί ο αναλυτικός υπολογισμός για δύο δοκίμια, ένα στον αέρα και ένα σε περιβάλλον υδρογόνου με ρεύμα έντασης 56 mA, καθώς και αναλυτική παρουσίαση όλων των αποτελεσμάτων.



Σχ.3.6 κοντινό πλάνο της δοκιμαστικής διάταξης όπου διακρίνονται το δοκίμιο (κάθοδος) και το ηλεκτρόδιο πλατίνας (άνοδος) ακριβώς μπροστά από τη ρωγμή.

Τα δοκίμια, μετά τη θραύση τους τοποθετήθηκαν σε στερεοσκόπιο όπου μετρήθηκε το μήκος της αρχικής ρωγμής, καθώς και το τελικό μήκος ρωγμής. Ακόμα τραβήχτηκαν φωτογραφίες υπό κλίμακα και καθορίστηκαν τα όρια κάθε σταδίου της πειραματικής διαδικασίας από την επιφάνεια θραύσης για κάθε δοκίμιο.

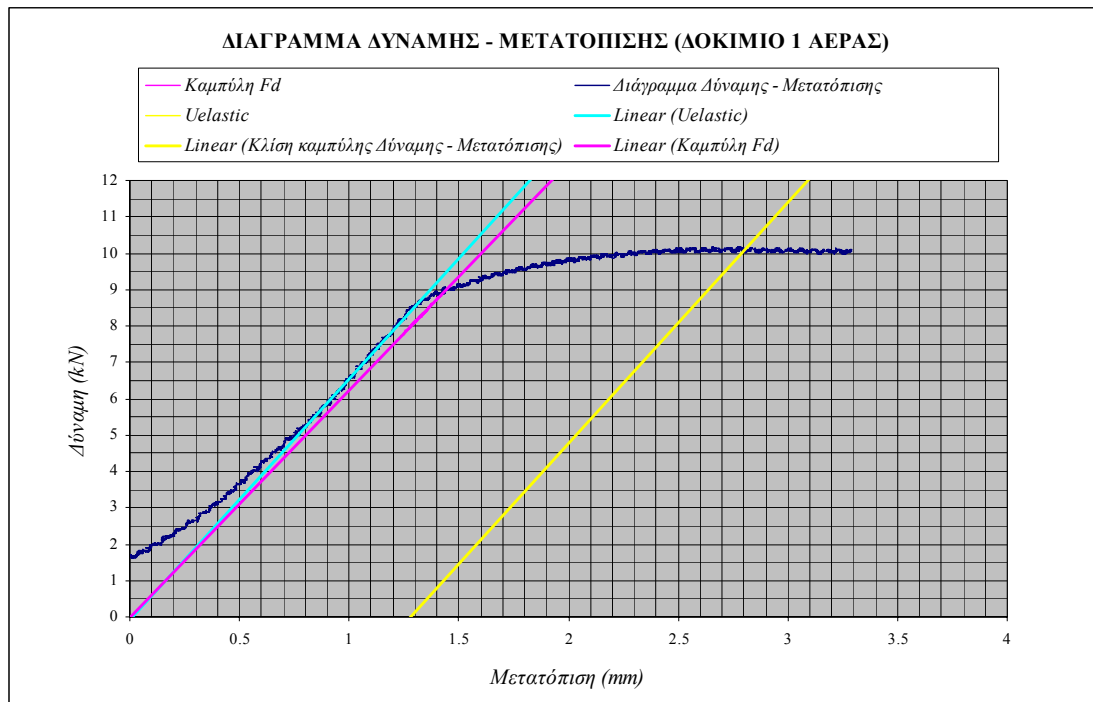


Σχ.3.7 Χαρακτηριστική επιφάνεια θραύσης δοκιμίου σε περιβάλλον υδρογόνου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

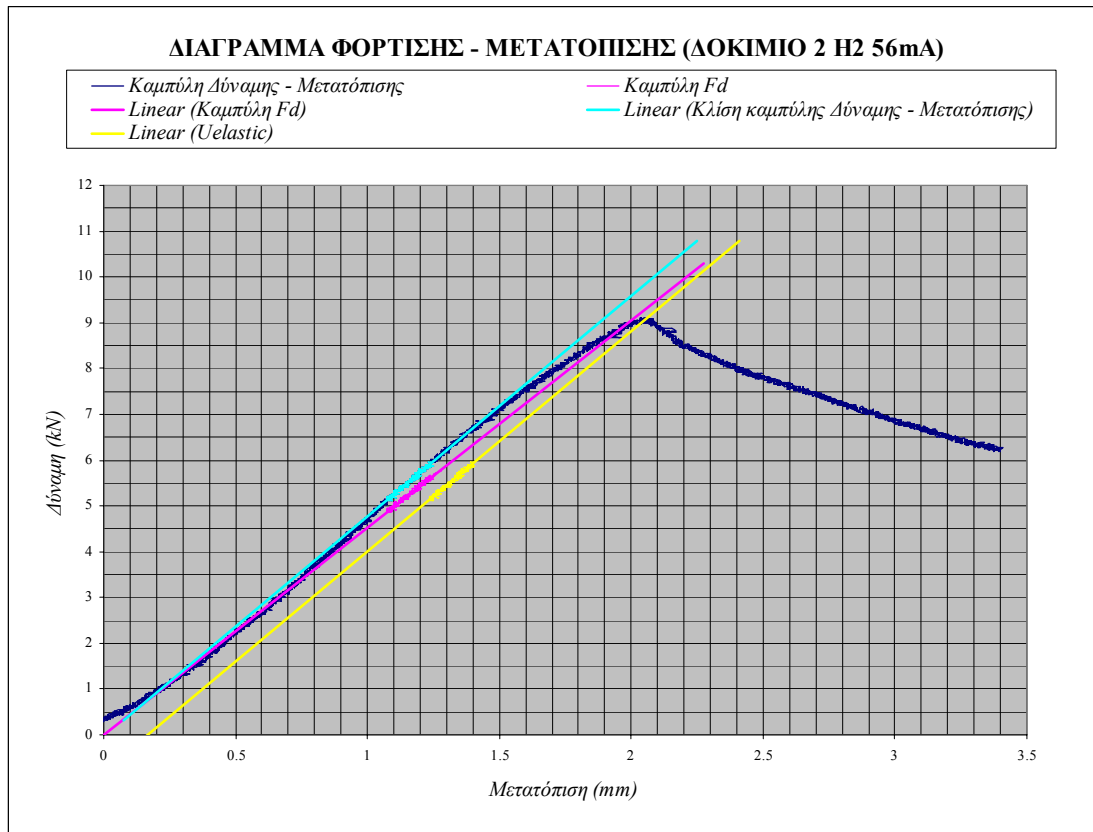
### 4.1 Σύγκριση διαγραμμάτων

Από τις μετρήσεις των πειραμάτων, προέκυψαν τα χαρακτηριστικά διαγράμματα Φόρτισης – Μετατόπισης, των οποίων αντιπροσωπευτικά δείγματα για κάθε περίπτωση φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

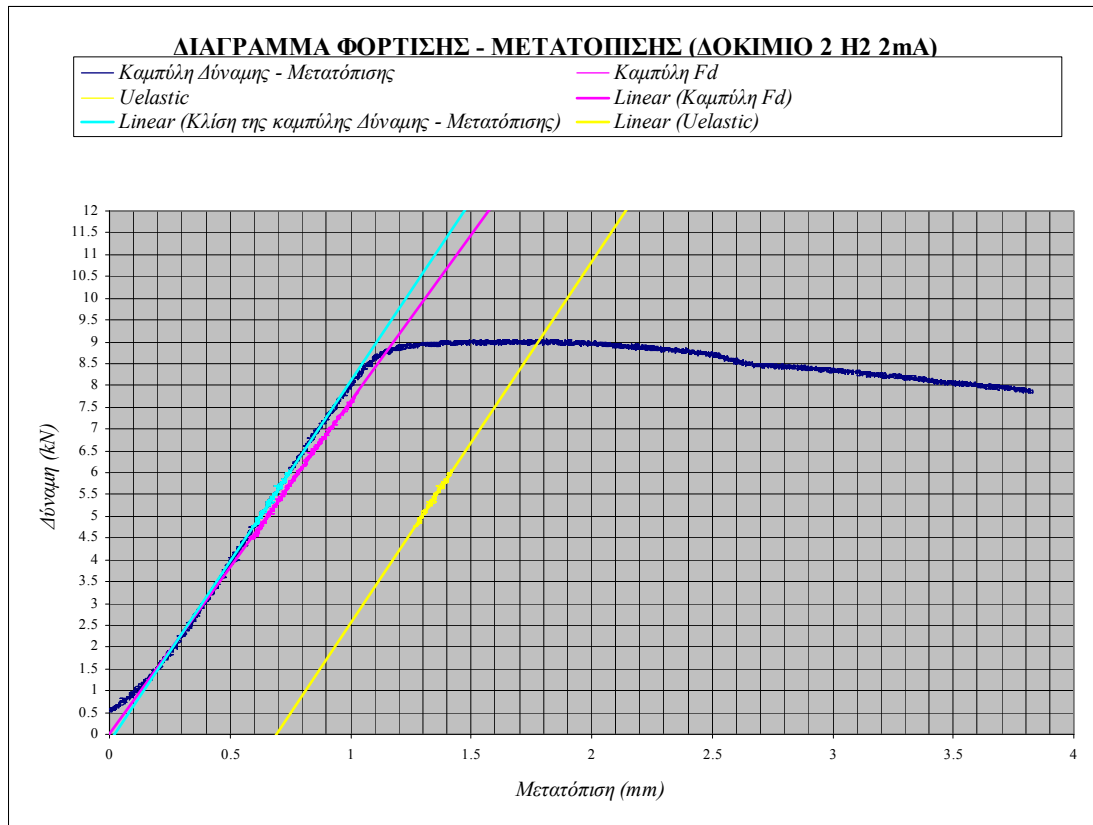


Χαρακτηριστικό των δοκιμίων που δοκιμάστηκαν στον αέρα είναι η μεγάλη περιοχή πλαστικότητας (περιοχή μεταξύ γαλάζιας και κίτρινης ευθείας). Η μετατόπιση του σημείου εφαρμογής της δύναμης από το σημείο έναρξης της διαρροής μέχρι τη θραύση, είναι αρκετά μεγάλη, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα ότι το υλικό παραμορφώνεται πλαστικά για ένα αρκετά μεγάλο διάστημα πριν σπάσει. Αντίστοιχα, σε ότι αφορά στην επιβαλλόμενη δύναμη, η μετάβαση από το σημείο διαρροής στο σημείο θραύσης γίνεται με ομαλό, σταδιακά αυξανόμενο, τρόπο και διαρκεί αρκετό χρονικό διάστημα. Η πλαστική παραμόρφωση έχει χρονική διάρκεια σχεδόν όσο και η ελαστική.





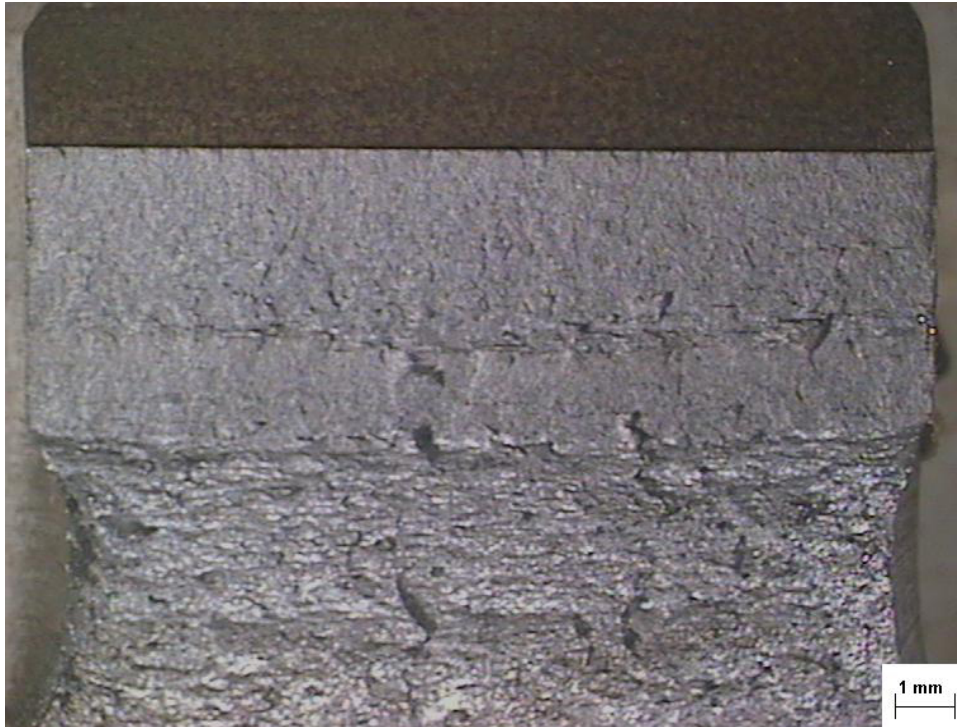
Αντίθετα, στην περίπτωση της δεύτερης σειράς πειραμάτων η πλαστική περιοχή του υλικού είναι πολύ μικρή. Η διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης είναι σχεδόν το 1/3 της ελαστικής, περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό την πιθανότητα να αντιληφθούμε σε μια κατασκευή ότι υπάρχει πρόβλημα. Είναι εμφανές από το διάγραμμα ότι η πλαστική περιοχή έχει συρρικνωθεί σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με την αντίστοιχη δοκιμή στον αέρα. Η μετάβαση από το σημείο έναρξης της διαρροής μέχρι τη θραύση, γίνεται με σχεδόν γραμμικό τρόπο, με κλίση λίγο μικρότερη εκείνης του ελαστικού μέρους της παραμόρφωσης, με αποτέλεσμα ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι τη θραύση, να είναι αρκετά μικρός.



Η τρίτη σειρά δοκιμών βρίσκεται κάπου μεταξύ των δύο προηγούμενων. Η ελαστική περιοχή διατηρείται στα ίδια με πριν επίπεδα, ενώ η αντίστοιχη πλαστική είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη του αέρα, αλλά σαφώς μεγαλύτερη εκείνης των δοκιμών σε υδρογόνο με μεγάλη πυκνότητα ρεύματος. Το διάστημα που μεσολαβεί από την έναρξη της διαρροής μέχρι τη θραύση είναι ίσο περίπου με τα 2/3 του αντίστοιχου από την αρχή της φόρτισης μέχρι το σημείο διαρροής. Η μετάβαση από το σημείο διαρροής στο σημείο θραύσης χαρακτηρίζεται από μια γρήγορη αύξηση του φορτίου η οποία, όμως, στη συνέχεια σχεδόν παραμένει σταθερή μέχρι τη θραύση.

## 4.2 Επιφάνεια θραύσης

Μετά από την φόρτιση στη μηχανή εφελκυσμού και τη θραύση τους, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε οπτικό στερεοσκόπιο τύπου Leica όπου και λήφθηκαν φωτογραφίες των επιφανειών θραύσης για κάθε ένα από αυτά.



Σχ.4.1 Επιφάνεια μετά τη θραύση από δοκίμιο το οποίο έσπασε στον αέρα



Σχ.4.2 Επιφάνεια μετά τη θραύση από δοκίμιο το οποίο έσπασε σε περιβάλλον υδρογόνου

Στην περίπτωση της πρώτης σειράς δοκιμών στον αέρα μπορούμε να παρατηρήσουμε τέσσερις χαρακτηριστικές ζώνες στην επιφάνεια της θραύσης:

- 1<sup>η</sup> : ζώνη λόγω εγκοπής
- 2<sup>η</sup> : ζώνη λόγω προρηγματώσης
- 3<sup>η</sup> : ζώνη διάδοσης της ρωγμής
- 4<sup>η</sup> : ζώνη μετά τη θραύση

Ο τύπος της θραύσης ήταν όλκιμος μέσω σχηματισμού μικροκενών κατά μήκος της τροχιάς θραύσης (dimple fracture).

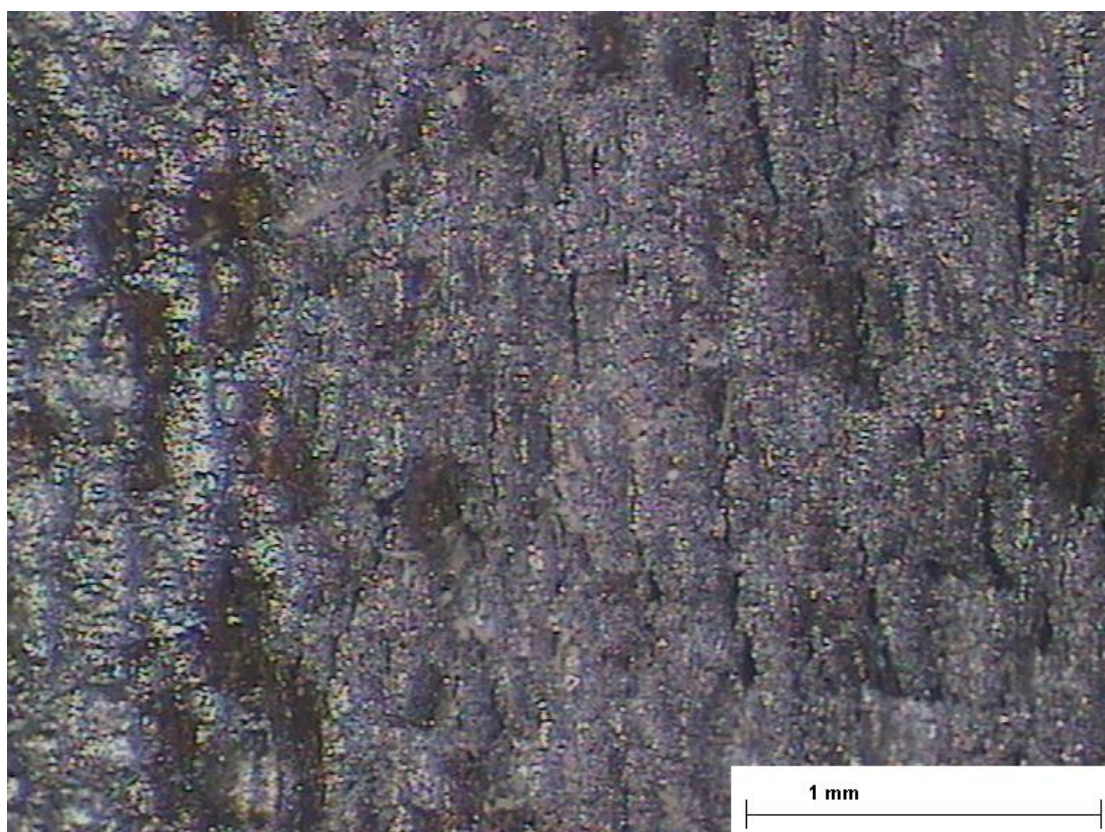
Αντίστοιχες περιοχές μπορούμε να διακρίνουμε και στην περίπτωση του χάλυβα σε περιβάλλον υδρογόνου. Και στην περίπτωση αυτή παρατηρούμε τις ίδιες 4 ζώνες:

- 1<sup>η</sup> : ζώνη λόγω εγκοπής
- 2<sup>η</sup> : ζώνη λόγω προρηγματώσης
- 3<sup>η</sup> : ζώνη διάδοσης της ρωγμής
- 4<sup>η</sup> : ζώνη μετά τη θραύση

Το μέγεθος της ζώνης διάδοσης της ρωγμής στην περίπτωση της τρίτης σειράς δοκιμών (πυκνότητα ρεύματος  $0.97 \text{ mA/cm}^2$ ) ήταν πάρα πολύ μικρό, λιγότερο από 1mm σε εύρος. Βρέθηκε ότι το υδρογόνο μειώνει το μέγεθος των μικροκενών (dimple size) σε σχέση με τα μέταλλα που δεν έχουν υδρογόνο μέσα στο πλέγμα τους.

Μεταξύ των δύο διαφορετικών πυκνοτήτων ρεύματος, φαίνεται ότι η θραύση και στις δύο περιπτώσεις γίνεται με όλκιμο τρόπο, όμως στην υψηλή πυκνότητα ρεύματος, τα μικροκενά που σχηματίστηκαν είχαν πιο μικρή διάμετρο και πιο αραιή διασπορά σε σχέση με εκείνη της χαμηλής πυκνότητας ρεύματος. Η χρήση υψηλής πυκνότητας ρεύματος για την παραγωγή υδρογόνου προκάλεσε τη δημιουργία φυσαλίδων (blisters) στην επιφάνεια του χάλυβα, οι οποίες μπορεί να ευθύνονται για μετασχηματισμούς στην επιφάνεια, δημιουργία νέων εστιών διαταραχών και δημιουργία υδριδίων πάνω της.

Στις 2 εικόνες που ακολουθούν φαίνεται η επιφάνεια θραύσης ενός δοκιμίου που έσπασε σε περιβάλλον υδρογόνου, όπου είναι ξεκάθαρος ο διαχωρισμός των 4 ζωνών. Η δεύτερη εικόνα αποτελεί μεγέθυνση της πρώτης στις ζώνες διάδοσης της ρωγμής (3<sup>η</sup> ζώνη) και στη ζώνη μετά τη θραύση (4<sup>η</sup> ζώνη). Φαίνονται οι χαρακτηριστικοί λάκκοι της όλκιμης θραύσης, όμως είναι μικρότεροι από αυτούς της ζώνης μετά τη θραύση και έχουν μεγαλύτερη διασπορά.



Σχ.4.3 Εικόνα από στερεοσκόπιο επιφάνειας θραύσης δοκιμίου σε περιβάλλον υδρογόνου όπου φαίνονται οι ζώνες από τα διάφορα στάδια της θραύσης και μεγέθυνσή της στην περιοχή μεταξύ των ζωνών 3 και 4.

### 4.3 Υπολογισμός $K_{Ic}$

Μια από τις βασικότερες έννοιες της γραμμικής ελαστικής μηχανικής θεωρίας είναι ότι ασταθής θραύση συμβαίνει όταν ο συντελεστής έντασης τάσης στο άκρο της ρωγμής φτάσει μια κρίσιμη τιμή, τον κρίσιμο συντελεστή έντασης τάσης (critical stress intensity factor) ή  $K_c$ . Για σχετική μετατόπιση τύπου I και μικρή πλαστική παραμόρφωση στο άκρο της ρωγμής (επίπεδη παραμόρφωση), η τιμή αυτή συμβολίζεται με  $K_{Ic}$ .

Το  $K_{Ic}$  παριστάνει την εγγενή ικανότητα ενός υλικού να υποστηρίξει μια δεδομένη εντατική κατάσταση στο άκρο μιας ρωγμής και να αντισταθεί στην προοδευτική επέκταση της ρωγμής κάτω από συνθήκες εφελκυσμού σε επίπεδη παραμόρφωση. Παριστάνει δηλαδή τη δυσθραυστότητα του υλικού και έχει μονάδες  $MN / m^{3/2}$  (ή  $kg / mm^{3/2}$  ή  $ksi(in)^{1/2}$ ).

Σημειώνεται ότι αυτή η ιδιότητα (δηλ. της δυσθραυστότητας) εξαρτάται από το υλικό, τον ρυθμό φόρτισης και τον επιβαλλόμενο περιορισμό (constraint) ως εξής :

$K_c$  = κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης για στατική φόρτιση και συνθήκες εντατικής κατάστασης (plane stress) μεταβλητού περιορισμού. Επομένως, η τιμή αυτή εξαρτάται από το πάχος και τη γεωμετρία του δοκιμίου και από το μέγεθος της ρωγμής.

$K_{Ic}$  = κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης για στατική φόρτιση και συνθήκες επίπεδης παραμόρφωσης (plane strain) μέγιστου περιορισμού. Επομένως, η τιμή είναι η ελάχιστη για παχιά ελάσματα.

Κάθε μια από τις παραπάνω τιμές είναι συνάρτηση και της θερμοκρασίας, ειδικά για τα υλικά εκείνα που παρουσιάζουν το φαινόμενο διάβασης.

Γνωρίζοντας την κρίσιμη τιμή του  $K_I$  για ένα υλικό δεδομένου πάχους και για συγκεκριμένη θερμοκρασία και ρυθμό φόρτισης, ο μελετητής μπορεί να υπολογίσει τα μεγέθη των σφαλμάτων που είναι αποδεκτά για τις συγκεκριμένες τάσεις. Αντίστροφα, μπορούν να υπολογιστούν οι τάσεις που μπορεί να φέρει ασφαλώς μια κατασκευή για δεδομένα σφάλματα [49].

#### **4.3.1 Ρυθμός μεταβολής ελαστικής ενέργειας**

Μετά τον προσδιορισμό του συντελεστή έντασης τάσης,  $K$ , είναι δυνατός ο υπολογισμός του ρυθμού μεταβολής της ελαστικής ενέργειας (strain energy release rate) λόγω διάδοσης της ρωγμής,  $G = dU/da$ .

Για την περίπτωση κατάστασης επίπεδης τάσης (plane stress) αποδεικνύεται ότι

$$G = \frac{K^2}{E}$$

ενώ αντίστοιχα για την περίπτωση επίπεδης παραμόρφωσης (plane strain)

$$G = \frac{K^2}{E}(1 - \nu^2)$$

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν δημοσιευμένες πληθώρα σχέσεων μεταξύ του συντελεστή έντασης τάσης και διαφόρων γεωμετρικών δοκιμίων, σχημάτων, μεγεθών και προσανατολισμού ρωγμών και συνθηκών εξωτερικής φόρτισης.

Ο συντελεστή έντασης τάσης για μια δοκό σε κάμψη τριών σημείων, η οποία περιέχει απλή ακραία ρωγμή, δίνεται από τη σχέση

$$K_I = \frac{F \cdot S}{B \cdot W^{3/2}} \left[ 2.9 \left( \frac{a}{W} \right)^{1/2} - 4.6 \left( \frac{a}{W} \right)^{3/2} + 21.8 \left( \frac{a}{W} \right)^{5/2} - 37.6 \left( \frac{a}{W} \right)^{7/2} + 38.7 \left( \frac{a}{W} \right)^{9/2} \right]$$

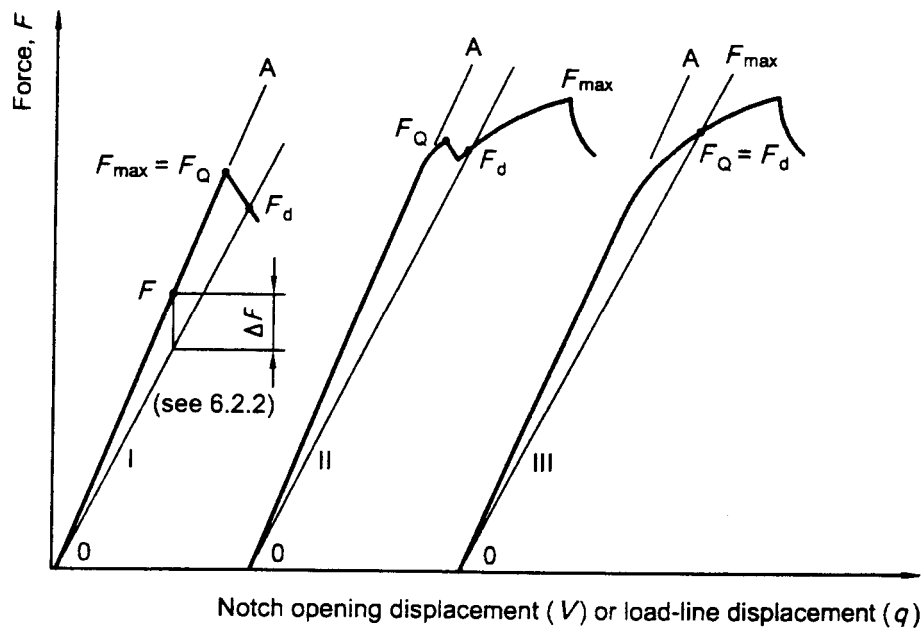
Οι διαδικασίες και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της αντοχής σε θραύση διαφέρουν ανάλογα με το επίπεδο της πλαστικότητας που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες, κάθε μία από τις διαμορφώσεις της προρωγμάτωσης με κόπωση που ορίζονται στη μέθοδο αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μέτρηση οποιασδήποτε παραμέτρου της αντοχής σε θραύση. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι δοκιμές πραγματοποιούνται με την εφαρμογή σταδιακά αυξανόμενες μετατοπίσεις στο δοκίμιο και μετρώντας τις δυνάμεις και τις μετατοπίσεις που παρατηρούνται στη διάρκεια της δοκιμής. Οι δυνάμεις και οι μετατοπίσεις αυτές, χρησιμοποιούνται στη συνέχεια σε συνδυασμό με ορισμένες μετρήσεις πριν και μετά την διεξαγωγή του πειράματος για να καθοριστεί η αντοχή σε θραύση η οποία χαρακτηρίζει την αντίσταση του υλικού στη διάδοση μιας ρωγμής.

Συγκεκριμένες τιμές της αντοχής σε θραύση καθορίζονται από ανεξάρτητα δοκίμια για να καθοριστεί η εκδήλωση της ασταθούς θραύσης ή για να περιγραφεί η σταθερή διάδοση μιας ρωγμής. Το  $K_{IC}$  χαρακτηρίζει την αντίσταση στην επέκταση μιας οξείας ρωγμής έτσι ώστε η εντατική κατάσταση κοντά στο άκρο της ρωγμής να προσομοιάζει με επίπεδη παραμόρφωση και η πλαστική ζώνη του άκρου της ρωγμής να είναι μικρή σε σχέση με το μέγεθος της ρωγμής του δοκιμίου, το πάχος του και τη διασύνδεσή του μπροστά από τη ρωγμή. Ο  $K_{IC}$  θεωρείται ότι είναι μια μέτρηση της δυσθραυστότητας ανεξάρτητη από το μέγεθος αν ισχύουν οι προηγούμενες συνθήκες. Θα πρέπει να ικανοποιούνται συγκεκριμένα κριτήρια για να μπορέσουν οι μετρήσεις να εκληφθούν σαν πραγματικές τιμές του  $K_{IC}$  [49].

#### 4.3.2 Καθορισμός της δυσθραυστότητας $K_{IC}$ σε επίπεδη παραμόρφωση

Όπως φαίνεται και στο Σχ.4.4 σχεδιάζεται η ευθεία  $0F_d$  η οποία ξεκινά από την αρχή των αξόνων και έχει κλίση κατά  $\Delta F/F$  μικρότερη από την εφαπτομένη  $0A$  του γραμμικού τμήματος των μετρήσεων. Η τιμή του λόγου  $\Delta F/F$  για ερμηνεία της δύναμης σαν συνάρτηση της μετατόπισης της γραμμής φόρτισης, για δοκίμιο κάμψης, θα είναι:

$$\Delta F/F = 0.04$$



Σχ.4.4 Ορισμός της τιμής  $F_Q$  (για τον προσδιορισμό του  $K_Q$ )



Η τιμή  $F_Q$  που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς είναι η μέγιστη τιμή της δύναμης η οποία προηγείται της  $F_d$ , όπως φαίνεται στο Σχ.4.4 για τους τύπους I και II της μορφής των δεδομένων, ενώ είναι ταυτόσημη με την  $F_d$  για τον τύπο III καμπύλης.

Η μέγιστη δύναμη  $F_{max}$  που φέρει το δοκίμιο καταγράφεται, και ο υπολογίζεται ο λόγος  $F_{max}/F_Q$ . Αν η τιμή του είναι μεγαλύτερη από την τιμή 1.1, το  $K_Q$  θεωρείται ότι δεν έχει επαρκή σχέση με το  $K_{IC}$  και οι μετρήσεις ερμηνεύονται με βάση το J-ολοκλήρωμα, αλλιώς το  $K_Q$  υπολογίζεται σύμφωνα με τα παρακάτω.

### 4.3.3 Υπολογισμός του $K_Q$

Το  $K_Q$  υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση για δοκίμιο κάμψης τριών σημείων χρησιμοποιώντας τις τιμές B, W και  $a_0$ :

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(BB_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]$$

$$\text{όπου } g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}}$$

S = απόσταση μεταξύ των στηρίξεων του δοκιμίου =  $4W + 0.2W = 53.43$  mm

W = το πλάτος του δοκιμίου = 13.2 mm

B = το πάχος του δοκιμίου = 15 mm

Η τιμή του  $K_Q$  η οποία προκύπτει είναι ίση με την τιμή  $K_{IC}$  την οποία θέλουμε να υπολογίσουμε αν ικανοποιούνται όλες οι μέχρι τώρα προϋποθέσεις συμπεριλαμβανομένων και των ακόλουθων:

$$a_0, B, (W - a_0) \geq 2.5 \left( \frac{K_Q}{R_{P0.2}} \right)^2$$

$$K_f \leq 0.6 K_Q \left[ \frac{(R_{P0.2})_P}{(R_{P0.2})_t} \right]$$

Αν δεν ικανοποιούνται όλες οι προϋποθέσεις της μεθόδου, η τιμή του αποτελέσματος δεν λογίζεται σαν  $K_{IC}$  αλλά τα δεδομένα του πειράματος εκτιμούνται με βάση το μέγεθος J.

Τα πειραματικά δεδομένα μετά την επεξεργασία τους έδωσαν τα εξής αποτελέσματα για το  $K_Q$ :

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2**

Δοκίμιο		$F_{max}/F_Q$	$K_Q$ ( $MPa\sqrt{m}$ )	M.O. $K_Q$ ( $MPa\sqrt{m}$ )
ΑΕΡΑΣ	1	1.137	66.27	66.065
	2	1.15	66.39	
	3	1.174	65.44	
	4	1.13	66.16	
H2 56mA	1	1.081	64.95	64.693
	2	1.008	66.33	
	3	1.171	64.85	
	5	1.198	62.64	
H2 2mA	1	1.034	67.757	70.713
	2	1.061	73.67	

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι δεν είναι εφικτός ο υπολογισμός του  $K_{IC}$  με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε, κυρίως εξαιτίας της σημαντικής διαφοράς μεταξύ της δύναμης  $F_Q$  των υπολογισμών και της αντίστοιχης μέγιστης τιμής της δύναμης  $F_{max}$  που καταγράφηκε. Ειδικά στην περίπτωση των δοκιμών στον αέρα καμία από τις μετρήσεις δεν ήταν μέσα στα όρια που θέτει το πρότυπο. Αντίθετα, στην δεύτερη σειρά δοκιμών (υδρογόνο, 56mA), σε ορισμένα από τα δοκίμια, καθώς και σε όλη την τρίτη σειρά δοκιμών (υδρογόνο 2mA), ο λόγος  $F_{max}/F_Q$  ήταν μικρότερος από το 1.1 της απαίτησης του προτύπου. Ακόμα, όμως, και στις περιπτώσεις αυτές, η τιμή του  $K_Q$  που υπολογίστηκε, δεν κάλυπτε την απαίτηση του μεγέθους των διαστάσεων σε σχέση με την προκύπτουσα τιμή του  $K_Q$  η οποία είναι:

$$a_0, B, (W - a_0) \geq 2.5 \left( \frac{K_Q}{R_{p0.2}} \right)^2$$

όπου  $R_{p0.2}$  είναι το όριο θραύσης για τον συγκεκριμένο χάλυβα το οποίο στην περίπτωση του X-70 είναι  $R_{p0.2} = 565 MPa$ . Μετά από πράξεις προέκυψε ότι για κανένα από τα εξεταζόμενα δοκίμια δεν ικανοποιούνταν η παραπάνω συνθήκη οπότε η τιμή  $K_Q$  που υπολογίστηκε με την προηγούμενη μέθοδο, δεν μπορεί να θεωρηθεί ίση με την ζητούμενη τιμή  $K_{IC}$ . Συνεπώς τα πειραματικά δεδομένα πρέπει να εκτιμηθούν με βάση το μέγεθος J.

#### 4.4 Έργο της δύναμης

Το ολικό έργο της δύναμης  $U$  προκύπτει σαν το εμβαδόν της περιοχής κάτω από το διάγραμμα Δύναμης – Μετατόπισης μέχρι το σημείο μέγιστης δύναμης. Η μέτρηση κάθε εμβαδού έγινε με τον κανόνα του Simpson.

Η επίδραση του υδρογόνου στον χάλυβα X-70, προκαλεί απώλεια των πλαστικών του ιδιοτήτων σε σχέση με την συμπεριφορά του στον αέρα. Και στις δύο καταστάσεις φόρτισης με υδρογόνο (πυκνότητες ρεύματος), η πλαστικότητα πριν από τη μέγιστη δύναμη στο διάγραμμα Δύναμης-Μετατόπισης, έχει μειωθεί κατά ένα ποσοστό γύρω στο 60 %, γεγονός που οδηγεί στην πρόωρη θραύση του δοκιμίου στο υδρογόνο, σε σχέση με εκείνη στον αέρα. Άρα, λοιπόν, επιβεβαιώνεται και αυτό το οποίο φαίνεται με μια πρώτη ματιά από τα διαγράμματα Φόρτισης – Μετατόπισης, ότι δηλαδή, ο χάλυβας, παρουσία του υδρογόνου, παραμορφώνεται ελαστικά μέχρι το σημείο όπου ο συντελεστής έντασης τάσης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του, το οποίο παραμένει περίπου σταθερό, αλλά φτάνει στο σημείο μέγιστης δύναμης πιο γρήγορα, δίνοντας μικρότερες πλαστικές παραμορφώσεις.

Από τις μετρήσεις προκύπτει ότι το αποτέλεσμα της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος, η οποία στην πρώτη περίπτωση ( $27 \text{ mA/cm}^2$ ) προκαλεί μια ελάττωση της πλαστικότητας περίπου ίση με το 61% της αρχικής της τιμής. Στην δεύτερη περίπτωση ( $0.97 \text{ mA/cm}^2$ ) προκύπτει απώλεια πλαστικού έργου που φτάνει περίπου το 53% της αρχικής τιμής.

Η πυκνότητα ρεύματος επηρεάζει την παραγωγή του υδρογόνου με αποτέλεσμα στην πρώτη περίπτωση να έχουμε αυξημένη παραγωγή του και άρα πολύ μεγάλα ποσοστά υδρογόνου. Το υδρογόνο αυτό βρίσκεται εγκλωβισμένο σε περιοχές μέσα στο πλέγμα του χάλυβα, αλλά και σε αέρια κατάσταση στον περιβάλλοντα χώρο και κυρίως στην περιοχή της εγκοπής του δοκιμίου. Το αποτέλεσμα είναι μεγάλη ποσότητα από το παραγόμενο υδρογόνο να μην εισχωρεί στο χάλυβα αλλά να χάνεται στο περιβάλλον. Αντίθετα στην δεύτερη περίπτωση ηλεκτρόλυσης όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι σε χαμηλά επίπεδα και οι συνθήκες του πειράματος, σε ό,τι αφορά την απορροφούμενη ποσότητα υδρογόνου από το χάλυβα, είναι πολύ πιο κοντά στις πραγματικές συνθήκες ( αέριο υδρογόνο υπό πίεση 70 bar στο εσωτερικό σωλήνα), η ποσότητα του υδρογόνου η οποία παράγεται δεσμεύεται σε μεγάλο βαθμό από το δοκίμιο και τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις είναι πιο κοντά στα δεδομένα των συνθηκών λειτουργίας.

#### 4.5 Υπολογισμός του $J_0$

Ο θεωρητικός υπολογισμός των ζητούμενων μεγεθών έγινε με βάση την θεωρία του Rice για ελαστοπλαστική συμπεριφορά. Πρώτος αυτός εφάρμοσε την αρχή διατήρησης της ενέργειας σε ένα σώμα 2 διαστάσεων το οποίο περιείχε μια ατέλεια. Η βασική έρευνα στην ελαστοπλαστική μηχανική των θραύσεων είναι εκείνη που βασίστηκε στο θεωρητικό έργο των Rice και Hutchinson. Στην περίπτωση της ελαστοπλαστικής μηχανικής των θραύσεων, οι Begley και Landes μπόρεσαν να καθιερώσουν την παράμετρο του J-ολοκληρώματος σαν το βασικό κριτήριο της ελαστοπλαστικής θραυστομηχανικής.

Ψάχνοντας για ένα κριτήριο αστοχίας το οποίο θα επέτρεπε την πρόβλεψη της θραύσης, τόσο για μικρή όσο και για μεγάλη τιμή πλαστικότητας, μπορούμε να αναγνωρίσουμε στο J-ολοκλήρωμα τα εξής τρία χαρακτηριστικά:

- α) Για γραμμική ελαστική συμπεριφορά έχει την ίδια τιμή με το G
- β) Στην ελαστοπλαστική συμπεριφορά χαρακτηρίζει την περιοχή του άκρου της ρωγμής και αναμένεται να είναι η πλέον έγκυρη μέτρηση και κάτω από μη γραμμικές συνθήκες
- γ) Μπορεί να εκτιμηθεί πειραματικά με απλό τρόπο, γεγονός το οποίο πηγάζει από την ανεξαρτησία της διαδρομής ολοκλήρωσης και την ερμηνεία της εκλυόμενης ενέργειας.

Ο Rice έδειξε ότι για πλαστική παραμόρφωση το J-ολοκλήρωμα μπορεί να ερμηνευτεί σαν η δυναμική ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε δύο διαφορετικά φορτιζόμενα σώματα τα οποία έχουν παρόμοιου μεγέθους ρωγμή.

Η ενεργειακή ερμηνεία του J-ολοκληρώματος δεν είναι αυστηρά έγκυρη στην περίπτωση μιας ρωγμής η οποία διευρύνεται, επειδή η πλαστική παραμόρφωση καθίσταται άκυρη όταν γίνει αποφόρτιση. Άρα το J-ολοκλήρωμα δεν μπορεί να προκύψει από την διαθέσιμη ενέργεια για διάδοση της ρωγμής σε ελαστοπλαστικά υλικά.

Οι Rice, Paris και Merkle προσπάθησαν να καθορίσουν κάποιες κρίσιμες τιμές για το J, σε πειραματικές συνθήκες καταγραφής φόρτισης και βέλους κάμψης, σε δοκίμια κάμψης. Υποθέτοντας ότι το δοκίμιο έχει τόσο βαθιά ρωγματωθεί με τρόπο τέτοιο ώστε η μοναδική διάσταση που να επιδρά στο δοκίμιο να είναι το εναπομένον πλάτος του b, κατέληξαν στη σχέση

$$J = \frac{2}{b} \int_0^{\Phi} M d\Phi$$

όπου  $M$  είναι η ροπή ανά μονάδα πάχους,  $\Phi$  είναι η στροφή που προκύπτει από την  $M$  στο δοκίμιο μείον την αντίστοιχη στροφή που προκύπτει από την ίδια τιμή της  $M$  σε ένα δοκίμιο χωρίς ρωγμή.

Τα παραπάνω μπορούν να γραφούν και με τη μορφή:

$$J = \eta \frac{A}{bB}$$

όπου  $A$  είναι το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη του διαγράμματος φόρτισης – μετατόπισης,  $B$  είναι το πάχος του δοκιμίου,  $b$  είναι το εναπομείναν πλάτος του δοκιμίου και  $\eta$  μια σταθερά η οποία για βαθιά ρωγματωμένο δοκίμιο έχει την τιμή 2 [47-48].

Βάζοντας στην παραπάνω σχέση όπου  $A$  το συνολικό έργο ( $U$ ) της δύναμης μέχρι το σημείο θραύσης  $b$  το μέγεθος  $W - a_0$  για κάθε δοκίμιο, λαμβάνουμε μια τιμή για το  $J$  για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Τα αποτελέσματα για κάθε δοκίμιο φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3**

Δοκίμιο	1 ΑΕΡΑΣ	2 ΑΕΡΑΣ	3 ΑΕΡΑΣ	4 ΑΕΡΑΣ	1 H2 56mA	2 H2 56mA	3 H2 56mA	5 H2 56mA	1 H2 2mA	2 H2 2mA
$J_{RICE}$ ( $MJ/m^2$ )	472.86	323.98	434.49	408.77	290.2	228.2	283.8	340.9	275.59	184
M.O.				410.025				285.77		229.79
Απώλεια σε σχέση με τον αέρα (%)								30.3		43.5

Από το πρότυπο ISO 12135 προκύπτει ότι η τιμή  $J_0$  ορίζεται σαν το άθροισμα 2 μερών του συνολικού ρυθμού μεταβολής της ενέργειας, του ελαστικού  $J_e$  και του πλαστικού  $J_p$ . Το ελαστικό μέρος  $J_e$  είναι συνάρτηση του μεγέθους  $K_Q$ , και των διαστάσεων του δοκιμίου και για επίπεδη παραμόρφωση (plane strain) δίνεται από τη σχέση:

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right]$$

Το αντίστοιχο πλαστικό μέρος του  $J_0$ ,  $J_p$  προκύπτει από τον υπολογισμό του πλαστικού έργου  $U_p$  (εμβαδόν κάτω από το διάγραμμα δύναμης – μετατόπισης) αφαιρώντας από το συνολικό πλαστικό έργο  $U$  το τμήμα που αντιστοιχεί στην ελαστική παραμόρφωση  $U_e$ . Θα είναι, λοιπόν

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)}$$

και

$$J_0 = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)}$$

Μετά από τους υπολογισμούς προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα για το μέγεθος  $J_0$ , τα οποία φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5**

Δοκίμιο	1 ΑΕΡΑΣ	2 ΑΕΡΑΣ	3 ΑΕΡΑΣ	4 ΑΕΡΑΣ	1 H2 56mA	2 H2 56mA	3 H2 56mA	5 H2 56mA	1 H2 2mA	2 H2 2mA
$J_0$ (MJ/m <sup>2</sup> )	294.24	278.87	333.1	322.8	143.42	58.71	155.28	122.75	174.36	112.48
M.O.				307.3				120.04		143.42
Απώλεια σε σχέση με τον αέρα (%)								60.94		53.33

Τα παραπάνω αποτελέσματα που προκύπτουν για την τιμή  $J_0$  δεν είναι ανεξάρτητα των διαστάσεων του δοκιμίου. Για το λόγο αυτό αντί του συμβολισμού  $J_0$  θα πρέπει να χρησιμοποιείται ο αντίστοιχος  $J_{m(B)}$ , δηλαδή στην περίπτωσή μας όπου το πλάτος του δοκιμίου B είναι B = 15 mm οι παραπάνω τιμές θα γράφονται σαν  $J_{m(15)}$ .

#### **4.6 Ηχητικές εκπομπές**

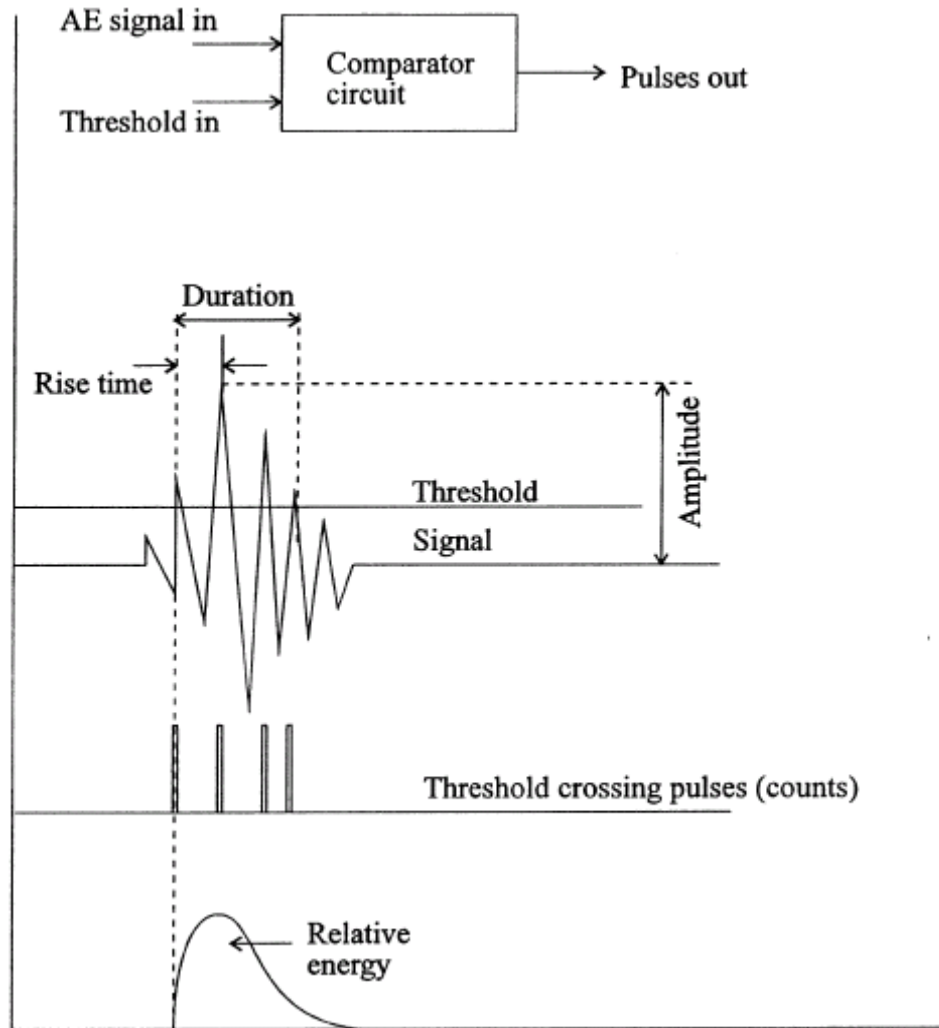
Οι ηχητικές εκπομπές είναι ουσιαστικά κύματα ελαστικής τάσης, τα οποία παράγονται από μια ταχύτατη έκλυση ενέργειας από μια τοπική πηγή μέσα στο καταπονούμενο υλικό και μπορεί να εντοπιστεί από αισθητήρες. Οι πηγές των ηχητικών εκπομπών είναι διαδικασίες σχετιζόμενες με ατέλειες όπως οι επεκτάσεις των ρωγμών και οι πλαστικοποίηση του υλικού στην περιοχή υψηλών τάσεων δίπλα ακριβώς στην κορυφή της ρωγμής. Γενικά η μορφή του αρχικού κύματος αλλάζει κατά τη διάδοση διαμέσου του υλικού και το ενισχυμένο σήμα που λαμβάνεται από τον πιεζοηλεκτρικό αισθητήρα έχει πολύ μικρή σχέση με τον αρχικό παλμό.

Οι πιο διαδεδομένες μετρούμενες παράμετροι του σήματος των ηχητικών εκπομπών είναι οι απαριθμήσεις/ συμβάντα (counts) στη ορισμένη διάρκεια, το εύρος σήματος (amplitude), η διάρκεια (duration), ο χρόνος μεταξύ κορυφών (rise time) και η περιοχή κάτω από το ανορθωμένο σήμα (Measured Area Rectified Signal Energy, MARSE ή alternatively counts energy) όπως φαίνεται στο Σχ.4.5.

Μαζί με τις παραμέτρους αυτές λαμβάνονται υπόψη μέσω υπολογιστή σημαντικές εξωτερικές μεταβλητές όπως η στιγμή του κάθε συμβάντος, η τιμή του επιβαλλόμενου φορτίου, ο αριθμός των επαναλήψεων σε μια δοκιμή κόπωσης και το επίπεδο του θορύβου.

Η πλειοψηφία των ερευνητών έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι μόνο τα συμβάντα τα οποία γίνονται κοντά στο μέγιστο ή στο μεγαλύτερο φορτίο σχετίζονται άμεσα με την διάδοση μιας ρωγμής. Συνεπώς χρησιμοποιούν αυτόματες, ηλεκτρονικά ελεγχόμενες θύρες ελέγχου για να εντοπίσουν και να μετρήσουν τις εκπομπές εκείνες που συμβαίνουν μέσα στην περιοχή από 10% έως 30% του μέγιστου φορτίου.

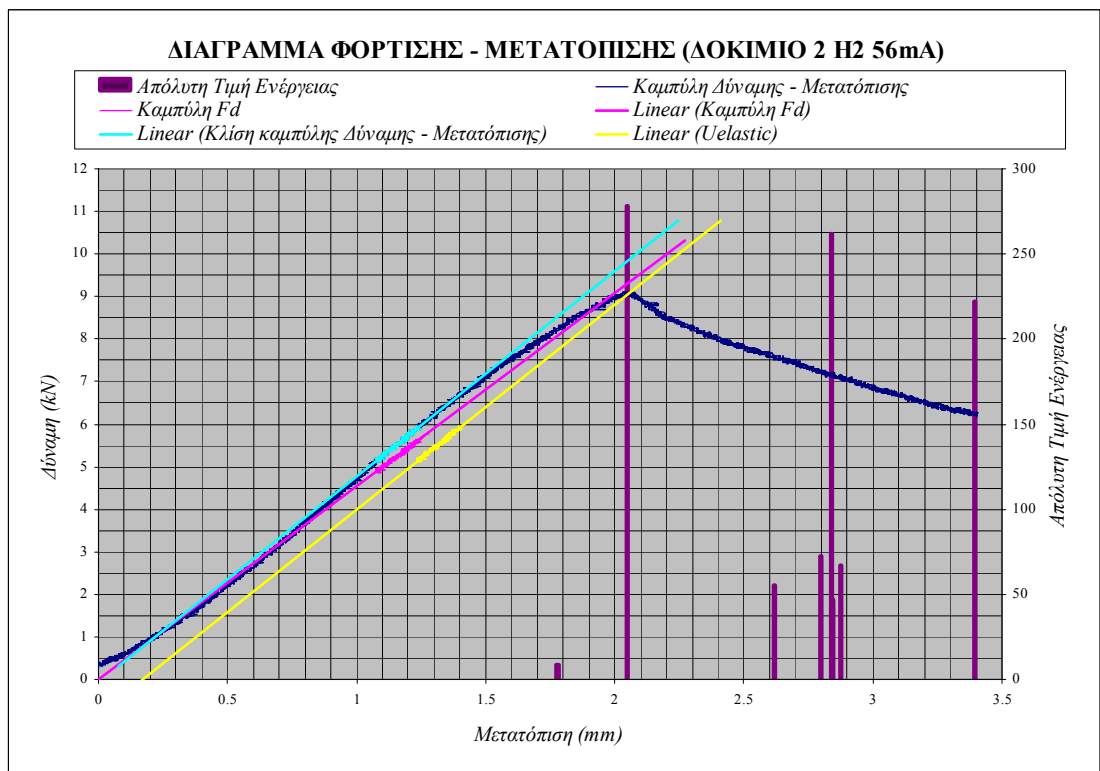
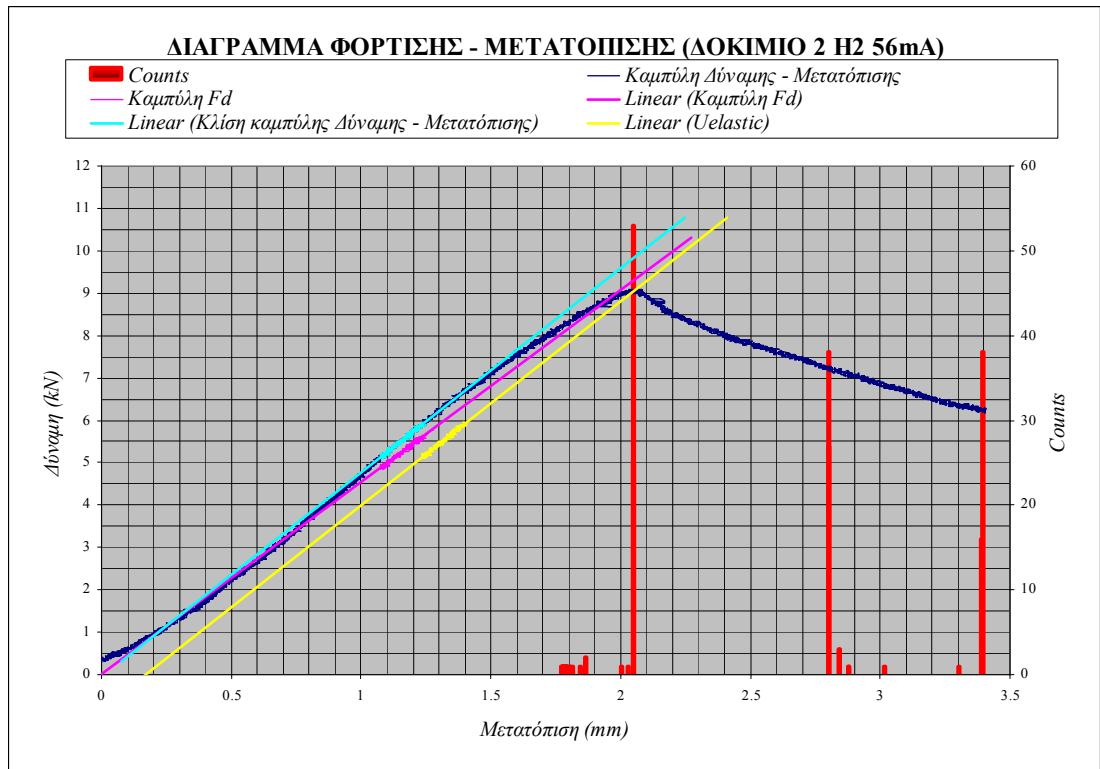
Οι ηχητικές εκπομπές ενεργοποιούνται μέσω μιας ποικιλίας από διαδικασίες εκτός από την διεύρυνση της ρωγμής, όπως από την πλαστικοποίηση του υλικού, το κλείσιμο της ρωγμής και την τριβή των επιφανειών της ρωγμής, πράγμα το οποίο πιθανόν εξηγεί τη σημαντική διασπορά των αποτελεσμάτων. Επιπλέον έρευνα κρίνεται ότι είναι απαραίτητο να γίνει για το σωστό φιλτράρισμα των δεδομένων και την απομόνωση μόνο των ηχητικών εκπομπών που σχετίζονται με την διάδοση της ρωγμής [45].



Σχ.4.5 Τυπικά μετρούμενα μεγέθη ηχητικών εκπομπών

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται οι καταγραφές των συμβάντων και της απόλυτης ενέργειας σαν συνάρτηση της μετατόπισης. Από τα διαγράμματα είναι προφανές ότι οι ηχητικές εκπομπές καταγράφουν με επιτυχία τη στιγμή της θραύσης. Ακόμα, οι πρώτες τιμές που καταγράφονται στην διάρκεια του πειράματος, πιθανόν να μας δίνουν μια ένδειξη της στιγμής έναρξης της ρωγμής.





#### 4.7 Συμπεράσματα

Από τις εργαστηριακές δοκιμές που έγιναν σε χάλυβα API 5L X-70, ο οποίος υποβλήθηκε σε δοκιμή για τον προσδιορισμό ημιστατικής αντοχής σε θραύση στον αέρα και σε διάλυμα το που περιείχε υδρογόνο, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η κλίση της καμπύλης φόρτισης στα δοκίμια σε περιβάλλον υδρογόνου με πυκνότητα ρεύματος  $0.97 \text{ mA/cm}^2$ , χαρακτηρίζεται από μια γρήγορη αύξηση του φορτίου η οποία, όμως, στη συνέχεια είναι σχεδόν μηδενική, μέχρι τη θραύση. Αντίθετα, η κλίση της ίδιας καμπύλης στα δοκίμια σε περιβάλλον υδρογόνου με πυκνότητα ρεύματος  $27 \text{ mA/cm}^2$ , γίνεται με σχεδόν γραμμικό τρόπο, με κλίση λίγο μικρότερη εκείνης του ελαστικού μέρους της παραμόρφωσης.
- Ο ρυθμός μεταβολής της ενέργειας  $J$  ήταν σε όλες τις περιπτώσεις εξαρτώμενος από τη γεωμετρία του δοκιμίου και οι τιμές που προέκυψαν ήταν:

αέρας:

$$J_{m(15)} = 307.33 \text{ KJ/m}^2$$

υδρογόνο  $0.97 \text{ mA/cm}^2$  :  $J_{m(15)} = 143.42 \text{ KJ/m}^2$  (μείωση 53.3 %)

υδρογόνο  $27 \text{ mA/cm}^2$  :  $J_{m(15)} = 120 \text{ KJ/m}^2$  (μείωση 61 %)

- Το συνολικό έργο της δύναμης μέχρι τη θραύση μειώθηκε στην δεύτερη σειρά δοκιμών (πυκνότητα ρεύματος  $27 \text{ mA/cm}^2$ ) κατά 61 % σε σχέση με την πρώτη σειρά δοκιμών, ενώ στην τρίτη σειρά δοκιμών (πυκνότητα ρεύματος  $0.97 \text{ mA/cm}^2$ ) μειώθηκε κατά 53.3 %. Η μείωση του συνολικού έργου οφείλεται στην αντίστοιχη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας μέχρι τη θραύση που προκαλεί πλαστικές παραμορφώσεις, ενώ το αντίστοιχο ελαστικό μέρος της συνολικής ενέργειας παρέμεινε σταθερό σε όλες τις δοκιμές.
- Η θραύση στον αέρα γίνεται με όλκιμο τρόπο, με εμφάνιση ισοαξονικών λάκκων στην επιφάνεια. Η θραύση στο διάλυμα υδρογόνου γίνεται επίσης με όλκιμο τρόπο, αν και το μέγεθος των λάκκων ήταν μικρότερο, ενώ η μεταξύ τους απόσταση ήταν μεγαλύτερη.

#### **4.8 Περαιτέρω έρευνα**

Ποια είναι η επίδραση του υδρογόνου στην ανθεκτικότητα των δικτύων μεταφοράς φυσικού αερίου. Τα βασικά ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν σχετικά με τις επιδράσεις του υδρογόνου στην ανθεκτικότητα των υλικών και των συστατικών μερών τα οποία χρησιμοποιούνται στην μεταφορά του φυσικού αερίου και στη διανομή του μέχρι τον τελικό χρήστη, είναι το πώς το υδρογόνο επιδρά στην έναρξη και τη διεύρυνση των ατελειών στους σωλήνες και κάτω από ποιες συνθήκες, καθώς και πόσο μεγάλη είναι η διαρροή του υδρογόνου από τους χαλύβδινους σωλήνες.

Οι αγωγοί μεταφοράς φυσικού αερίου στο υπάρχον δίκτυο λειτουργούν κάτω υπό υψηλές πιέσεις, από 40 έως και 100 bar. Οι χάλυβες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στον τομέα αυτό έχουν όλο και περισσότερο αυξανόμενο όριο μηχανικής αντοχής. Από την δεκαετία του '60 που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο χάλυβας X-42 έχουμε φτάσει στους χάλυβες X-80 που χρησιμοποιούνται κατά κόρον σήμερα. Όμως, όσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή σε διαρροή, τόσο χαμηλότερη είναι η αντίσταση σε διάδοση μιας ρωγμής. Η εκτίμηση του ρίσκου για αγωγούς φυσικού αερίου έχει γίνει με επιτυχία και μένει να γίνει το ίδιο και για την περίπτωση του υδρογόνου.

Ο μηχανισμός υποβάθμισης των ιδιοτήτων ενός αγωγού από το υδρογόνο είναι ένα σύνθετο φαινόμενο: για παράδειγμα, αρχικά πειράματα έδειξαν ότι η ευαισθησία του χάλυβα στο υδρογόνο επηρεάζεται και από το ιστορικό του. Άρα υπάρχει η ανάγκη για εκτεταμένη έρευνα σε ό,τι αφορά τις ιδιότητες της σειράς των χαλύβων που χρησιμοποιούνται και την κατανόηση αυτών των μηχανισμών.

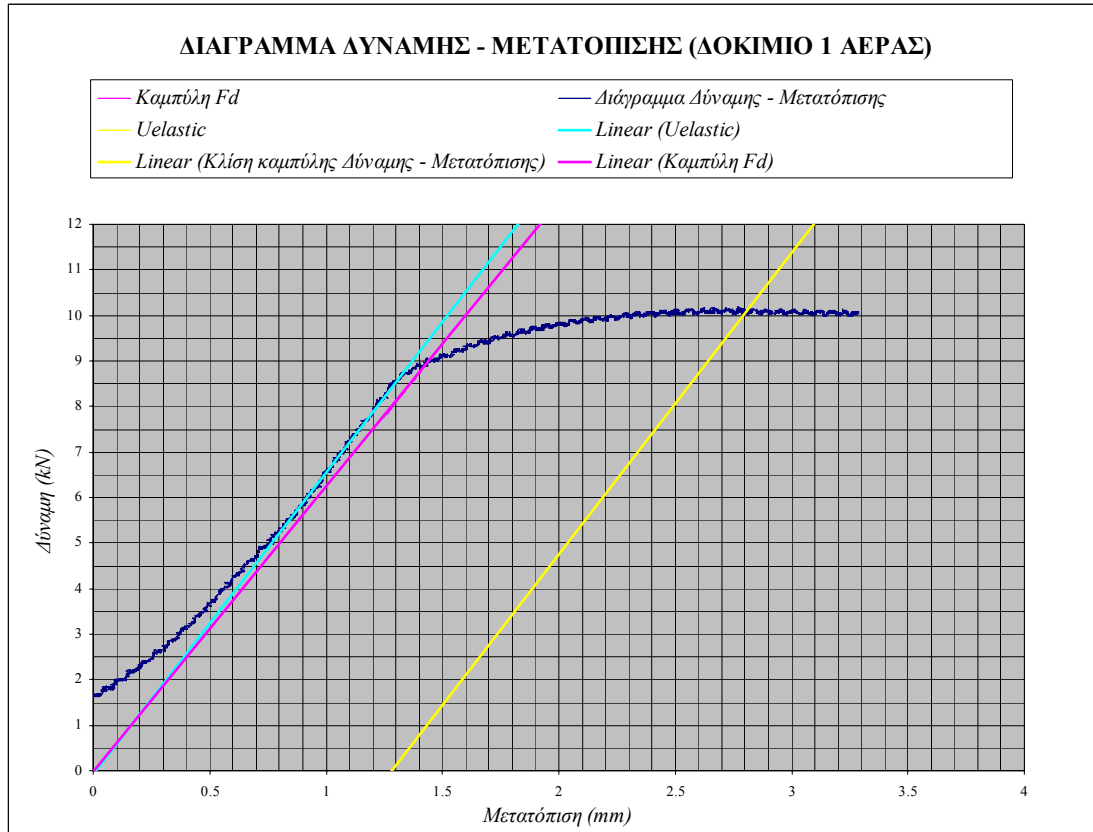
- Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να γίνουν πειράματα με χρήση δοκιμίων σε πραγματικές κατασκευές που περιέχουν ατέλειες, για να ποσοτικοποιήσουμε την επίδραση του υδρογόνου πάνω τους. Θα πρέπει να γίνουν επιπλέον μετρήσεις αντοχής σε θραύση και διάδοσης ρωγμής λόγω κόπωσης σε δοκίμια που είτε θα περιέχουν ατέλειες (συγκολλήσεις, ρωγμές, διάβρωση με βελονισμό), είτε όχι.
- Επιπλέον θα πρέπει να γίνουν παρόμοιες εργαστηριακές δοκιμές με προσθήκη υδρογόνου για να μελετηθεί η επίδραση που έχει αυτό στις ήδη υπάρχουσες ατέλειες, καθώς και να γίνει επανεκτίμηση των κριτηρίων αστοχίας λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη παρουσία του ποσοστού υδρογόνου στο

φυσικό αέριο. Συγκεκριμένα θα πρέπει να γίνουν επιπλέον πειραματικές δοκιμές κόπωσης σε περιβάλλον υδρογόνου σε δοκίμια με εγκοπή από χάλυβα X-70. Επιπλέον θα πρέπει να γίνουν ακόμα περισσότερα πειράματα δυσθραυστότητας κατ' εγκοπή προφορτισμένων με υδρογόνο δοκιμίων χάλυβα X-70 σε περιβάλλον υδρογόνου.

- Για την ολοκληρωμένη εικόνα της επίδρασης του υδρογόνου στην συγκεκριμένη σειρά χαλύβων, θα πρέπει να γίνουν αντίστοιχες δοκιμές και στους χάλυβες X-52 και X-60 οι οποίοι χρησιμοποιούνται και αυτοί για την ίδια δουλειά.
- Θα πρέπει να γίνει προσπάθεια για την αριθμητική μοντελοποίηση της διάδοσης μιας ρωγμής με βάση τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα
- Οι ηχητικές εκπομπές ενεργοποιούνται μέσω μιας ποικιλίας από διαδικασίες εκτός από την διεύρυνση της ρωγμής, όπως από την πλαστικοποίηση του υλικού, το κλείσιμο της ρωγμής και την τριβή των επιφανειών της ρωγμής, πράγμα το οποίο πιθανόν εξηγεί τη σημαντική διασπορά των αποτελεσμάτων. Επιπλέον έρευνα κρίνεται ότι είναι απαραίτητο να γίνει για το σωστό φιλτράρισμα των δεδομένων και την απομόνωση μόνο των ηχητικών εκπομπών που σχετίζονται με την διάδοση της ρωγμής.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.511 + 4.532}{2} \right) + 41.480 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.608 \Rightarrow a_0 = 7.148 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.541)^{0.5} [1.99 - (0.541)(1 - 0.541)(2.15 - 3.93 \cdot 0.541 + 2.7 \cdot 0.541^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.541)(1 - 0.541)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.0518$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{8.9539}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.0518] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 66.270 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - v^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{10.1816 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.0518 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 12998.05}{15(13.2 - 7.148)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 294.242 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - v^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - v^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{10.1816 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.0518 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

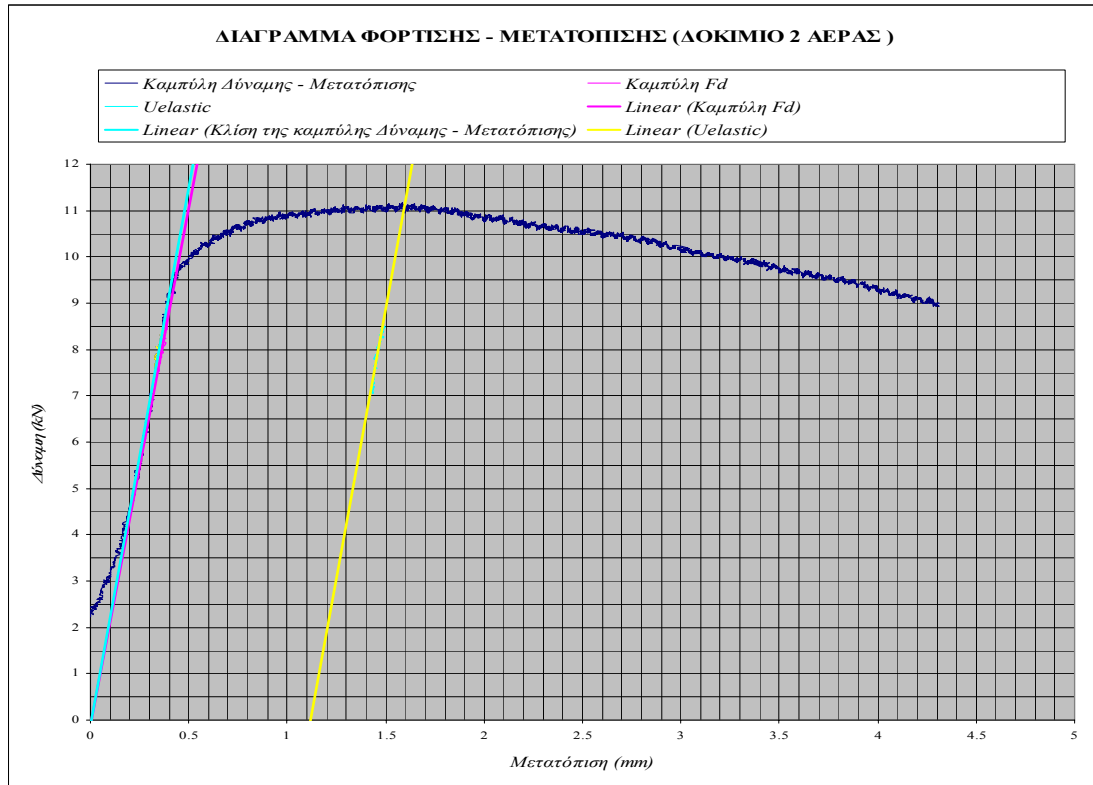
$$J_e = 23.001 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_0 = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow J_0 = \frac{2 \cdot 12998.05}{15(13.2 - 7.148)} \Rightarrow J_0 = 271.24 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 20333.06}{15(13.2 - 7.148)} \Rightarrow J_{RICE} = 472.87 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβαδού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης - Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0	1	0
	0.2771	2.45	4	9.8
	0.55421	4	2	8
	0.83131	5.5	4	22
	1.10841	7.4	2	14.8
	1.38552	8.9	4	35.6
	1.66262	9.4	2	18.8
	1.93972	9.75	4	39
	2.21683	9.9	2	19.8
	2.49393	10.12	4	40.48
	2.77103	10.1816	1	10.1816
			Σύνολο	220.1316
		U (kJ)	20.3331	

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 1 αέρας)	Fmax	10.18158	kN	$\alpha_1$	4.511	mm	$K_Q$	66.27	MPam <sup>0.5</sup>
	$F_Q$	8.953936	kN	$\alpha_2$	4.553	mm	U	20333.06	J
	$F_{max}/F_Q$	1.137107		$\alpha_3$	4.660	mm	Ue	8035.01	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.702	mm	U <sub>p</sub>	12298.05	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.638	mm	J <sub>e</sub>	23.00141	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.638	mm	J <sub>p</sub>	271.241	MJ/m <sup>2</sup>
	$g_1(a_0/W)$	3.051757		$\alpha_7$	4.681	mm	J <sub>0</sub>	294.242	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.468	mm	J <sub>m(15)</sub>	294.242	MJ/m <sup>2</sup>
	v	0.3		$\alpha_9$	4.532	mm	J <sub>Rice</sub>	472.87	MJ/m <sup>2</sup>
	$a_0/W$	0.541493		M.O.	4.608	mm			
				$\alpha_0$	7.148	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^8 a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.340 + 4.277}{2} \right) + 30.533 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.358 \Rightarrow a_0 = 6.898 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.523)^{0.5} [1.99 - (0.523)(1 - 0.523)(2.15 - 3.93 \cdot 0.523 + 2.7 \cdot 0.523^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.523)(1 - 0.523)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 2.864$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(BB_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{9.7}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [2.864] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 66.39 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$



$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{11.162 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 2.864 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 12031}{15(13.2 - 6.898)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 278.87 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{11.162 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 2.864 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

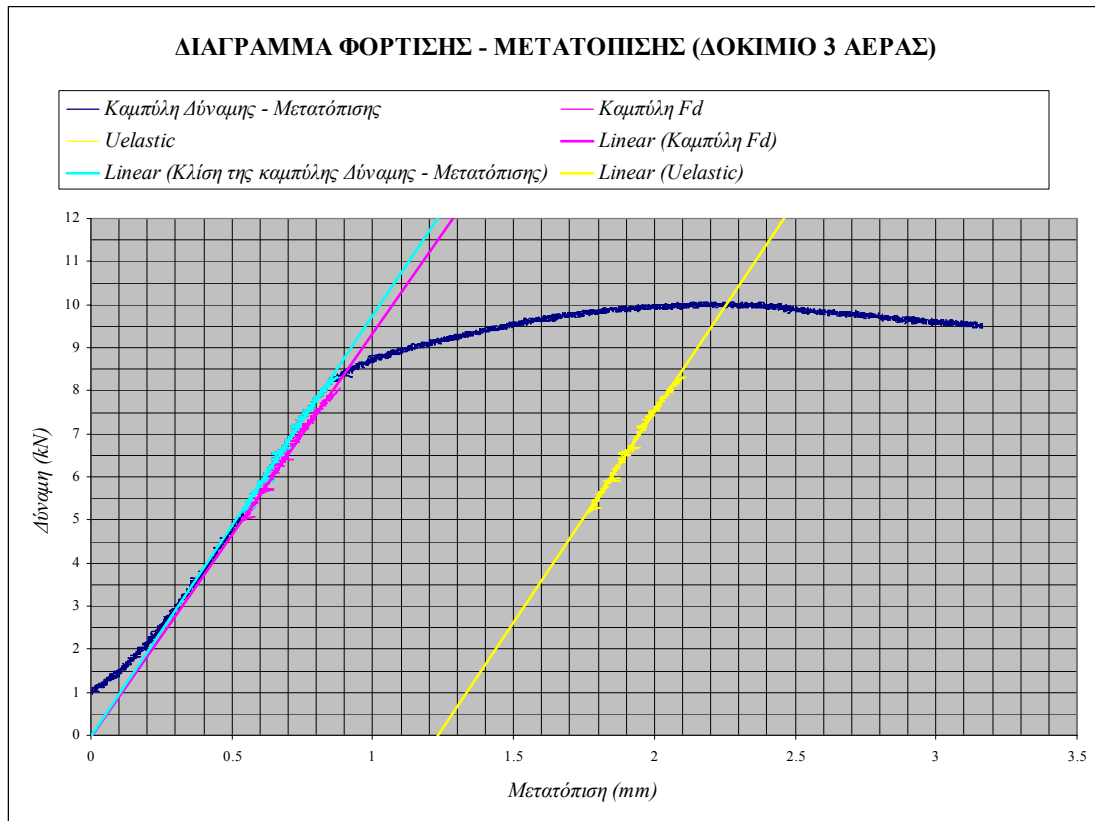
$$J_e = 24.345 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 12031}{15(13.2 - 6.898)} \Rightarrow J_p = 254.525 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 14599.77}{15(13.2 - 6.898)} \Rightarrow J_{RICE} = 323.99 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Ανολογιστικός υπολογισμός Εμβადού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης - Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0	1	0
	0.158645	3.982278	4	15.92911
	0.317289	7.073495	2	14.14699
	0.475934	9.887016	4	39.54807
	0.634578	10.40515	2	20.8103
	0.793223	10.71729	4	42.86917
	0.951867	10.86212	2	21.72423
	1.110512	10.93734	4	43.74936
	1.269156	10.99991	2	21.99982
	1.427801	11.03647	4	44.14587
	1.586445	11.16161	1	11.16161
			Σύνολο	276.0845
		U (kJ)	14.59977	

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 2 αέρας)	Fmax	11.162	kN	$\alpha_1$	4.340	mm	$K_Q$	66.4	MPam <sup>0.5</sup>
	F <sub>Q</sub>	9.7	kN	$\alpha_2$	4.319	mm	U	14599.77	J
	Fmax/F <sub>Q</sub>	1.15		$\alpha_3$	4.426	mm	Ue	2475	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.404	mm	U <sub>p</sub>	12031	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.511	mm	J <sub>e</sub>	24.34495	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.404	mm	J <sub>p</sub>	261.0182	MJ/m <sup>2</sup>
	g <sub>1</sub> (a <sub>0</sub> /W)	2.864		$\alpha_7$	4.340	mm	J <sub>0</sub>	278.87	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.149	mm	J <sub>m(15)</sub>	278.87	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	4.277	mm	J <sub>Rice</sub>	323.99	MJ/m <sup>2</sup>
	a <sub>0</sub> /W	0.5225		M.O.	4.358	mm			
				$\alpha_0$	6.898	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^8 a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.723 + 4.489}{2} \right) + 32.489 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.637 \Rightarrow a_0 = 7.177 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.544)^{0.5} \left[ 1.99 - (0.544)(1 - 0.544) \left( 2.15 - 3.93 \cdot 0.544 + 2.7 \cdot 0.544^2 \right) \right]}{2(1 + 2 \cdot 0.544)(1 - 0.544)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.09$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{8.855}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.075] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 65.44 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{10.39 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.09 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 13935}{15(13.2 - 7.177)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 333.1 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{10.39 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.075 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

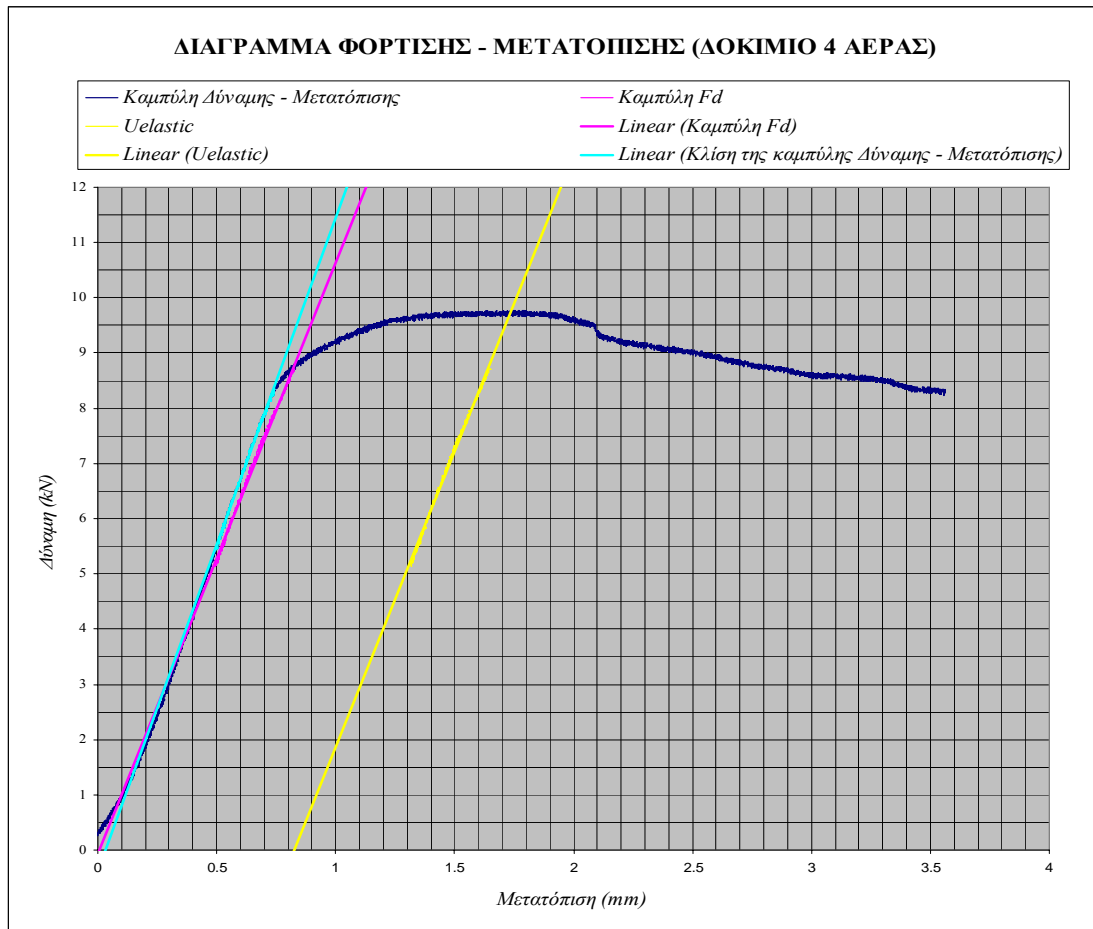
$$J_e = 24.784 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 13935}{15(13.2 - 7.177)} \Rightarrow J_p = 308.33 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 17766}{15(13.2 - 7.177)} \Rightarrow J_{RICE} = 434.49 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβადού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης – Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0		1	0
	0.22604	2.35745	4	9.4298
	0.45208	4.26364	2	8.52728
	0.67811	6.66079	4	26.6432
	0.90415	8.4456	2	16.8912
	1.13019	9.04573	4	36.1829
	1.35623	9.26612	2	18.5322
	1.58227	9.67909	4	38.7164
	1.80831	9.87032	2	19.7406
	2.03434	9.93474	4	39.739
	2.26038	10.0568	1	10.0568
			Σύνολο	224.4594
		U (kJ)	17.766	

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 3 αέρας)	Fmax	10.39	kN	$\alpha_1$	4.723	mm	$K_Q$	65.45	MPam <sup>0.5</sup>
	$F_Q$	8.855066	kN	$\alpha_2$	4.809	mm	U	17766	J
	$F_{max}/F_Q$	1.174		$\alpha_3$	4.766	mm	Ue	3831.45	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.702	mm	U <sub>p</sub>	13935	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.723	mm	J <sub>e</sub>	24.7838	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.4	mm	$\alpha_6$	4.553	mm	J <sub>p</sub>	308.33	MJ/m <sup>2</sup>
	$g_1(a_0/W)$	3.09		$\alpha_7$	4.340	mm	J <sub>0</sub>	333.094	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.596	mm	J <sub>m(15)</sub>	333.094	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	4.489	mm	J <sub>Rice</sub>	434.49	MJ/m <sup>2</sup>
	$a_0/W$	0.54371		M.O.	4.637	mm			
				$\alpha_0$	7.177	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^8 a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.489 + 4.787}{2} \right) + 33.489 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.766 \Rightarrow a_0 = 7.306 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.553)^{0.5} [1.99 - (0.553)(1 - 0.553)(2.15 - 3.93 \cdot 0.553 + 2.7 \cdot 0.553^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.553)(1 - 0.553)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.181$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.4}{13.2} \right) \frac{8.64}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.075] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 66.166 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$$

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{9.768 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.181 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 13252}{15(13.2 - 7.306)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 299.8 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{9.768 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.181 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right]^2 \Rightarrow$$

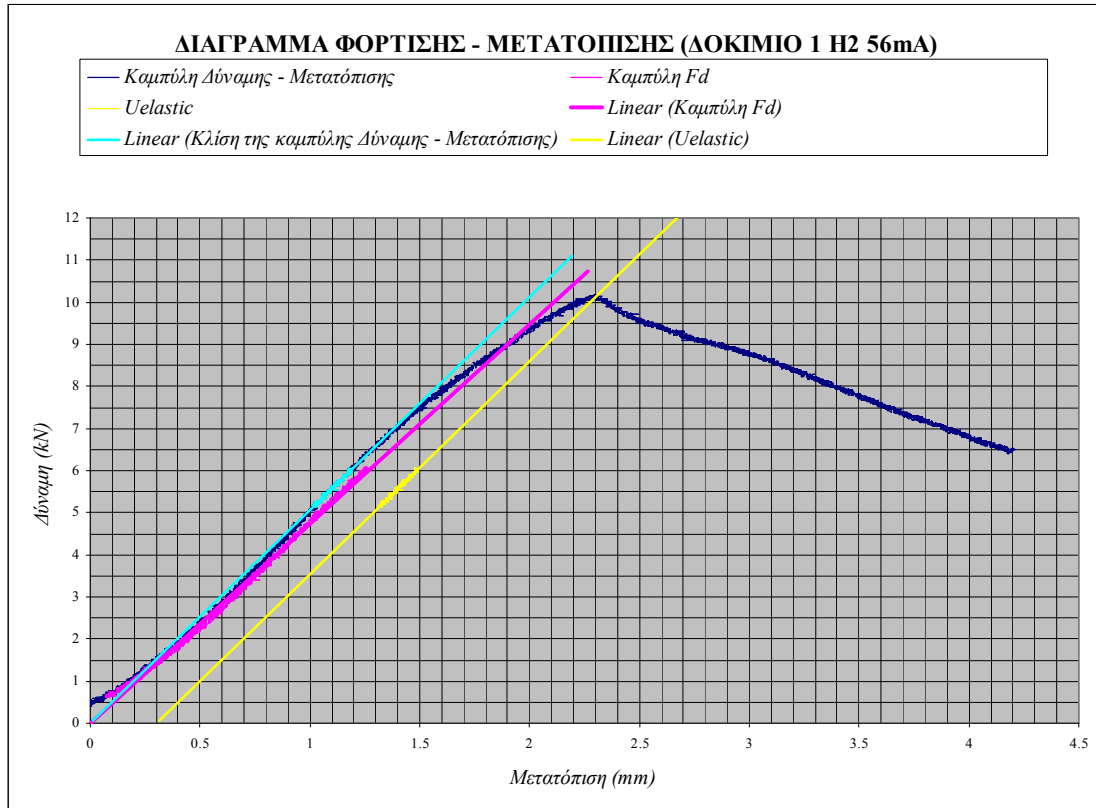
$$J_e = 22.996 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 13252}{15(13.2 - 7.306)} \Rightarrow J_p = 299.8 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 16537}{15(13.2 - 7.306)} \Rightarrow J_{RICE} = 408.77 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβραδού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης – Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0	1	0
	0.173638	1.7	4	6.8
	0.347275	3.75	2	7.5
	0.520913	5.54	4	22.16
	0.694551	7.97	2	15.94
	0.868189	8.87	4	35.48
	1.041826	9.24	2	18.48
	1.215464	9.63	4	38.52
	1.389102	9.71	2	19.42
	1.56274	9.73	4	38.92
	1.736377	9.767708	1	9.767708
			Σύνολο	261.5368
		U (kJ)	16.536	

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 4 αέρας)	Fmax	9.767708	kN	$\alpha_1$	4.489	mm	K <sub>Q</sub>	66.16	MPam <sup>0.5</sup>
	F <sub>Q</sub>	8.64	kN	$\alpha_2$	4.872	mm	U	16537	J
	Fmax/F <sub>Q</sub>	1.13		$\alpha_3$	4.745	mm	Ue	3284.3	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.702	mm	U <sub>p</sub>	13252	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.766	mm	J <sub>e</sub>	22.99568	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.809	mm	J <sub>p</sub>	299.8	MJ/m <sup>2</sup>
	g <sub>1</sub> (a <sub>0</sub> /W)	3.2		$\alpha_7$	4.787	mm	J <sub>0</sub>	322.8	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.809	mm	J <sub>m(15)</sub>	322.8	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	4.787	mm	J <sub>Rice</sub>	408.77	MJ/m <sup>2</sup>
	a <sub>0</sub> /W	0.553482		M.O.	4.766	mm			
				$\alpha_0$	7.306	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.629 + 4.561}{2} \right) + 33.062 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.707 \Rightarrow a_0 = 7.247 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.549)^{0.5} [1.99 - (0.549)(1 - 0.549)(2.15 - 3.93 \cdot 0.549 + 2.7 \cdot 0.549^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.549)(1 - 0.549)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.132$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{9.41}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.132] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 64.95 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$$

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - v^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{10.170 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.132 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 5284.12}{15(13.2 - 7.247)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 143.42 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - v^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - v^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{10170 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.132 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

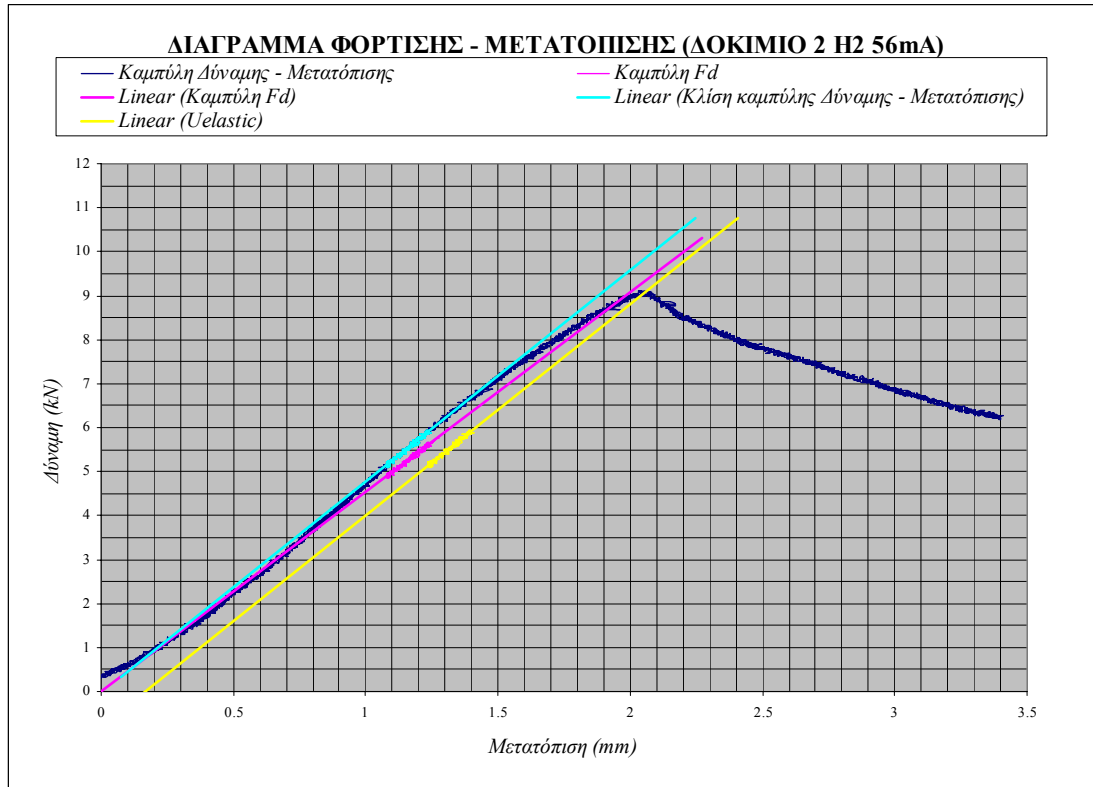
$$J_e = 24.166 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 5284.12}{15(13.2 - 7.247)} \Rightarrow J_p = 119.25 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 12957}{15(13.2 - 7.247)} \Rightarrow J_{RICE} = 290.2 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Ανάλυτικός υπολογισμός Εμβαδού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης - Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0.56	1	0.56
	0.231307	1.32	4	5.28
	0.462614	2.01	2	4.02
	0.69392	2.93	4	11.72
	0.925227	4.49	2	8.98
	1.156534	6.01	4	24.04
	1.387841	7.24	2	14.48
	1.619148	7.95	4	31.8
	1.850455	8.82	2	17.64
	2.081761	9.66	4	38.64
	2.313068	10.16963	1	10.16963
			Σύνολο	167.3296
		U (kJ)	12.957	

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 1 H2 56mA)	Fmax	10.1696	kN	$\alpha_1$	4.629	mm	$K_Q$	64.95	MPam <sup>0.5</sup>
	$F_Q$	9.4104	kN	$\alpha_2$	4.771	mm	U	12957	J
	$F_{max}/F_Q$	1.0807		$\alpha_3$	4.728	mm	Ue	7672	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.541	mm	U <sub>p</sub>	5284.12	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.667	mm	J <sub>e</sub>	24.166	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.730	mm	J <sub>p</sub>	119.25	MJ/m <sup>2</sup>
	$g_1(a_0/W)$	3.1317		$\alpha_7$	4.770	mm	J <sub>0</sub>	143.4213	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.855	mm	J <sub>m(15)</sub>	143.4213	MJ/m <sup>2</sup>
	v	0.3		$\alpha_9$	4.561	mm	J <sub>Rice</sub>	290.2	MJ/m <sup>2</sup>
	$a_0/W$	0.54902		M.O.	4.707	mm			
				$\alpha_0$	7.247	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.615 + 4.744}{2} \right) + 33.795 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.809 \Rightarrow a_0 = 7.349 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.557)^{0.5} [1.99 - (0.557)(1 - 0.557)(2.15 - 3.93 \cdot 0.557 + 2.7 \cdot 0.557^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.557)(1 - 0.557)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.217$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{9.030}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.217] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 66.33 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$



$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{9.102 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.217 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 1679.822}{15(13.2 - 7.349)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 58.71 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{9.102 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.217 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

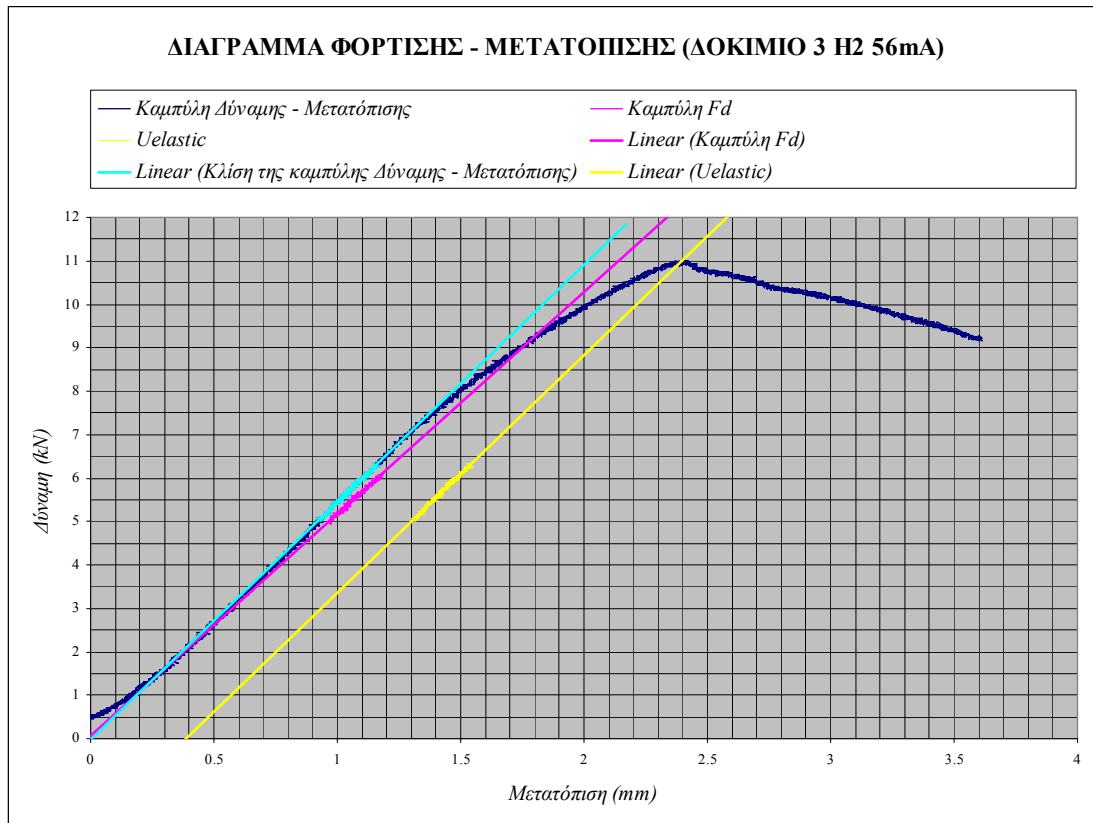
$$J_e = 20.431 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 1679.822}{15(13.2 - 7.349)} \Rightarrow J_p = 38.28 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 10017}{15(13.2 - 7.349)} \Rightarrow J_{RICE} = 228.2 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβადού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης - Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0.35	1	0.35
	0.205752	1.03	4	4.12
	0.411504	1.81	2	3.62
	0.617256	2.76	4	11.04
	0.823008	3.82	2	7.64
	1.02876	5.01	4	20.04
	1.234512	5.82	2	11.64
	1.440264	6.7	4	26.8
	1.646016	7.65	2	15.3
	1.851768	8.55	4	34.2
	2.05752	9.101733	1	9.101733
			Σύνολο	143.8517
			U (kJ)	10.017

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 2 H2 56mA)	Fmax	9.101733	kN	$\alpha_1$	4.615	mm	$K_Q$	66.33	MPam <sup>0.5</sup>
	$F_Q$	9.030024	kN	$\alpha_2$	4.846	mm	U	10017	J
	$F_{max}/F_Q$	1.007941		$\alpha_3$	4.897	mm	Ue	8337.178	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.769	mm	U <sub>p</sub>	1679.822	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.974	mm	J <sub>e</sub>	20.43134	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	5.026	mm	J <sub>p</sub>	38.28	MJ/m <sup>2</sup>
	$g_1(a_0/W)$	3.217454		$\alpha_7$	4.667	mm	J <sub>0</sub>	58.71	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.615	mm	J <sub>m(15)</sub>	58.71	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	4.744	mm	J <sub>Rice</sub>	228.2	MJ/m <sup>2</sup>
	$a_0/W$	0.556765		M.O.	4.809	mm			
				$\alpha_0$	7.349	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.277 + 3.915}{2} \right) + 30.894 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.374 \Rightarrow a_0 = 6.914 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.524)^{0.5} [1.99 - (0.524)(1 - 0.524)(2.15 - 3.93 \cdot 0.524 + 2.7 \cdot 0.524^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.524)(1 - 0.524)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 2.875$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{9.405}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [2.875] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 64.85 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{11.013 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 2.875 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 6241.4}{15(13.2 - 6.914)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 155.28 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{11.013 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 2.875 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

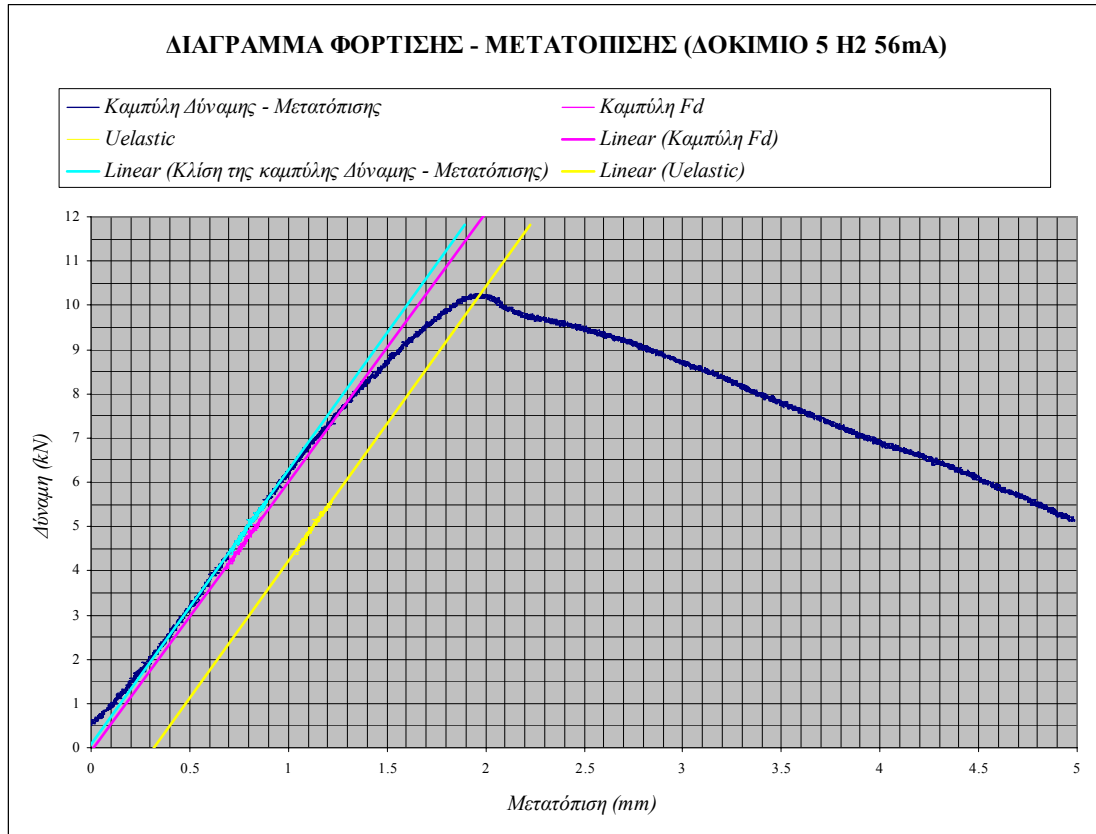
$$J_e = 23.892 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 6241.4}{15(13.2 - 6.914)} \Rightarrow J_p = 132.388 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 16071.07}{15(13.2 - 6.914)} \Rightarrow J_{RICE} = 340.89 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβαδού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης – Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0.498	1	0.498
	0.239629	1.286	4	5.144
	0.479258	2.5236	2	5.0472
	0.718887	3.7612	4	15.0448
	0.958516	4.9988	2	9.9976
	1.198145	6.2364	4	24.9456
	1.437774	7.474	2	14.948
	1.677403	8.776934	4	35.10774
	1.917032	9.643768	2	19.28754
	2.156661	10.35594	4	41.42375
	2.396289	11.01327	1	11.01327
			Σύνολο	223.7558
			U (kJ)	16.0711

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 3 H2 56mA)	Fmax	11.01327	kN	$\alpha_1$	4.277	mm	$K_Q$	64.85	MPam <sup>0.5</sup>
	F <sub>Q</sub>	9.404738	kN	$\alpha_2$	4.298	mm	U	16071.07	J
	Fmax/F <sub>Q</sub>	1.171034		$\alpha_3$	4.426	mm	U <sub>e</sub>	9829.67	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.383	mm	U <sub>p</sub>	6241.4	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.447	mm	J <sub>e</sub>	23.89205	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.468	mm	J <sub>p</sub>	132.388	MJ/m <sup>2</sup>
	g <sub>1</sub> (a <sub>0</sub> /W)	2.875402		$\alpha_7$	4.447	mm	J <sub>0</sub>	155.28	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.426	mm	J <sub>m(15)</sub>	155.28	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	3.915	mm	J <sub>Rice</sub>	340.886	MJ/m <sup>2</sup>
	a <sub>0</sub> /W	0.523763		M.O.	4.374	mm			
				$\alpha_0$	6.914	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.595 + 4.189}{2} \right) + 33.135 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.691 \Rightarrow a_0 = 7.231 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.548)^{0.5} [1.99 - (0.548)(1 - 0.548)(2.15 - 3.93 \cdot 0.548 + 2.7 \cdot 0.548^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.548)(1 - 0.548)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.118$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{8.568}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.118] \cdot (10^{3/2}) \Rightarrow K_Q = 62.64 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{10.264 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.118 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 4402.39}{15(13.2 - 7.231)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 122.75 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{10.264 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.118 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

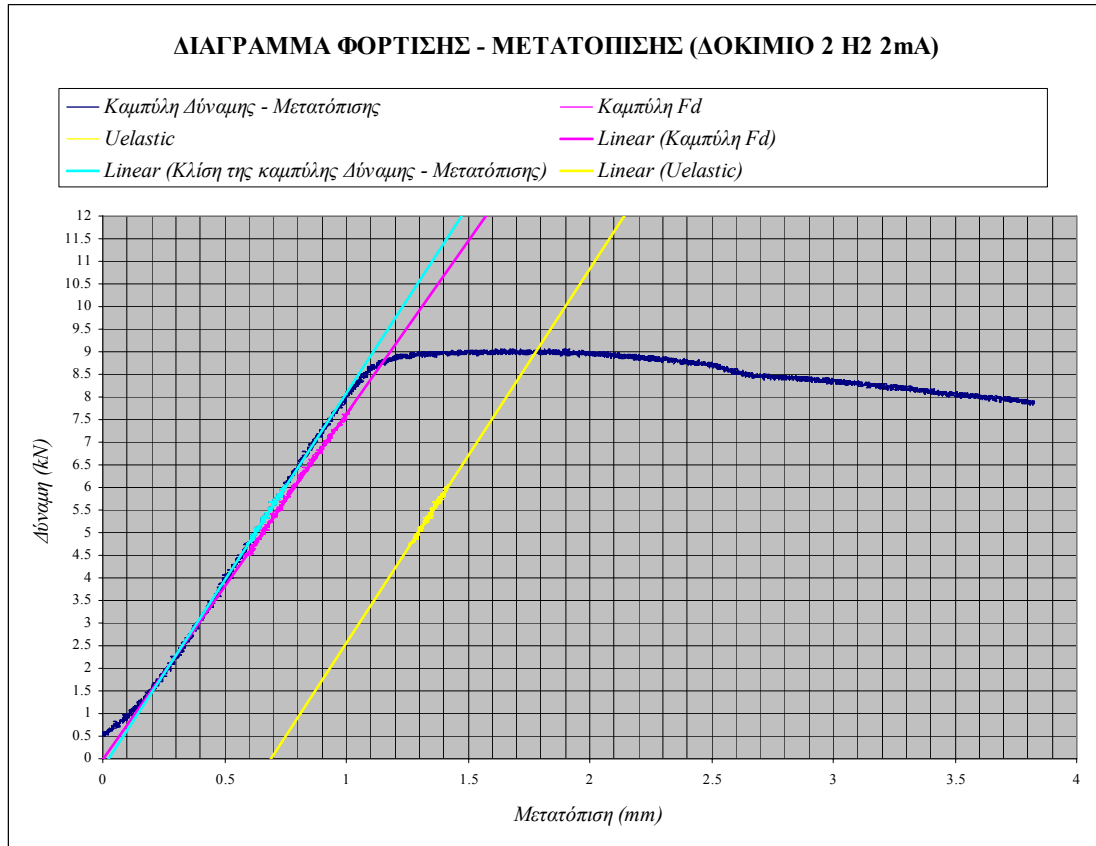
$$J_e = 24.411 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 4402.39}{15(13.2 - 7.231)} \Rightarrow J_p = 98.339 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 11606.91}{15(13.2 - 7.231)} \Rightarrow J_{RICE} = 283.8 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβαδού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης - Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0.65	1	0.65
	0.194715	1.6	4	6.4
	0.38943	2.75	2	5.5
	0.584145	4.01	4	16.04
	0.77886	4.97	2	9.94
	0.973575	6.24	4	24.96
	1.16829	7.24	2	14.48
	1.363005	8.22	4	32.88
	1.55772	9.03	2	18.06
	1.752435	9.7	4	38.8
	1.94715	10.26454	1	10.26454
			Σύνολο	205.8368
			U (kJ)	11.60691

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 5 H2 56mA)	Fmax	10.26454	kN	$\alpha_1$	4.595	mm	$K_Q$	62.64	MPam <sup>0.5</sup>
	$F_Q$	8.567724	kN	$\alpha_2$	4.784	mm	U	11606.91	J
	$F_{max}/F_Q$	1.198047		$\alpha_3$	4.784	mm	Ue	7204.52	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.595	mm	Up	4402.39	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.703	mm	Je	24.41109	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.784	mm	Jp	98.339	MJ/m <sup>2</sup>
	$g_1(a_0/W)$	3.118473		$\alpha_7$	4.757	mm	$J_0$	122.75	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.730	mm	$J_{m(15)}$	122.75	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	4.189	mm	$J_{Rice}$	283.8	MJ/m <sup>2</sup>
	$a_0/W$	0.547794		M.O.	4.691	mm			
				$\alpha_0$	7.231	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.681 + 4.723}{2} \right) + 34.511 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.902 \Rightarrow a_0 = 7.442 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.564)^{0.5} [1.99 - (0.564)(1 - 0.564)(2.15 - 3.93 \cdot 0.564 + 2.7 \cdot 0.564^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.564)(1 - 0.564)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.298$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{8.862}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.298] \cdot (10^3)^{1/2} \Rightarrow K_Q = 69.97 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{9.061 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.298 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 6845.06}{15(13.2 - 7.442)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 174.36 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{9.061 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.298 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

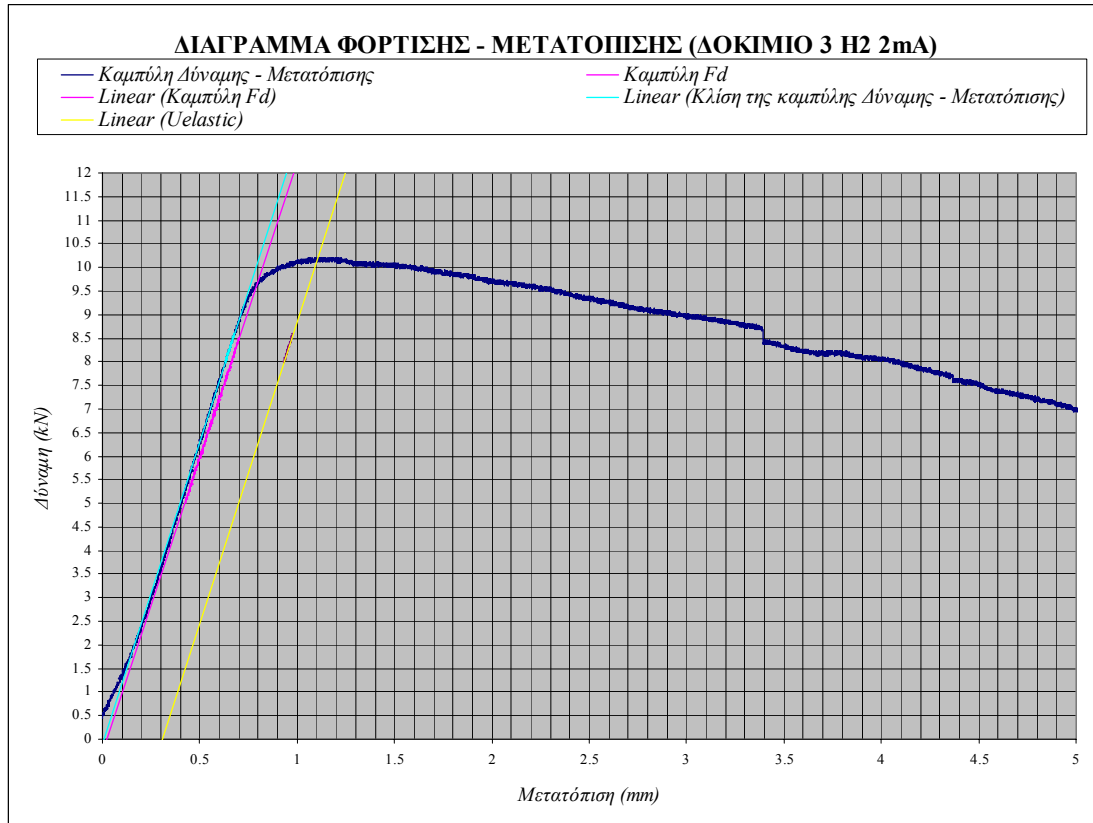
$$J_e = 21.278 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 6845.06}{15(13.2 - 7.442)} \Rightarrow J_p = 153.082 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 11901.35}{15(13.2 - 7.442)} \Rightarrow J_{RICE} = 275.59 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβραδού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης – Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0.54	1	0.54
	0.181208	1.54	4	6.16
	0.362416	3.04	2	6.08
	0.543625	4.435	4	17.74
	0.724833	5.89	2	11.78
	0.906041	7.33	4	29.32
	1.087249	8.734	2	17.468
	1.268458	8.932	4	35.728
	1.449666	8.96	2	17.92
	1.630874	8.988	4	35.952
	1.812082	9.061516	1	9.061516
			Σύνολο	187.7495
		U (kJ)	11.90135	

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 2 H2 2mA)	Fmax	9.061516	kN	$\alpha_1$	4.681	mm	$K_Q$	67.75666	MPam <sup>0.5</sup>
	F <sub>Q</sub>	8.861815	kN	$\alpha_2$	4.787	mm	U	11901.35	J
	Fmax/F <sub>Q</sub>	1.034205		$\alpha_3$	5.000	mm	Ue	5056.29	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	4.830	mm	U <sub>p</sub>	6845.06	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.894	mm	J <sub>e</sub>	21.27843	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.936	mm	J <sub>p</sub>	153.082	MJ/m <sup>2</sup>
	g <sub>1</sub> (a <sub>0</sub> /W)	3.298049		$\alpha_7$	5.043	mm	J <sub>0</sub>	174.36	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	5.021	mm	J <sub>m(15)</sub>	174.36	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	4.723	mm	J <sub>Rice</sub>	275.59	MJ/m <sup>2</sup>
	a <sub>0</sub> /W	0.563757		M.O.	4.902	mm			
				$\alpha_0$	7.442	mm			



$$a_0 = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{a_1 + a_9}{2} \right) + \sum_{j=2}^{j=8} a_j \right] = 2.54 + \frac{1}{8} \left[ \left( \frac{4.809 + 4.766}{2} \right) + 34.128 \right] \Rightarrow$$

$$a_0 = 2.54 + 4.864 \Rightarrow a_0 = 7.404 \text{ mm}$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[ 1.99 - \left( \frac{a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right) \left( 2.15 - \frac{3.93 a_0}{W} + \frac{2.7 a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left( 1 + \frac{2 a_0}{W} \right) \left( 1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = \frac{3(0.561)^{0.5} [1.99 - (0.561)(1 - 0.561)(2.15 - 3.93 \cdot 0.561 + 2.7 \cdot 0.561^2)]}{2(1 + 2 \cdot 0.561)(1 - 0.561)^{1.5}} \Rightarrow$$

$$g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) = 3.265$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{S}{W} \right) \frac{F_Q}{(B B_N W)^{0.5}} \right] \left[ g_1 \left( \frac{a_0}{W} \right) \right] \Rightarrow$$

$$K_Q = \left[ \left( \frac{53.34}{13.2} \right) \frac{9.623}{(15 \cdot 15 \cdot 13.2)^{0.5}} \right] [3.265] \cdot (10^3)^{1/2} \Rightarrow K_Q = 73.674 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$$



$$J_0 = \left[ \frac{FS}{(BB_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] + \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} \Rightarrow$$

$$J_0 = \left[ \frac{10.212 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.265 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] + \frac{2 \cdot 3738.029}{15(13.2 - 7.404)} \Rightarrow$$

$$J_0 = 112.84 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_e = K_Q^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] = \left[ \frac{F_m \cdot S}{(B \cdot B_N)^{0.5} W^{1.5}} \times g_1\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \left[ \frac{1 - \nu^2}{E} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = \left[ \frac{10.212 \cdot 53.34 \cdot 1000}{(15 \cdot 15)^{0.5} 13.2^{1.5}} \cdot 3.265 \right]^2 \left[ \frac{1 - 0.3^2}{210000} \right] \Rightarrow$$

$$J_e = 26.489 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B_N(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 3738.029}{15(13.2 - 7.404)} \Rightarrow J_p = 85.991 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

$$J_{RICE} = \frac{2U}{B(W - a_0)} = \frac{2 \cdot 7998.48}{15(13.2 - 7.404)} \Rightarrow J_{RICE} = 184 \text{ MJ} / \text{m}^2$$

Αναλυτικός υπολογισμός Εμβადού κάτω από την καμπύλη Φόρτισης - Μετατόπισης μέχρι τη θραύση	Μετατόπιση (mm)	Δύναμη (kN)	Συντ. Simpson	1 <sup>η</sup> Ροπή
	0	0.85	1	0.85
	0.111309	1.76	4	7.04
	0.222618	3.042	2	6.084
	0.333926	4.232	4	16.928
	0.445235	5.493	2	10.986
	0.556544	7.267	4	29.068
	0.667853	7.687	2	15.374
	0.779162	9.754	4	39.016
	0.890471	9.92	2	19.84
	1.001779	10.12	4	40.48
	1.113088	10.21209	1	10.21209
			Σύνολο	195.8781
		U (kJ)	7.267653	

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα (Δοκίμιο 3 H2 2mA)	Fmax	10.21209	kN	$\alpha_1$	4.809	mm	$K_Q$	73.67449	MPam <sup>0.5</sup>
	$F_Q$	9.623025	kN	$\alpha_2$	4.979	mm	U	7998.48	J
	$F_{max}/F_Q$	1.061214		$\alpha_3$	5.085	mm	Ue	4260.451	J
	W	13.200	mm	$\alpha_4$	5.064	mm	U <sub>p</sub>	3738.0288	J
	B	15	mm	$\alpha_5$	4.723	mm	J <sub>e</sub>	26.489	MJ/m <sup>2</sup>
	S	53.34	mm	$\alpha_6$	4.702	mm	J <sub>p</sub>	85.991	MJ/m <sup>2</sup>
	$g_1(a_0/W)$	3.265161		$\alpha_7$	4.851	mm	J <sub>0</sub>	112.48	MJ/m <sup>2</sup>
	E	210	GPa	$\alpha_8$	4.723	mm	J <sub>m(15)</sub>	112.48	MJ/m <sup>2</sup>
	$\nu$	0.3		$\alpha_9$	4.766	mm	J <sub>Rice</sub>	184.00	MJ/m <sup>2</sup>
	$a_0/W$	0.560936		M.O.	4.864	mm			
				$\alpha_0$	7.404	mm			

**τυπικές τιμές των ιδιοτήτων του υλικού Sikaflex – 291**

## **Sikaflex<sup>®</sup>-291**

### **Fast Cure Marine Adhesive and Sealant**

Technical Product Data (typical values)

Chemical base		1-C polyurethane
Color		White, black, aluminum gray, colonial white
Cure mechanism		Humidity-curing
Density (uncured)		10.8 lb/gal depending on color
VOC (EPA method 24)		0.4 lb/gal
Non-sag properties		Good
Application temperature	product	40°F - 105°F (5°C - 40°C)
Tack free time <sup>1)</sup>		60 min
Open time <sup>1)</sup>		45 min
Curing speed		(see diagram 1)
Shrinkage		5%
Shore A-hardness (ASTM D 2240)		40
Tensile strength (ASTM D 412)		260 psi
Elongation at break (ASTM D 412)		500%
Tear propagation resistance (ASTM D 624)		34 pli
Glass transition temperature		-50°F (-45°C)
Movement accommodation factor		12,5%
Service temperature	permanent	-40° - 195°F (-40° C -+90°C)
Short term	1 day	250°F (120°C)
	1hour	285°F (140°C)
Shelf life (storage below 80°F (25°C))		12 months

<sup>1)</sup> 73°F (23°C) / 50% r.h.

Χάλυβας API-5L X-70, μικροδομή και τιμές υπολογισμών

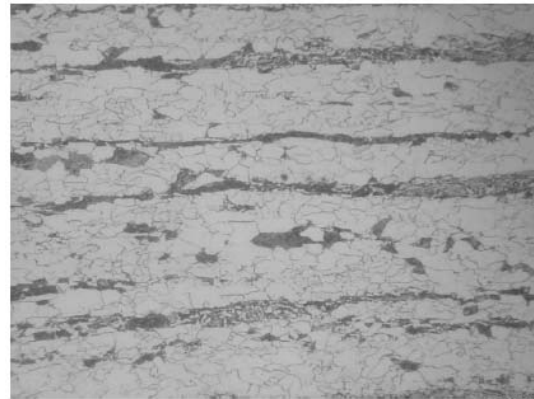
---

## Microstructural Characterization



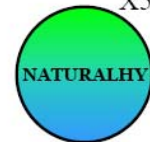
Longitudinal

X500



Transversal

X500



---

## Grain Size – Interception method

Comprimentos analisados =	$l$ 1500	$t$ 2000
Nº de campos analisados =		
<i>No of measured fields</i>	3	4

Nº de grãos contados =	$l$ 503	$t$ 609
<i>N. of counted grains</i>		

**Average grain Size ASTM = 11,5**



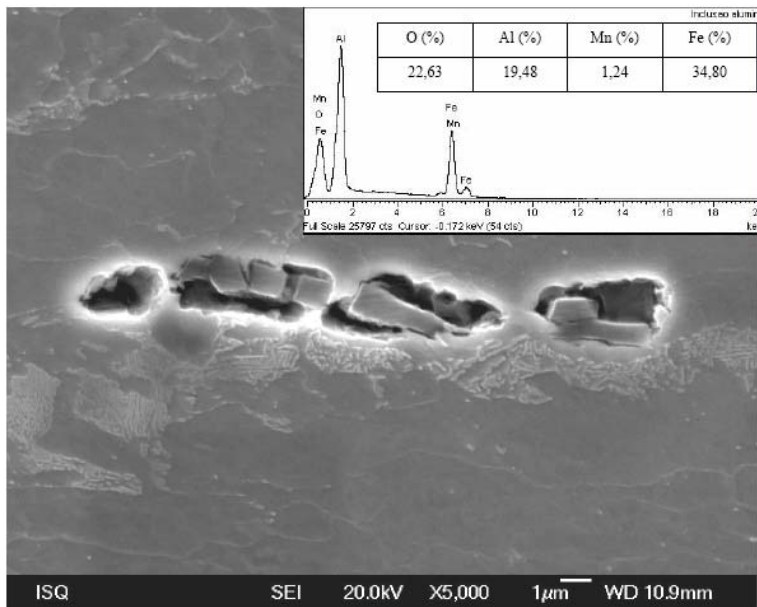
## Non-metallic inclusions



Type A (thin)		Type B (thin)		Type D (thin)	
Global	53	Global	13	Global	85
Average	1,77	Average	0,43	Average	2,83
Type A (thick)		Type B (thick)		Type D (thick)	
Global	3	Global	1	Global	10
Average	0,10	Average	0,033	Average	0,33



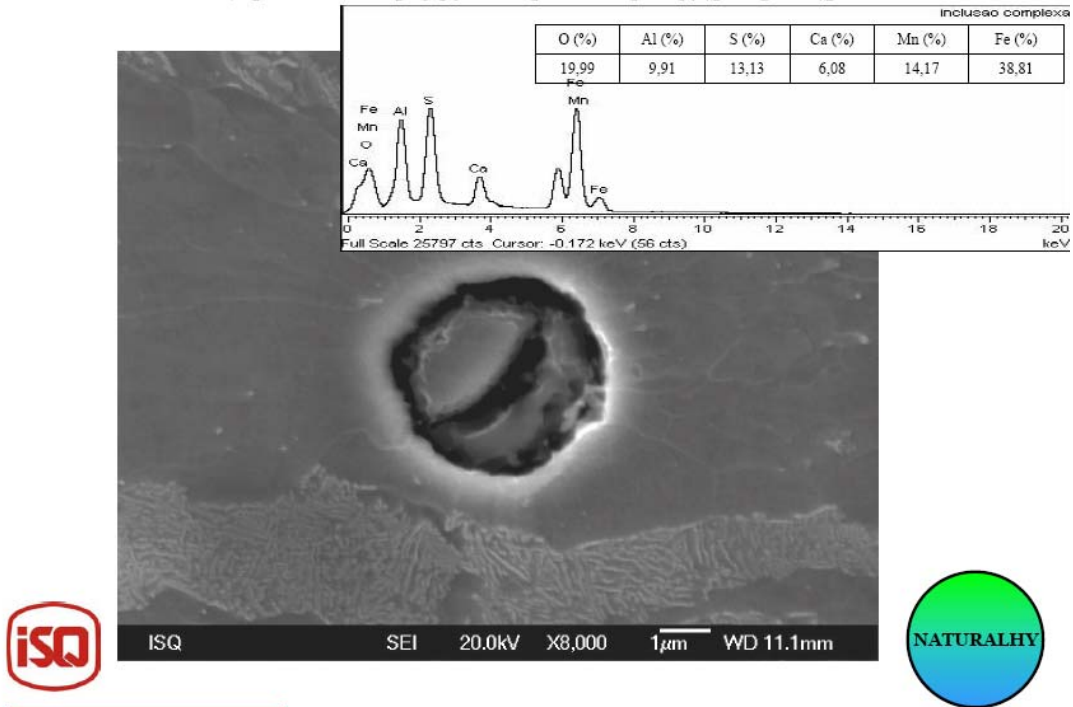
## Non-metallic inclusions



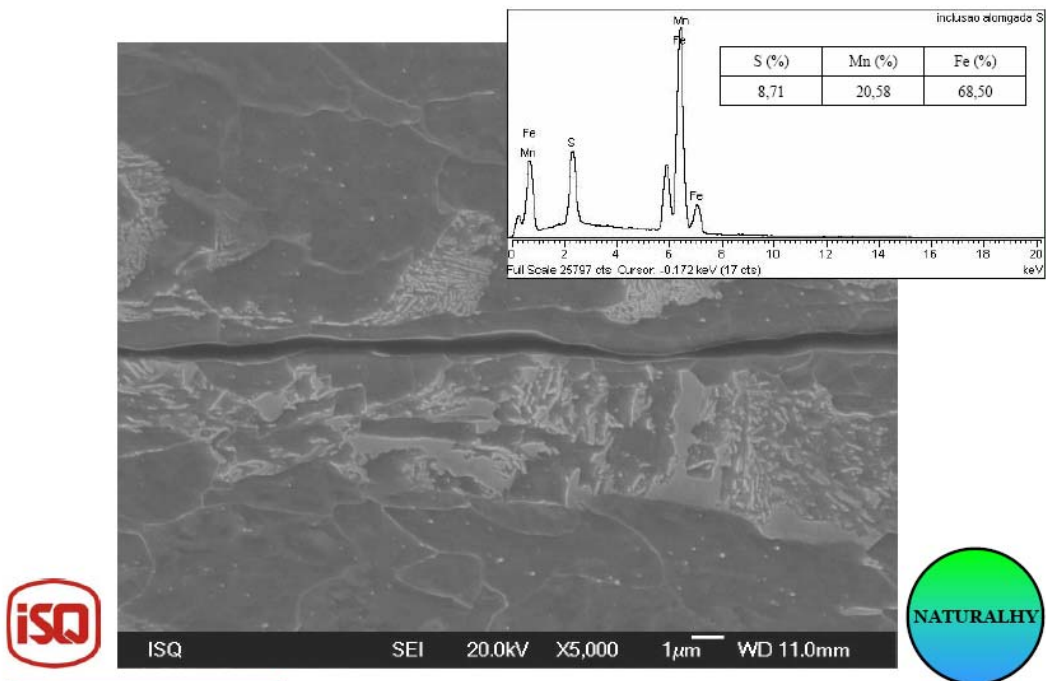
Alumina inclusion



## Non-metallic inclusions



## Non-metallic inclusions



---

## TENSILE PROPERTIES

SPECIMEN	TEST DATA				AVERAGE			
	YIELD (MPa)	FAILURE (MPa)	A (%)	Z (%)	YIELD (MPa)	FAILURE (MPa)	A (%)	Z (%)
CIL-LONG-1	510	634	23	64	503	638	24	59
CIL-LONG-2	498	641	25	59				
CIL-LONG-3	502	640	24	54				
CIL-TRANS-1	548	650	19	56	565	652	19	57
CIL-TRANS-2	589	654	21	57				
CIL-TRANS-3	557	653	18	57				



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] <http://www.naturalgas.org>
- [2] [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural\\_gas](http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas)
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural\\_gas\\_processing](http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas_processing)
- [4] [http://en.wikipedia.org/wiki/Pipeline\\_transport](http://en.wikipedia.org/wiki/Pipeline_transport)
- [5] <http://www.cisoilgas.com>
- [6] [http://www.eltex-pipe.com/default.asp?p=Grade\\_Historical.asp](http://www.eltex-pipe.com/default.asp?p=Grade_Historical.asp)
- [7] <http://www.depa.gr>
- [8] <http://www.geoilandgas.com>
- [9] <http://www.madehow.com/Volume-5/Steel-Pipe.html>
- [10] [http://en.wikipedia.org/wiki/Liquefied\\_natural\\_gas](http://en.wikipedia.org/wiki/Liquefied_natural_gas)
- [11] <http://www.madehow.com/Volume-6/Natural-Gas.html>
- [12] Gasuine data tables
- [13] “Preparing for the hydrogen economy by using the existing natural gas system as a catalyst (NATURALHY)” /Strategic Justification of the Research Project
- [14] <http://www.en-wikipedia/wiki/hydrogeneconomy>
- [15] PRIMARY ENERGY SOURCES FOR HYDROGEN PRODUCTION K. HASSMANN and H.-M. KOHNE Int. J. Hydrooen Energy, Vol. 18, No. 8, pp. 635-640, 1993.
- [16] Questioning hydrogen Roel Hammerschlag, Patrick Mazza Energy Policy 33 (2005) 2039–2043
- [17] STORHY Train-IN 2006 SESSION2.1:H2 PRACTICAL EXPERIENCE J.Reijerkerk, E. Lohse (LECTURE)
- [18] <http://www.Hy2.gr>
- [19] <http://www.wikipedia.org/hydrogen>
- [20] STORHY Train-IN 2006 Session 2.3: Pressure Storage Systems I, Dr. S. Rau, J.S. Colom (LECTURE)
- [21] STORAGE AND TRANSPORTATION OF MERCHANT HYDROGEN G. EKLUND and O. VON KRUSENSTIERNA Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 8, No. 6, pp. 463-470, 1983. (ΥΔΡΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ)
- [22] <http://www.hyweb.de>
- [23] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localized slip process. Acta Metall., 36, 1988, 2639-2661.
- [24] S.P. Lynch, Mechanisms of hydrogen assisted cracking—A review. in “Hydrogen Effects in Materials,” Eds., N.R. Moody and A.W. Thompson, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 2003.
- [25] R.A. Oriani, Hydrogen embrittlement of steels. Annual Reviews in Materials Science, 1978, 8, 327-357.
- [26] R.A. Oriani, Hydrogen-the versatile embrittler. Corrosion, 43, 1987, 390-397.
- [27] R.A. Oriani, in: “Environment Induced Cracking of Metals”, Eds., R.P. Gangloff and M.B. Ives, NACE, Houston, 1990, TX, pp. 439-448.
- [28] H.K. Birnbaum, in: “Environment Induced Cracking of Metals”, Eds., R.P. Gangloff and M.B. Ives, NACE, Houston, TX, 1990, pp. 21-29.
- [29] C.J. McMahon, Jr., Hydrogen-induced intergranular fracture of steels. Engr. Frac. Mech., 68, 2001, 773-788.
- [30] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement). Metall. Trans., 3, 1972, 437-451.
- [31] H. Vehoff and W. Rothe, Gaseous hydrogen embrittlement in Fe-Si and Ni-single crystals. ActaMetall., 31, 1983, 1781-1793.

- [32]H. Vehoff and P. Neumann, in: “Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys,” Eds., R.A. Oriani, J.P. Hirth and S. Smialowska, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1985, pp. 686-711.
- [33]M.S. Daw and M.I. Baskes, in: “Chemistry and Physics of Fracture,” Eds., R.M. Latanision and R.H. Jones, Martinus Nijhoff Publishers BV, pp. 196-218.
- [34]I.M. Robertson, The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Engr. Frac. Mech.*, 68, 2001, 671-692.
- [35]H.K. Birnbaum and P. Sofronis, Hydrogen-enhanced plasticity—a mechanism for hydrogen related fracture. *Mater. Sci. Engr.*, A176, 1993, 191-202.
- [36]<http://www.naturalhy.com>
- [37] Impact of H<sub>2</sub> on the durability of pipeline materials, Isabelle Alliat, , Netherlands, Amsterdam, May 30-31, 2007)
- [38]The NATURALHY-project: Preparing for the hydrogen economy by using the existing natural gas system as a catalyst, Onno Florisson (N.V. Nederlandse Gasunie) Winter meeting of the European Industrial Gases Association, Brussels, 25 January 2007
- [39] NaturalHy - why? Mr. Gjalte Tiekstra, Gasunie, Netherlands, Amsterdam, May 30-31, 2007)
- [40] G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravarty, S.L. Wadkar , M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar, A study of internal hydrogen embrittlement of steels, *Materials Science and Engineering A286* (2000) 269–281
- [41] X. Liu and X. Mao, ELECTROCHEMICAL POLARIZATION AND STRESS CORROSION CRACKING BEHAVIOURS OF A PIPELINE STEEL IN DILUTE BICARBONATE SOLUTION WITH CHLORIDE ION, *Scripta Metallurgica et Materialia*. Vol33, No. 1, pp. 145-150. 1995
- [42] A. Benmoussat, M. Hadjel, Corrosion behaviour of low carbon line pipe steel in soil environment, *JCSE*, volume 17, 31/01/2005
- [43] M. Nagumo, H. Uyama and M. Yoshizawa, ACCELERATED FAILURE IN HIGH STRENGTH STEEL BY ALTERNATING HYDROGEN-CHARGING POTENTIAL, *Scripta materialia*. 44(2001)947–952.
- [44] T.J. Carter, L.A. Cornish, Hydrogen in metals, *Engineering Failure Analysis* 8 (2001) 113-121
- [45] T.M. Roberts, M. Talebzadeh , Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation, *Journal of Constructional Steel Research* 59 (2003) 695–712
- [46] ISO 12135, Metallic materials – Unified method of test for the determination of quasistatic fracture toughness, 2002
- [47] M. F. Kanninen, C. H. Popelar, *Advanced Fracture Mechanics*, Oxford engineering science series 15, Oxford University Press, 1985
- [48] R.J. Sanford, *Principles of fracture mechanics*, Pearson Education, Inc., 2003
- [49] Βασ. Ι. Παπάζογλου, *Ναυπηγική Τεχνολογία (Σημειώσεις)*, ΕΜΠ 1995
- [50] PCI-2 BASED AE SYSTEM USER’S MANUAL REV 2, PHYSICAL ACOUSTICS CORPORATION, 2004