



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ  
ΣΤΗΝ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ X52 ΚΑΙ X70 ΣΕ ΚΟΠΩΣΗ**



**ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ**

Επιβλέπων: Βασίλης Παπάζογλου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2009

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

*Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή κ. Βασίλη Παπάζογλου για την καθοδήγηση και οργάνωση της διπλωματικής εργασίας και για το πάντα θετικό πνεύμα του καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Ηλία Χατζηδούρο για την πολύτιμη βοήθεια του στην επίβλεψη και διόρθωση της διπλωματικής και για την υπομονή του. Ακόμη τους καθηγητές κ Νικόλαο Τσούβαλη και κ. Δημήτριο. Ι Παντελή , τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για την προσεκτική ανάγνωση και αξιολόγηση της διπλωματικής. Ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για την βοήθεια τους στην πειραματική διαδικασία.*

*Επίσης θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους εντός και εκτός σχολής για την δύναμη που μου έδωσαν στις καλές και κακές στιγμές που περάσαμε μαζί.*

*Τέλος θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια και τη συνολική τους βοήθεια.*

*Αφιερώνω αυτή την εργασία στον πατέρα μου Βασίλη Παπαγεωργίου και στην υπόλοιπη οικογένεια μου.*

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΚΟΠΩΣΗΣ

1.1 Εισαγωγή .....	3
1.2 Χαρακτηριστικά και μορφές κυκλικής φόρτισης .....	3
1.3 Αντοχή σε Κόπωση- Η καμπύλη του Wohler(S-N) .....	5
1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την Κυκλική Κόπωση .....	7
1.5 Μηχανισμός Θραύσης από Κόπωση και Μορφολογία Επιφανειών Θραύσης .....	8
1.6 Εφαρμογή Μηχανικής Θεωρίας Θραύσης .....	12

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

2.1 Γενικά Χαρακτηριστικά .....	21
2.2 Η Προέλευση και η Εξόρυξη του Φυσικού Αερίου .....	24
2.2.1 Προέλευση .....	24
2.2.2 Εξόρυξη .....	26
2.3 Παραγωγή-Επεξεργασία και Μεταφορά του Φυσικού Αερίου .....	28
2.3.1 Παραγωγή και Επεξεργασία .....	28
2.3.2 Μεταφορά του Φυσικού Αερίου .....	31
2.4 Διανομή του Φυσικού Αερίου .....	33
2.5 Χρήσεις του Φυσικού Αερίου .....	35
2.6 Άλλες Μορφές Φυσικού Αερίου .....	38
2.7 Αγωγοί Μεταφοράς Φυσικού Αερίου .....	40
2.7.1 Ιστορική Αναδρομή .....	40

2.7.2 Γενικά Χαρακτηριστικά των Αγωγών Φυσικού Αερίου .....	42
2.7.3 Μελέτη της σχεδίασης του δικτύου σωληνώσεων .....	43
2.7.4 Η Κατασκευαστική Διαδικασία των Σωληνώσεων .....	44
2.7.5 Εγκατάσταση των σωληνώσεων .....	46
2.7.6 Έλεγχος και Ασφάλεια Των Αγωγών .....	47
2.7.7 Υλικά Σωληνώσεων και Πρότυπα .....	48
2.7.8 Σωλήνες Πολυαιθυλενίου (PE) .....	51

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ**

<b>3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά Του Υδρογόνου</b> .....	55
<b>3.2 Φυσικές Ιδιότητες του Υδρογόνου</b> .....	56
<b>3.3 Χημικές Ιδιότητες του Υδρογόνου</b> .....	59
<b>3.4 Μέθοδοι Παράγωγης Υδρογόνου</b> .....	64
3.4.1 Πρωτεύουσες και δευτερεύουσες ενεργειακές πηγές για την παραγωγή υδρογόνου .....	64
3.4.2 Παραγωγή του υδρογόνου .....	65
3.4.2.1 Θερμικές διαδικασίες .....	65
3.4.2.2 Ηλεκτρολυτικές διαδικασίες .....	68
3.4.2.3 Φωτολυτικές διαδικασίες .....	70
<b>3.5 Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου</b> .....	71
3.5.1 Αποθήκευση του υδρογόνου σε μορφή συμπιεσμένου αερίου .....	71
3.5.2 Αποθήκευση υδρογόνου σε μορφή υγρού- Κρυογενής αποθήκευση .....	72
3.5.3 Αποθήκευση υδρογόνου σε στέρεα κατάσταση-Μεταλλικά υδρίδια .....	73
<b>3.6 Κυψέλες καυσίμου</b> .....	75
3.6.1 Αρχές λειτουργίας .....	75
<b>3.7 Χρήσεις και περιβαλλοντικά οφέλη</b> .....	78
<b>3.8 Μέταλλα και Υδρογόνο</b> .....	80
3.8.1 Εισαγωγή .....	80
3.8.2 Μηχανισμοί της ψαθυροποίησης μετάλλων από το υδρογόνο .....	81

3.8.2.1 Θεωρία της πίεσης (Pressure Theory) .....	83
3.8.2.2 Θεωρία της διάσπασης που οφείλεται στο υδρογόνο( Hydrogen Enhanced Decohesion) .....	86
3.8.2.3 Η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικοποίηση(Hydrogen Enhanced Localized Plasticity-HELP) .....	88
3.8.2.4 Θεωρία προσρόφησης (Adsorption Theory) .....	90
3.8.2.5 Θεωρία των υδριδίων(Hydride Theory) .....	91
3.8.2.6 Θεωρία επίθεσης υδρογόνου(Hydrogen Attack) .....	91
3.8.3 Συμπεριφορά του υδρογόνου στα μέταλλα .....	92
3.8.3.1 Προσρόφηση και απορρόφηση του υδρογόνου .....	92
3.8.3.2 Δέσμευση του αέριου υδρογόνου(Hydrogen gas charging) .....	93
3.8.3.3 Καθοδική δέσμευση του υδρογόνου (Cathodic hydrogen charging) .....	94
3.8.3.4 Διάχυση (Diffusivity) .....	94
3.8.3.5 Διαλυτότητα (Solubility) .....	96
3.8.3.6 Παγίδευση(Trapping) .....	97
3.8.3.7 Μοντελοποίηση της παγίδευσης και μεταφοράς του υδρογόνου .....	99
3.8.4 Επίδραση του αέριου υδρογόνου στο φαινόμενο της κόπωσης .....	100

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> : ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ**

<b>4.1 Σκοπός του Πειράματος</b> .....	<b>104</b>
<b>4.2 Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας και Αποτελέσματα</b> .....	<b>110</b>

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>135</b>
---------------------------	------------

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μεταφορά μέσω αγωγών χρησιμοποιείται περισσότερο αυτή τη στιγμή για τη μεταφορά υγρών ή αερίων πηγών ενέργειας από τη θέση της εξόρυξης στην περιοχή χρήσης. Με τη μείωση των αποθεμάτων πετρελαίου και του φυσικού αερίου, το υδρογόνο έγινε μια ενδιαφέρουσα πηγή ενέργειας. Για να αποφευχθεί κάθε κίνδυνος έκρηξης ή διαφυγής κατά τη μεταφορά του υδρογόνου και να μειωθεί το πρόβλημα της ρύπανσης και οι μοιραίες συνέπειές του, οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των σωλήνων πρέπει να είναι γνωστές και να μελετηθούν εκτενώς. Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής ανάλυσης του αποτελέσματος του υδρογόνου στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων API 5L X52 και X70 όσον αφορά στην αντοχή τους στην κόπωση.

Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει το έργο που επιτελείται στο πλαίσιο του Πακέτου Εργασίας 3: Αντοχή και Ακεραιότητα (WP3: Durability and Integrity Packages) του χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ερευνητικού προγράμματος Naturalhy. Το έργο αυτό καλύπτει ένα κενό στη γνώση για την αξιολόγηση της διακινδύνευσης που υπάρχει για την ασφαλή λειτουργία παροχής μείγματος υδρογόνου και φυσικού αερίου μέσω των υφιστάμενων δικτύων φυσικού αερίου.

Στο κεφάλαιο της Κόπωσης αναφέρονται τα βασικά στοιχεία του φαινομένου . Στο κεφάλαιο Φυσικό Αέριο γίνεται αναφορά στις ιδιότητές του και στον τρόπο που χρησιμοποιείται στο υπάρχον δίκτυο. Επίσης, γίνεται αναφορά στο δίκτυο σωληνώσεων, τον τρόπο κατασκευής του, τα υλικά που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες που επικρατούν. Στο κεφάλαιο Υδρογόνο αναφέρονται οι βασικές ιδιότητες του στοιχείου. Έτσι γίνεται μια αποτίμηση στις διαφορές που έχουν τα δυο αυτά ενεργειακά μέσα. Ξεχωριστή αναφορά γίνεται στον τρόπο που επιδρά το υδρογόνο στα μέταλλα, επεξηγώντας τους μηχανισμούς επίδρασης και τα αποτελέσματα που έχει κατά την επίδραση του στο φαινόμενο της κόπωσης. Στο κεφάλαιο της πειραματικής διαδικασίας παραθέτουμε τα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς και όλες τις παραμέτρους κάτω από τις οποίες έγιναν τα πειράματα και ασφαλώς τα συμπεράσματα που πρόέκυψαν.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Υπάρχει εκτεταμένη υποδομή για τη μεταφορά φυσικού αερίου και είναι προφανές βήμα η αξιολόγηση για τη χρήση του υδρογόνου και τη μεταφορά του μέσω των υπαρχουσών εγκαταστάσεων. Στόχος του Ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος NaturalHy είναι να προετοιμάσει την ευρωπαϊκή βιομηχανία φυσικού αερίου για την εισαγωγή του υδρογόνου, κάνοντας αξιολόγηση της ικανότητας της υποδομής του φυσικού αερίου για να δεχθεί μείγματα υδρογόνου και φυσικού αερίου.

Το υφιστάμενο δίκτυο υψηλής πίεσης έχει σχεδιαστεί για το φυσικό αέριο. Οι φυσικές ιδιότητες του υδρογόνου διαφέρουν από εκείνες του φυσικού αερίου και, συνεπώς, ο αντίκτυπος του υδρογόνου που προστίθεται στο φυσικό αέριο όσο αναφορά στην αντοχή των υλικών των δικτύων θα πρέπει να μελετηθεί διεξοδικά.

Το δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς (Transmission Pipelines) του φυσικού αερίου λειτουργεί υπό υψηλή πίεση, για παράδειγμα από 40 bar έως 100 bar. Οι χάλυβες (χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των δικτύων μεταφοράς έχουν όλο και πιο υψηλές μηχανικές ιδιότητες με την πάροδο του χρόνου. Ο χάλυβας X42 κατά API είναι ένα από τα παλαιότερα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν. Σήμερα σε αυτά τα δίκτυα χρησιμοποιούνται χάλυβες υψηλής αντοχής, όπως ο X80 κατά API. Η υπαρκτή διακινδύνευση σε τέτοιες κατασκευές έχει μελετηθεί καλά μέχρι τώρα για το φυσικό αέριο και θα πρέπει να διερευνηθεί για το υδρογόνο. Ωστόσο, η επίδραση του υδρογόνου στα μέταλλα ήδη μελετάται εδώ και κάποια χρόνια. Η μελέτη αυτή προϋποθέτει τη γνώση της επίδρασης του υδρογόνου στις ιδιότητες των μετάλλων και με ποιους μηχανισμούς πραγματοποιείται αυτή η επίδραση.

Η ψαθυροποίηση λόγω της παρουσίας του υδρογόνου στα μέταλλα έχει επιπτώσεις στην συμπεριφορά σε κόπωση. Είναι γνωστό ότι το υδρογόνο μπορεί να προκαλέσει ψαθυροποίηση των χαλυβδοσωληνών, η οποία επηρεάζει την αντίσταση στην αστοχία του σωλήνα και έχει συνέπειες για την ασφάλεια και τη διάρκεια ζωής του αγωγού. Ο μηχανισμός υποβάθμισης του αγωγού από το υδρογόνο είναι ένα πολύ σύνθετο θέμα: για παράδειγμα, προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω παρουσίας υδρογόνου είναι συνάρτηση, μεταξύ άλλων, της ιστορίας της λειτουργίας του αγωγού. Οι παράγοντες και οι μηχανισμοί όπως αναφέραμε είναι ένα σύνθετο θέμα που ύστερα από πολλές μελέτες δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Στα παρακάτω κεφάλαια γίνεται αναφορά στους μηχανισμούς και τη συμπεριφορά του μετάλλου παρουσία υδρογόνου [35,36].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΚΟΠΩΣΗΣ (FATIGUE)

#### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

**Κόπωση (fatigue) καλείται το φαινόμενο της αστοχίας ενός υλικού που προκαλείται από επαναλαμβανόμενη επιβολή τάσεων ή παραμορφώσεων σε αρκετά μεγάλο χρονικά διάστημα.**

Το δοκίμιο που υποβάλλεται σε εναλλασσόμενες περιοδικές και συνεχείς καταπονήσεις, είναι δυνατόν να οδηγηθεί σε θραύση για τιμές τάσεων κατά πολύ μικρότερες της αντοχής του σε εφελκυσμό ( $\sigma_{TS}$ ) ή ακόμα και του ορίου διαρροής ( $\sigma_y$ ) του. Η θραύση τότε επέρχεται χωρίς προηγούμενη παραμόρφωση, παρουσιάζοντας χαρακτηριστική όψη σε δύο ζώνες και οφείλεται στο φαινόμενο της κόπωσης του μετάλλου. Όσο μικρότερη είναι η επιβαλλόμενη τάση, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των εναλλαγών πριν σημειωθεί η θραύση.

Διακρίνουμε δυο κύριους τύπους θραύσης :

- Κόπωση υψηλής συχνότητας - χαμηλής τάσης (High-cycle, low-stress fatigue)
- Κόπωση χαμηλής συχνότητας - υψηλής τάσης (Low-cycle, high-stress fatigue)

Αν και δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ των δυο τύπων κόπωσης, συνήθως θεωρείται ότι ο πρώτος τύπος συμβαίνει όταν ο αριθμός εναλλαγών υπερβεί τους  $10^6$ , ενώ ο δεύτερος όταν ο αριθμός είναι μικρότερος του  $10^5$  [6,8].

#### 1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΜΟΡΦΕΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ

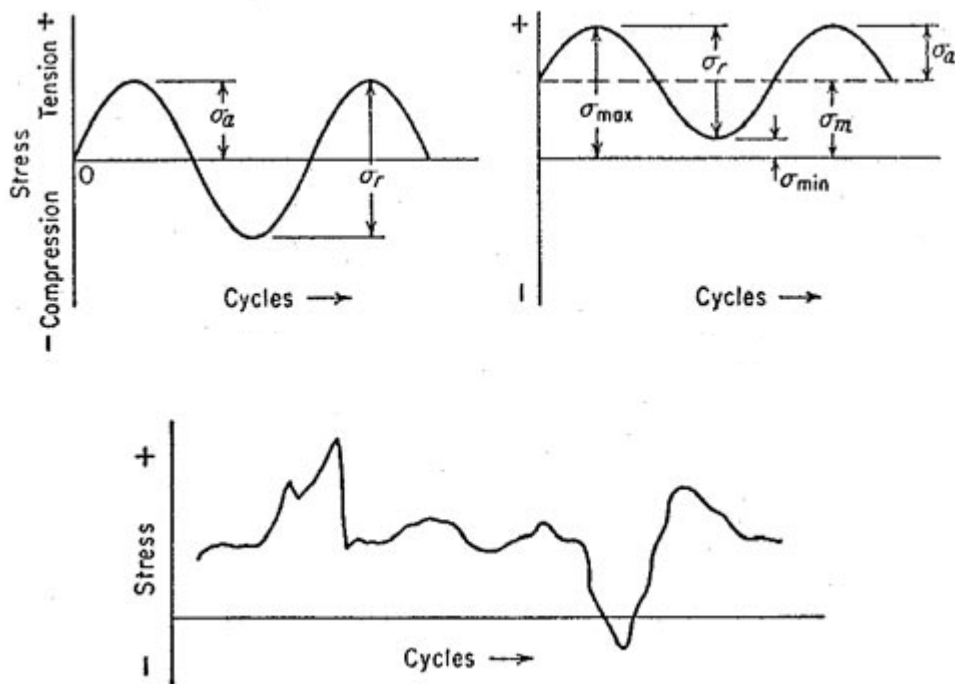
Υπάρχουν διάφοροι τύποι φορτίων που επιφέρουν κόπωση. Παρόλο ότι στην πράξη οι τάσεις ή παραμορφώσεις μπορεί να μεταβάλλονται συναρτήσει του χρόνου με τυχαίο τρόπο, η γενικότητα της μελέτης δεν περιορίζεται εάν υποτεθεί ότι αυτή η μεταβολή είναι ημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου.

Κάθε περιοδικό φορτίο αναλύεται σε άθροισμα ημιτονοειδών φορτίων - αρμονικών. Κάθε αρμονική προσδιορίζεται πλήρως από τη μεταβολή της καταπόνησης,  $\Delta\sigma$ , τον λόγο R και τη συχνότητα f. Ένα τυχαίο φορτίο μπορεί να προσδιοριστεί από μια, κατά προσέγγιση, συνάρτηση που περιγράφει κατά το δυνατόν πληρεστέρα την κίνηση του φορτίου αυτού [7].



Τα χαρακτηριστικά μεγέθη που μπορούν να χαρακτηριστούν ως βασικά μεγέθη για τον ορισμό της κυκλικής φόρτισης είναι τα εξής:

- Η μέγιστη  $\sigma_{\max}$  και η ελάχιστη  $\sigma_{\min}$  καταπόνηση.
- Το εύρος της καταπόνησης :  $\sigma_r = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}$
- Η μεταβολή της καταπόνησης :  $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$
- Η μέση τιμή της καταπόνησης :  $\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$
- Ο λόγος των καταπονήσεων :  $R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$

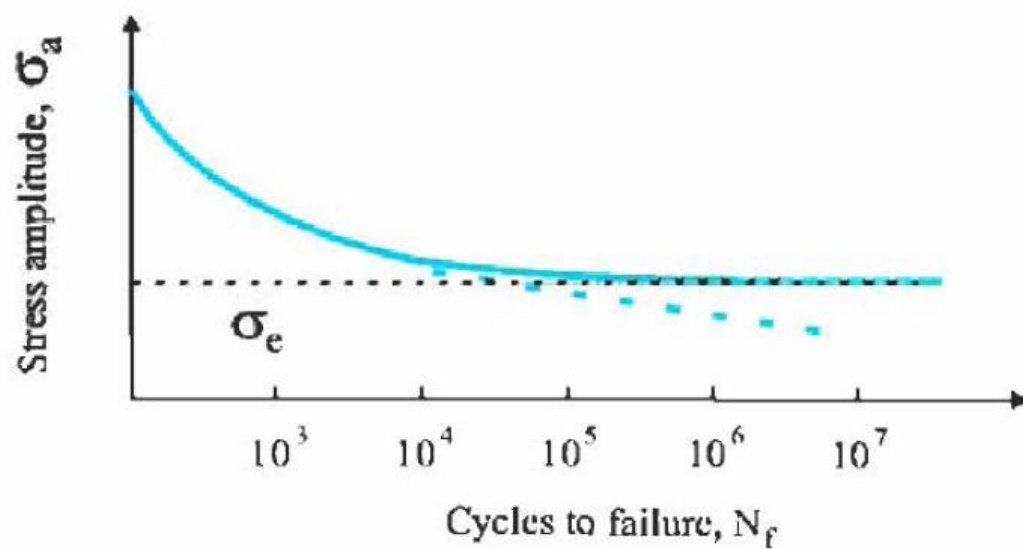


Τυπικές κυκλικές φορτίσεις

### 1.3 ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΟΠΩΣΗ-Η ΚΑΜΠΥΛΗ ΤΟΥ WOHLER (S-N)

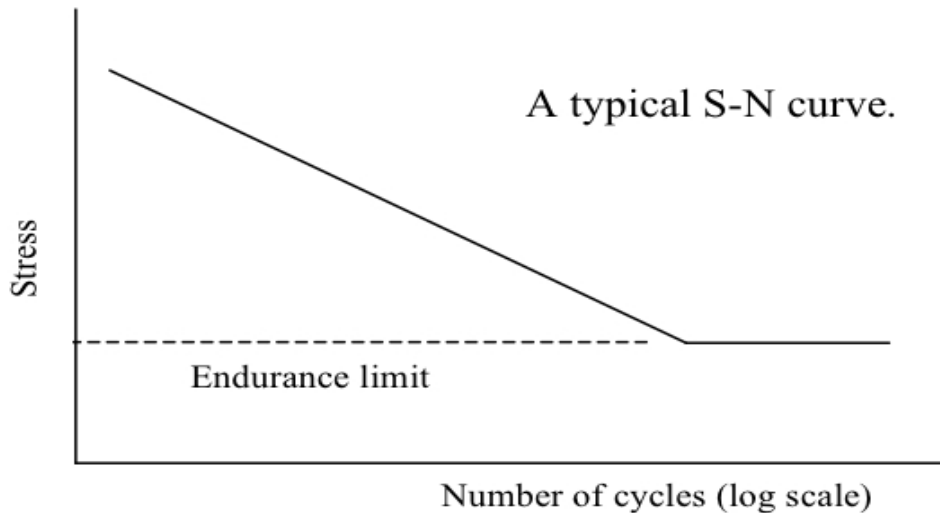
Για τον καθορισμό της αντοχής σε κόπωση ενός υλικού για συγκεκριμένες συνθήκες φόρτισης, είναι απαραίτητη η δόκιμη ικανού αριθμού ομοίων δοκιμών (συνήθως 6-8).

Τα δοκίμια που υποβάλλονται σε κυκλική κόπωση, για διάφορα επίπεδα εύρους καταπόνησης ( $\sigma_a$ ), δίνουν καμπύλες της μορφής  $\sigma_a = f(N_f)$  ή  $\sigma_a = f(\log N_f)$ . Μια τέτοια καμπύλη ονομάζεται καμπύλη S-N (Stress-Number of cycles) ή καμπύλη του Wohler.



Καμπύλη S-N

Το  $N_f$  παριστά τον αριθμό των κύκλων που απαιτείται για τη θραύση του δοκιμίου σε δεδομένη τιμή τάσης.



Για πολλά υλικά έχει βρεθεί ότι για  $N$  μεγαλύτερο του  $2-5 \cdot 10^6$ , η καμπύλη S-N, σε διπλή λογαριθμική κλίμακα, είναι σχεδόν παράλληλη προς τον οριζόντιο άξονα. Αυτό δείχνει ότι, για τάσεις λίγο μικρότερες της ασυμπτωτικής αυτής τιμής, το δοκίμιο έχει άπειρη ζωή σε εναλλασσόμενη καταπόνηση. Η ασυμπτωτική αυτή τιμή της τάσης ονομάζεται όριο αντοχής σε κόπωση (endurance limit).

Η καμπύλη S-N εκφράζεται μαθηματικά στην περιοχή εκτός της ασυμπτωτικής συμπεριφοράς από τη σχέση :

$$F_n = S (N / n)^k$$

όπου  $F_n$  = η αντοχή σε κόπωση στους  $n$  κύκλους

$S$  = η τάση που οδήγησε σε θραύση στους  $N$  κύκλους

$K$  = η κλίση της ευθείας γραμμής που δίνει την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα (π.χ. με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων).

Τέλος, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι κάθε καμπύλη S-N για ένα υλικό αναφέρεται σε συγκεκριμένο τύπο κυκλικής φόρτισης και σε συγκεκριμένο δοκίμιο. Επομένως, για τον πλήρη καθορισμό της αντοχής σε κόπωση ενός δοκίμιου, απαιτείται η παραγωγή καμπυλών S-N για αρκετές συνθήκες εναλλασσόμενης φόρτισης [2,6,7,8].

#### 1.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΥΚΛΙΚΗ ΚΟΠΩΣΗ

- Υλικό

Για τα διάφορα είδη χαλύβων παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε κόπωση με την αύξηση της στατικής αντοχής του υλικού. Η σχέση αυτή παρατηρείται για πολύ λεία δοκίμια. Εάν το δοκίμιο έχει μεγάλη εγκοπή, τότε επέρχεται δραστική μείωση της αντοχής σε κόπωση, που γίνεται ακόμη μεγαλύτερη σε διαβρωτικό περιβάλλον. Όσον αναφορά στη μικροδομή του μετάλλου, σημαντικοί παράγοντες είναι το είδος της κρυσταλλικής δομής (μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό υλικό). Στην περίπτωση του μονοκρυσταλλικού υλικού ο προσανατολισμός του είναι καθοριστικός και στην περίπτωση του πολύκρυσταλλικού υλικού το μέγεθος των κόκκων.

- Συγκέντρωση Τάσεων

Οι γεωμετρικές ασυνέχειες, όπως θα οριστούν παρακάτω, είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που επιδρά στο όριο κόπωσης των μετάλλων. Οι επιφανειακές ανωμαλίες είναι αυτές που δημιουργούν τοπικές συγκεντρώσεις τάσης και κατ'επέκταση ρωγμές. Τα σφάλματα που βρίσκονται στην επιφάνεια φέρουν μεγαλύτερη επίδραση από αυτά που βρίσκονται στο εσωτερικό του μετάλλου. Άλλες γεωμετρικές ασυνέχειες είναι οι εγκοπές, αυχενικές συγκολλήσεις, οπές και οι απότομες μεταβολές της διατομής.

- Παραμένουσες Τάσεις

Εάν υπάρχουν θλιπτικές παραμένουσες τάσεις στην επιφάνεια του υλικού, είναι δυνατόν να αυξηθεί το όριο κόπωσής του.

Σε αυτό κάποιοι ερευνητές έχουν αναφέρει ότι η παρουσία παραμενουσών τάσεων έχει αυξήσει το όριο της κόπωσης ενώ κάποιοι άλλοι υποστηρίζουν ότι η επίδραση είναι αμελητέα.

- Παράγοντες που σχετίζονται με το Περιβάλλον

Το τοξικό περιβάλλον διαβρώνει την επιφάνεια και καταστρέφει την λείανσή της, όπως επίσης και η θερμοκρασία η οποία επιταχύνει τους μηχανισμούς της αστοχίας. Το περιβάλλον ευνοεί την ανάπτυξη και τη διάδοση ρωγμών. Ο συνδυασμός της διαβρωτικής επίδρασης με την κυκλική καταπόνηση στα μέταλλα, είναι γνωστός ως "κόπωση διάβρωσης" [6,7].

## 1.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΘΡΑΥΣΗΣ ΑΠΟ ΚΟΠΩΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΘΡΑΥΣΗΣ

Η αστοχία των υλικών, όταν υφίσταται τάσεις κοπώσεως, οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών όπως είναι μικρορωγμές, εγκλείσματα, κενά, δομικές ανωμαλίες. Ξέρουμε ότι αυτές οι ατέλειες λειτουργούν ως συγκεντρωτές ή ενισχυτές των τάσεων και επομένως όταν ενεργοποιηθούν ακόμη και από μικρά εξωτερικά φορτία, μπορούν να οδηγήσουν το υλικό σε αστοχία. Οι ατέλειες αυτές αφενός μεν έχουν τυχαία κατανομή και μέγεθος μέσα στο υλικό και αφετέρου ενεργοποιούνται σε διαφορετική κλίμακα κάθε φορά, γεγονός που εξαρτάται από τα φορτία, αλλά και τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας και περιβάλλοντος της κατασκευής. Επομένως, παρόλο ότι σε γενικές γραμμές είναι γνωστό τι συμβαίνει στο εσωτερικό ενός υλικού που καταπονείται από τάσεις κοπώσεως, είναι πολύ δύσκολο να αναπτυχθεί γενική θεωρία συμπεριφοράς των υλικών σε κόπωση η οποία να βασίζεται στη μακροσκοπική αντοχή των υλικών.

Ο μηχανισμός αστοχίας από κόπωση περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Έναρξη ρωγμής

Είναι το στάδιο εκείνο κατά το οποίο αναπτύσσεται λόγω κόπωσης κάποιο ελάττωμα που θα μπορούσε ενδεχομένως να απαλειφθεί με κατάλληλη κατεργασία (όπως για παράδειγμα ανόπτηση, επιφανειακές κατεργασίες)

- Ανάπτυξη ρωγμής μέσω των ταινιών ολίσθησης (ΣΤΑΔΙΟ I)

Περιλαμβάνει την επέκταση της αρχικής ρωγμής μέσω των κρυσταλλογραφικών επιπέδων μεγίστης διατμητικής τάσης. Το στάδιο αυτό καλείται και στάδιο I ανάπτυξης της ρωγμής.

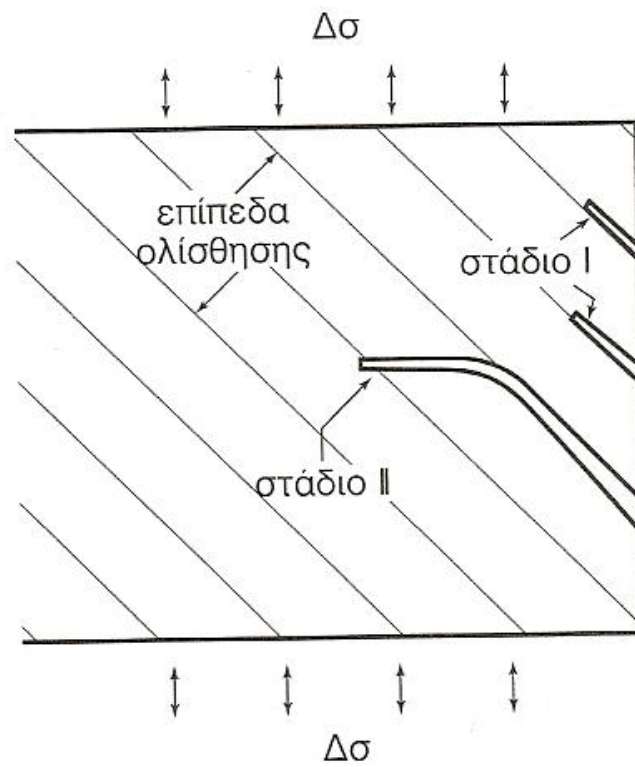
- Ανάπτυξη ρωγμής μέσω των επιπέδων της μεγίστης εφελκυστικής τάσης.

Περιλαμβάνει την επέκταση της ρωγμής του προηγούμενου σταδίου, κάθετα στον άξονα εφαρμογής της μεγίστης εφελκυστικής τάσης. Καλείται πολύ συχνά στάδιο II ανάπτυξης της ρωγμής.

- Τελικό στάδιο αστοχίας

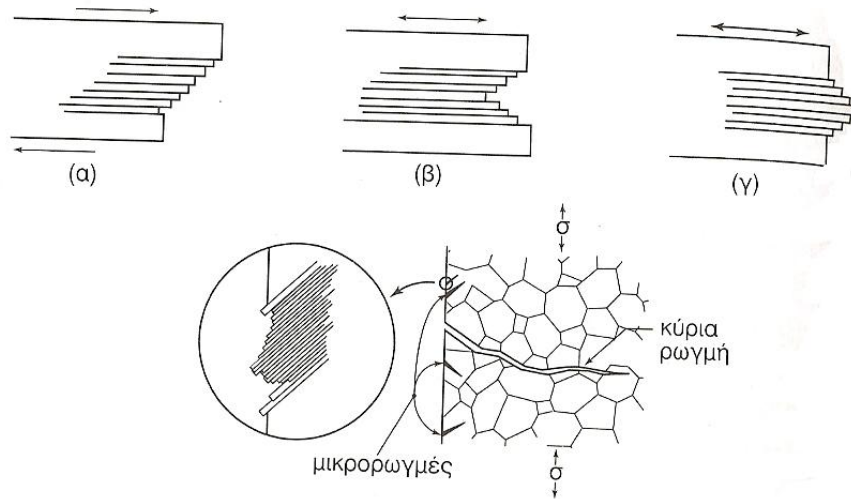
Συμβαίνει όταν η ρωγμή αποκτήσει επαρκές μήκος, με αποτέλεσμα η διατομή του υλικού να είναι αδύνατο να αντέξει την εφαρμογή του φορτίου. Όταν συμβεί αυτό, η ρωγμή διαδίδεται ακαριαία και το υλικό οδηγείται στην τελική θραύση, που εμφανίζεται στην περιοχή αυτή, ως όλκιμη (η επιφάνεια θραύσης παρουσιάζει σημαντική πλαστική παραμόρφωση)

Το 1<sup>ο</sup> στάδιο μπορεί να παρακαμφθεί εφόσον η εναρκτήρια ρωγμή προϋπάρχει, π.χ. από την προηγούμενη κατεργασία. Συνήθως, η αρχική ρωγμή ξεκινά από ατέλεια της επιφάνειας.



Στάδια σχηματισμού ρωγμών

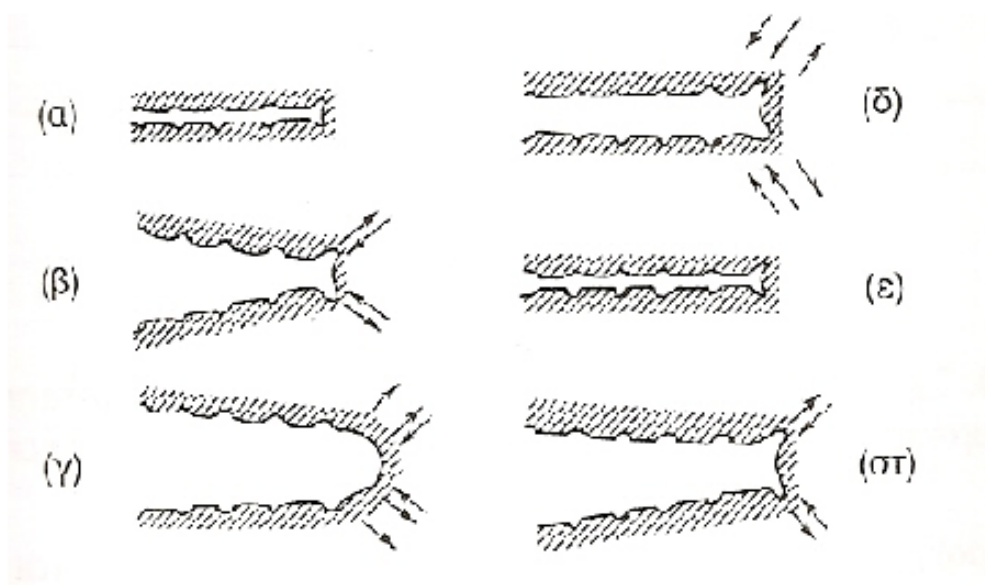
Η έναρξη της ρωγμάτωσης λαμβάνει χώρα στην περιοχή όπου παρατηρείται συσσώρευση ταινιών ολίσθησης. Αυτές οι ταινίες ολίσθησης αποτελούν από μόνες τους εμβρυακές μορφές ρωγμών, λόγω του ότι κάτω από την επίδραση μικρών εφελκυστικών τάσεων ανοίγουν και μετατρέπονται σε μικρορωγμές. Οι ταινίες ολίσθησης μετακινούνται με ιδιαίτερο τρόπο, δημιουργώντας εσοχές και εξοχές, όπως φαίνονται και στο παρακάτω σχήμα.



Παράσταση του μοντέλου Wood σχετικά με την κίνηση των ταινιών

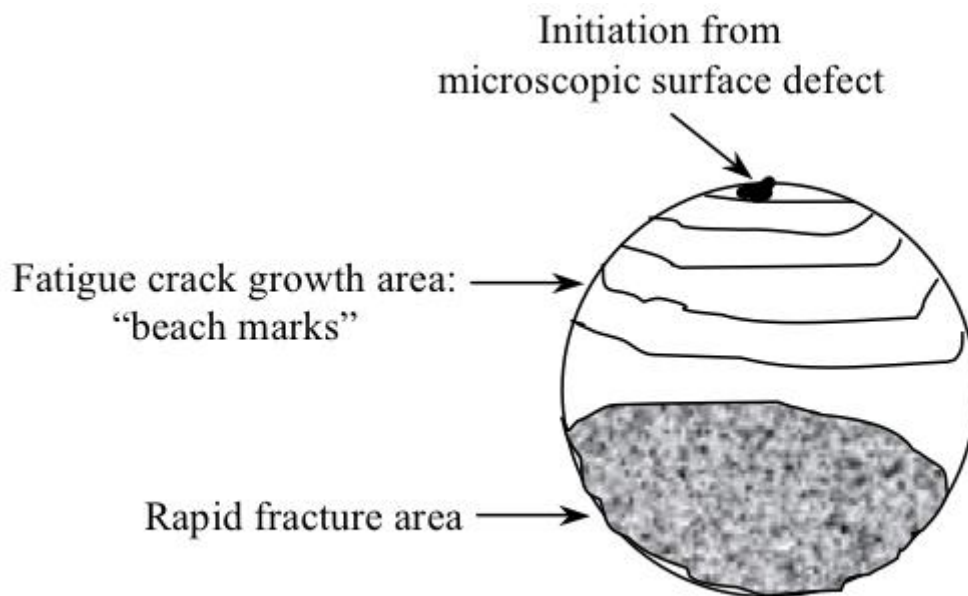
Η ταχύτητα διάδοσης της ρωγμής στο στάδιο I είναι πολύ χαμηλή (μερικά nm/κύκλο) σε σχέση με αυτή που επικρατεί στο στάδιο II (μερικά μm/κύκλο). Η επιφάνεια θραύσης του σταδίου I έχει χαρακτηριστικό γνώρισμα, το ότι είναι λεία χωρίς ίχνη πλαστικής παραμόρφωσης.

Η επιφάνεια θραύσης από κόπωση μετά το στάδιο II παρουσιάζει ραβδώσεις. Ο μικροσκοπικός μηχανισμός της ρωγμής, ονομάζεται διαδικασία πλαστικής αμβλύνσεως και απεικονίζεται παρακάτω.



Στο παρακάτω σχήμα δίνεται μια απεικόνιση μιας τυπικής επιφάνειας θραύσης από κόπωση. Η περιοχή γύρω από την έναρξη ρωγμής είναι χαρακτηριστικά λεία, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι οι παρειές τρίβονται μεταξύ τους σε κάθε εναλλαγή φορτίου. Προσεκτικότερη εξέταση οδηγεί στην ανακάλυψη ομόκεντρων κύκλων (striations or beach markings), γύρω από τον πυρήνα της ρωγμής. Πιστεύεται ότι κάθε ομόκεντρος κύκλος αντιστοιχεί σε μια εναλλαγή φορτίου.

Τέλος, όσο αναφορά στο τελικό στάδιο της θραύσης, η επιφάνεια θα είναι κρυσταλλικής ή ινώδους υφής, ανάλογα με το αν η θραύση έγινε με ψαθυρό ή όλκιμο τρόπο, αντίστοιχα [1,4,5,6,7].



Απεικόνιση τυπικής επιφάνειας θραύσης από κόπωση



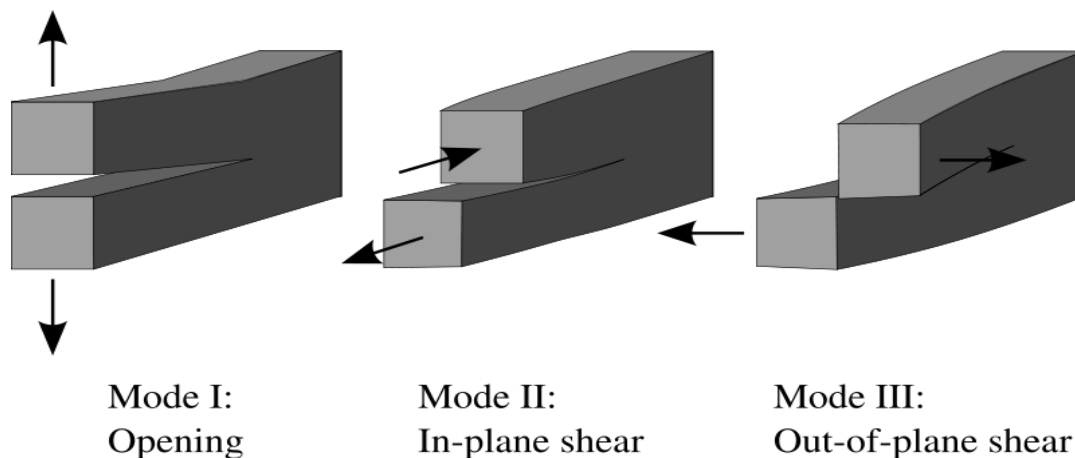
## 1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΘΡΑΥΣΗΣ

Στη σύγχρονη επιστήμη των υλικών, ο μηχανισμός της θραύσης είναι ένα σημαντικό εργαλείο στη βελτίωση της μηχανικής απόδοσης των υλικών και των συστατικών.

Αρχικά θα κάνουμε μια εισαγωγή στη γραμμική ελαστική θεωρία θραύσης (linear elastic fracture mechanics) αναφέροντας τους τρεις τρόπους σχετικής μετατόπισης δυο επιφανειών (τύπους ρωγμών).

Η γραμμική θεωρία θραύσης αναφέρατε στη μελέτη του σχηματισμού ρωγμών στα υλικά. Χρησιμοποιεί αναλυτικές μεθόδους για να υπολογίσει την κινητήρια δύναμη σε μια ρωγμή και για να χαρακτηρίσει την αντίσταση του υλικού στη θραύση.

Για τη μαθηματική αντιμετώπιση του προβλήματος της ανάλυσης τάσεων στο άκρο μιας ρωγμής σε ελαστικό σώμα, ορίζονται τρεις τύποι σχετικής μετατόπισης των δυο επιφανειών (παρειών) της ρωγμής. Οι τρεις αυτοί τύποι παρουσιάζονται στο παρακάτω [6] σχήμα:



Οι τρεις βασικοί τύποι ρωγμής

Ο τύπος I (opening mode), χαρακτηρίζεται από τοπικές μετατοπίσεις που είναι συμμετρικές ως προς τα επίπεδα x-y και x-z. Οι δύο επιφάνειες της ρωγμής μετατοπίζονται κάθετα η μια προς την άλλη σε αντίθετες κατευθύνσεις.

Στον τύπο II (sliding or shear mode), διάτμηση ή ολίσθηση ρωγμής, οι δύο επιφάνειες της ρωγμής είναι συμμετρικές ως προς το επίπεδο x-y και αντισυμμετρικές ως προς το επίπεδο x-z.

Τέλος ο τύπος III, σχάση ρωγμής (out of plane shear), χαρακτηρίζεται από τοπικές μετατοπίσεις οι οποίες είναι αντισυμμετρικές ως προς τα επίπεδα x-y και x-z. Σε αυτή την περίπτωση οι δύο επιφάνειες ρωγμής ολισθαίνουν η μια πάνω στη άλλη, αλλά σε διαφορετικές κατευθύνσεις [6].

Κάθε είδος ρωγμής μπορεί να χαρακτηριστεί από έναν από τους παραπάνω τύπους ή από τον συνδυασμό τους.

Υπό την επίδραση μιας δεδομένης μορφής παραμόρφωσης, η κατανομή των ελαστικών τάσεων και των μετατοπίσεων στην περιοχή του άκρου μιας ρωγμής είναι αναλλοίωτος ως προς όλες τις συνιστώσες τους.

Η θεωρία Griffith, που ονομάζεται και αλλιώς και θεωρία του έργου θραύσης, εισάγει έναν νέο όρο, τη δυσθραυστότητα του υλικού. Η παράμετρος αυτή ονομάζεται συντελεστής έντασης τάσης (stress intensity factor) και συμβολίζεται με K. Επομένως, η εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση, η μορφή, το μέγεθος της ρωγμής και η γεωμετρία που αντιστοιχούν σε κάποιο κατασκευαστικό στοιχείο το οποίο υπόκειται σε μια δεδομένη μορφή παραμόρφωσης, επηρεάζουν την τιμή του συντελεστή έντασης τάσης, δεν επιδρούν όμως στη μορφή της κατανομής των τάσεων.

Ο K (συντελεστής έντασης τάσης) ορίζεται ως εξής:

$$[K] = [\text{τάση}] \cdot [\text{χαρακτηριστικό\_μηκος}]^{1/2}$$

όπου, με βάση την αρχική θεωρία του Griffith, ως χαρακτηριστικό μήκος λαμβάνεται το μήκος της ρωγμής.

Επομένως, η γενική μορφή των εξισώσεων βάσει των οποίων υπολογίζεται ο συντελεστής έντασης τάσης είναι:

$$K = f(g) \cdot \sigma \cdot \sqrt{a}$$

όπου f(g) είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από τη γεωμετρία του δοκιμίου και της ρωγμής. Στη διεθνή βιβλιογραφία, όπως για παράδειγμα στο British Standard, υπάρχουν πληθώρα σχέσεων μεταξύ του συντελεστή έντασης τάσης και διαφόρων γεωμετρικών δοκιμίων, σχημάτων, μεγεθών και προσανατολισμού ρωγμών, και συνθηκών εξωτερικής φόρτισης.

Στην παρούσα μελέτη η τυποποίηση έγινε με βάση τα δεδομένα του British Standard.

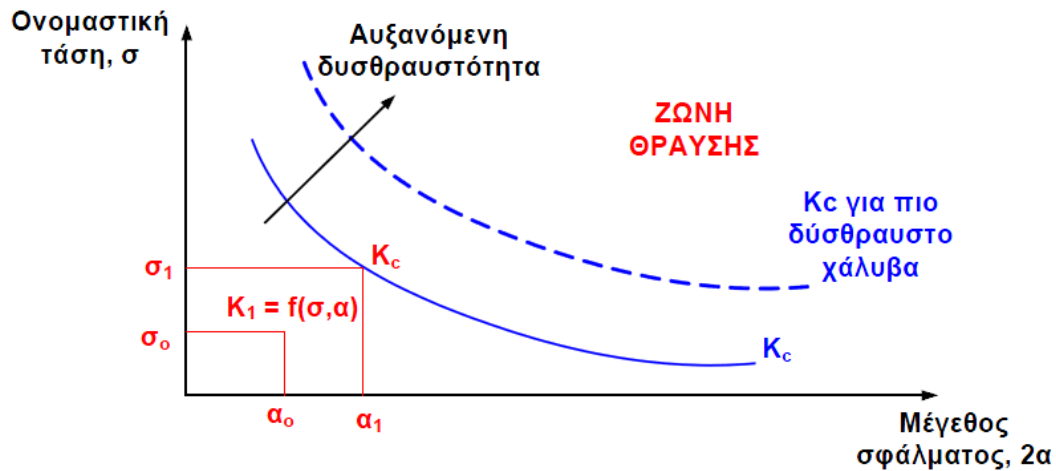
Μια από τις βασικότερες έννοιες της γραμμικής ελαστικής μηχανικής θραύσης είναι ότι η ασταθής θραύση συμβαίνει όταν ο συντελεστής έντασης τάσης στο άκρο της ρωγμής φτάσει μια κρίσιμη τιμή, τον κρίσιμο συντελεστή έντασης τάσης (critical stress intensity factor) ή  $K_C$ .

Για σχετική μετατόπιση τύπου I και μικρή πλαστική παραμόρφωση στο άκρο της ρωγμής (επίπεδη παραμόρφωση) η τιμή αυτή συμβολίζεται  $K_{IC}$ .

Το  $K_{IC}$  παριστάνει την εγγενή ικανότητα ενός υλικού να υποστηρίξει μια δεδομένη εντατική κατάσταση στο άκρο μιας ρωγμής κάτω από τις συνθήκες εφελκυσμού σε επίπεδη παραμόρφωση. Ουσιαστικά παριστάνει τη δυσθραυστότητα του υλικού. Η δυσθραυστότητα εξαρτάται από το υλικό, τον ρυθμό φόρτισης και τον επιβαλλόμενο περιορισμό.

- $K_C$  = κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης για στατική φόρτιση και συνθήκες επίπεδης εντατικής κατάστασης (plane stress) μεταβλητού περιορισμού. Επομένως, η τιμή αυτή εξαρτάται από το πάχος και τη γεωμετρία του δοκιμίου, και το μέγεθος της ρωγμής.
- $K_{IC}$  = κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης για στατική φόρτιση και συνθήκες επίπεδης παραμορφωσιακής κατάστασης (plane strain) μέγιστου περιορισμού.
- $K_{Id}$  = κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης για δυναμική (κρουστική) φόρτιση και συνθήκες επίπεδης παραμόρφωσης μέγιστου περιορισμού [6].

Η σχέση ανάμεσα στη δυσθραυστότητα, την ονομαστική τάση και το μέγεθος της ρωγμής φαίνονται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα. Γνωρίζοντας την κρίσιμη τιμή του  $K$  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. Τέτοιοι συνδυασμοί μπορεί να υπάρχουν πολλοί για ένα συγκεκριμένο  $K$  σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, ρυθμό φόρτισης και πάχος δοκιμίου.



Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης μεταξύ τάσης, μεγέθους σφάλματος και δυσθραυστότητας υλικού.

Από την προηγούμενη ανάπτυξη συνεπάγεται ότι το μέγιστο επιτρεπόμενο μήκος σφάλματος σχετίζεται με τη δυσθραυστότητα και το όριο διαρροής του υλικού. Με τη σχέση :

$$a = \left( \frac{K_c}{\sigma_o} \right)^2$$

Για να μπορέσει ο μηχανικός να βοηθηθεί στη μελέτη του, μπορούν να οριστούν τα ακόλουθα γενικά επίπεδα συμπεριφοράς με βάση τη χρήση της ορολογίας της θραυστομηχανικής.

A. Ελαστική συμπεριφορά σε επίπεδη παραμόρφωση

$$\left( \frac{K_c}{\sigma_o} \right) < \left( t/2.5 \right)^2$$

Υλικά για τα οποία ικανοποιείται η παραπάνω σχέση έχει παρατηρηθεί ότι συμπεριφέρονται ελαστικά σε επίπεδη παραμόρφωση και γενικά θραύονται κατά ψαθυρό τρόπο. Τα πολύ παχιά ελάσματα ή ελάσματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολύπλοκων μορφών, όπου ο περιορισμός μπορεί να είναι πολύ μεγάλος, είναι δυνατή η ψαθυρή θραύση.

B. Συμπεριφορά σε επίπεδη εντατική κατάσταση (ελαστικοπλαστική)

$$\left( \frac{K_C}{\sigma_o} \right) > \left( t/2.5 \right)^2$$

Τα υλικά αυτά γενικά υπόκεινται σε ελαστικοπλαστική θραύση με διάφορα ποσά διαρροής πριν τη θραύση. Πριν τη θραύση έχουμε δημιουργία μεγάλων πλαστικών ζωνών μπροστά από την άκρη της ρωγμής.

C. Γενική διαρροή

$$\left( \frac{K_C}{\sigma_o} \right) > a \cdot t^{1/2}$$

Τα υλικά αυτά θραύονται κατά πλαστικό όλκιμο τρόπο, με τη δημιουργία παραμορφώσεων πριν τη θραύση. Αυτός ο τρόπος συμπεριφοράς αντιπροσωπεύει πολύ υψηλά επίπεδα δυσθραυστότητας

Στο φαινόμενο της κόπωσης, η διάδοση της ρωγμής οφείλεται και αυτή σε τάσεις και επομένως είναι δυνατή η χρήση του  $K$  (συντελεστή έντασης τάσης) για τον καθορισμό του ρυθμού διάδοσης της ρωγμής.

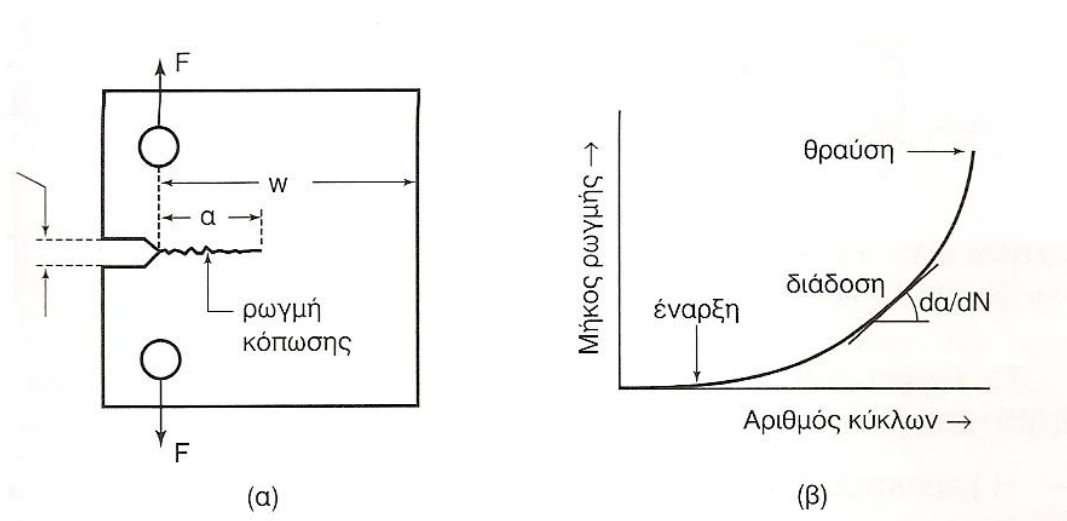
Στην περίπτωση της κόπωσης η σημαντική παράμετρος είναι το εύρος του συντελεστή έντασης τάσης,  $\Delta K$ , που ορίζεται από τη σχέση:

$$\Delta K = K_{MAX} - K_{MIN}$$

Εφόσον ο συντελεστής έντασης τάσης μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών  $K_{MAX}$  και  $K_{MIN}$ , θα ισχύει :

$$\Delta K = Y \cdot \sqrt{\pi a} \cdot (\sigma_{max} - \sigma_{min})$$

Όταν μια ρωγμή σχηματιστεί (βλέπε στο παρακάτω σχήμα), το μήκος της αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των κύκλων της φόρτισης (επίσης βλέπε σχήμα). Η ταχύτητα διάδοσης της ρωγμής, η οποία προσδιορίζεται από την παράγωγο  $da/dN$ , όπου  $a$  είναι το μήκος της ρωγμής και  $N$  ο αριθμός των επιβαλλόμενων κύκλων, αυξάνεται συνεχώς μέχρι την τελική θραύση του υλικού.



(α) Σχηματική παράσταση προ-ρωγματωμένου δοκιμίου για τη δοκιμή κόπωσης, (β) Μεταβολή του μήκους μιας ρωγμής σε συνάρτηση με τον αριθμό των επιβαλλόμενων κύκλων.

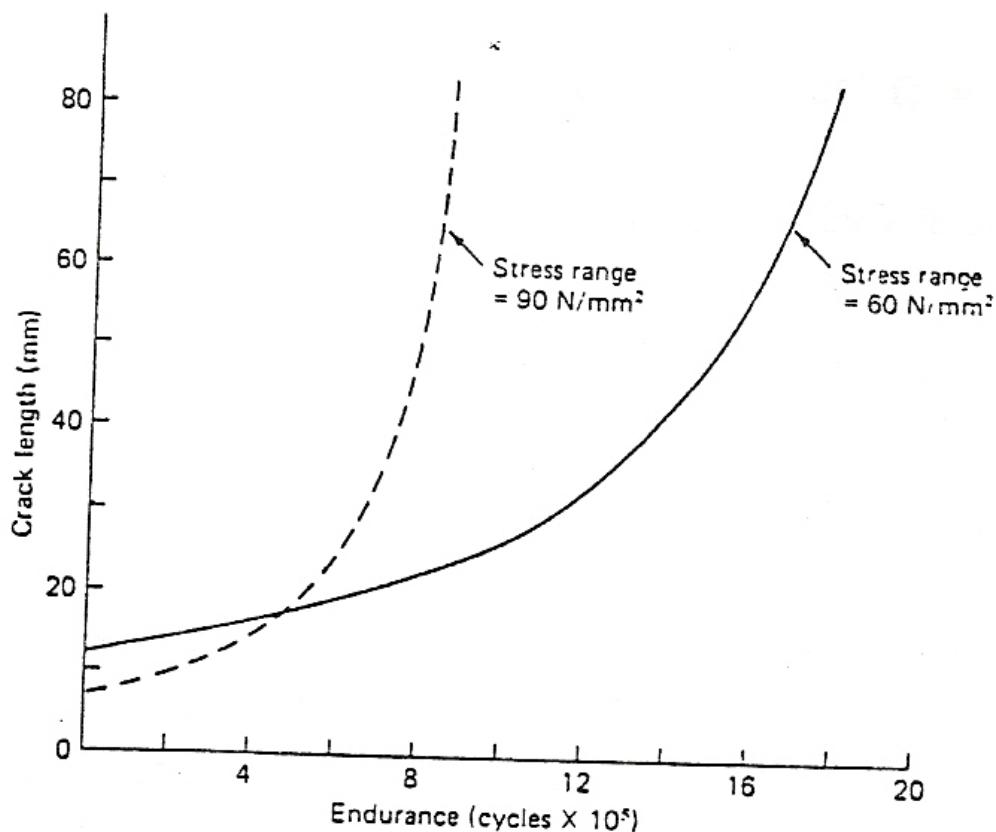
Οι Paris-Erdogan πρότειναν έναν τρόπο παρακολούθησης της διάδοσης μιας ρωγμής με τη μέτρηση της ταχύτητάς της. Με βάση την υπόθεση ότι υπάρχει μια σχέση που συνδέει την ταχύτητα διάδοσης της ρωγμής ( $da/dN$ ) και του συντελεστή έντασης τάσης  $K$  προτάθηκε η σχέση του Paris(1962):

$$\frac{da}{dN} = C \cdot \Delta K^n$$

όπου  $C$  παράμετρος χαρακτηριστική του υλικού και  $n$  λαμβάνει τιμές από 2 έως 4. Για κατασκευαστικούς χάλυβες η τιμή  $n$  κυμαίνεται από 2.4 έως 3.6, ενώ σε μελέτες συνήθως λαμβάνεται,  $n = 3$ .

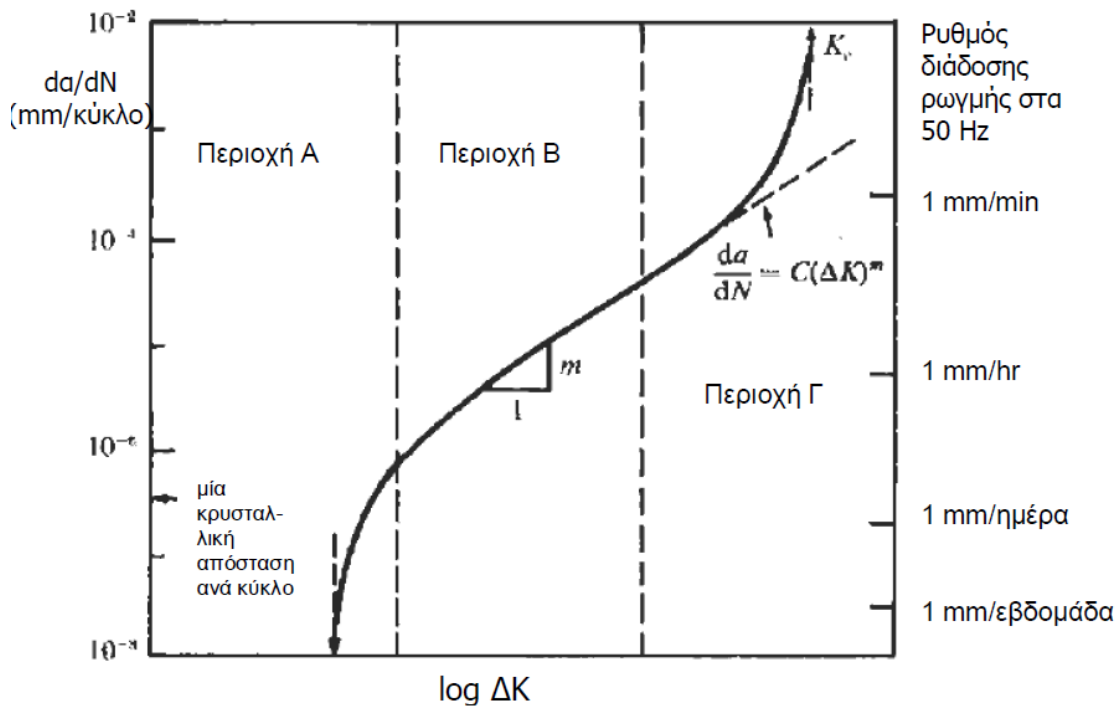
Η πειραματική ανάπτυξη των σχέσεων μεταξύ  $da/dN$  και  $\Delta K$  γίνεται σε δυο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο βρίσκεται η σχέση ανάμεσα στο μήκος ρωγμής και τις αντίστοιχες εναλλαγές φόρτισης. Το παρακάτω σχήμα δείχνει μια τέτοια σχέση για δυο διαφορετικές τάσεις (αλλά ίδιο τύπο κυκλικής φόρτισης,  $R = S_{\min}/S_{\max} = 0.5$ ). Παρατηρείται ότι και στις δυο περιπτώσεις ο ρυθμός διάδοσης της ρωγμής (δηλ. η κλίση κάθε καμπύλης) αυξάνει με αύξηση του μήκους ρωγμής και με αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης.



Σχηματική απεικόνιση μήκους ρωγμής και κύκλων κόπωσης δυο διαφορετικών τάσεων.

Στο δεύτερο στάδιο γίνεται ο υπολογισμός των αντίστοιχων τιμών  $da/dN$  και  $\Delta K$  για τα διάφορα μήκη ρωγμής. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η καμπύλη που πρόεκυψε από τέτοιους υπολογισμούς.



Μεταβολή της ταχύτητας διάδοσης της ρωγμής, συναρτήσει της μεταβολής της τιμής του συντελεστή έντασης τάσης.

Στο παραπάνω σχήμα διακρίνουμε τρεις περιοχές :

- 1) Η χαρακτηριστική περιοχή κατωφλίου διάδοσης της ρωγμής

Όταν η μεταβολή του  $\Delta K$  παίρνει μικρές τιμές (περιοχή 1), η ταχύτητα διάδοσης της ρωγμής ελαττώνεται και τείνει στο μηδέν, σε μια τιμή η οποία ονομάζεται κατώφλι διάδοσης ( $\Delta K_S$ ), δηλαδή ακόμα και αν ο επιβαλλόμενος αριθμός κύκλων γίνει μεγάλος, παραμένοντας, ωστόσο, ανεπαρκής για να προκαλέσει τη διάδοση της ρωγμής και κατ'επέκταση τη θραύση του υλικού.

Ανάλογα με τη φύση του υλικού και τις συνθήκες της δοκιμής –λόγος καταπονήσεων  $R$ , περιβάλλον και συχνότητα - η μετάβαση από την περιοχή 1 στην περιοχή 2 πραγματοποιείται σε ταχύτητες από  $10^{-6}$  μέχρι  $10^{-7} \text{ mm/κύκλος}$ .



2) Η περιοχή του Paris

Η περιοχή 2, που ονομάζεται περιοχή του Paris, χαρακτηρίζεται από την ισχύ της εξίσωσης του Paris-Erdogan και αποτελεί καθεστώς μόνιμης κατάστασης.

Εάν δίνεται το αρχικό  $a_0$  και το τελικό μήκος της ρωγμής κατά τη θραύση του δοκιμίου,  $a_f$ , είναι γνωστό ή μπορεί να υπολογιστεί ασφαλής αριθμός επιβαλλόμενων κύκλων, ολοκληρώνοντας την εξίσωση του Paris-Erdogan:

$$N_f = \int_0^{N_f} dN = \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{C \cdot \Delta K^n}$$

$$\text{Όπου } \Delta K = Y \cdot \sqrt{\pi a} \cdot (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})$$

$a_0, a_f$ : το αρχικό και το τελικό μήκος ρωγμής, αντίστοιχα.

3) Η περιοχή επιτάχυνσης πριν την τελική θραύση

Όταν η τιμή του συντελεστή έντασης τάσης πλησιάζει την κρίσιμη τιμή  $K_{IC}$  (περιοχή 3), επιταχύνεται προοδευτικά η ταχύτητα διάδοσης της ρωγμής και επέρχεται, τελικά, θραύση του υλικού [7].

Τέλος, όσο αφορά στις τιμές των παραμέτρων  $C$  και  $m$ , έχουν προταθεί πολλές σχέσεις που πρόεκυψαν από μεγάλο αριθμό πειραμάτων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση χαλύβων σε επίπεδη παραμόρφωση (plane strain), έχει βρεθεί η ακόλουθη σχέση μεταξύ των  $C$  και  $m$  [6]:

$$C = (1.315 \cdot 10^{-4}) / 895.4^m$$

Σημειώνεται, ότι έχουν προταθεί και άλλες σχέσεις για τον υπολογισμό του ρυθμού διάδοσης ρωγμής από κόπωση όπως:

$$\frac{da}{dN} = \frac{C \cdot (\Delta K)^m}{[(1-R) \cdot K_{IC} - \Delta K]} \quad (\text{Forman})$$

$$\frac{da}{dN} = \frac{C \cdot (\Delta K)^m}{[(1-R) \cdot K_{IC} - \Delta K]^{1/2}} \quad (\text{Pearson})$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

#### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Το Φυσικό Αέριο είναι ένα σημαντικό στοιχείο της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας. Είναι μία από τις πιο καθαρές, πιο ασφαλείς και πιο χρήσιμες από όλες τις πηγές ενέργειας. Παρά τη σημασία της, ωστόσο, υπάρχουν πολλές παρανοήσεις σχετικά με το φυσικό αέριο. Για παράδειγμα, η λέξη "αέριο" η ίδια έχει μια ποικιλία από διαφορετικές χρήσεις και σημασίες. Αν και συνήθως ομαδοποιούνται με άλλα ορυκτά καύσιμα και πηγές ενέργειας, υπάρχουν πολλά χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου που το καθιστούν μοναδικό. Παρακάτω παρουσιάζονται βασικά στοιχεία σχετικά με το φυσικό αέριο, το τι ακριβώς είναι, πώς δημιουργείται, και πώς βρίσκεται στη φύση.

#### Τι είναι το Φυσικό Αέριο;

Το φυσικό αέριο είναι άχρωμο, άμορφο, άοσμο στην καθαρή του μορφή. Αντίθετα από άλλα ορυκτά καύσιμα, το φυσικό αέριο έχει καθαρή καύση και εκπέμπει τα χαμηλότερα επίπεδα ενδεχομένως επιβλαβών υποπροϊόντων στον αέρα. Σε μία πραγματικότητα συνεχώς αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών το φυσικό αέριο είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι της ενεργειακής αλυσίδας.

Το φυσικό αέριο είναι καύσιμο μείγμα αερίων υδρογονανθράκων. Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, αλλά μπορεί να περιλαμβάνει και αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και πεντάνιο. Η σύνθεση του φυσικού αερίου μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, αλλά παρακάτω παρατίθεται ένας Πίνακας που περιγράφει την τυπική σύνθεση του φυσικού αερίου [9].

**Χαρακτηριστική 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%
Αζωτο	N <sub>2</sub>	0-5%
Υδρόθειο	H <sub>2</sub> S	0-5%
Ευγενή αέρια	A, He, Ne, Xe	ίχνος

Στις καθαρότερες μορφές, το φυσικό αέριο που διανέμεται σε σπίτια, είναι σχεδόν καθαρό μεθάνιο και ανήκει στη 2<sup>η</sup> οικογένεια των αερίων καυσίμων. Το μόριο του μεθανίου αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου, και αναφέρεται ως CH<sub>4</sub>.

Στην 1<sup>η</sup> Οικογένεια ανήκουν τα βιομηχανικά αέρια (ιδιαίτερα τοξικά), που παρασκευάζονται με πυρόλυση ή απόσταξη προϊόντων άνθρακα και με αποικοδόμηση και σχάση προϊόντων πετρελαίου ή φυσικών αερίων.

Στην 3<sup>η</sup> Οικογένεια ανήκουν το υγραέριο (LPG), που παράγεται από την κλασματική απόσταξη του πετρελαίου, ενώ βρίσκεται και σε ορισμένα κοιτάσματα φυσικού αερίου, από το οποίο διαχωρίζεται.

Μια 4<sup>η</sup> Οικογένεια τείνουν να αποτελέσουν τα μείγματα υγραερίων με αέρα. Το φυσικό αέριο αποτελεί το κατεξοχήν φυσικό προϊόν από τα αέρια καύσιμα [12].



Ένα μόριο Μεθάνιο, CH<sub>4</sub>

Το φυσικό αέριο είναι το καθαρότερο από τα προϊόντα του αργού πετρελαίου, παράγοντας τις περισσότερες φορές ατμό και διοξείδιο του άνθρακα. Το μεθάνιο είναι, επίσης, η πρώτη ύλη για τη δημιουργία διαλυτών και άλλων οργανικών προϊόντων. Το προπάνιο και το βουτάνιο συνήθως αποσπάζονται από το φυσικό αέριο και πωλούνται ξεχωριστά. Το υγροποιημένο πετρελαιοειδές αέριο (LPG), που αποτελείται κυρίως από προπάνιο, είναι ένα τυπικό υποκατάστατο του φυσικού αερίου σε περιοχές που δεν γίνεται δικτύωση με σωληνώσεις.

Συχνά, το φυσικό αέριο περιέχει και ακαθαρσίες όπως για παράδειγμα διοξείδιο του άνθρακα (όξινο αέριο), σουλφίδια του υδρογόνου, νερό, άζωτο, ήλιο και άλλα ίχνη. Το διοξείδιο του άνθρακα δεν καίγεται και επομένως μειώνει την τιμή του φυσικού αερίου. Μπορεί, όμως, να πουληθεί στην αγορά ως παραπροϊόν.

Τα σουλφίδια του υδρογόνου (H<sub>2</sub>S) είναι εξαιρετικά δηλητηριώδη και μπορεί να είναι θανατηφόρα ακόμα και σε μικρές περιεκτικότητες. Επίσης, είναι εξαιρετικά διαβρωτικά και θα πρέπει να αφαιρούνται πριν το φυσικό αέριο εισέλθει σε σωληνώσεις ή δοχεία αποθήκευσης.

Το φυσικό αέριο μπορεί να μετρηθεί με διαφορετικούς τρόπους. Ως αέριο, μπορεί να μετρηθεί με τον όγκο που απαιτείται σε κανονικές θερμοκρασίες και πιέσεις, που εκφράζεται σε κυβικά πόδια. Επιχειρήσεις παραγωγής και διανομής φυσικού αερίου από κοινού μετρούν σε χιλιάδες κυβικά πόδια (Mcf), σε εκατομμύρια κυβικά πόδια (MMcf), δισεκατομμύρια κυβικά πόδια (BCF) ή τρισεκατομμύρια κυβικά πόδια (TCF). Παρόλο που η μέτρηση του όγκου είναι χρήσιμη, το φυσικό αέριο μπορεί επίσης να μετρηθεί ως πηγή ενέργειας. Όπως και οι άλλες μορφές ενέργειας, το φυσικό αέριο μετράται και εκφράζεται σε βρετανικές θερμικές μονάδες (BTU). Ένα BTU είναι η ποσότητα φυσικού αερίου που παράγει αρκετή ενέργεια για τη θέρμανση μίας λίβρας νερού κατά ένα βαθμό σε κανονική πίεση. Για να δώσουμε μια ιδέα, ένα κυβικό πόδι φυσικού αερίου περιλαμβάνει περίπου 1.027 BTUs. Όταν το φυσικό αέριο παραδίδεται σε μια κατοικία, είναι μετρημένη από το φυσικό αέριο στο βοηθητικό πρόγραμμα "therms" για σκοπούς χρέωσης. Μια therm ισοδυναμεί με 100.000 BTU, ή λίγο πάνω από 97 κυβικά πόδια φυσικού αερίου [9].

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 (1 Nm<sup>3</sup>).

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.

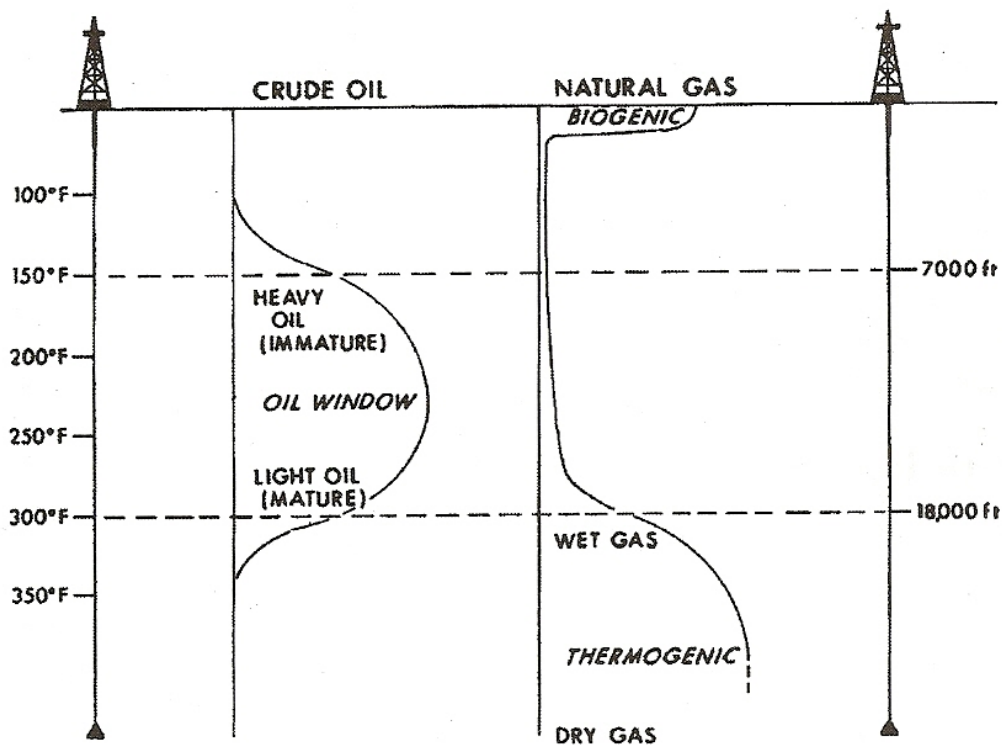
Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) του φυσικού αερίου κυμαίνεται από 9.000 – 11.000 Kcal/Nm<sup>3</sup>. Ενώ η ΑΘΔ του υγραερίου είναι σημαντικά υψηλότερη, από 23.000 – 30.000 Kcal/Nm<sup>3</sup>. Αυτό, σε συνδυασμό με τη διαφορετική σχετική πυκνότητα των δύο καυσίμων, σημαίνει ότι το φυσικό αέριο και 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 κυμαίνονται μεταξύ 4.5% και 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% [12].

## 2.2 Η ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΕΞΟΡΥΞΗ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

### 2.2.1 Προέλευση

Το φυσικό αέριο είναι ένα ορυκτό καύσιμο όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας. Τα ορυκτά καύσιμα είναι, ουσιαστικά, τα λείψανα των φυτών και των ζώων και των μικροοργανισμών που ζούσαν εκατομμύρια χρόνια πριν. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές θεωρίες ως προς την προέλευση των ορυκτών καυσίμων. Η πιο ευρέως αποδεκτή θεωρία λέει ότι τα ορυκτά καύσιμα σχηματίζονται όταν η οργανική ύλη (όπως τα ερείπια ενός φυτού ή ζώου) συμπιέζεται κάτω από τη γη, σε πολύ υψηλή πίεση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρόμοιο με το σχηματισμό του πετρελαίου, το θερμογενές μεθάνιο σχηματίζεται από τα οργανικά μόρια που καλύπτονται στη λάσπη και άλλα ιζήματα. Με την πάροδο του χρόνου, όλο και περισσότερο τα ιζήματα και λάσπη και άλλα υπολείμματα συσσωρεύονται πάνω από την οργανική ύλη. Αυτά τα ιζήματα και υπολείμματα δίνουν μεγάλη πίεση στην οργανική ύλη, η οποία συμπιέζεται. Αυτή η συμπίεση, σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες που βρέθηκαν βαθιά κάτω από τη γη, αναλύουν τα συστατικά του άνθρακα στην οργανική ύλη. Όσο πιο βαθιά είμαστε κάτω στη γη, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (ρηγά στρώματα), το πετρέλαιο που παράγεται είναι περισσότερο σε σχέση με το φυσικό αέριο. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ωστόσο, περισσότερο φυσικό αέριο έχει δημιουργηθεί, σε αντίθεση με το πετρέλαιο. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το φυσικό αέριο είναι συνήθως σε σχέση με το πετρέλαιο σε στρώματα που είναι 1 έως 2 μίλια κάτω από το φλοιό της Γης. Βαθύτερα στρώματα, πολύ υπόγεια, συνήθως περιέχουν κυρίως φυσικό αέριο, και σε πολλές περιπτώσεις, το καθαρό μεθάνιο [19,20].



Παραγωγή Πετρελαίου και φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο μπορεί να δημιουργείται μέσω του μετασχηματισμού της οργανικής ύλης από λεπτούς μικροοργανισμούς. Αυτό το είδος είναι το μεθάνιο που αναφέρεται ως βιογενές μεθάνιο. Οι μικροοργανισμοί αυτοί διασπών με χημικό τρόπο την οργανική ύλη και παράγουν μεθάνιο. Βρίσκονται συνήθως σε περιοχές κοντά στην επιφάνεια της γης όπου υπάρχει κενό οξυγόνο. Οι μικροοργανισμοί ζουν επίσης στο έντερο των περισσότερων ζώων, συμπεριλαμβανομένου του ανθρώπου. Σχηματισμός του μεθανίου με τον τρόπο αυτό γίνεται συνήθως κοντά στην επιφάνεια της γης, και το μεθάνιο που παράγεται συνήθως χάνεται στην ατμόσφαιρα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ωστόσο, αυτό το μεθάνιο μπορεί να παγιδευτεί υπόγεια, αποδίδοντας το φυσικό αέριο. Ένα παράδειγμα βιογενούς μεθανίου είναι τα αέρια που παράγονται από χώρους υγειονομικής ταφής. Τα απόβλητα που περιέχουν χωματερές παράγουν μια σχετικά μεγάλη ποσότητα του φυσικού αερίου, από την αποσύνθεση των αποβλήτων υλικών που περιέχουν. Οι νέες τεχνολογίες επιτρέπουν αυτού του είδους το αέριο να συλλέγεται και να προστεθεί στην προμήθεια φυσικού αερίου.

Ένας τρίτος τρόπος με τον οποίο το μεθάνιο (και το φυσικό αέριο), πιστεύεται ότι σχηματίζεται είναι μέσω μιας αβιογενούς (abiogenic) διεργασίας. Εξαιρετικά βαθιά στον φλοιό της γης υπάρχουν αέρια πλούσια σε υδρογόνο και μόρια άνθρακα. Δεδομένου ότι αυτά τα αέρια ανεβαίνουν σταδιακά προς την επιφάνεια της γης, μπορούν να αλληλεπιδρούν με τα ανόργανα συστατικά που υπάρχουν επίσης υπόγεια, απουσίας οξυγόνου. Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε μια αντίδραση, που αποτελούν στοιχεία και οι ενώσεις που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα (συμπεριλαμβανομένων και των στοιχείων άζωτο, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, αργό και νερό). Εάν αυτά τα αέρια είναι υπό πολύ υψηλή πίεση, καθώς μετακινούνται προς την επιφάνεια της γης, μπορεί να σχηματίσουν κοιτάσματα από μεθάνιο, όπως και στην περίπτωση του θερμογενούς μεθανίου.

Αν και υπάρχουν πολλοί τρόποι για το πώς μπορεί το μεθάνιο και το φυσικό αέριο να συσταθεί, είναι συνήθως κάτω από την επιφάνεια της γης. Καθώς το φυσικό αέριο έχει μικρή πυκνότητα, από τη στιγμή που σχηματίστηκε θα ανεβεί προς την επιφάνεια της γης μέσω χαλαρών, αργιλικών πετρωμάτων και άλλων υλικών. Το μεγαλύτερο μέρος αυτού του μεθανίου ανεβαίνει στην επιφάνεια και διαχέεται στην ατμόσφαιρα.

Ωστόσο, μια μεγάλη ποσότητα από μεθάνιο ανεβαίνει σε γεωλογικούς σχηματισμούς και παγιδεύεται ως αέριο υπό το έδαφος. Οι συνθέσεις του αποτελούνται από στρώματα πορώδους, ιζηματογενούς πετρώματος (παρόμοιο με ένα σφουγγάρι, που απορροφά το αέριο), με ένα πυκνότερο, αδιαπέραστο στρώματος πετρωμάτων, στην κορυφή.

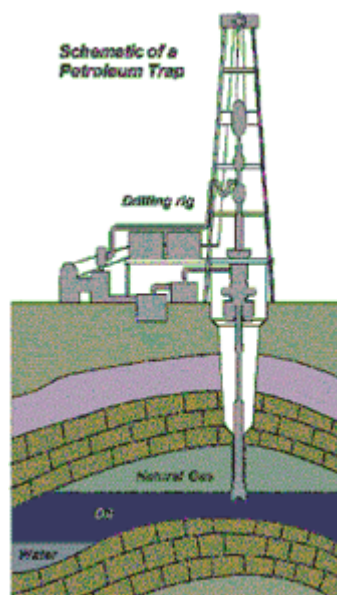
Αυτό το αδιαπέραστο στρώμα από πετρώματα παγιδεύει το φυσικό αέριο υπό το έδαφος. Αν αυτοί οι σχηματισμοί είναι αρκετά μεγάλοι, μπορούν να παγιδεύσουν μια μεγάλη ποσότητα υπόγειου φυσικού αερίου, σχηματίζοντας υπόγειες δεξαμενές. Υπάρχουν αρκετοί διαφορετικοί τύποι αυτών των σχηματισμών, αλλά ο πιο κοινά διαδεδομένος δημιουργείται όταν το πέτρωμα σχηματίζει ένα θόλο, όπως για παράδειγμα και μια ομπρέλα, ο οποίος παγιδεύει όλο το φυσικό αέριο που αιωρείται προς την επιφάνεια.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για το πώς αυτός ο υπόγειος σχηματισμός μπορεί να δημιουργηθεί. Για παράδειγμα, τα σφάλματα είναι μια θέση στην οποία μπορούν να αποθηκευτούν ποσότητες πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ένα σφάλμα δημιουργείται όταν

τα ιζηματογενή στρώματα χωρίζονται κάθετα, έχοντας ως αποτέλεσμα τα στεγανά πετρώματα να αλλάζουν κατεύθυνση τέτοια ώστε να παγιδεύουν το φυσικό αέριο σε πιο διαπερατά στρώματα.. Ουσιαστικά, ο γεωλογικός σχηματισμός κάνει τα αδιαπέραστα στρώματα πιο πορώδη και το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο πιο πλούσια σε ιζήματα.

### 2.2.2 Εξόρυξη

Η παρακάτω εικόνα δείχνει τον τρόπο με τον οποίο το φυσικό αέριο και το πετρέλαιο μπορούν να παγιδευτούν κάτω από το αδιαπέραστο πέτρωμα, σε ένα σχηματισμό που είναι γνωστός ως 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, έχει μικρότερη πυκνότητα, και βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια, με το πετρέλαιο από κάτω.



Κοιτάσματα Πετρελαίου και Φυσικού αερίου και πηγή άντλησης.

Μόλις ένα κοίτασμα φυσικού αερίου εντοπιστεί από μια ομάδα εξερεύνησης γεωλόγων και γεωφυσικών, εναπόκειται σε μια ομάδα εμπειρογνομόνων (drilling experts) για την γεώτρηση σε περίπτωση που το φυσικό αέριο θεωρείται ότι υπάρχει. Στην ενότητα αυτή θα περιγραφεί η διαδικασία της γεώτρησης για φυσικό αέριο, τόσο στις χερσαίες όσο και στις υπεράκτιες. Παρόλο που η διαδικασία της γεώτρησης βαθιά στο φλοιό της γης για την εξεύρεση κοιτασμάτων φυσικού αερίου που μπορούν ή δεν μπορούν να υπάρχουν όντως φαίνεται αποθαρρυντική, η βιομηχανία έχει αναπτύξει μια σειρά από καινοτομίες και τεχνικές που μπορούν να επιφέρουν μείωση του κόστους και αύξηση της αποτελεσματικότητας των γεωτρήσεων για το φυσικό αέριο. Η πρόοδος της τεχνολογίας έχει

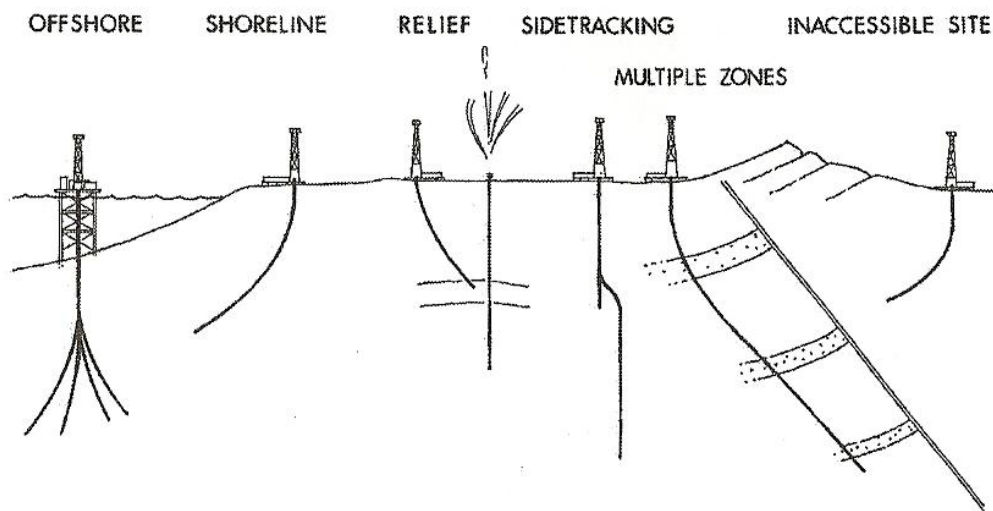
επίσης συμβάλει σημαντικά στην αύξηση της αποτελεσματικότητας και στο ποσοστό επιτυχίας για την γεώτρηση πηγών φυσικού αερίου .

Η απόφαση της διάτρησης μιας πηγής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όχι μόνο από τα οικονομικά χαρακτηριστικά των δυνατοτήτων της πηγής του φυσικού αερίου. Κοστίζει πολλά χρήματα για τις εταιρείες έρευνας και παραγωγής στην αναζήτηση και γεώτρηση για το φυσικό αέριο, και υπάρχει πάντα ο κίνδυνος ότι το φυσικό αέριο δεν θα βρεθεί.

Η ακριβής τοποθέτηση του γεωτρώπανου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της φύσης των πιθανών σχηματισμών των πετρωμάτων, τα χαρακτηριστικά της υποκείμενης γεωλογία, και το βάθος και το μέγεθος του κοιτάσματος. Μετά, η γεωφυσική ομάδα προσδιορίζει τη βέλτιστη θέση για την πηγή, και αυτό είναι απαραίτητο για την εταιρεία γεωτρήσεων για να εξασφαλιστεί ότι θα έχουν ολοκληρωθεί όλα τα απαραίτητα μέτρα για να εξασφαλιστεί ότι μπορούν νόμιμα να κάνουν γεώτρηση σε αυτόν τον χώρο. Αυτό συνεπάγεται συνήθως την εξασφάλιση αδειών για τη γεώτρηση, τη θέσπιση ενός νομικού καθεστώτος για να επιτραπεί στην επιχείρηση φυσικού αερίου η εξαγωγή και πώληση των πόρων, καθώς και ένα σχέδιο για τη συλλογή γραμμών που θα συνδέσει τις πηγές με τους αγωγούς.

Ωστόσο, εάν η ομάδα εξερεύνησης ήταν εσφαλμένη κατά την εκτίμηση της ύπαρξης εμπορεύσιμων ποσοτήτων φυσικού αερίου στις πηγές, αυτές χαρακτηρίζονται με τον όρο «ξηρή πηγή», και η παραγωγή δεν προχωρά.

Χερσαίες και υπεράκτιες γεωτρήσεις έχουν ξεχωριστά περιβάλλοντα γεωτρήσεων, που απαιτούν ειδικές τεχνικές και εξοπλισμό. Τα διαφορετικά περιβάλλοντα και οι διαφορετικές συνθήκες έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διαφορετικών τεχνικών για τη γεώτρηση πηγών. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται διαφορές γεωτρήσεις [9,15,19,20].

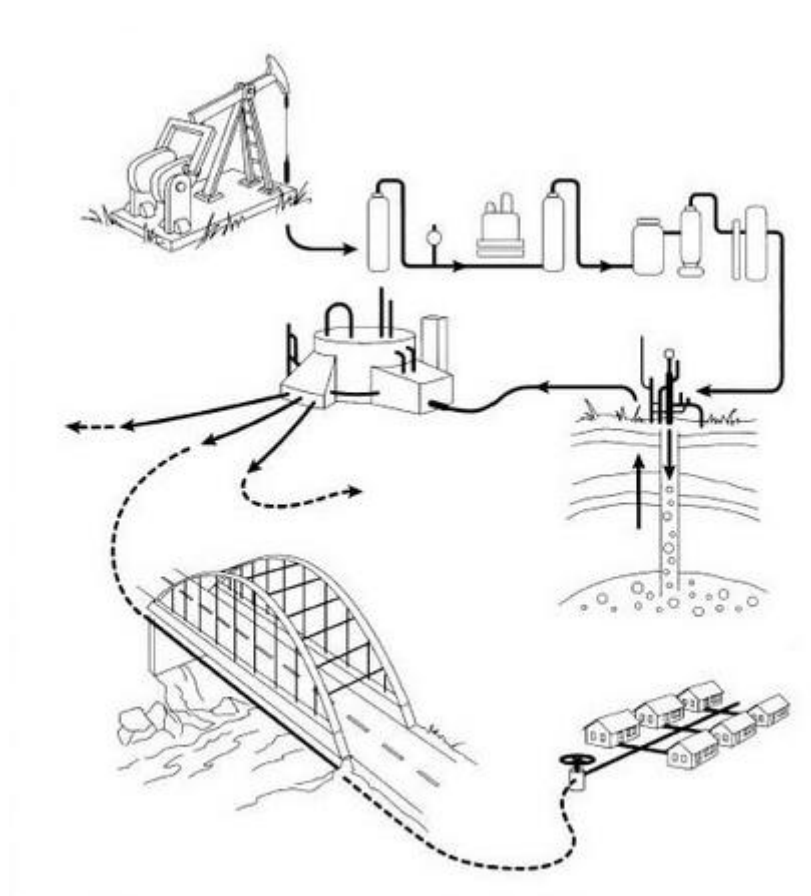




## 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

### 2.3.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να εξαγάγουν, να επεξεργαστούν, να μεταφέρουν, να αποθηκεύσουν, και να διανείμουν το φυσικό αέριο εξαρτώνται από τη θέση και σύσταση του ακατέργαστου αερίου και τη θέση και την εφαρμογή του αερίου από το τέλος - χρήστες. Παρακάτω παρουσιάζεται διαγραμματικά μια χαρακτηριστική ακολουθία διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για να παραγάγουν το φυσικό αέριο.



Ένα διάγραμμα που απεικονίζει την παραγωγή του φυσικού αερίου από την υπόγεια πηγή στην οικιακή χρήση.

Μόλις μια πηγή διατρηθεί, και η παρουσία των εμπορικά βιώσιμων ποσοτήτων πετρελαίου έχει επαληθευτεί, το επόμενο βήμα είναι η άντληση του φυσικού αερίου ή πετρελαίου από το έδαφος και η επεξεργασία για τη μεταφορά. Φυσικό αέριο, δεδομένου ότι υπάρχει υπόγεια στη γη, δεν είναι ακριβώς το ίδιο με το φυσικό αέριο που προέρχεται μέσω των αγωγών στα σπίτια μας και τις επιχειρήσεις. Φυσικό αέριο, όπως θα το χρησιμοποιήσουμε, είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου από μεθάνιο. Το φυσικό αέριο, όπως αντλείται από τη γη, όμως, μπορεί να σχετίζεται με μια ποικιλία ενώσεων και άλλων αερίων, όπως επίσης και το πετρέλαιο και το νερό, τα οποία πρέπει να αφαιρεθούν. Το φυσικό αέριο μεταφέρεται μέσω αγωγών και πρέπει να πληροί τις προδιαγραφές καθαρότητας, έτσι η επεξεργασία του φυσικού αερίου γίνεται κοντά στις γεωτρήσεις.

Η ενότητα αυτή περιγράφει τη διαδικασία λήψης του ακατέργαστου φυσικού αερίου από υπόγειους σχηματισμούς και την επεξεργασία τους σε αγωγό φυσικού αερίου ποιότητας, έτοιμα προς μεταφορά.

Το ανεπεξέργαστο φυσικό αέριο προέρχεται από τρεις τύπους πηγών: πετρελαιοπηγές, πηγές φυσικού αερίου, και πηγές συμπυκνωμάτων. Το Φυσικό αέριο που προέρχεται από τις πετρελαιοπηγές συνήθως ονομάζεται «συνεταιρισμένο αέριο». Αυτό το αέριο μπορεί να υπάρχει χωριστά από το πετρέλαιο στον σχηματισμό (ελεύθερο αέριο), ή διαλυμένο στο αργό πετρέλαιο (διαλυμένο αέριο). Το Φυσικό αέριο από πηγές φυσικού αερίου και πηγές συμπυκνωμάτων, στα οποία υπάρχει μικρή ποσότητα ή δεν υπάρχει καθόλου από αργό πετρέλαιο, ονομάζεται «μη συνεταιρισμένο αέριο». Οι πηγές Φυσικού αερίου συνήθως παράγουν ακατέργαστο φυσικό αέριο, ενώ οι πηγές συμπυκνωμάτων παράγουν ελεύθερο φυσικό αέριο μαζί με μια ποσότητα συμπυκνωμάτων ημι-υγρών υδρογονανθράκων συμπυκνωμάτων. Όποια και αν είναι η πηγή του φυσικού αερίου, διαχωρίζεται από το αργό πετρέλαιο (αν υπάρχει) που συνήθως υπάρχει σε μείγματα με άλλους υδρογονάνθρακες, κυρίως αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, και πεντάνιο. Επιπλέον, το ακατέργαστο φυσικό αέριο περιέχει υδρατμούς, υδρόθειο ( $H_2S$ ), διοξείδιο του άνθρακα, ήλιο, άζωτο και άλλες ενώσεις.

Η παραγωγή του φυσικού αερίου αποτελείται από την επεξεργασία που χωρίζει το σύνολο των διαφόρων υδρογονανθράκων και υγρών από το καθαρό φυσικό αέριο, για να παράγουν ό,τι είναι γνωστό ως «ποιότητα αγωγού» ξηρό φυσικό αέριο. Οι επικεφαλές των αγωγών μεταφοράς φυσικού αερίου συνήθως επιβάλλουν περιορισμούς σχετικά με τη σύνθεση του φυσικού αερίου για να μπορέσει να κυκλοφορήσει μέσα σε αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι πριν το φυσικό αέριο μεταφερθεί, πρέπει να καθαριστεί. Ενώ το αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, και πεντάνιο πρέπει να αφαιρεθεί από το φυσικό αέριο, αυτό δεν σημαίνει όμως ότι είναι όλα τα «κατάλοιπα».

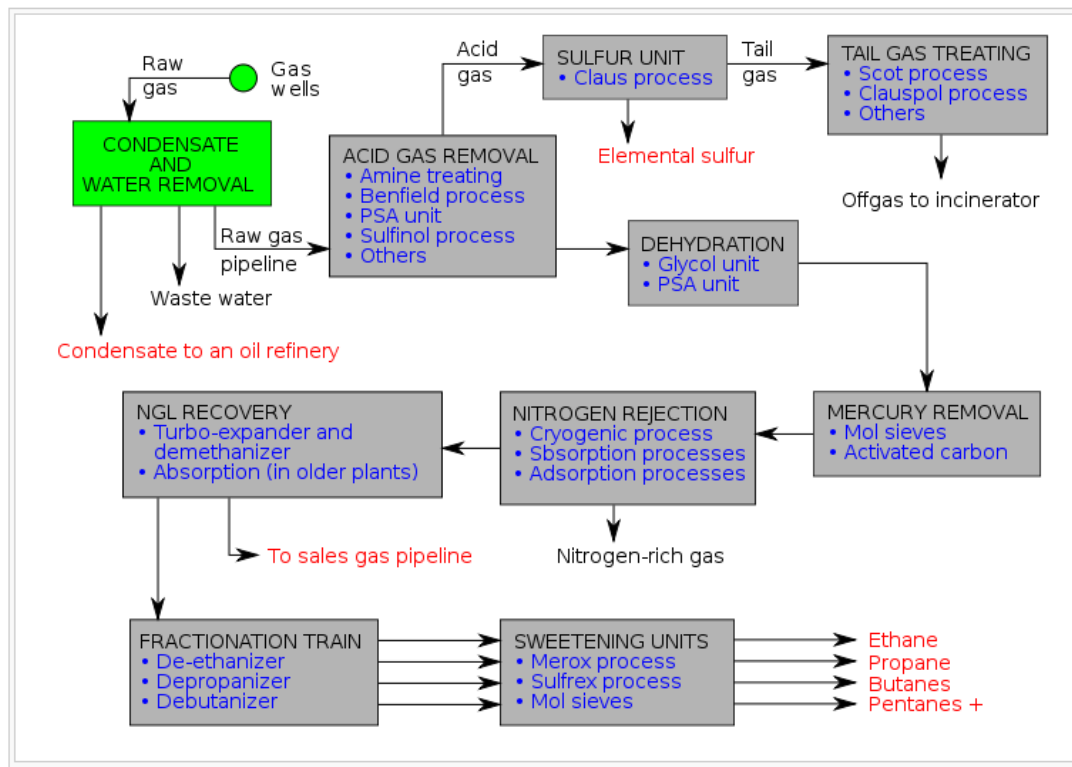
Ενώ ορισμένες από τις αναγκαίες επεξεργασίες μπορούν να γίνουν στην πηγή ή κοντά σε αυτή (τομέα μεταποίησης), η πλήρης επεξεργασία του φυσικού αερίου πραγματοποιείται σε μια μονάδα επεξεργασίας, που συνήθως βρίσκεται σε μια περιοχή παραγωγής φυσικού αερίου. Το φυσικό αέριο που αντλείται μεταφέρεται στην επεξεργασία αυτών των μονάδων, μέσω ενός δικτύου αγωγών συλλογής, οι οποίοι είναι μικρής διαμέτρου, και σωλήνες χαμηλής πίεσης. Ένα πολύπλοκο σύστημα συλλογής μπορεί να αποτελείται από χιλιάδες μίλια σωλήνων, καταλήγοντας στη μονάδα επεξεργασίας άνω των 100 πηγαδιών της περιοχής. Σύμφωνα με την αμερικανική ένωση φυσικού αερίου, υπήρχαν περίπου 36.100 μίλια από τη συλλογή του συστήματος αγωγών στις ΗΠΑ το 1999.

Εκτός από την επεξεργασία που έγινε στις πηγές και η επεξεργασία που έγινε στις συγκεκριμένες μονάδες που αναφέραμε, κάποια τελική επεξεργασία γίνεται επίσης μερικές φορές για να καταφέρουμε να "διασκελίσουμε την εκχύλιση των μονάδων επεξεργασίας». Αυτά τα εργοστάσια βρίσκονται σε μεγάλα συστήματα αγωγών. Παρά το γεγονός ότι το φυσικό αέριο που φτάνει σε αυτές τις μονάδες εκχύλισης είναι ήδη ποιότητας αγωγού φυσικού αερίου, σε ορισμένες περιπτώσεις εξακολουθούν να υπάρχουν μικρές ποσότητες από NGL (Natural Gas Liquid), τα οποία εξάγονται εκεί [9,14,15,16].

Η σημερινή πρακτική της επεξεργασίας του φυσικού αερίου σε υψηλά επίπεδα ποιότητας μπορεί να είναι αρκετά περίπλοκη, αλλά συνήθως περιλαμβάνει τέσσερις κύριες διεργασίες για την απομάκρυνση των διαφόρων προσμίξεων:

- Απομάκρυνση πετρελαίου και συμπυκνωμάτων
- Απομάκρυνση του νερού
- Διαχωρισμός των NGL (Natural Gas Liquid)
- Απομάκρυνση του σουλφιδίου του θείου ( $H_2S$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ).

Παρακάτω παρουσιάζουμε μια διαγραμματική απεικόνιση της πορείας επεξεργασίας του φυσικού αερίου.



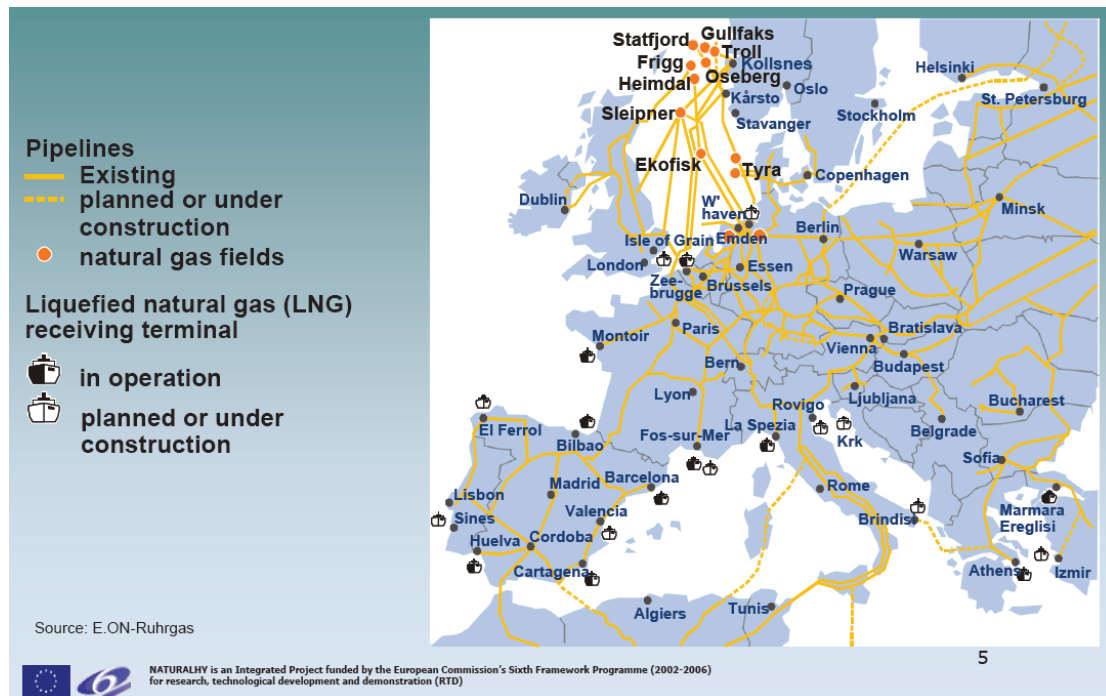
### 2.3.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η αποτελεσματική και αποδοτική κυκλοφορία του φυσικού αερίου από την παραγωγή έως την κατανάλωση απαιτεί ένα εκτεταμένο και λεπτομερές σύστημα μεταφοράς. Σε πολλές περιπτώσεις, το φυσικό αέριο που παράγεται από μια συγκεκριμένη πηγή θα πρέπει να ταξιδέψει μια μεγάλη απόσταση για να φθάσει στο σημείο χρήσης. Το σύστημα μεταφοράς φυσικού αερίου αποτελείται από ένα περίπλοκο δίκτυο αγωγών, που αποσκοπεί στην αποτελεσματική και ταχεία μεταφορά φυσικού αερίου από την προέλευσή του, σε περιοχές υψηλής ζήτησης σε φυσικό αέριο. Η μεταφορά του φυσικού αερίου συνδέεται στενά με την αποθήκευσή του, καθώς θα πρέπει το φυσικό αέριο που μεταφέρεται αν δεν απαιτείται κατά τη στιγμή αυτή, να μπορεί να τίθεται σε αποθεματοποίηση στις εγκαταστάσεις, εφόσον είναι αναγκαίο.

Υπάρχουν τρία σημαντικά είδη αγωγών μεταφοράς κατά μήκος της διαδρομής: το σύστημα συλλογής φυσικού αερίου, το διαπολιτειακό σύστημα, και το σύστημα διανομής. Το σύστημα συλλογής φυσικού αερίου χαρακτηρίζεται από συνθήκες χαμηλής πίεσης, μικρές διαμέτρους αγωγών που μεταφέρουν ακατέργαστο φυσικό αέριο από την πηγή στο εργοστάσιο επεξεργασίας. Σε περίπτωση φυσικού αερίου από μια συγκεκριμένη πηγή που έχει υψηλό θείο και διοξείδιο του άνθρακα ως περιεχόμενο (όξινο αέριο), θα πρέπει να εγκατασταθεί ειδική σωλήνωση για τη συλλογή αυτού του όξινου αερίου. Το όξινο αυτό αέριο είναι εξαιρετικά διαβρωτικό και επικίνδυνο, με αποτέλεσμα η μεταφορά από την πηγή στις μονάδες όπου θα γίνει η επεξεργασία πρέπει να γίνει προσεκτικά.

Υπάρχουν δυο κύρια είδη σωληνώσεων οι διακρατικές και οι ενδοκρατικές σωληνώσεις. Οι διακρατικοί αγωγοί μεταφοράς φυσικού αερίου καλύπτουν τις ανάγκες μεταφοράς μεταξύ των κρατικών συνόρων, σε ορισμένες περιπτώσεις σαφώς σε ολόκληρη τη χώρα. Οι ενδοκρατικοί αγωγοί, από την άλλη πλευρά, καλύπτουν τη μεταφορά του φυσικού αερίου σε μια συγκεκριμένη περιοχή (πόλη). Το φυσικό αέριο που μεταφέρεται μέσω των διακρατικών αγωγών ταξιδεύει σε υψηλή πίεση στον αγωγό, οπουδήποτε οι πιέσεις είναι της τάξης των 200 έως 1500 psi (1378 έως 10335 KPa) Αυτό μειώνει τον όγκο του φυσικού αερίου που μεταφέρεται (έως και 600 φορές), καθώς και προσφέρει προωθητική ισχύ για να μετακινείται πιο γρήγορα το φυσικό αέριο μέσω του αγωγού [9].

Παρακάτω παρατίθεται ένας χάρτης με το υπάρχον σύστημα αγωγών φυσικού αερίου στην Ευρώπη [35].



Οι σωληνώσεις που χρησιμοποιούνται στο δίκτυο μπορεί οπουδήποτε να είναι από 6 έως 48 ίντσες σε διάμετρο, αν και σε ορισμένα κατασκευαστικά τμήματα του δικτύου μπορεί να αποτελείται από σωλήνες μικρής διαμέτρου, 0,5 ίντσες σε διάμετρο. Ωστόσο, αυτή η μικρή διάμετρος του σωλήνα συνήθως χρησιμοποιείται μόνο κατά τη συλλογή και για τα συστήματα διανομής. Στο κύριο δίκτυο, οι αγωγοί είναι συνήθως μεταξύ 16 και 48 ίντσες σε διάμετρο. Οι δευτερεύοντες αγωγοί, οι οποίοι παρέχουν το φυσικό αέριο προς ή από τον κύριο, είναι κατά κανόνα μεταξύ 6 και 16 ίντσες σε διάμετρο. Οι περισσότεροι μεγάλοι διακρατικοί αγωγοί είναι μεταξύ 24 και 36 ίντσες σε διάμετρο. Το υλικό του αγωγού αποτελείται από ισχυρό ανθρακούχο χάλυβα, κατασκευασμένο να ανταποκρίνεται στα πρότυπα που καθορίζονται από τα Ευρωπαϊκά Ινστιτούτα και από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API, STANDARD-1104) [9].

Όπως αναφέρθηκε, το φυσικό αέριο είναι σε συνθήκες πολύ υψηλής πίεσης, καθώς ταξιδεύει μέσω διακρατικών αγωγών. Για να εξασφαλιστεί ότι η ροή του φυσικού αερίου μέσω αγωγού παραμένει σε επίπεδα υψηλής πίεσης, απαιτείται να συμπιέζεται σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά μήκος του σωλήνα. Αυτό επιτυγχάνεται με σταθμούς συμπίεστών, που συνήθως τοποθετούνται ανά 40 έως 100 μίλια κατά μήκος του αγωγού. Καθώς το φυσικό αέριο ρέει μέσα στο δίκτυο των αγωγών, υπάρχουν μετρητικοί σταθμοί που δίνουν πληροφορίες για τις συνθήκες ροής χωρίς να εμποδίζουν τη διαδικασία μεταφοράς. Το δίκτυο αγωγών περιλαμβάνει και ένα πλήθος βαλβίδων που τοποθετούνται ανά 5 έως 20 μίλια κατά μήκος του αγωγού.

Το φυσικό αέριο, όπως και τα περισσότερα άλλα προϊόντα, μπορούν να αποθηκευτούν για απεριόριστο χρονικό διάστημα. Η εξερεύνηση, η παραγωγή και η μεταφορά του φυσικού αερίου απαιτεί χρόνο, και το φυσικό αέριο που φτάνει στον προορισμό δεν είναι πάντα αναγκαίο αμέσως, έτσι τοποθετείται σε υπόγειες εγκαταστάσεις αποθήκευσης. Οι εν λόγω εγκαταστάσεις αποθήκευσης μπορεί να βρίσκονται κοντά σε κέντρα αγοράς που δεν έχουν άμεση παροχή της τοπικής παράγωγης φυσικού αερίου. Το φυσικό αέριο συνήθως αποθηκεύεται υπόγεια, σε μεγάλες δεξαμενές αποθήκευσης. Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι υπόγειας αποθήκευσης: εξαντλημένα αποθέματα φυσικού αερίου, οι υδροφόροι ορίζοντες, και σπήλαια άλατος. Εκτός από τους υπόγειους χώρους αποθήκευσης, όμως, το φυσικό αέριο μπορεί να αποθηκευτεί σε υγροποιημένη μορφή (LNG). Το υγροποιημένο φυσικό αέριο καταλαμβάνει λιγότερο χώρο από το αεριοποιημένο φυσικό αέριο.

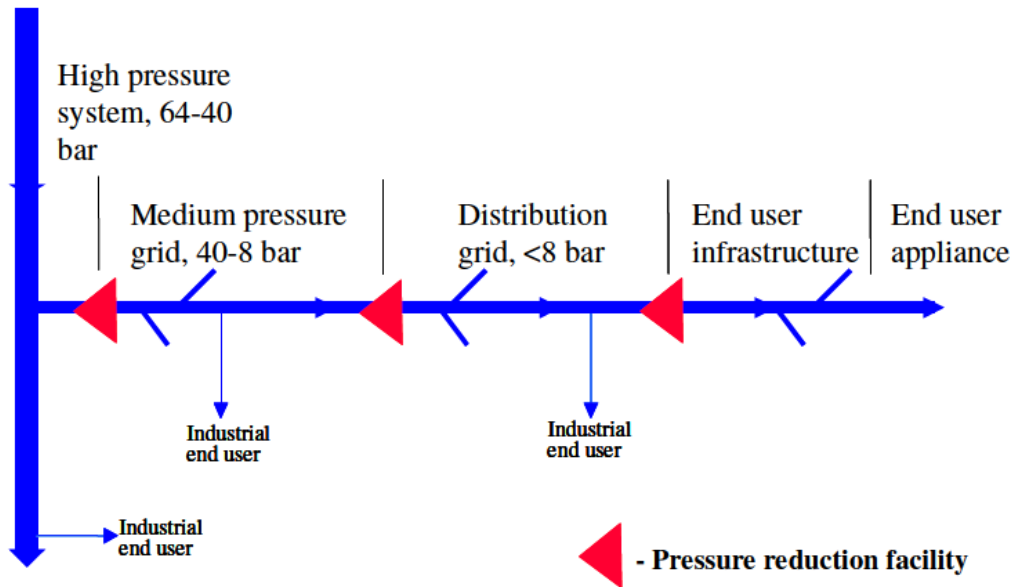
## 2.4 ΔΙΑΝΟΜΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η διανομή αποτελεί το τελικό βήμα για την παροχή φυσικού αερίου στους τελικούς χρήστες. Αν και ορισμένες μεγάλες βιομηχανικές ή εμπορικές επιχειρήσεις, και ηλεκτροπαραγωγά εργοστάσια λαμβάνουν το φυσικό αέριο απευθείας από τους διακρατικούς αγωγούς υψηλής πίεσης (συνήθως μέσω εταιριών που εμπορεύονται και διαχειρίζονται το φυσικό αέριο), οι περισσότεροι από τους άλλους χρήστες λαμβάνουν το φυσικό αέριο από τοπική εταιρεία διανομής. Οι τοπικές εταιρείες διανομής ασχολούνται με την παράδοση του φυσικού αερίου στους καταναλωτές σε μια συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή. Υπάρχουν δύο βασικά είδη των τοπικών εταιρειών διανομής: εκείνων που ανήκουν σε επενδυτές, και τα δημόσια συστήματα αερίου που ανήκουν στις τοπικές κυβερνήσεις.

Ωστόσο, στη διανομή διακινούνται μικρότερες ποσότητες του αερίου σε πολύ χαμηλότερες πιέσεις για μικρότερες αποστάσεις σε ένα μεγάλο αριθμό μεμονωμένων χρηστών. Μικρής διαμέτρου σωλήνες χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά φυσικού αερίου σε μεμονωμένους καταναλωτές. Το φυσικό αέριο εισάγεται στη χώρα μας, για παράδειγμα, μέσω αγωγών υψηλής πίεσης. Η πορεία του συνεχίζεται μέσα από δίκτυα μέσης πίεσης (19 bar), που έχουν αποδέκτες βιομηχανικούς καταναλωτές, καθώς και μέσα από δίκτυα χαμηλής πίεσης (4 bar) που εξυπηρετούν οικιακές, εμπορικές και βιομηχανικές χρήσεις. Πριν φτάσει σε κάθε τελικό προορισμό κατανάλωσης, η πίεση του δικτύου μειώνεται στα 17 mbar. Επιπλέον, πριν τη διανομή, στο φυσικό αέριο προστίθεται μια ουσία η οποία ονομάζεται Mercaptan για να δώσει μια χαρακτηριστική οσμή έτσι ώστε να μπορεί να γίνει αντιληπτή τυχόν διαρροή.

Το Ευρωπαϊκό σύστημα φυσικού αερίου είναι εξαιρετικά ανεπτυγμένο και αποτελείται από, συνολικά, 1.8 Mkm (EU27) μήκος αγωγών, εκ των οποίων τα 156,000 km είναι υψηλής πίεσης αγωγού μεταφοράς. Επιπλέον, βρίσκονται σε λειτουργία 129 (EU29) εγκαταστάσεις αποθήκευσης με συνολικό όγκο 76,000 Mm<sup>3</sup> (Eurogas report 07-08) [35,36,37].

Παρακάτω παρατίθεται ένα σχήμα με τα διάφορα τμήματα του δικτύου φυσικού αερίου.

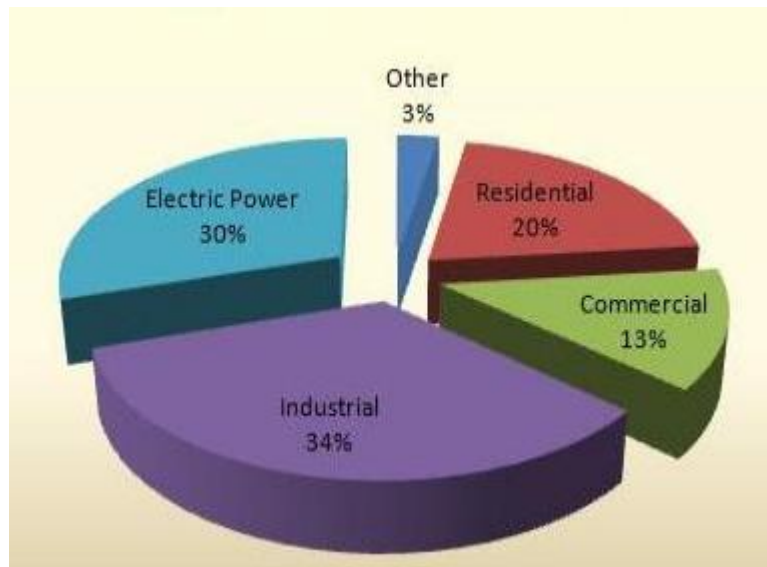


Στον ακόλουθο πίνακα διακρίνονται τα χαρακτηριστικά τμήματα του υπάρχοντος Ευρωπαϊκού δικτύου φυσικού αερίου και τα χαρακτηριστικά τους (τα όρια των πιέσεων λειτουργίας είναι ενδεικτικά και μπορεί να διαφέρουν από χώρα σε χώρα) [35,36,37].

<i>Part of the N.G. system</i>	<i>Operating pressures [bar]</i>	<i>Active components (besides valves and pressure regulators)</i>	<i>Material of pipelines</i>	<i>Connected end users</i>
Natural gas production and treatment facilities	>65	Various	Steel	-
High pressure transmission systems	<70 and >40	Compressors, LNG-facilities, underground storages, gas blending stations	Steel	Power plants, iron mills, large chemical plants using natural gas as feedstock, etc
Medium pressure transmission system	<40 and >8	-	Steel	Chemical plants, ceramic industry, district heat & power plants (WKK-facilities), etc
Distribution grid	< 8	-	Steel, cast iron, polyethylene (PE), PVC	Offices, domestic end users, greenhouses etc.
End user infrastructure	< 8	-	Copper, polyethylene (PE)	-

## 2.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές εφαρμογές για αυτό το ορυκτό καύσιμο και είναι δύσκολο να γίνει αναφορά όλων των των χρήσεών του. Καθημερινά ανακαλύπτονται και νέες χρήσεις του φυσικού αερίου. Το φυσικό αέριο έχει πολλές εφαρμογές, εμπορικά, στο σπίτι, στη βιομηχανία, και μάλιστα στον τομέα των μεταφορών. Ενώ οι χρήσεις που περιγράφονται είναι περιορισμένες, εν τούτοις μπορεί να βοηθήσει να δείξει πόσο πολλά πράγματα μπορεί να κάνει το φυσικό αέριο. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με τις κυριότερες χρήσεις του φυσικού αερίου (πηγή: EIA\_2007) [10].



Στα επόμενα παρουσιάζουμε τις βασικές χρήσεις του φυσικού αερίου:

- **Οικιακή χρήση**

Το φυσικό αέριο στο σπίτι παρέχει ευκολία, αυτονομία, ασφάλεια και οικονομία.

Με τη μόνιμη και σταθερή παροχή φυσικού αερίου, κάθε νοικοκυριό μπορεί να εξασφαλίσει:

- θέρμανση, χωρίς εξαρτήσεις και με σταθερή παροχή
- μαγείρεμα και ζεστό νερό χωρίς χρόνους αναμονής και με άμεση ρύθμιση της θερμοκρασίας.

Βασικά πλεονεκτήματα του φυσικού αερίου στον οικιακό τομέα:

- Αυτονομία, αμεσότητα και ταχύτητα.
- Σταθερή και μόνιμη παροχή, χωρίς εξαρτήσεις.
- Ασφάλεια στη χρήση, χωρίς οσμές, θορύβους και ρύπους.
- Εύκολη και απλή εγκατάσταση εξοπλισμού με καθαριότητα και οικονομία χώρων.



- Μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των συσκευών και του εξοπλισμού, με υψηλότερη απόδοση και μικρότερο κόστος συντήρησης, χωρίς πρόσθετες δαπάνες για την ομαλή λειτουργία του (δεξαμενές, αντλίες, προθερμαντήρες, κ.λπ.).
- Οικονομία σε πολλά επίπεδα λαμβανομένου υπόψη ότι η κατανάλωση αερίου δεν προπληρώνεται όπως στην περίπτωση προμήθειας και καύσης πετρελαίου για λειτουργία συστήματος κεντρικής θέρμανσης.

### • Βιομηχανία

Το φυσικό αέριο είναι η φυσική ενεργειακή επιλογή για βιομηχανίες με άμεσες και έμμεσες θερμικές ανάγκες, βελτιώνοντας την ανταγωνιστική θέση των μονάδων. Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αμμωνίας.

Αν επιχειρήσουμε να δώσουμε με απλά λόγια την εικόνα του φυσικού αερίου, θα λέγαμε ότι είναι ένα εύχρηστο, αποδοτικό, καθαρό και οικονομικό καύσιμο. Αν δε σε όλα αυτά προσθέσουμε και τη διαθεσιμότητά του, τις εξελιγμένες τεχνολογίες και την αξιοπιστία στην παροχή του, τότε η βιομηχανία δεν χρειάζεται να σκεφθεί πολύ για να το υιοθετήσει.

Βασικά πλεονεκτήματα του Φυσικού Αερίου στον βιομηχανικό τομέα:

- Συνεχής παροχή καυσίμου που εξασφαλίζει απρόσκοπτη λειτουργία και αποδεσμεύει κεφάλαια για διατήρηση αποθεμάτων και αποθηκευτικών χώρων.
- Μειωμένες εκπομπές ρύπων, που συμβάλλουν αποφασιστικά στο καθαρότερο περιβάλλον και στην καταπολέμηση του φαινομένου του θερμοκηπίου.
- Μειωμένο λειτουργικό κόστος διαχείρισης καυσίμου και συντήρησης.
- Αυξημένη ενεργειακή απόδοση και οικονομία.
- Βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων.
- Ευχέρεια χειρισμού και ελέγχου.
- Αποκέντρωση θερμικών χρήσεων.

### • Εμπορικός τομέας

Οι εμπορικές χρήσεις του φυσικού αερίου είναι παρόμοιες με τις οικιακές χρήσεις. Ο εμπορικός τομέας περιλαμβάνει δημόσιες και ιδιωτικές επιχειρήσεις, όπως κτίρια γραφείων, σχολεία, εκκλησίες, ξενοδοχεία, εστιατόρια, και κυβερνητικά κτίρια. Οι κύριες χρήσεις του φυσικού αερίου στον τομέα αυτό περιλαμβάνουν τη θέρμανση χώρων, θέρμανση νερού, και την ψύξη. Για τα εστιατόρια και άλλες εγκαταστάσεις που απαιτούν κουζίνα, το φυσικό αέριο είναι μια δημοφιλής επιλογή για να ικανοποιήσουμε τις ανάγκες αυτές.

Τα βασικά πλεονεκτήματα του Φυσικού Αερίου στον εμπορικό τομέα είναι:

- Δεν απαιτεί ενασχόληση με παραγγελίες και παραλαβές καυσίμων.
- Δίνει δυνατότητα εκμετάλλευσης χώρων που σήμερα χρησιμοποιούνται για αποθήκευση καυσίμων (δεξαμενές).
- Προσφέρει αισθητική αρτιότητα, αυξημένη καθαριότητα χώρων και συσκευών.
- Απαιτεί λιγότερη συντήρηση συσκευών
- Συμβάλλει στην ορθολογική χρήση ενέργειας στη μείωση λειτουργικών δαπανών, στην οικονομία.
- Επιμηκύνει τη διάρκεια ζωής του εξοπλισμού εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα υψηλότερη απόδοση.

- **Το φυσικό αέριο στον τομέα των μεταφορών**

Το φυσικό αέριο έχει από καιρό θεωρηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο στον τομέα των μεταφορών. Τα περισσότερα οχήματα φυσικού αερίου λειτουργούν χρησιμοποιώντας συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG). Αυτό το συμπιεσμένο φυσικό αέριο αποθηκεύεται σε παρόμοιο τρόπο σε μια δεξαμενή βενζίνης του αυτοκινήτου, η οποία επισυνάπτεται πίσω, πάνω, ή στο κάτω μέρος του οχήματος. Μια δεξαμενή CNG μπορεί να καλυφτεί με τον ίδιο τρόπο, και σε παρόμοιο χρονικό διάστημα, με μια δεξαμενή βενζίνης.

Εκτός από τη χρήση πεπιεσμένου φυσικού αερίου, ορισμένα οχήματα φυσικού αερίου έχουν καύσιμα από υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG). Μερικά οχήματα φυσικού αερίου που υπάρχουν σήμερα είναι τα υβριδικά οχήματα, που σημαίνει ότι μπορούν να χρησιμοποιούν βενζίνη ή φυσικό αέριο, επιτρέποντας μεγαλύτερη ευελιξία στην επιλογή καυσίμου.

Τα Οχήματα φυσικού αερίου είναι πολύ πιο καθαρά από τα οχήματα πετρελαίου diesel ή βενζίνης, λόγω της χημικής σύνθεσης του φυσικού αερίου. Ενώ το φυσικό αέριο είναι κυρίως μεθάνιο, τη βενζίνη και το ντίζελ περιλαμβάνουν πολλές άλλες βλαβερές ενώσεις που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, μέσω των καυσαερίων των οχημάτων. Ενώ το φυσικό αέριο μπορεί να εκπέμψει μικρές ποσότητες αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο οχημάτων, δεν εκπέμπει πολλές από τις άλλες, περισσότερο επιβλαβείς ουσίες που εκπέμπονται από την καύση βενζίνης ή ντίζελ. Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνονται οι πτητικές οργανικές ενώσεις, το διοξείδιο του θείου και οξείδια του αζώτου (το οποίο συνδυάζει στην ατμόσφαιρα για να παράγουν όζον της τροπόσφαιρας), βενζόλιο, το αρσενικό, το νικέλιο, και πάνω από 40 άλλες ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως τοξικό από την αρχές.

- **Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση του φυσικού αερίου**

Οι φυσικές αντιρρυπαντικές ιδιότητες του φυσικού αερίου, σε συνδυασμό με το χαμηλό λειτουργικό κόστος και την υψηλή του απόδοση σε θερμική ενέργεια, καθιστούν το φυσικό αέριο ιδανικό καύσιμο στην ηλεκτροπαραγωγή. Το φυσικό αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με διάφορους τρόπους. Η μέθοδος με τη μεγαλύτερη εφαρμογή είναι αυτής της μονάδας παραγωγής ατμού, όπου το φυσικό αέριο καίγεται και από την παραγόμενη θερμότητα ζεσταίνεται νερό, ατμοποιείται και μέσω ενός ατμοστρόβιλου 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 πρέπει [12,17].

## 2.6 ΑΛΛΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

### A. Υγροποιημένο Φυσικό Αέριο (Liquefied Natural Gas, LNG)

Το υγροποιημένο φυσικό αέριο ή LNG είναι το φυσικό αέριο (κυρίως μεθάνιο, CH<sub>4</sub>) που έχει μετατραπεί σε υγρή μορφή, προσωρινά για την ευκολία της αποθήκευσης ή της μεταφοράς.

Αρχικά η διαδικασία της υγροποίησης περιλαμβάνει την αφαίρεση από το φυσικό αέριο ορισμένων στοιχείων, όπως η σκόνη, τα όξινα αέρια, το ήλιο, το νερό, και των βαρέων υδρογονανθράκων, που θα μπορούσαν να προκαλέσουν δυσκολίες στη μετέπειτα διαδικασία. Το φυσικό αέριο ύστερα συμπυκνώνεται σε υγρό, κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση (μέγιστη πίεση στις μεταφορές περίπου 25 kPa/3.6 psi) σε ψύξη περίπου -162.2 ° C (-260 ° F). Η μείωση του όγκου είναι πολύ πιο αποδοτική από πλευράς κόστους για τη μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις, όπου οι αγωγοί δεν υπάρχουν. Σε περίπτωση όπου η διακίνηση από τους αγωγούς φυσικού αερίου δεν είναι δυνατή ή οικονομικά αποδοτική, είναι δυνατόν να μεταφέρονται με ειδικά σχεδιασμένα θαλάσσια σκάφη (πλοία μεταφοράς LNG) ή με Tankers που έχουν ψυκτικές ικανότητες στο χώρο του φορτίου. Ο όγκος του είναι ίσος με το 1/600 του όγκου του φυσικού αερίου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κάνοντας αποδοτική τη μεταφορά του σε μεγάλες αποστάσεις. Η αποθήκευσή του γίνεται σε ειδικά κατασκευασμένες δεξαμενές.

Όπως αναφέραμε, το υγροποιημένο φυσικό αέριο μεταφέρεται από ειδικά σχεδιασμένα Tanker τα λεγόμενα LNG Carriers. Αυτά έχουν σύστημα στον χώρο του φορτίου όπου τα τοιχώματα είναι μονωμένα και ψύχουν τον χώρο ώστε να διατηρούνται οι συνθήκες υγροποίησης του αερίου. Το LNG προσφέρει μια πυκνότητα ενέργειας ανάλογη με την βενζίνη και το ντίζελ, ενώ ταυτόχρονα παράγει λιγότερη ρύπανση, αλλά το σχετικά υψηλό κόστος παραγωγής και η ανάγκη να αποθηκεύεται σε δαπανηρές δεξαμενές εμπόδισαν την ευρεία χρήση σε εμπορικές εφαρμογές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οχήματα φυσικού αερίου, αν και είναι πιο κοινά διαδεδομένο να χρησιμοποιείται συμπιεσμένο φυσικό αέριο.

Οι συνθήκες που απαιτούνται για τη 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 6000kPa (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 την σύσταση. Η θερμογόνος δύναμη που έχει δεν είναι συγκεκριμένη, εφόσον εξαρτάται από τη σύσταση του φυσικού αερίου, από την προέλευση και από την επεξεργασία του. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του είναι, κατ' εκτίμηση, 24 MJ/L στους -164 °C, ενώ για το ίδιο υγροποιημένο φυσικό αέριο, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη είναι 21 MJ/L.

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 αλκάλια[24].

## **B. 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 σύνθεση του είναι ίδια με εκείνη του φυσικού αερίου που μεταφέρεται, σε αγωγούς, με μια ποσότητα νερού να έχει αφαιρεθεί. Τόσο το υγροποιημένο φυσικό αέριο όσο και το συμπιεσμένο 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 αντιστοίχου με την κανονική διαδικασία παραγωγής, του κόστους λειτουργίας και συντήρησης[14].

## 2.7 ΑΓΩΓΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

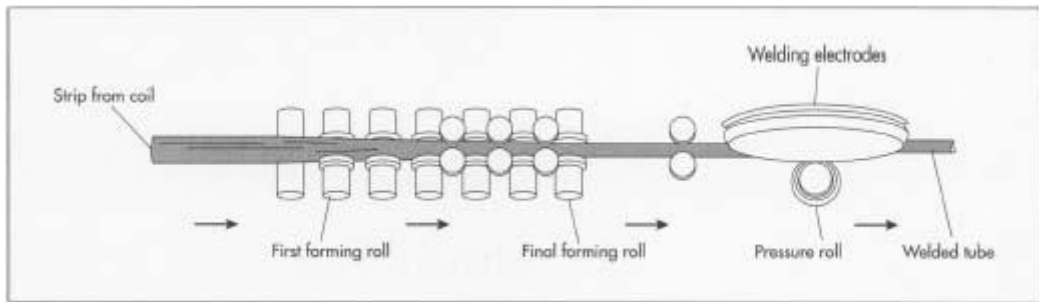
### 2.7.1 Ιστορική Αναδρομή

Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν σωληνώσεις εδώ και χιλιάδες χρόνια. Ίσως η πρώτη χρήση ήταν τα αρχαία χρόνια, όπου οι γεωργοί παροχέτευαν νερό από τα ρυάκια και τα ποτάμια στα χωράφια τους. Αρχαιολογικά στοιχεία δείχνουν ότι οι κινέζοι έκαναν χρήση καλαμένων σωλήνων που χρησιμοποιούνταν για τη μεταφορά νερού σε επιθυμητά σημεία, ήδη από το 2000 π.Χ. Ακόμα έχουν ανακαλυφθεί πήλινοι σωλήνες που χρησιμοποιούνταν από άλλους πολιτισμούς. Κατά τη διάρκεια του πρώτου αιώνα μ.Χ., η πρώτη αγωγοί κατασκευάστηκαν στην Ευρώπη. Στις τροπικές χώρες σωλήνες από μπαμπού χρησιμοποιούνταν για τη μεταφορά νερού. Αποικιακή Αμερικανοί χρησιμοποιούσαν ξύλο για τον ίδιο σκοπό. Το 1652, το πρώτο δίκτυο ύδρευσης έγινε στη Βοστώνη με τη χρήση κοίλων κορμών.

Η ανάπτυξη του σύγχρονου συγκολλημένου σωλήνα από χάλυβα μπορεί να αναχθεί στις αρχές του 1800. Στο 1815, ο William Murdoch επινόησε ένα σύστημα φωτισμού με καύση άνθρακα. Για να μπορέσει να εγκαταστήσει σε όλη την πόλη του Λονδίνου αυτό το σύστημα φωτισμού, ο Murdoch σύνδεσε τις κάνες από παλιά μουσκέτα. Χρησιμοποίησε συνεχόμενο δίκτυο σωληνώσεων για τη μεταφορά του ανθρακούχου αερίου (γκαζιού). Όταν το σύστημα φωτισμού αποδείχθηκε επιτυχές, υπήρξε μεγαλύτερη ζήτηση για μεγάλες μεταλλικές σωλήνες. Για να παραχθούν αρκετοί σωλήνες, ένα πλήθος από εφευρέτες εργάστηκαν για την ανάπτυξη νέων αγωγών.

Μια πρώτη σημαντική μέθοδος για την παραγωγή μεταλλικών σωλήνων γρήγορα και οικονομικά είχε κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον James Russell το 1824. Κατά τη μέθοδο, οι σωλήνες δημιουργούνται από την ένωση αντίθετων πλευρών μιας επίπεδης σιδερένιας ταινίας. Το μέταλλο αρχικά θερμαίνεται μέχρι να γίνει ελατό. Χρησιμοποιώντας ένα κοφτερό σφυρί, τα άκρα διαμορφώνονται και συγκολλούνται. Ο σωλήνας ολοκληρώνονταν με το πέρασμα του από ένα αυλάκι και το ελασματοурγείο.

Η μέθοδος του Russell δεν χρησιμοποιήθηκε καιρό, καθώς το επόμενο έτος, ο Cornelius Whitehouse ανέπτυξε μια καλύτερη μέθοδο για την κατασκευή μεταλλικών σωλήνων. Αυτή η διαδικασία, ονομάστηκε μετωπική συγκόλληση (butt-weld) και αποτελεί τη βάση για τις σημερινές μεθόδους κατασκευής σωληνώσεων. Κατά τη μέθοδο, λεπτά φύλλα σιδήρου θερμαινόταν 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 δυο άκρα συγκολλούνταν μεταξύ τους για να ολοκληρώσουν τον σωλήνα. Το πρώτο εργοστάσιο παρασκευής που χρησιμοποιούσε αυτή τη διαδικασία άνοιξε το 1832 στη Φιλαδέλφεια στις Ηνωμένες Πολιτείες



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

Σταδιακά, επιπλέον βελτιώσεις έγιναν στη μέθοδο του Whitehouse. Μια από τις πιο σημαντικές καινοτομίες έγινε από τον John Moon 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 εταιρείες παραγωγής σωληνώσεων.

Ενώ οι διαδικασίες παράγωγης 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. Το 1895 κατασκευάστηκε το πρώτο εργοστάσιο κατασκευής σωλήνων χωρίς ραφή. 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. Βέβαια υπήρχαν αρκετά προβλήματα σχετικά με την επεξεργασία τους και την παραγωγή τους. Το 1888 έκανε την εμφάνισή της μια νέα βελτιωμένη μέθοδος. Σύμφωνα με αυτή, το στέρεο μεταλλικό τεμάχιο χυνόταν γύρω από έναν πυρίμαχο κεραμικό πυρήνα. Όταν κρύωνε ο πυρήνας, αφαιρούνταν μια τρύπα στο κέντρο.

Ο D.I Mendeleev ήταν ο πρώτος που διατύπωσε την ιδέα της μετατροπής του γαιάνθρακα σε τεχνητό αέριο καύσιμο κάτω από το έδαφος. Το 1888 έγραψε ο ίδιος: θα έρθει η εποχή όπου ο γαιάνθρακας δεν θα επεξεργάζεται έξω από το έδαφος αλλά θα είναι μέσα σε αυτό και θα μετατρέπεται σε αέριο καύσιμο και θα μεταφέρεται από εκεί με σωληνώσεις σε μεγάλες αποστάσεις.

Η Ρωσία στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα έπαιξε καθοριστικό ρόλο για την εξέλιξη της παγκόσμιας αγοράς. Στη μέση του 20<sup>ου</sup> αιώνα, μεγάλες ανακαλύψεις έγιναν στην περιοχή της Σιβηρίας. Τότε αναπτύχθηκε μεγάλο δίκτυο σωληνώσεων όπου διέσχιζε μεγάλες αποστάσεις σε άσχημες καιρικές συνθήκες.

Το παγκόσμιο δίκτυο σωληνώσεων φυσικού αερίου αναπτύχθηκε αλματωδώς όταν διαπιστώθηκε ότι αυτός ο τρόπος μεταφοράς είναι αποδοτικός και οικονομικά αποτελεσματικός για να μεταφέρεται το φυσικό αέριο[13,23].

### 2.7.2 Γενικά Χαρακτηριστικά των Αγωγών Φυσικού Αερίου

Η κύρια πρώτη ύλη στην παράγωγή σωληνώσεων είναι ο χάλυβας. Ο χάλυβας περιέχει ως κύριο συστατικό τον σίδηρο. Άλλα μέταλλα που μπορούν να βρίσκονται στο κράμα είναι το αλουμίνιο, το μαγγάνιο, το τιτάνιο, το βολφράμιο, το βανάδιο, και το ζirkόνιο. Μερικά υλικά φινιρίσματος χρησιμοποιούνται μερικές φορές κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Για παράδειγμα, η μπογιά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να είναι οι σωληνώσεις επικαλυμμένες. Συνήθως, μια μικρή ποσότητα πετρελαίου εφαρμόζεται σε σωλήνες από χάλυβα, στο τέλος της γραμμής παραγωγής. Αυτό βοηθά στην προστασία του σωλήνα. Αν και δεν είναι στην πραγματικότητα μέρος του τελικού προϊόντος, το θειικό οξύ χρησιμοποιείται σε κάποιο παραγωγικό στάδιο για τον καθαρισμό των σωληνώσεων.

Δυο μεγάλες οικογένειες υλικών χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του δικτύου σωληνώσεων του φυσικού αερίου:

- **Μέταλλα: ανθρακούχος χάλυβας, χυτοσίδηρος**
- **Πολυμερή: PE, PP ,PVC, Καουτσούκ**

Τα βασικά εξαρτήματα του δικτύου μεταφοράς είναι οι σωληνώσεις, οι σταθμοί συμπίεσης, και βαλβίδες. Στο δίκτυο διανομής τα βασικά εξαρτήματα είναι σωληνώσεις και βαλβίδες.

Στο δίκτυο μεταφοράς χρησιμοποιούνται επικαλυμμένα (εξωτερικές και εσωτερικές επικαλύψεις) και μη επικαλυμμένα μέταλλα ως βασικά υλικά. Στο δίκτυο διανομής τα κύρια υλικά που χρησιμοποιούνται είναι επικαλυμμένα και μη επικαλυμμένα μέταλλα, χαλκός, πολυμερή, χυτοσίδηρος και υλικά για τη στεγανοποίηση (όπως τσιμούχες κ.α.).

Υπάρχουν δυο είδη μεταλλικών σωληνώσεων, το ένα χωρίς ραφή και το άλλο με μια ραφή κατά μήκος του. Καθένα από τα δυο είδη έχει διαφορετική χρήση. Οι σωλήνες χωρίς ραφή είναι συνήθως πιο ελαφροί και έχουν λεπτότερα τοιχώματα. Χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ποδηλάτων και τη μεταφορά υγρών. Οι σωλήνες με ραφή έχουν μεγαλύτερο βάρος και είναι πιο στιβαροί. Έχουν ακόμα καλύτερη σύνθεση και είναι συνήθως ευθύγραμμοι. Χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά αερίων, ως ηλεκτρικοί αγωγοί και σε υδραυλικές εγκαταστάσεις. Χρησιμοποιούνται γενικά σε περιπτώσεις όπου δεν ασκούνται μεγάλες πιέσεις.

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. Το πάχος των τοιχωμάτων του σωλήνα μπορεί επίσης να ελεγχτεί. 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 δίκτυο σωληνώσεων του φυσικού αερίου είναι κατασκευασμένο να ανταποκρίνεται στα πρότυπα που καθορίζονται από τα Ευρωπαϊκά ινστιτούτα και από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (API, STANDARD-1104).

Οι σωληνώσεις αντιπροσωπεύουν το κυριότερο και το πιο εκτεταμένο μέρος του δικτύου του φυσικού αερίου:

- Σωληνώσεις μεταφοράς φυσικού αερίου: οι συνθήκες υψηλής πίεσης απαιτούν μεταλλικά υλικά.
- Σωληνώσεις διανομής φυσικού αερίου: συνθήκες χαμηλής πίεσης επιτρέπουν μεταλλικά και πολυμερή υλικά, κυρίως όμως τα τελευταία.
- Εσωτερικά εξαρτήματα δικτύου: σωλήνες και εξαρτήματα μεταξύ του δικτύου διανομής στο δρόμο και του παραλήπτη[37].

### 2.7.3 Μελέτη της σχεδίασης του δικτύου σωληνώσεων

Η αρχική μελέτη για την κατασκευή του δικτύου των αγωγών μεταξύ των χωρών για τις φυσικού αερίου, επικεντρώνεται στις βασικές αρχές σχεδιασμού του αγωγού, με έμφαση τις κατευθυντήριες γραμμές για πραγματικά συστήματα. Παρέχει μια γενική επισκόπηση του συστήματος, μια προσέγγιση του σχεδιασμού, η οποία ενσωματώνει την υδραυλική και μηχανική μελέτη μαζί με σχέδιο οικονομικής ανάλυση.

Το έργο αυτό περιλαμβάνει, επίσης, τη συζήτηση για τα θέματα του σχεδιασμού που σχετίζονται με το σύστημα αγωγών, συνιστώσες όπως η συμπίεση και η τοποθεσία και το μέγεθος, το υλικό επιλογής και τον έλεγχο των σωληνώσεων, μετρήσεις, ανίχνευση διαρροών, καθώς και τα συστήματα ελέγχου.

Η διαδικασία της μελέτης περιλαμβάνει τρία στάδια:

#### A. ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Ο υδραυλικός σχεδιασμός είναι η διαδικασία αξιολόγησης των φυσικών χαρακτηριστικών του φυσικού αερίου που πρόκειται να μεταφερθεί, δηλαδή, οι ποσότητες που θα μεταφέρονται, η διαδρομή που θα ακολουθεί ο αγωγός και η μορφολογία του εδάφους, το φάσμα των πιέσεων, οι θερμοκρασίες, και περιβαλλοντικές συνθήκες κατά μήκος της διαδρομής. Αυτό το κομμάτι της μελέτης περιλαμβάνει την επιλογή του τύπου του αγωγού, δηλαδή επιλογή του υλικού, της διαμέτρου και του πάχους χρησιμοποιώντας τα σχετικά πρότυπα.

#### B. ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Ο μηχανολογικός σχεδιασμός διέπεται από τους κώδικες και τα πρότυπα, που αναπτύσσονται από εμπειρία σε λειτουργικά συστήματα αγωγών φυσικού αερίου, και επικεντρώνεται στην επιλογή του υλικού του σωλήνα καθώς και τον καθορισμό των φυσικών ιδιοτήτων, όπως η διάμετρος του σωλήνα και το πάχος του τοιχώματος, όπως απαιτείται από τις καταπονήσεις που επιβάλλονται στο σύστημα από τις υδραυλικές και θερμικές συνθήκες, καθώς και τις εξωτερικές φορτίσεις.

Άλλες πτυχές της μηχανικής περιλαμβάνουν τον σχεδιασμό του τύπου, μεγέθους, και η απαιτούμενη ισχύ των αντλιών και λοιπού εξοπλισμού ή των βοηθητικών εγκαταστάσεων που απαιτούνται για την πληρούν τον υδραυλικό και θερμικό σχεδιασμό.



## Γ. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΤΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ

Η τελευταία πτυχή του σχεδιασμού λαμβάνει υπόψη την καθημερινή λειτουργία και τη διατήρηση της λειτουργικής ακεραιότητας του συστήματος. Αυτά περιλαμβάνουν τα απαραίτητα συστήματα ελέγχου για τη λειτουργία του συστήματος στο πλαίσιο του σχεδιασμού παραμέτρων και για την προώθηση της ασφαλούς και συνεχούς λειτουργίας. Οι μέθοδοι δοκιμής των αγωγών περιλαμβάνονται επίσης σε αυτό το μέρος. Το προτεινόμενο σύστημα για ένα συγκεκριμένο σύνολο συνθηκών που έχει επιλεγεί μέσω οικονομικής σύγκρισης διαφόρων συστημάτων, προσπαθώντας να εντοπίσει το σύστημα που έχει τις καλύτερες οικονομικές αποδόσεις, καθώς και οι δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης για την οικονομική ζωή της επένδυσης.

### 2.7.4 Η Κατασκευαστική Διαδικασία των Σωληνώσεων

Οι αγωγοί παράγονται σε χαλυβουργεία, που μερικές φορές είναι εξειδικευμένα μόνο για την παραγωγή αγωγών. Υπάρχουν δύο διαφορετικές τεχνικές παραγωγής, για σωλήνες μικρής διαμέτρου και για σωλήνες μεγάλης διαμέτρου. Για σωλήνες μεγάλης διαμέτρου, από 20 έως 42 ίντσες σε διάμετρο, οι αγωγοί παράγονται από τα φύλλα του μετάλλου που είναι διπλωμένα σε σχήμα σωλήνα, με τα άκρα τους να είναι συγκολλητά μαζί για να σχηματίσουν ένα τμήμα δικτύου σωληνώσεων. Οι σωλήνες μικρής διαμέτρου, από την άλλη πλευρά, μπορούν να παραχθούν χωρίς δυσκολία. Σε κάθε περίπτωση, ο σωλήνας πρέπει να ελέγχεται πριν να αποσταλεί από το χαλυβουργείο, ώστε να εξασφαλίζεται ότι μπορούν να αντεπεξέλθουν στην πίεση και τη δύναμη με βάση τα πρότυπα για τη μεταφορά φυσικού αερίου.

Η ολική παραγωγική διαδικασία 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 σύμφωνα με τις εκάστοτε απαιτήσεις.

#### Κατασκευή ράβδων

Ο τηγμένος χάλυβας γίνεται από το λιώσιμο των μεταλλευμάτων σιδήρου και ΚΟΚ (πλούσια σε άνθρακα ουσία που προκύπτει όταν ο άνθρακας θερμαίνεται σε συνθήκες απουσίας αέρα) σε φούρνο, στη συνέχεια, αφαιρώντας το μεγαλύτερο μέρος του άνθρακα από την εισαγωγή του οξυγόνου στο υγρό. Ο τηγμένος χάλυβας, στη συνέχεια, απλώνεται σε μεγάλα, με παχιά τοίχωμα σιδήρου, καλούπια, όπου όταν κρυώσει σχηματίζει χαλύβδινες ράβδους. Για την κατασκευή επίπεδων προϊόντων όπως ελάσματα και φύλλα από χάλυβα, η ακόμα και προϊόντα μεγάλου μήκους όπως δοκούς, οι χαλύβδινοι 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 τον

χειρισμό του χάλυβα, τον αναποδογυρίζουν και η διαδικασία επαναλαμβάνεται έτσι ώστε και οι δυο πλευρές 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 περνά εν ψυχρώ μέσα από ένα ζεύγος ράουλων), αλλά επιπλέον υπάρχουν και ράουλα παραπλεύρως όπου ελέγχουν το πλάτος του κατεργασμένου προϊόντος. Και στις δυο περιπτώσεις όταν ο χάλυβας αποκτήσει το επιθυμητό σχήμα κόβεται σε μικρότερα κομμάτια.

#### Επιπλέον κατεργασία

Συνήθως, οι χάλυβες στη πρώτη τους μορφή (bloom) κατεργάζονται κι άλλο πριν αν 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 αυτή κατεργάζεται και αυτός. Αυτή η θέρμανση δημιουργεί στην επιφάνεια του μετάλλου μια επίστρωση οξειδίου, η οποία αποσπάται από το μέταλλο με ένα 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 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 στον χώρο παραγωγής σωληνώσεων.

#### Κατασκευή σωληνώσεων

Και τα skelp και οι μπιγιέτες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή σωληνών. 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 τον χάλυβα ώστε να σχηματίσει έναν κύλινδρο. Ο χάλυβας περνάει στη συνέχεια από τα ηλεκτρόδια συγκόλλησης, όπου συγκολλούνται κατά μήκος τα δυο ανοιχτά άκρα του κυλίνδρου. Η ραφή της συγκόλλησης συμπιέζεται 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 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 σχήμα της.

#### Τελική επεξεργασία

Οι σωλήνες, είτε με ραφή είτε χωρίς, μπορεί να χρειαστεί να περάσουν από ένα μηχάνημα ευθυγράμμισης και, σε ορισμένους από αυτούς, να τοποθετηθούν σύνδεσμοι για ευκολότερη συναρμογή στο στάδιο της εγκατάστασης. Στη συνέχεια, σωλήνες περνάνε από μια μηχανή επιμέτρησης μήκους και όλες οι απαραίτητες πληροφορίες για το σωλήνα τυπώνονται αυτόματα πάνω στην επιφάνειά του. Οι σωλήνες που προορίζονται για τη μεταφορά φυσικού αερίου, καλύπτονται επίσης με ένα ειδικό επίστρωμα για να μην διαβρωθούν, μετά από την

τοποθέτησή τους στο έδαφος. Ο σκοπός του επιστρώματος είναι να προστατεύει 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 καλυπτόταν με ένα ειδικό σμάλτο από πίσσα. Σήμερα, οι σωλήνες συχνά προστατεύονται με μια πλαστική επικάλυψη (εποξικές ενώσεις, ενώσεις πολυαιθυλενίου, ανθρακούχα εποξική πίσσα), 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[23].

### 2.7.5 Εγκατάσταση των σωληνώσεων

Η εγκατάσταση του αγωγού είναι μια διαδικασία με οργάνωση γραμμής, κατά την οποία με τα τμήματα του αγωγού θα ολοκληρώνονται σταδιακά. Πρώτον, στη διαδρομή του αγωγού θα πρέπει να γίνει καθαρισμός από τα εμπόδια, όπως για παράδειγμα δέντρα, πέτρες, κλαδιά, και οτιδήποτε άλλο που μπορεί να απαγορεύσει την κατασκευή του. Μόλις η διαδρομή του αγωγού έχει εκκαθαριστεί αρκετά για να επιτρέψει την τοποθέτηση του εξοπλισμού, τμήματα του αγωγού τοποθετούνται το ένα μετά το άλλο, κατά μήκος της σχεδιασμένης διαδρομής, δημιουργώντας ένα είδος "οδηγού" της τελικής θέσης του αγωγού. Αυτά τα τμήματα του σωλήνα είναι από 40 έως 80 ft σε μήκος, και είναι συγκεκριμένα για τον προορισμό τους. Αυτό συμβαίνει διότι ορισμένες περιοχές έχουν διαφορετικές απαιτήσεις σε ότι αφορά το πάχος του σωλήνα και το υλικό της επίστρωσης.

Εφόσον οι σωλήνες είναι στη θέση τους, ανοίγονται χαντάκια δίπλα στα τοποθετημένα τμήματα του αγωγού. Αυτά τα χαντάκια είναι συνήθως 5 έως 6 πόδια (ft) βαθιά, καθώς το απαιτούν οι κανονισμοί του σωλήνα να είναι τουλάχιστον 30 inches κάτω από την επιφάνεια. Σε ορισμένους περιοχές, ωστόσο, συμπεριλαμβανομένων των οδικών διασταυρώσεων και υδατικών συστημάτων, οι σωλήνες είναι θαμμένες ακόμη βαθύτερα. Όταν ανοιχτούν τα χαντάκια, οι σωλήνες ευθυγραμμίζονται και συναρμολογούνται. Αυτό περιλαμβάνει τη συγκόλληση των σωληνίων σε τμήματα σε μια συνεχή εξέλιξη, και ελαφρά κάμψη των τμημάτων, αν χρειαστεί, για να ακολουθηθεί η σχεδιασμένη διαδρομή της δικτύωσης. Στα άκρα των τμημάτων του αγωγού, μετά τη συγκόλλησή τους, προστίθεται το προστατευτικό επίστρωμα (είχαν μείνει επίτηδες ακάλυπτα, ώστε να μπορέσει να γίνει η συγκόλληση) και στη συνέχεια, επιθεωρείται συνολικά η επιφάνεια του αγωγού για να διαπιστωθεί τυχόν ατέλεια.

Όταν ολοκληρωθούν οι παραπάνω φάσεις, ο αγωγός μπορεί να τοποθετηθεί μέσα στο χαντάκι, με τη βοήθεια ειδικού εξοπλισμού, ο οποίος σηκώνει τους σωλήνες όσο το δυνατόν ομοιόμορφα και τους κατεβάζει στη θέση τους. Στη συνέχεια, το χαντάκι καλύπτεται προσεκτικά, έτσι ώστε να μην πάθει καμιά ζημιά ο αγωγός και η επίστρωση. Το τελευταίο στάδιο στην εγκατάσταση του 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 τη στεγανότητα του αγωγού πριν τη λειτουργία του[9].

### 2.7.6 Έλεγχος και Ασφάλεια Των Αγωγών

Για να εξασφαλιστεί η αποτελεσματική και ασφαλής λειτουργία του εκτεταμένου δικτύου αγωγών φυσικού αερίου, οι εταιρείες ελέγχουν συστηματικά τους αγωγούς για διάβρωση και ελαττώματα. Αυτό γίνεται μέσω της χρήσης των εξελιγμένων εξοπλισμών γνωστών ως χοίροι (rigs). Οι χοίροι είναι ευφυή ρομποτικά συστήματα που προωθούνται εσωτερικά των αγωγών για να αξιολογήσουν το εσωτερικό του σωλήνα. Οι χοίροι μπορούν να κάνουν δοκιμή πάχους του σωλήνα, και καμπυλότητας, ελέγχοντας για σημάδια διάβρωσης, ανιχνεύοντας διαρροές, καθώς και κάθε άλλο ελάττωμα κατά μήκος του εσωτερικού του αγωγού, το οποίο μπορεί είτε να εμποδίζει τη ροή του φυσικού αερίου, ή να θέτει σε κίνδυνο την ασφάλεια για τη λειτουργία του αγωγού.

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι για παρακολούθηση και έλεγχο των αγωγών του φυσικού αερίου. Για να επιτευχθεί αυτό το έργο της παρακολούθησης και του έλεγχου του φυσικού αερίου που ταξιδεύει μέσω του αγωγού, οι κεντρικοί σταθμοί ελέγχου συλλέγουν και επεξεργάζονται τα στοιχεία και τις πληροφορίες, από όλους τους σταθμούς του συμπιεστή και τους σταθμούς ελέγχου κατά το μήκος του σωλήνα.

Τα περισσότερα από τα δεδομένα λαμβάνονται από ένα σταθμό ελέγχου και παρέχονται από τα συστήματα SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition). Τα συστήματα αυτά είναι κατά βάση εξελιγμένα συστήματα επικοινωνιών που λαμβάνουν μετρήσεις και στοιχεία κατά μήκος του αγωγού (συνήθως σε σταθμούς μέτρησης ή συμπιεστές και βαλβίδες) και τα διαβιβάζει στον κεντρικό σταθμό ελέγχου. Η ταχύτητα ροής του φυσικού αερίου μέσω του αγωγού, η κατάσταση λειτουργίας, της πίεσης και θερμοκρασίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της κατάστασης του αγωγού σε οποιαδήποτε στιγμή. Τα συστήματα αυτά, επίσης, λειτουργούν σε πραγματικό χρόνο, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει μικρό χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ των μετρήσεων που πραγματοποιούνται κατά μήκος του αγωγού και της διαβίβασής τους προς το σταθμό ελέγχου.

Οι εν λόγω πληροφορίες, μπορούν να συνδεθούν με ένα κεντρικό σταθμό ελέγχου, επιτρέποντας στους μηχανικούς να γνωρίζουν ακριβώς τι συμβαίνει κατά μήκος του αγωγού, ανά πάσα στιγμή. Αυτό επιτρέπει γρήγορες αντιδράσεις σε δυσλειτουργίες του εξοπλισμού, τις διαρροές, ή οποιαδήποτε άλλη ασυνήθιστη δραστηριότητα κατά μήκος του αγωγού. Ορισμένα συστήματα SCADA περιλαμβάνουν επίσης την ικανότητα να λειτουργούν με τηλεχειρισμό κατά μήκος του αγωγού, συμπεριλαμβανομένου του σταθμού συμπίεσης, επιτρέποντας στους μηχανικούς σε ένα κεντρικό σταθμό ελέγχου αμέσως εύκολα να προσαρμόζουν τις τιμές ροής του αγωγού[9].

### 2.7.7 Υλικά Σωληνώσεων και Πρότυπα

Στα διάφορα σημεία όπου εκτείνεται το υπάρχον δίκτυο του φυσικού αερίου χρησιμοποιούνται όπως αναφέραμε και σε παραπάνω κεφάλαια διαφορετικά μεγέθη σωληνώσεων και διαφορετικά υλικά. Οι συνθήκες μεταφοράς του φυσικού αερίου (πιέσεις) κυμαίνονται, όπως αναφέραμε, σε συγκεκριμένες τιμές, όμως, σε κάθε χώρα είναι διαφορετικές. Πάντα, όμως, προσαρμόζονται σε κάποια πρότυπα. Οι μεταβλητές που καθορίζονται από τα διεθνή πρότυπα είναι οι εξής:

- Αποστάσεις ασφαλείας του δικτύου από περιοχές όπου υπάρχει ανθρώπινη παρουσία
- Πάχος του τοιχώματος των σωληνώσεων
- Βάθος τοποθέτησης των σωληνώσεων
- Συνθήκες λειτουργίας των σωληνώσεων, περιλαμβάνοντας τις μέγιστες πιέσεις που είναι επιτρεπτές
- Παρόμοια συστήματα τυποποίησης γίνονται και για την ποιότητα του φυσικού αερίου

Στον παρακάτω πίνακα διακρίνουμε ποια προτυπα χρησιμοποιούνται στο δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου υψηλής πίεσης:

Reference	Title
ISO 13623	Petroleum and natural gas industries – Pipeline transportation systems (Revision of ISO 13623:2000) (ISO/TC 67/SC 2)
EN 1594	Functional requirements for pipelines for gas supply systems for pressures over 16 Bar (CEN/TC 234)
UK standard BS 8010	Code of practice for pipelines. Part 2. Pipelines on land: Design, Construction and Installation. (Including the reference IGE/TD/1 Edition 3, 1993, communication 1530: "Steel pipelines for high pressure gas transmission)
German code DIN 2470-2	
Dutch standard NEN 3650	Requirements for pipeline transportation systems
American code API 5L	Pipeline transportation systems
American code ASME 31.8-2003	Gas Transmission and Distribution Piping Systems
ASME B31.8S-2003	Managing System Integrity of Gas Pipelines
ASME B31.12	Code for Hydrogen Piping and Pipelines

Αντίστοιχα, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζουμε τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται στο σύστημα διανομής του φυσικού αερίου:

Reference	Title
EN 12007 (all parts)	Gas supply systems. Pipelines for maximum operating pressure up to and including 16 bar
EN 12327	Gas supply systems. Pressure testing, commissioning and decommissioning procedures. Functional requirements
EN 12732	Gas supply systems. Welding steel pipework. Functional requirements
EN 12186	Gas supply systems. Gas pressure regulating stations for transmission and distribution. Functional requirements
EN 12279	Gas supply systems. Gas pressure regulating installations on service lines. Functional requirements
EN 1775	Gas supply - Gas pipework for buildings - Maximum operating pressure up to and including 5 bar - Functional recommendation

Η ποιότητα του φυσικού αερίου που εισέρχεται μέσα στο δίκτυο πρέπει να προσαρμόζεται στα παρακάτω πρότυπα:

Reference	Title
ISO 13868	Natural gas - Quality designation
ISO 13443	Natural gas - Standard reference conditions
ISO 15403	Natural gas - Designation of the quality of natural gas for use as a compressed fuel for vehicles
EN 437	Test gases. Test pressures. Appliance categories
DVGW 260	Gasbeschaffenheit

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας όπου αναφέρονται το είδος των μετάλλων που χρησιμοποιούνται στο δίκτυο του φυσικού αερίου, καθώς και οι ιδιότητές τους σύμφωνα με τα παραπάνω πρότυπα[22].

Guideline / properties	Type of material									
<b>DIN 17 172</b>	STE 210.7	STE 240.7	STE 290.7	STE 320.7	STE 360.7	STE 385.7	STE 415.7	STE 445.7	STE 480.7	-
<b>DIN EN 10208</b>	L 210	L 245	L 290	-	L 360	-	L 415	L 450	L 485	L 555
<b>API 5L</b>	Grade B	Grade A	X 42	X 46	X 52	X 56	X 60	X 65	X 70	X 80
Yield stress [N/mm <sup>2</sup> ]	210	240	290	320	360	385	415	445	480	555-675*
Ultimate tensile stress [N/mm <sup>2</sup> ]	320-440	370-490	420-540	460-580	510-630	530-680	550-700	560-710	600-750	625*
Fracture toughness (I = 5x d <sub>0</sub> ) [%]	26	24	23	21	20	19	18	18	18	18*
Corrosion properties	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Crack arrest (dynamic fracture properties) >500mm pipe diameter average values for welded pipes in [J]	27									54*
Fatigue behaviour (sub-critical crack growth)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Source: national guideline DIN 17172 valid from 1978-1996  
 \* Extracted from the guideline DIN EN 10208-2 valid since 1996

Για παράδειγμα, η εταιρεία GSO (Gas Du Sud-Ouest) στη Γαλλία αναφέρει ότι χρησιμοποιεί τους χάλυβες API 5L Gr B, API 5L X42, API 5L X46, API 5L X52, API 5L X60. Αναφέρεται ότι πρόσφατα κατασκευάζονται δίκτυα όπου χρησιμοποιούνται χάλυβες X70. Σύμφωνα με την GSO, η μέγιστη πίεση λειτουργίας φτάνει τα 60 bar στο δίκτυο υψηλής πίεσης. Πλέον τα δίκτυα σωληνώσεων σχεδιάζονται για να υποστηρίξουν μέχρι και 100 bar πίεση[36,37].

Στην Ελλάδα το δίκτυο σωληνώσεων είναι καινούργιο. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι API 5L X42, X52, X65, X70, GrB. Οι πιέσεις λειτουργίας κυμαίνονται ανάμεσα στα 40 με 50 bar.

Στο σύστημα διανομής, οι πιέσεις λειτουργίας του φυσικού αερίου μέσα στους αγωγούς κυμαίνεται μεταξύ 1-16 bar και οι συνθήκες λειτουργίας διαφοροποιούνται ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του γεωγραφικού τόπου και των απαιτήσεων διανομής. Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται είναι :

- Μέταλλα
- Χυτοσίδηρος
- PVC 63, PVC 100
- PE 60, PE 80 ,PE 100
- PE<sub>x</sub>

### 2.7.8 ΣΩΛΗΝΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ (PE)

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα από τα πιο απλά και πιο φθηνά θερμοπλαστικά πολυμερή, τα οποία προκύπτουν από τον πολυμερισμό αερίων αιθυλενίου. Τα μακρομόρια του πολυαιθυλενίου (παρακάτω σχήμα) κατατάσσονται ανάλογα με την πυκνότητά τους, η οποία εξαρτάται από την έκταση και το είδος των διακλαδώσεων που παρουσιάζονται στο υλικό:

- LLDPE (Linear low density polyethylene)
- LDPE (Low density polyethylene)
- MDPE (Medium density polyethylene)
- HDPE (High density polyethylene)
- XPE (Cross linked polyethylene)





Το LLDPE είναι ένα γραμμικό πολυμερές με σημαντικό αριθμό μικρών διακλαδώσεων, που πραγματοποιούνται από πολυμερισμό αιθυλενίου μαζί με μεγαλύτερη αλυσίδα ολεφινών. Το LLDPE χρησιμοποιείται για κατασκευή εύκαμπτων σωλήνων.

Το LDPE προέρχεται από τον ελεύθερο θεμελιώδη πολυμερισμό σε υψηλές πιέσεις. Τα μακρομόρια αποκρυσταλλώνουν με δυσκολία, λόγω του υψηλού ποσοστού των διακλαδώσεων. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε χαμηλότερη πυκνότητα και αντοχή σε εφελκυσμό, καθώς και σε υψηλότερη ευπλαστότητα και υποβάθμιση. Οι πιο κοινές οικιακές χρήσεις του LDPE είναι για τις πλαστικές σακούλες.

Το MDPE χαρακτηρίζεται από καλή συμπεριφορά σε κρούση. Η αντοχή αυτού του υλικού είναι υψηλότερη από ό, τι του HDPE. Οι χρήσεις του MDPE περιλαμβάνει πλαστικές σακούλες, ταινίες και βίδες.

Το HDPE δεν έχει διακλαδώσεις και συνεπώς έχει ισχυρότερες ενδομοριακές δυνάμεις και αντοχή σε εφελκυσμό. Η έλλειψη των διακλαδώσεων εξασφαλίζεται με την κατάλληλη επιλογή των καταλυτών (δηλαδή Ziegler καταλύτες) και κατάλληλες συνθήκες αντίδρασης. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε γραμμικές μακρομοριακές αλυσίδες εύκολα κρυσταλλοποιημένες. Οι βιομηχανικές μέθοδοι για την παραγωγή HDPE, μπορούν να επηρεαστούν σημαντικά από τη θερμομηχανική μηχανική συμπεριφορά και τη θερμοοξειδωτική σταθερότητα. Οι διαφορετικές διαδρομές πολυμερισμού οδηγούν σε διαφορετικής φύσεως και / ή τη συγκέντρωση των ακόρεστων ομάδων. Οι περισσότερες εφαρμογές του HDPE αφορούν καλούπια, καλώδια και σωλήνες.

Το XPE είναι PE στο οποίο μακρομόρια αιθυλενίου έχουν ενωθεί. Ο κύριος λόγος για τη χρησιμοποίηση διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου είναι για να αυξήσει τη θερμική σταθερότητα του υλικού υπό φορτίο. Το πολυαιθυλένιο μπορεί να δημιουργηθεί χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνολογίες για να σχηματίσει ένα πυκνό δίκτυο μέσω των βασικών αντιδράσεων. Ο αριθμός των ενδομητριάκων ενώσεων καθορίζει την πυκνότητα και είναι ένα σημαντικός παράγοντας για τον καθορισμό των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού. Οι τρεις πιο κοινές μέθοδοι σχηματισμού XPE (crosslinking) πολυαιθυλενίου βασίζονται στη χρήση:

- υπεροξειδίων που είναι θερμικά-ενεργά χημικά και δημιουργούν ελεύθερες ρίζες για crosslinking
- Αντιδρώντα vinylsilanes τα οποία μολιάζονται στο πολυαιθυλένιο
- Ακτινοβολίες-β

Πρόσφατα, η ερευνητική δραστηριότητα έχει επικεντρωθεί στη μακρά διακλαδισμένη αλυσίδα πολυαιθυλενίου. Αυτό είναι HDPE, κατ' ουσίαν, αλλά με μια μικρή ποσότητα των πολύ μεγάλων διακλαδώσεων (μεταξύ 1 έως 100 διακλαδώσεων ανά 1000 θεμελιώδη στοιχεία άνθρακα). Αυτά τα υλικά που συνδυάζουν την υψηλή αντοχή των HDPE με την καλή επεξεργασιμότητα του LDPE.

Παρακάτω παρουσιάζουμε ένα πίνακα με τις βασικές ιδιότητες του HDPE:

<b>Density</b>	<b>g/cm<sup>3</sup></b>	<b>0.945-0.96</b>
<b>Crystallinity rate</b>	<b>%</b>	<b>65-80</b>
<b>Water absorption at saturation</b>	<b>%</b>	<b>0.01</b>
<b>Melting temperature</b>	<b>°C</b>	<b>128-135</b>

Από την εισαγωγή του στις δημιουργία σωληνώσεων πάνω από 20 χρόνια πριν, το πολυαιθυλένιο έχει αποκτήσει μεγάλη ανάπτυξη στη διανομή φυσικού αερίου και νερού λόγω του χαμηλού κόστους, χαμηλού βάρους και τις καλής αντίστασης στη διάβρωση. Εξάλλου, οι μακροχρόνιες ιδιότητες έχουν ενισχυθεί με την ανάπτυξη των νέων με βάση το υλικό. Οι τεχνικές αυτές είναι HDPE αιθυλενίου / α-ολεφινών πολυμερών που αποκτούν πλεονέκτημα από τον συνδυασμό των καταλυτών Ziegler-Natta με τους διαδοχικούς αντιδραστήρες. Η ενσωμάτωση των συν-μονάδων σε μεγάλες αλυσίδες θα προσδώσει μια επίδραση στη διάρκεια ζωής. Συνεπώς, η διανομή, η συγκέντρωση, η φύση, και το μοριακό βάρος των / α-ολεφινών είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τις ιδιότητες του πολυμερούς.

Διαφορετικά συμπολυμερή (PE 80, PE 100) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία σωληνώσεων. Το καλύτερο πρότυπο είναι το PE 100. Οι σωλήνες από το εν λόγω υλικό θα είναι σε θέση να αντέξουν μια τάση, των 10 MPa, για 50 χρόνια σε θερμοκρασία δωματίου, που απαιτεί συντελεστή ασφάλειας 1.25. Το PE 100 είναι συμπολυμερές του αιθυλενίου και α-ολεφινών εξανίου. Ωστόσο, για ορισμένες εφαρμογές σωληνώσεων το PE100 συμπολυμερές μπορεί να αναμειχτεί με ένα συνηθισμένο HDPE. Παρακάτω παρουσιάζουμε τις ιδιότητες αυτών των πολυμερών.

<b>Guideline / properties</b>	<b>Type of material</b>			
<b>DIN 8075</b>	PE 63	PE 80	PE 100	PEX
Crystallinity [%]	60 - 80 (general Information for PE)			
Elastic moduli [MPa]	1350 (general Information for PE)			
Ultimate tensile stress [MPa]	30 (general Information for PE)			
Fracture toughness [%]	>400 (general Information for PE)			
Fatigue behaviour [MRS (minimum required strength in N/mm <sup>2</sup> )]	6,3	8	10	-
Corrosion properties	-	-	-	-
Crack arrest (dynamic fracture properties) >500mm pipe diameter average values for welded pipes in [J]	20 - 210 (general Information for PE)			

Source:<http://www.kern-gmbh.de>

<https://www.goodfellow.com>

Kunststoff Taschenbuch 19. Auflage Carl Hanser Verlag 1974

Το Πολυαιθυλένιο είναι γνωστό ως ανέξοδο θερμοπλαστικό πολυμερές του οποίου οι τελικές ιδιότητες έντονα εξαρτώνται από τη μέθοδο πολυμερισμού. Το ποσοστό διακλαδώσεων και η κατανομή των διακλαδώσεων κατά μήκος της αλυσίδας πολυαιθυλενίου έχουν σημαντικό αντίκτυπο στη μικροδομή και επομένως και στη μακροσκοπική συμπεριφορά (μηχανικές ιδιότητες, διάρκεια ζωής). Για τις σωληνώσεις, το συνηθέστερο πολυαιθυλένιο που χρησιμοποιείται ονομάζεται "PE100" [18].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

#### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η λέξη **υδρογόνο** (hydrogen) προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ὔδωρ» + «γεννώ», δηλαδή δηλώνει τη βασική χημική ιδιότητά του να καίγεται σχηματίζοντας *ύδωρ*, δηλαδή νερό. Το χημικό στοιχείο **Υδρογόνο (H)** ή ακριβέστερα **διυδρογόνο** στη συνηθισμένη διατομική στοιχειακή του μορφή) είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, εξαιρετικά εύφλεκτο αμέταλλο διατομικό αέριο, με ατομικό αριθμό 1, ατομική μάζα 1.00794(7) amu, χημικό τύπο **H<sub>2</sub>**, μοριακή μάζα 2.01588(14) amu. Είναι, επίσης, το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο.

Το όνομα του στοιχείου αυτού δόθηκε από τον Γάλλο χημικό Antoine Lavoisier. 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.

Εξαιτίας της ελαφρότητάς 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 στην πέψη, στα μόρια του DNA, ενώ βρίσκεται άφθονο στις τροφές υπό τη μορφή λιπών, πρωτεϊνών και υδατανθράκων.

Βαρύτερα στοιχεία προκύπτουν από τη σύντηξη του υδρογόνου, όπως το ήλιο (He). Ενώ η ίδια διαδικασία είναι επίσης υπεύθυνη για την έκλυση ενέργειας από τα άστρα, όπως γίνεται στον Ήλιο.

Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που χρησιμοποιούμε σήμερα προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Μόνο επτά τοις εκατό προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Συνήθως, οι ανανεώσιμες πηγές είναι καθαρότερες, και μπορούν να αναπληρώνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Το υδρογόνο είναι ένα σημαντικό στοιχείο για την αιφόρο ενέργεια της κοινωνίας: μπορεί να παραχθεί με πολλούς τρόπους συμπεριλαμβανομένων ηλεκτρόλυση του νερού, με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από αιολική και ηλιακή ενέργεια, ή αεριοποίησης της βιομάζας και άνθρακα. Καθαρό υδρογόνο μπορεί να μετατραπεί από καύσιμα κυττάρων σε ηλεκτρική ενέργεια με υψηλές αποδόσεις. Οι εκπομπές ρύπων από την ελεγχόμενη καύση υδρογόνου είναι πολύ χαμηλές[34].

### 3.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Όλες οι ουσίες που υπάρχουν στη γη είναι είτε ως αέριες, υγρές ή στερεές. Οι περισσότερες ουσίες αλλάζουν κατάσταση, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση του χώρου που βρίσκονται. Σε γενικές γραμμές, ένα αέριο μπορεί να μετατραπεί σε υγρό, μειώνοντας τη θερμοκρασία, και ένα υγρό σε ένα στερεό-σχετικά με τη μείωση της θερμοκρασίας ακόμη. Σε κάποιο βαθμό, στην αύξηση της πίεσης μια ουσία θα υγροποιηθεί και θα στερεοποιηθεί σε θερμοκρασία υψηλότερη από ό, τι απαιτείται. Η μετάβαση από υγρό σε αέριο είναι γνωστή ως σημείο ζέσεως (βρασμού) και η μετάβαση από το υγρό σε στερεό ως σημείο ψύξης. Κατά συνέπεια, κάθε ουσία έχει μια χαρακτηριστική θερμοκρασία βρασμού και ψύξης (σε δεδομένη πίεση). Οι αντίθετες μεταβάσεις, από αέριο σε υγρό και στερεό σε υγρό, είναι γνωστές ως συμπύκνωσης και τήξης αντίστοιχα. Η θερμοκρασία συμπύκνωσης είναι η ίδια με τη θερμοκρασία βρασμού και η θερμοκρασία τήξης είναι το ίδιο όπως και η θερμοκρασία ψύξης.

Το υδρογόνο έχει το δεύτερο χαμηλότερο σημείο βρασμού και τήξης όλων των στοιχείων. Το υδρογόνο είναι υγρό κάτω από το σημείο βρασμού των 20 K (-423 ° F, -253 ° C) και στερεό κάτω από το σημείο τήξης 14 K (-434 ° F, -259 ° C) σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Προφανώς, αυτές οι θερμοκρασίες είναι εξαιρετικά χαμηλές. Αυτές οι θερμοκρασίες κάτω από -100 ° F (200 K, -73 ° C) είναι γνωστές ως κρυογονικές θερμοκρασίες, και τα υγρά στις θερμοκρασίες αυτές είναι γνωστά ως κρυογόνα υγρά.

Το σημείο βρασμού ενός καυσίμου είναι μια κρίσιμη παράμετρος, δεδομένου ότι ορίζει τη θερμοκρασία στην οποία πρέπει να ψύχεται προκειμένου να αποθηκευτεί και να το χρησιμοποιήσουν ως υγρό. Υγρά καύσιμα καταλαμβάνουν λιγότερο χώρο αποθεματοποίησης από τα αέρια καύσιμα και είναι γενικά πιο εύκολο να μεταφερθούν και να επεξεργαστούν. Για το λόγο αυτό, τα υγρά καύσιμα που είναι σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (όπως η βενζίνη, το ντίζελ, μεθανόλη και αιθανόλη) είναι ιδιαίτερα βολικά. Αντιστρόφως, τα αέρια, τα καύσιμα, τα αέρια, που σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (όπως υδρογόνο και το φυσικό αέριο) είναι λιγότερο βολικά και πρέπει να αποθηκεύονται ως πεπιεσμένο φυσικό αέριο ή ως κρυογονικά υγρά.

Το σημείο βρασμού μιας καθαρής ουσίας αυξάνεται με την εφαρμογή πίεσης μέχρι ένα σημείο. Το προπάνιο, με σημείο βρασμού στα -44 ° F (-42 ° C), μπορεί να αποθηκευτεί ως υγρά υπό μέτρια πίεση, αν και είναι αέριο σε ατμοσφαιρική πίεση. Δυστυχώς, το σημείο βρασμού του υδρογόνου μπορεί μόνο να αυξηθεί στο μέγιστο των -400 ° F (-240 ° C), μέσω της εφαρμογής των περίπου 195 psig (13 barg), πέραν της οποίας δεν έχει κανένα πρόσθετο αποτέλεσμα. Το υδρογόνο ως καύσιμο οχημάτων μπορεί να αποθηκευτεί είτε ως υψηλής πίεσης αέριο ή ως κρυογόνο υγρό.

Το καθαρό υδρογόνο είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο. Ένα ρεύμα διαρροής υδρογόνου είναι σχεδόν αόρατο στο φως της ημέρας. Κάποια μίγματα, όπως η Mercaptan ή Thiophane που χρησιμοποιούνται για την μυρωδιά του φυσικού αερίου, δεν μπορούν να προστίθενται στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου αφού περιέχουν θείο και θα δηλητηριάσει τις κυψέλες καυσίμου. Το υδρογόνο απορρέει από τη μετατροπή άλλων ορυκτών καυσίμων και συνήθως συνοδεύεται από το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια ίχνη. Σε γενικές γραμμές, όλα αυτά τα αέρια είναι άοσμα, άχρωμα και άγευστα.

Το υδρογόνο έχει ατομικό βάρος χαμηλότερο από κάθε ουσία και ως εκ τούτου, έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα τόσο ως αέριο και ως υγρό. Η πυκνότητα μετράται ως το ποσό της μάζας που περιέχεται ανά μονάδα όγκου. Η έννοια της πυκνότητας έχουν νόημα μόνο σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση, δεδομένου ότι και οι δύο αυτές παράμετροι που επηρεάζουν την μοριακή διάταξη, ιδίως στο αέριο. Παρακάτω παρουσιάζουμε ένα πίνακα με τις πυκνότητες του υδρογόνου, μεθανίου και της βενζίνης.

<b>Substance</b>	<b>Vapor Density (at 68 °F; 20 °C, 1 atm)</b>	<b>Liquid Density (at normal boiling point, 1 atm)</b>
Hydrogen	0.005229 lb/ft <sup>3</sup> (0.08376 kg/m <sup>3</sup> )	4.432 lb/ft <sup>3</sup> (70.8 kg/m <sup>3</sup> )
Methane	0.0406 lb/ft <sup>3</sup> (0.65 kg/m <sup>3</sup> )	26.4 lb/ft <sup>3</sup> (422.8 kg/m <sup>3</sup> )
Gasoline	0.275 lb/ft <sup>3</sup> (4.4 kg/m <sup>3</sup> )	43.7 lb/ft <sup>3</sup> (700 kg/m <sup>3</sup> )

Πυκνότητες συγκρινόμενων ουσιών.

Ο ειδικός όγκος είναι το αντίστροφο της πυκνότητας και εκφράζει το ποσό του όγκου ανά μονάδα μάζας. Έτσι, ο ειδικός όγκος του αερίου υδρογόνου είναι 191,3 ft<sup>3</sup>/lb (11.9 m<sup>3</sup>/kg) στους 68 ° F (20 ° C) και 1 atm, και ο ειδικός όγκος του υγρού υδρογόνου είναι 0.226 ft<sup>3</sup>/lb (0.014 m<sup>3</sup>/kg) στα - 423 ° F (-253 ° C) και 1 atm.

Ένας κοινός τρόπος για την έκφραση της σχετικής πυκνότητας, είναι το ειδικό βάρος. Ειδικό βάρος είναι ο λόγος της πυκνότητας μιας ουσίας με μια ουσία αναφοράς, και οι δύο στην ίδια θερμοκρασία και πίεση.

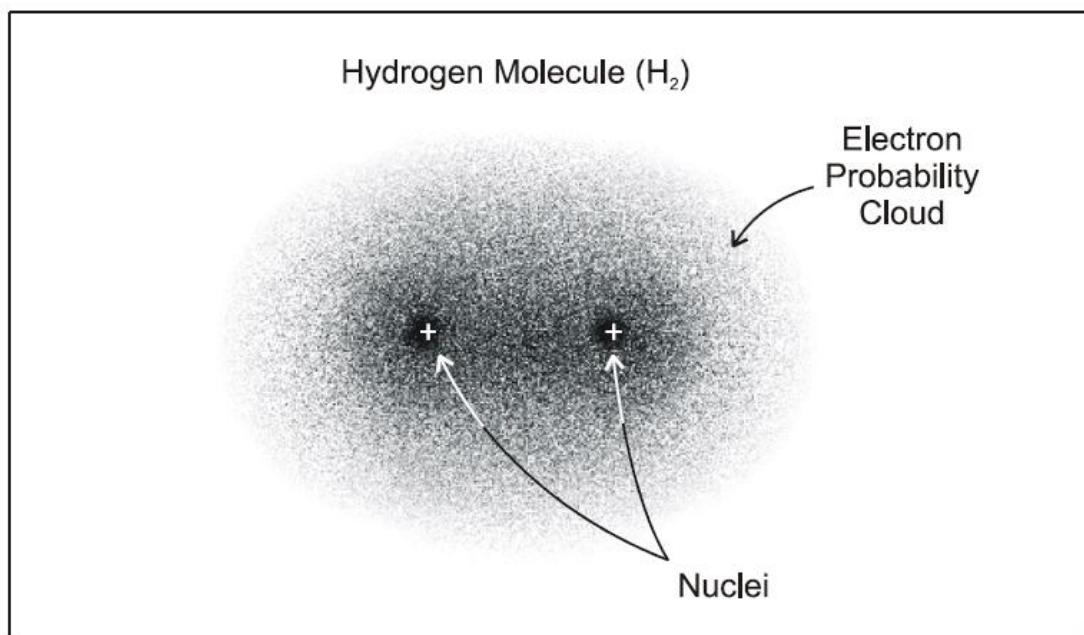
Για τα αέρια, ο αέρας (με πυκνότητα 0,0751 lb /ft<sup>3</sup>, 1,203 kg /m<sup>3</sup>) χρησιμοποιείται ως ουσία αναφοράς και, κατά συνέπεια, έχει μια συγκεκριμένη βαρύτητα του 1.0 σε σχέση με τον εαυτό της. Το αέριο υδρογόνο, με πυκνότητα 0.00523 lb/ft<sup>3</sup>, έχει ειδικό βάρος 0.0696 και είναι έτσι περίπου το 7% της πυκνότητας του αέρα.

Για τα υγρά, το νερό (με πυκνότητα 62.4 lb/ft<sup>3</sup>, 1000 kg/m<sup>3</sup>) χρησιμοποιείται ως ουσία αναφοράς, οπότε έχει ένα ειδικό βάρος 1.0 σε σχέση με τον εαυτό της. Το υγρό υδρογόνο, με πυκνότητα 4.432 lb/ft<sup>3</sup>, έχει ειδικό βάρος των 0.0708 και είναι έτσι περίπου 7% η πυκνότητα του νερού. Το Υδρογόνο έχει αναλογία 1:848 που σημαίνει ότι το υδρογόνο στην αέρια κατάσταση του σε ατμοσφαιρικές συνθήκες κατέχει 848 φορές περισσότερο όγκο από ό, τι στην υγρή κατάσταση.

Το υδρογόνο είναι μη τοξικό, αλλά μπορεί να λειτουργήσει ως ένα απλό ασφουζιογόνο κατά τη μετατόπιση του οξυγόνου στον αέρα.

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 (ή  $^2\text{D}$ ), το οποίο αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το δευτέριο χρησιμοποιείται σε πλήθος επιστημονικών εφαρμογών. Τέλος, το τρίτο ισότοπο ονομάζεται τρίτιο (ή  $^3\text{T}$ ), 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.

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 ως συνέπεια της αρχής του Pauli. Η κυματοσυνάρτηση των σπινς, επομένως, πρέπει να είναι αντισυμμετρική, δηλαδή τα σπινς των ηλεκτρονίων του μορίου να είναι αντιπαράλληλα. [26]



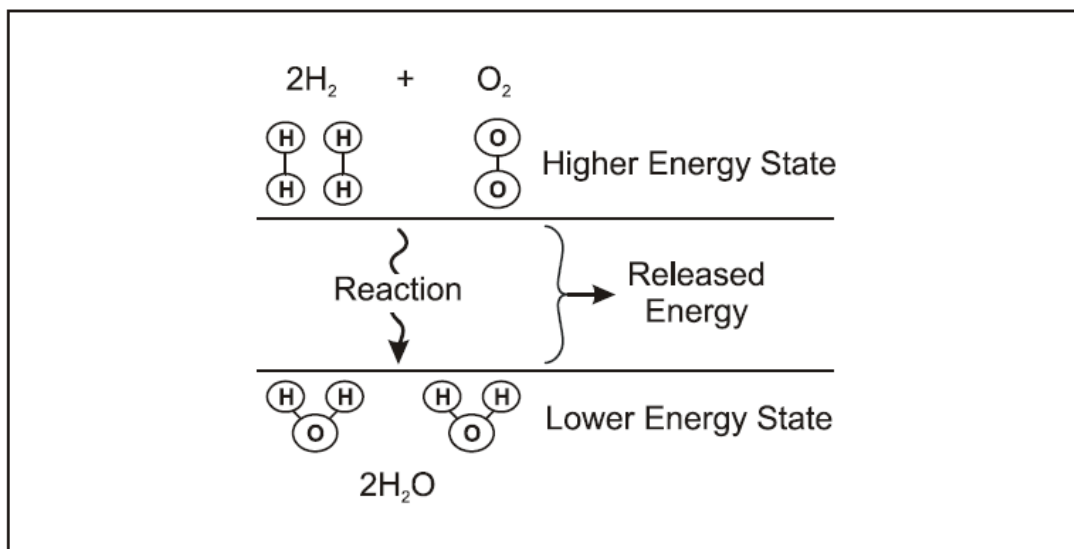
Ατομική δομή ενός μορίου υδρογόνου

### 3.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η υψηλή αντιδραστικότητα είναι χαρακτηριστικό όλων των χημικών καυσίμων. Σε κάθε περίπτωση, μια χημική αντίδραση εμφανίζεται όταν τα μόρια του καυσίμου ενωθούν με οξυγόνο (από τον αέρα), ώστε το τελικά μόρια βρίσκονται σε μια χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση από την αρχική.

Καθώς τα μόρια αντιδρούν, η μεταβολή της χημικής ενεργειακής κατάστασης αυτή συνοδεύεται από αντίστοιχη απελευθέρωση της ενέργειας που μπορεί να αξιοποιηθεί για χρήσιμες εργασίες. Αυτό ισχύει τόσο σε εξώθερμη αντίδραση (όπως και σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης, όπου η ενέργεια απελευθερώνεται ως θερμότητα) όσο και σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση (όπως σε μια μπαταρία ή κυψέλες καυσίμου, όπου η ενέργεια απελευθερώνεται ως ένα ηλεκτρικό δυναμικό και θερμότητα).

Χημικές αντιδράσεις αυτού του είδους συχνά απαιτούν μικρή ποσότητα ενέργειας ενεργοποίησης για να ξεκινήσουν, αλλά τότε η ενέργεια που απελευθερώνεται από την αντίδραση τροφοδοτεί περαιτέρω την αντίδραση σε μια αλυσιδωτή διαδικασία. Έτσι, όταν μια μικρή ποσότητα ενεργοποίησης της ενέργειας με τη μορφή ενός σπινθήρα παρέχεται σε ένα μείγμα υδρογόνου και οξυγόνου, τα μόρια αντιδρούν δυναμικά, απελευθερώνοντας ένα ποσό θερμότητας, με το νερό να είναι το τελικό προϊόν. Το νερό που δημιουργείται αποτελεί την αντίδραση του υδρογόνου και του οξυγόνου και χαρακτηρίζεται αντιστρέψιμη. Έτσι, είναι δυνατόν να μετατρέψει το νερό, που βρίσκεται σε χαμηλή ενεργειακή κατάσταση, σε υδρογόνο και οξυγόνο, σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, με την προσθήκη ενέργειας ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή που είχε κυκλοφορήσει προηγουμένως (η επιπλέον ενέργεια είναι για την κάλυψη των ζημιών). Αυτή είναι η κύρια αρχή για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης.



Χημική Ενεργειακή Κατάσταση.



Το υδρογόνο είναι ένα σχεδόν ιδανικό καύσιμο σε ό, τι αφορά τη μείωση της ρύπανσης όταν καίγεται. Το υδρογόνο δεν παράγει κατά την καύση του CO, CO<sub>2</sub> ή SO<sub>x</sub> ή αιθάλη (αν και η καύση του λιπαντικού μπορεί να οδηγήσει σε ίχνη αυτών των ρύπων). Το υδρογόνο επιτρέπει καύση, που έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης και πολύ χαμηλές εκπομπές NO<sub>x</sub>. Το υδρογόνο είναι μη τοξικό, ώστε το άκαυστο υδρογόνο να μη δημιουργεί άμεσο κίνδυνο για την υγεία. Το υδρογόνο είναι ένα ιδανικό καύσιμο από την άποψη της μείωσης αιθαλομίχλης όταν χρησιμοποιείται ηλεκτροχημικά σε κυψέλες καυσίμου, αντί να καίγεται. Το υδρογόνο σε μια κυψέλη καυσίμου παράγει μηδενικές εκπομπές επιβλαβών ουσιών. Οξειδία του αζώτου, έχουν εξαιρεθεί εντελώς, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας (175 ° F, 80 ° C) των κυψελών.

Κάθε καύσιμο μπορεί να ελευθερώσει ένα σταθερό ποσό ενέργειας, όταν αντιδρά με το οξυγόνο για να σχηματιστεί το νερό. Το περιεχόμενο αυτής της ενέργειας μετράται πειραματικά και χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια υψηλότερης τιμής (Higher Heating Value-HHV) και μια χαμηλότερη τιμή ενέργειας (Lower Heating Value-LHV). Η διαφορά μεταξύ του HHV και το LHV είναι η "θερμότητα εξάτμισης" και αντιπροσωπεύει το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την εξάτμιση ενός υγρού καυσίμου σε αέριο καύσιμο, καθώς και η ενέργεια που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του νερού σε ατμό. Οι υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές της θερμότητας για συγκρινόμενα καύσιμα αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

<b>Fuel</b>	<b>Higher Heating Value (at 25 °C and 1 atm)</b>	<b>Lower Heating Value (at 25 °C and 1 atm)</b>
Hydrogen	61,000 Btu/lb (141.86 kJ/g)	51,500 Btu/lb (119.93 kJ/g)
Methane	24,000 Btu/lb (55.53 kJ/g)	21,500 Btu/lb (50.02 kJ/g)
Propane	21,650 Btu/lb (50.36 kJ/g)	19,600 Btu/lb (45.6 kJ/g)
Gasoline	20,360 Btu/lb (47.5 kJ/g)	19,000 Btu/lb (44.5 kJ/g)
Diesel	19,240 Btu/lb (44.8 kJ/g)	18,250 Btu/lb (42.5 kJ/g)
Methanol	8,580 Btu/lb (19.96 kJ/g)	7,760 Btu/lb (18.05 kJ/g)

Τιμές Θερμότητας για συγκρινόμενα Καύσιμα.

Το υδρογόνο έχει τον υψηλότερο λόγο ενέργειας-βάρους από κάθε καύσιμο που χρησιμοποιείται και είναι το ελαφρύτερο στοιχείο και δεν έχει βαριά άτομα άνθρακα. Για τον λόγο αυτό, το υδρογόνο έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε διαστημικά προγράμματα όπου το βάρος είναι ζωτικής σημασίας.

Η ενεργειακή αναλογία δηλώνει το ποσό της ενέργειας για ένα συγκεκριμένο βάρος των καυσίμων, η ενεργειακή πυκνότητα δηλώνει το ποσό της ενέργειας (σε BTU ή Joule) για συγκεκριμένο όγκο (σε ft<sup>3</sup> ή m<sup>3</sup>) του καυσίμου. Έτσι, η ενεργειακή πυκνότητα είναι το προϊόν του ενεργειακού περιεχομένου (LHV στην περίπτωση μας) και η πυκνότητα του καυσίμου.

Η ενεργειακή πυκνότητα (energy density) είναι πραγματικά ένα μέτρο του πόσα άτομα υδρογόνου είναι συσκευασμένα σε ένα καύσιμο. Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι υδρογονάνθρακες της αυξανόμενης πολυπλοκότητας (με όλο και περισσότερα άτομα υδρογόνου ανά μόριο) έχουν αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας. Ταυτόχρονα, η αυξανόμενη πολυπλοκότητα των υδρογονανθράκων έχουν όλο και περισσότερα άτομα άνθρακα ανά μόριο, ώστε αυτά τα καύσιμα είναι βαρύτερα και σε απόλυτους όρους. Σε αυτή τη βάση, η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου είναι μικρή (εφόσον έχει τέτοια χαμηλή πυκνότητα), αν και η ενέργεια σε βάρος του είναι η καλύτερη για όλα τα καύσιμα (γιατί είναι τόσο ελαφριά). Η ενεργειακή πυκνότητα των συγκρίσιμων καυσίμων, με βάση την LHV, αναφέρεται στον παρακάτω πίνακα. Η ενεργειακή πυκνότητα μιας μπαταρίας μολύβδου είναι περίπου 8.700 Btu/ft<sup>3</sup> (324.000 kJ/m<sup>3</sup>).

Fuel	Energy Density (LHV)
Hydrogen	270 Btu/ft <sup>3</sup> (10,050 kJ/m <sup>3</sup> ); gas at 1 atm and 60 °F (15 °C)
	48,900 Btu/ft <sup>3</sup> (1,825,000 kJ/m <sup>3</sup> ); gas at 3,000 psig (200 barg) and 60 °F (15 °C)
	121,000 Btu/ft <sup>3</sup> (4,500,000 kJ/m <sup>3</sup> ); gas at 10,000 psig (690 barg) and 60 °F (15 °C)
	227,850 Btu/ft <sup>3</sup> (8,491,000 kJ/m <sup>3</sup> ); liquid
Methane	875 Btu/ft <sup>3</sup> (32,560 kJ/m <sup>3</sup> ); gas at 1 atm and 60 °F (15 °C)
	184,100 Btu/ft <sup>3</sup> (6,860,300 kJ/m <sup>3</sup> ); gas at 3,000 psig (200 barg) and 60 °F (15 °C)
	561,500 Btu/ft <sup>3</sup> (20,920,400 kJ/m <sup>3</sup> ); liquid
Propane	2,325 Btu/ft <sup>3</sup> (86,670 kJ/m <sup>3</sup> ); gas at 1 atm and 60 °F (15 °C)
	630,400 Btu/ft <sup>3</sup> (23,488,800 kJ/m <sup>3</sup> ); liquid
Gasoline	836,000 Btu/ft <sup>3</sup> (31,150,000 kJ/m <sup>3</sup> ); liquid
Diesel	843,700 Btu/ft <sup>3</sup> (31,435,800 kJ/m <sup>3</sup> ) minimum; liquid
Methanol	424,100 Btu/ft <sup>3</sup> (15,800,100 kJ/m <sup>3</sup> ); liquid

#### Ενεργειακή Πυκνότητα Συγκρίσιμων Καυσίμων.

Τα καύσιμα όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο είναι ήδη αέρια σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ άλλα καύσιμα όπως η βενζίνη και το ντίζελ είναι υγρά και πρέπει να μετατραπούν σε ατμούς πριν καούν. Το χαρακτηριστικό που περιγράφει τον τρόπο, με τον οποίο τα καύσιμα αυτά μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε ατμούς είναι το σημείο ανάφλεξης (flashpoint). Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο παράγει ένα αναφλέξιμο μείγμα με αέρα, κατά την επιφάνεια. Παρακάτω παρουσιάζουμε τα σημεία αναφλέξεως διαφόρων συγκρίσιμων καυσίμων.

Fuel	Flashpoint
Hydrogen	< -423 °F (< -253 °C; 20 K)
Methane	-306 °F (-188 °C; 85 K)
Propane	-156 °F (-104 °C; 169 K)
Gasoline	Approximately -45 °F (-43 °C; 230 K)
Methanol	52 °F (11 °C; 284 K)

Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την κίνηση της αυτοδύναμης καύσης σε μείγμα καυσίμων με απουσία πηγής ανάφλεξης. Με άλλα λόγια, το καύσιμο θερμαίνεται μέχρι να εισβάλλει σε φλόγα. Κάθε καύσιμο έχει μια μοναδική θερμοκρασία. Για το υδρογόνο, η θερμοκρασία αυτανάφλεξης (auto-ignition temperature) είναι σχετικά υψηλή, 1.085 °F (585 °C). Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη την ανάφλεξη υδρογόνου / αέρα, με βάση μίγμα θερμότητας και μόνο, χωρίς κάποια επιπλέον πηγή ανάφλεξης. Οι θερμοκρασίες αυτανάφλεξης συγκριτικών καυσίμων αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Fuel	Autoignition Temperature
Hydrogen	1085 °F (585 °C)
Methane	1003 °F (540 °C)
Propane	914 °F (490 °C)
Methanol	725 °F (385 °C)
Gasoline	450 to 900 °F (230 to 480 °C)

Η ταχύτητα καύσης του υδρογόνου σε 8,7-10,7 ft / s (2.65-3.25 m / s) είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή του μεθανίου, είτε της βενζίνης (σε στοιχειομετρικές συνθήκες). Επίσης, το υδρογόνο έχει πολύ υψηλό αριθμό οκτανίων (130<sup>+</sup>), με το μεθάνιο να έχει 125, το προπάνιο 105, το οκτάνιο 100, την βενζίνη 87 και το πετρέλαιο 30.

Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι 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 είναι το αιθανικό 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>) [26].

Το υδρογόνο, επίσης, σχηματίζει ιοντικούς δεσμούς, όπως για παράδειγμα στο LiH και τα άλλα υδρίδια μετάλλων.

Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει το λεγόμενο δεσμό υδρογόνου (hydrogen bond). Ο δεσμός αυτός γίνεται μόνο μεταξύ υδρογόνου και ενός ηλεκτραρνητικού στοιχείου, όπως: O, S, N, F ή Cl. Η ενέργεια του δεσμού αυτού είναι μικρή. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτού αποτελεί το νερό όπου κάθε μόριό του -σε μη υψηλές θερμοκρασίες- συνδέεται με γειτονικά δημιουργώντας συμπλέγματα πολλών μορίων νερού. Ο δεσμός υδρογόνου κατά ένα μέρος οφείλεται σε δυνάμεις Van Der Waals, ενώ έχουμε επιπρόσθεση δυνάμεων καθαρά χημικού δεσμού.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου διαφέρουν σημαντικά από αυτές του φυσικού αερίου. Ο ακόλουθος πίνακας παρουσιάζει κάποιες ενδεικτικές τιμές σε κανονικές συνθήκες που έχουν το φυσικό αέριο και το υδρογόνο (πηγές: Air Products, HyWeb, OCEES, ORNL) [35,36].

Property	Hydrogen	Natural gas
Caloric value [MJ/m <sup>3</sup> ]	13	38
Density [kg/m <sup>3</sup> ]	0.09	0.8
Air volume needed for the combustion of 1 m <sup>3</sup> [m <sup>3</sup> ]	2.5	8.5
Ignition energy gas/air mixture [mJ]	0.02	0.3
Ignition temperature [°C]	585	540
Flammability limits gas/air mixture	4-75%	4.7-16.6 %
Viscosity [μPa.s] (1 bar, 20°C)	8.8	110
Flame velocity [cm/s]	350	40 (methane-air)
Diffusion coefficient in air [cm <sup>2</sup> /s]	0.6	0.16
Diffusion coefficient in PE (20%H <sub>2</sub> /80%CH <sub>4</sub> mixture at 40°C and 20 bar) [cm <sup>2</sup> /s]	3,6 x 10 <sup>-6</sup>	1,7 x 10 <sup>-7</sup>
Diffusion coefficient in steel [cm <sup>2</sup> /s](100°C)	2.5 x 10 <sup>-7</sup>	Nil

### 3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

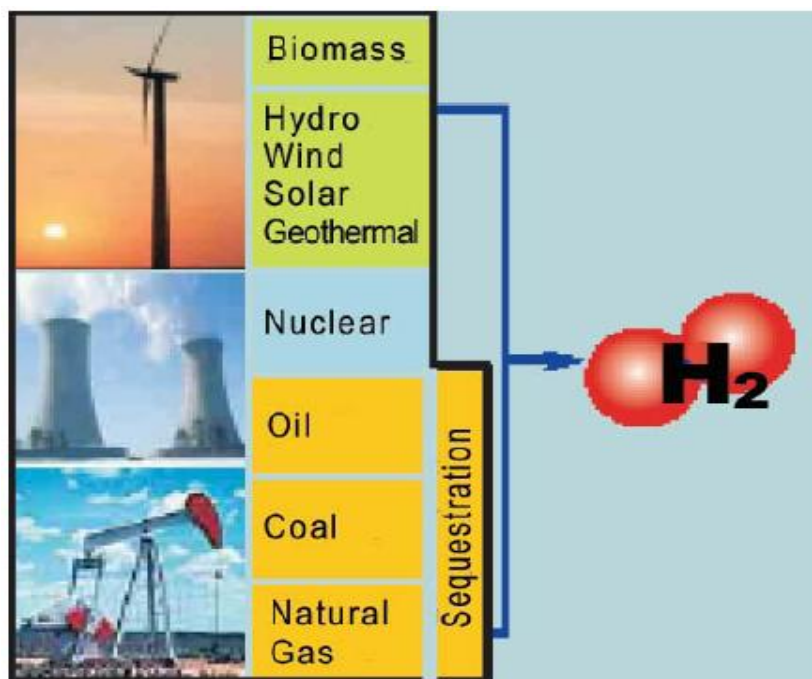
#### 3.4.1 Πρωτεύουσες και δευτερεύουσες ενεργειακές πηγές για την παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένας φορέας ενέργειας, δεν αποτελεί πηγή ενέργειας, μπορεί να αποθηκεύει και να παρέχει ενέργεια σε μια χρησιμοποιήσιμη μορφή, και παράγεται από ενώσεις που περιέχουν αυτό. Το υδρογόνο δεν υπάρχει μόνο του στη φύση. Το φυσικό αέριο περιέχει υδρογόνο (περίπου 95% είναι μεθάνιο,  $\text{CH}_4$ ), όπως επίσης και η βιομάζα (κυτταρίνη) και οι υδρογονάνθρακες, όπως το κάρβουνο.

Στο σημείο αυτό μπορούμε να κάνουμε ένα διαχωρισμό ανάμεσα στην παραγωγή χρησιμοποιώντας πρωτεύουσες ενεργειακές πηγές και την παραγωγή του χρησιμοποιώντας δευτερεύουσες ενεργειακές πηγές.

Οι Πρωτογενείς πηγές ενέργειας ή βρίσκονται ή είναι αποθηκευμένες στη φύση. Περιλαμβάνουν τη βιομάζα, τον άνθρακα, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, την ενέργεια που προέρχεται από τον ήλιο, την αιολική ενέργεια, την ενέργεια από το νερό, την πυρηνική ενέργεια, τη γεωθερμική και το δυναμικό ενέργειας που προέρχεται από το πεδίο βαρύτητας της γης.

Οι φορείς ενέργειας δεν είναι πηγές ενέργειας. Αυτές παράγονται από πηγές πρωτογενούς ενέργειας, χρησιμοποιώντας την τεχνολογία. Αυτές περιλαμβάνουν την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τον άνθρακα ή τα φωτοβολταϊκά και την αιθανόλη που παράγεται από καλαμπόκι. Το υδρογόνο είναι ένας φορέας ενέργειας, όπως αναφέραμε, ο οποίος μπορεί να παραχθεί από μια πληθώρα πρώτων υλών [28].



### 3.4.2 Παραγωγή του υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί μέσω της διαδικασίας διαφόρων τεχνολογιών, συμπεριλαμβανομένων των **θερμικών** (αναμόρφωση φυσικού αερίου, ανανεώσιμες πηγές και τα βιολογικά υγρά επεξεργασίας πετρελαίου, και της βιομάζας και η αεριοποίηση του άνθρακα), **ηλεκτρολυτικών** (διάσπαση του νερού με τη χρήση μιας ποικιλίας ενεργειακών πόρων), και **φωτολυτικών** (διάσπαση του νερού, χρησιμοποιώντας το φως του ήλιου μέσω βιολογικών και ηλεκτροχημικών υλικών).

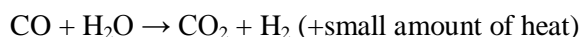
Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες, κεντρικές εγκαταστάσεις (50-300 μίλια από το σημείο της χρήσης), μικρότερες ημι-κεντρικές (25-100 μιλίων που ευρίσκονται εντός της χρήσης) και στα σημεία διανομής (ή κοντά στο σημείο της χρήσης)[25].

#### 3.4.2.1 Θερμικές διαδικασίες

Σε ορισμένες θερμικές διεργασίες, γίνεται χρήση ενέργειας σε διάφορους πόρους, όπως το φυσικό αέριο, άνθρακας, βιομάζα, για την αποδέσμευση του υδρογόνου, το οποίο είναι μέρος της μοριακής δομής τους. Σε άλλες μεθόδους, η θερμότητα, σε συνδυασμό με τους κλειστούς χημικούς κύκλους, παράγει υδρογόνο από πρώτες ύλες, όπως το νερό, αυτές είναι γνωστές ως "θερμοχημικές" διαδικασίες.

#### Επεξεργασία του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο περιέχει μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω θερμικών διεργασιών, όπως η αναμόρφωση του ατμού μεθανίου και μερική οξειδωση. Περίπου το 95% του υδρογόνου που παράγεται σήμερα στις Ηνωμένες Πολιτείες γίνεται μέσω τις επεξεργασίας ατμού-μεθανίου μια διαδικασία στην οποία αναπτύσσεται υψηλή θερμοκρασία ατμού (700 ° C-1000 ° C) που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου από τη πηγή του μεθανίου, όπως είναι το φυσικό αέριο. Στην αναμόρφωση ατμού-μεθανίου το μεθάνιο που αντιδρά με ατμό υπό πίεση 3-25 bar (1 bar = 14.5 psi), με την παρουσία του καταλύτη για την παραγωγή υδρογόνου, το μονοξείδιο του άνθρακα, καθώς και μια σχετικά μικρή ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Η διαδικασία της ατμοποίησης είναι ενδόθερμη, και πρέπει να παρέχεται θερμότητα στη διαδικασία για να προχωρήσει η αντίδραση. Στη συνέχεια, σε αυτό που αποκαλείται "μεταβολή αντίδρασης νερού-αερίου," το μονοξειδίου του άνθρακα και ο ατμός αντιδρούν με την παρουσία ενός καταλύτη για να παράγουν διοξείδιο του άνθρακα και περισσότερο υδρογόνο. Σε ένα τελικό στάδιο της διαδικασίας, που ονομάζεται "pressure-swing adsorption", το διοξείδιο του άνθρακα και άλλες ακαθαρσίες απομακρύνονται από το ρεύμα αερίου, αφήνοντας ουσιαστικά καθαρό υδρογόνο. Ο αμοστρόβιλος επεξεργασίας μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου από άλλα καύσιμα, όπως η αιθανόλη, το προπάνιο, ή ακόμη και η βενζίνη. Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν αυτά που αναφέραμε είναι εξής:

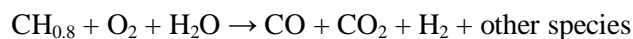


Στην μερική οξείδωση, το μεθάνιο και οι άλλοι υδρογονάνθρακες του φυσικού αερίου έχουν αντιδράσει με περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου (κατά κανόνα, από τον αέρα), αυτό δεν είναι αρκετό για την πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων για να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Με λιγότερο από τη στοιχειομετρική ποσότητα του οξυγόνου που διατίθεται για την αντίδραση, τα προϊόντα της αντίδρασης περιλαμβάνουν κυρίως το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα (και άζωτο, εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται με τον αέρα αντί καθαρού οξυγόνου), και μια σχετικά μικρή ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ενώσεων. Στη συνέχεια, το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το νερό για τον σχηματισμό του διοξειδίου του άνθρακα και το υδρογόνο.



### Αεριοποίηση του άνθρακα

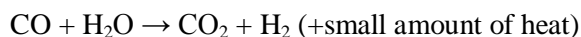
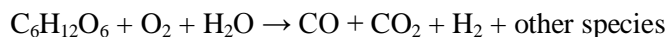
Χημικώς, ο άνθρακας είναι μια πολύπλοκη και μεταβλητή ουσία που μπορεί να μετατραπεί σε μια ποικιλία προϊόντων. Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μία μέθοδος που μπορεί να παράγει ενέργεια, υγρά καύσιμα, χημικά, και το υδρογόνο. Συγκεκριμένα, το υδρογόνο παράγεται από την πρώτη αντίδραση του άνθρακα με οξυγόνο και ατμό υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία, σε ένα μίγμα που αποτελείται κυρίως από μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο. Η μη ισορροπημένη αντίδραση είναι η παρακάτω:



Μετά οι ακαθαρσίες αφαιρούνται από τη σύνθεση του αερίου, το μονοξείδιο του άνθρακα στο αέριο-μείγμα αντέδρασαν με ατμό μέσω μιας αντίδρασης για την παραγωγή υδρογόνου και επιπλέον διοξειδίου του άνθρακα. Το υδρογόνο έχει αφαιρεθεί από ένα σύστημα διαχωρισμού, και το υψηλής συγκέντρωσης ρεύμα CO<sub>2</sub> μπορεί στη συνέχεια να δεσμευτεί και απομονωθεί.

### Αεριοποίηση της βιομάζας

Η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη οργανική πηγή, περιλαμβάνοντας γεωργικά υπολείμματα καλλιεργειών, όπως το καλαμπόκι, το σιτάρι, άχυρο, προϊόντα υλοτομίας, ειδικές καλλιέργειες για τη χρήση της ενέργειας, οργανικά αστικά στερεά απόβλητα και τα ζωικά απόβλητα. Η βιομάζα μετατρέπεται σε αέριο μίγμα από υδρογόνο, μονοξείδιο άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, και άλλες ενώσεις με την εφαρμογή θερμότητας υπό πίεση με την παρουσία του ατμού και μια ελεγχόμενη ποσότητα οξυγόνου (σε μια μονάδα που ονομάζεται gasifier). Η βιομάζα σπάζεται σε χημικά κομμάτια, από τη θερμότητα που παρέχει το gasifier. Ο ατμός και το οξυγόνο θέτουν σε κίνηση τις χημικές αντιδράσεις που παράγουν αέριο σύνθεσης (synthesis gas), ή "syngas"- ένα μίγμα κυρίως από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξείδιο του άνθρακα, στη συνέχεια αντιδρά με το νερό για τον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (water- gas shift reaction). Απορροφητές ή ειδικές μεμβράνες μπορούν να διαχωρίσουν το υδρογόνο από αυτό το αέριο ρεύμα.



Η πυρόλυση είναι η αεριοποίηση της βιομάζας στην έλλειψη οξυγόνου. Σε γενικές γραμμές, η βιομάζα δεν αεριοποιείται το ίδιο εύκολα όπως ο άνθρακας, και παράγει άλλες ενώσεις υδρογονανθράκων στο μείγμα αερίων που εξέρχονται από την gasifier. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα όταν δεν χρησιμοποιείται οξυγόνο. Ως αποτέλεσμα, κατά κανόνα, ένα επιπλέον βήμα, πρέπει να ληφθεί για τη μεταρρύθμιση αυτών των υδρογονανθράκων με καταλύτη για την απόδοση ενός καθαρού syngas μείγματος από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Τότε, όπως και στη διαδικασία αεριοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου, μια αντίδραση μεταβολής μετατρέπει το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα(με ατμό). Το υδρογόνο που παράγεται στη συνέχεια διαχωρίζεται και καθαρίζεται.

#### **Επεξεργασία ανανεώσιμων υγρών καυσίμων**

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε αιθανόλη, βιο-λάδια, καύσιμα ή άλλα υγρά που μπορούν να μεταφέρονται με σχετικά χαμηλό κόστος σε ένα σταθμό ανεφοδιασμού ή άλλο σημείο της χρήσης και την παραγωγή υδρογόνου. Η επεξεργασία ανανεώσιμων υγρών για την παραγωγή υδρογόνου είναι πολύ παρόμοια με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου που αναφέραμε παραπάνω.

#### **Διαχωρισμός του νερού σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών**

Η θερμότητα από τις υψηλές θερμοκρασίες (500 ° C-2000 ° C) οδηγεί μια σειρά από χημικές αντιδράσεις που παράγουν υδρογόνο. Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία επαναχρησιμοποιούνται στο εσωτερικό κάθε κύκλου, με τη δημιουργία ενός κλειστού κυκλώματος που καταναλώνει μόνο νερό και παράγει υδρογόνο και οξυγόνο. Η υψηλής θερμοκρασίας θερμότητα που απαιτείται μπορεί να παρέχεται από επόμενη γενιάς πυρηνικούς αντιδραστήρες (μέχρι περίπου 1000 ° C) ή από το φως του ήλιου με τη χρήση ηλιακών συγκεντρωτών (μέχρι περίπου 2000 ° C) [25,29].

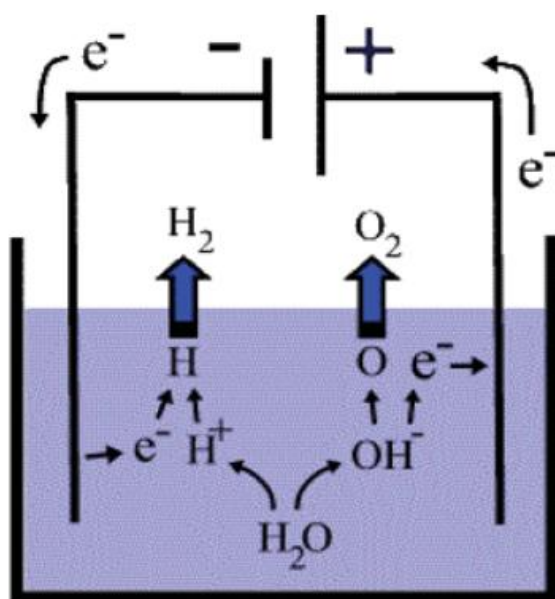


### 3.4.2.2 Ηλεκτρολυτικές διαδικασίες

Η Ηλεκτρόλυση είναι η διαδικασία με τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε μια μονάδα που ονομάζεται ηλεκτρολύτης (electrolyzer). Οι ηλεκτρολύτες μπορεί να είναι μικροί σε μέγεθος συσκευές εξοπλισμού και καλά προσαρμοσμένες για μικρής κλίμακας παραγωγή υδρογόνου. Η έρευνα είναι υπό εξέλιξη, για ηλεκτρόλυση μεγαλύτερης κλίμακας που θα μπορούσε να συνδεθεί άμεσα με τις ανανεώσιμες πηγές ή την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που εκπέμπει ρύπους που δεν ανήκουν στις ουσίες που δυσχεραίνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η παραγωγή υδρογόνου σε ένα αιολικό πάρκο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι ένα παράδειγμα.

Το υδρογόνο που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης μπορεί να οδηγήσει σε μηδέν εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ανάλογα με την πηγή της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης αναζητά ανανεώσιμες πηγές (αιολική) και πυρηνικές επιλογές. Αυτές οι πορείες έχουν ως αποτέλεσμα σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων ρύπων.

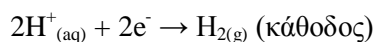
Όπως και οι κυψέλες καυσίμου, οι ηλεκτρολύτες (electrolyzers) αποτελούνται από μια άνοδο και μια κάθοδο και χωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη. Διαφορετικοί ηλεκτρολύτες (electrolyzers) λειτουργούν με ελαφρώς διαφορετικούς τρόπους.



- PEM (Polymer Electrolyte Membrane) Electrolyzer

Σε μια μεμβράνη πολυμερών ηλεκτρολυτών (PEM), οι ηλεκτρολύτες είναι στερεά και αποτελούνται από πλαστικό υλικό. Το νερό αντιδρά στην άνοδο και δημιουργεί οξυγόνο και φορτίζει θετικά τα ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια). Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και τα ιόντα υδρογόνου μετακινούνται

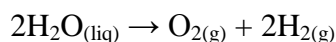
επιλεκτικά στην κάθοδο. Στην κάθοδο, τα ιόντα υδρογόνου συνδυάζονται με τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα για να μετατραπούν σε μορφή αερίου υδρογόνου. Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία που το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνου που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις:



και



οι οποίες μας δίνουν τον συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης



- Αλκαλικοί ηλεκτρολύτες (Alkaline electrolyzer)

Οι Αλκαλικοί ηλεκτρολύτες (electrolyzers) είναι παρόμοιοι με τους PEM electrolyzers, αλλά χρησιμοποιούν ένα αλκαλικό διάλυμα (υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου) που ενεργεί ως ηλεκτρολύτης. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες είναι εμπορικά διαθέσιμοι εδώ και πολλά χρόνια.

- Ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων (Solid oxide electrolyzer)

Οι ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων χρησιμοποιούν στερεά υλικά, όπως κεραμικούς ηλεκτρολύτες και επιλεκτικά μεταδίδουν τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες, και παράγουν υδρογόνο με κάπως διαφορετικό τρόπο. Το νερό στην κάθοδο ενώνεται με τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα για να παράγουν υδρογόνο σε μορφή αερίου και ιόντα οξυγόνου αρνητικά φορτισμένα. Τα ιόντα οξυγόνου περνούν από τη μεμβράνη και αντιδρούν στην άνοδο για να σχηματίσουν οξυγόνο σε μορφή αερίου και να εγκαταλείψουν τα ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα.

Οι ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων πρέπει να λειτουργούν σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές (περίπου 500 ° C-800 ° C, σε σύγκριση με PEM electrolyzers, οι οποίοι λειτουργούν σε 80 ° C-100 ° C, και οι αλκαλικοί electrolyzers, οι οποίοι λειτουργούν σε 100 ° C-150 ° C). Οι ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων μπορούν να χρησιμοποιούν θερμότητα σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες (από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένης της πυρηνικής ενέργειας) ώστε να μειωθεί το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή υδρογόνου από νερό [25,29,34].

### 3.4.2.3 Φωτολυτικές διαδικασίες

Οι Φωτολυτικές διαδικασίες κάνουν χρήση της ενέργειας του φωτός για να διαχωρίσουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Επί του παρόντος σε πολύ πρώιμα στάδια της έρευνας, οι διαδικασίες αυτές προσφέρουν μακροπρόθεσμες προοπτικές για βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου με μικρή επίδραση στο περιβάλλον.

#### Φωτοβιολογικός διαχωρισμός του νερού

Σε αυτή τη διαδικασία, το υδρογόνο παράγεται από το νερό και το φως του ήλιου με τη χρήση εξειδικευμένων μικροοργανισμών, όπως τα πράσινα φύκια και τα κυανοβακτήρια. Ακριβώς όπως τα φυτά παράγουν οξυγόνο κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης, οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν νερό και παράγουν υδρογόνο ως υποπροϊόν των φυσικών τους μεταβολικών διεργασιών. Η φωτοβιολογική διάσπαση του νερού είναι μια μακροπρόθεσμη τεχνολογία. Επί του παρόντος, η διάσπαση του νερού από μικρόβια γίνεται πολύ αργά για να χρησιμοποιηθεί για την αποτελεσματική, εμπορική παραγωγή του υδρογόνου. Οι επιστήμονες ερευνούν τρόπους για την τροποποίηση των μικροοργανισμών και για να εντοπίσουν και άλλα μικρόβια που απαντούν στη φύση που μπορεί να παράγουν υδρογόνο σε υψηλότερη αποτελεσματικότητα. Η φωτοβιολογική διάσπαση του νερού είναι σε πολύ πρώιμα στάδια της έρευνας, αλλά προσφέρει μακροπρόθεσμες προοπτικές για βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου με μικρή επίδραση στο περιβάλλον.

#### Φωτοηλεκτροχημικός διαχωρισμός του νερού

Σε αυτή τη διαδικασία, το υδρογόνο παράγεται από το νερό χρησιμοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία και εξειδικευμένους ημιαγωγούς που ονομάζονται φωτοηλεκτροχημικά υλικά. Στα φωτοηλεκτροχημικά (PEC) συστήματα, οι ημιαγωγοί χρησιμοποιούν την ενέργεια του φωτός για να διαχωρίσουν άμεσα τα μόρια του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Διαφορετικά υλικά ημιαγωγών δουλεύουν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος του φωτός και ενέργειας. Η έρευνα εστιάζεται στην εξεύρεση ημιαγωγών με τις σωστές ενέργειες για τη διαίρεση των υδάτων που είναι επίσης σταθερό όταν βρίσκεται σε επαφή με το νερό. Η διαδικασία αυτή συνδυάζει τα φωτοβολταϊκά συστήματα (συγκομιδή του φωτός) και την ηλεκτρόλυση (διαχωρισμός του νερού). Η περιοχή της ηλεκτρόλυσης προσεγγίζει τον τομέα της ηλιακής κυψέλης. Στο σύστημα της ηλεκτρόλυσης η πυκνότητα του ρεύματος είναι μειωμένη. Η φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού είναι σε πολύ πρώιμα στάδια της έρευνας αλλά προσφέρει μακροπρόθεσμες προοπτικές για τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου με μικρή επίδραση στο περιβάλλον [25,29].

### 3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οι τρέχουσες τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου περιλαμβάνουν τις έξι μεθόδους: δεξαμενές συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου, δεξαμενές υγρού υδρογόνου, κρυογονικά συμπιεσμένο υδρογόνο, μεταλλικά υδρίδια, προσροφημένο σε υλικά με μεγάλη επιφάνεια, αποθήκευση υδρογόνου από χημικά υλικά.

Η αποθήκευση του υδρογόνου ως αέριο ή υγρό ή αποθήκευση σε μεταλλικά υδρίδια ή μεγάλης επιφάνειας υλικά είναι μια διαδικασία "αναστρέψιμη" στα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου λόγω του ότι το υδρογόνο αναπληρώνεται επί του οχήματος. Για χημικής αποθήκευσης υδρογόνο (όπως η χημική αντίδραση επί του οχήματος για την παραγωγή του υδρογόνου), το υδρογόνο δεν είναι δυνατόν να αναπληρωθεί επί του οχήματος και, ως εκ τούτου, τα εν λόγω υλικά που δαπανώνται πρέπει να απομακρύνονται από το όχημα και να γίνεται αναπλήρωση εκτός του οχήματος [25,27,30].



#### 3.5.1 Αποθήκευση του υδρογόνου σε μορφή συμπιεσμένου αερίου

Η ενεργειακή πυκνότητα του αερίου υδρογόνου μπορεί να βελτιωθεί με την αποθήκευση του υδρογόνου σε υψηλότερες πιέσεις. Αυτή η υψηλότερη πίεση απαιτεί βελτιώσεις των υλικών και του σχεδιασμού, προκειμένου να διασφαλιστεί η ακεραιότητα της δεξαμενής. Για την προώθηση των τεχνολογιών συμπίεσης είναι επίσης αναγκαία η βελτίωση της αποδοτικότητας και η μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου υψηλής πίεσης.

Το συμπιεσμένο υδρογόνο (CGH<sub>2</sub>) είναι η αέρια κατάσταση του στοιχείου υδρογόνου που διατηρείται υπό πίεση. Το συμπιεσμένο υδρογόνο σε δεξαμενές υδρογόνου στα 350 bar (περίπου 5000 psi) και 700 bar (περίπου 10.000 psi) χρησιμοποιείται για την αποθήκευση του υδρογόνου σε κινητά οχήματα υδρογόνου. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι συνήθως -40 έως 85 ° C και οι ογκομετρικές και βαρυμετρικές πυκνότητες αποθήκευσης 1,5 kWh / l και 6 κατά βάρος %, αντίστοιχα.

Γίνεται έρευνα για την κατασκευή δεξαμενών από ίνες άνθρακα. Η εσωτερική επένδυση της δεξαμενής είναι ένα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερές που χρησιμεύει ως εμπόδιο για τη διαφυγή του αερίου υδρογόνου. Ένα σύνθετο υλικό από ίνες άνθρακα και εποξική ρητίνη

χρησιμοποιείται ως περίβλημα και αποτελεί τη φέρουσα συνιστώσα της δεξαμενής. Τέλος, ένα εξωτερικό περίβλημα τοποθετείται στη δεξαμενή για την προστασία επιπτώσεων και ζημιών. Ο ρυθμιστής πίεσης για τα 10.000-psi βρίσκεται στο εσωτερικό της δεξαμενής. Υπάρχει μέσα στη δεξαμενή, επίσης, ένας αισθητήρας θερμοκρασίας για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας της κατά τη διαδικασία πλήρωσης της δεξαμενής.

Δύο προσεγγίσεις ακολουθούνται για την αύξηση του βαρυμετρικού και ογκομετρικού όγκου αποθήκευσης του συμπιεσμένου αερίου στις δεξαμενές τους. Η πρώτη προσέγγιση αφορά τις κρυο-συμπιεσμένες δεξαμενές. Αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι σε σταθερό όγκο και πίεση, η ογκομετρική χωρητικότητα του αερίου της δεξαμενής αυξάνεται, όταν γίνεται μείωση της θερμοκρασίας. Έτσι, από μια δεξαμενή από την ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου με υγρό άζωτο θερμοκρασία (77 ° K), η ογκομετρική χωρητικότητα θα αυξηθεί κατά ένα τέταρτο, αν και το σύστημα ογκομετρικής χωρητικότητας θα είναι λιγότερο από αυτό που οφείλεται στην αύξηση του όγκου που απαιτείται για την ψύξη του συστήματος. Η δεύτερη προσέγγιση περιλαμβάνει την ανάπτυξη διαμορφωμένων δεξαμενών. Η παρουσία μόνο δεξαμενών βενζίνης στα οχήματα δίνουν την δυνατότητα να αξιοποιηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο ο διαθέσιμος χώρος του οχήματος. Οι αρχές της δομής αυτών των δεξαμενών βασίζονται στη θέση των διαρθρωτικών τοίχων υποστήριξης. Ο εσωτερικός τύπος των κυβελών έχει δομές που μπορεί επίσης να προσφέρουν τη δυνατότητα για μεγαλύτερη βαθμούς διαμόρφωσης [25,27,30].

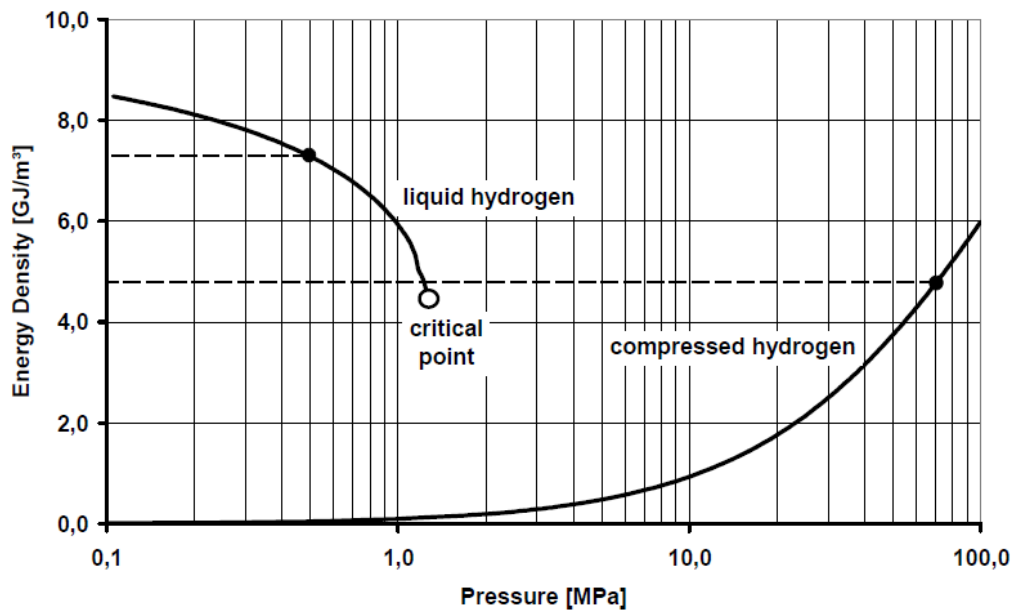
### **3.5.2 Αποθήκευση υδρογόνου σε μορφή υγρού- Κρυογενής αποθήκευση**

Η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου μπορεί να βελτιωθεί με την αποθήκευση του υδρογόνου σε υγρή κατάσταση. Ωστόσο, τα ζητήματα με τις δεξαμενές υγροποιημένου υδρογόνου (LH2), είναι ότι η ενέργεια που απαιτείται για την υγροποίηση του υδρογόνου, έχει υψηλό κόστος. Τυπικά, το 30% του ποσού της θερμότητας του υδρογόνου απαιτείται για υγροποίηση. Νέες προσεγγίσεις μπορούν να μειώσουν αυτές τις ανάγκες σε ενέργεια και, επομένως, το κόστος της υγροποίησης. Το υγροποιημένο υδρογόνο πρέπει να ελαχιστοποιήσει το κόστος για την παραγωγή του, να αυξήσει την αποτελεσματικότητα, καθώς και για την ασφάλεια που έχουν όταν τα οχήματα σταθμεύουν σε κλειστούς χώρους. Η μόνωση είναι απαραίτητη για LH2 δεξαμενές, επομένως τα συστήματα μειώνουν τη βαρυμετρική και ογκομετρική χωρητικότητα.

Το υγρό υδρογόνο (LH2) μπορεί να αποθηκεύσει περισσότερη ποσότητα υδρογόνου σε έναν δεδομένο όγκο σε σχέση με το συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο. Η ογκομετρική χωρητικότητα του υγρού υδρογόνου είναι 0.070 kg / l, σε σύγκριση με τα 0.030 kg / l για δεξαμενές συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου σε συνθήκες πίεσης 10000 psi (689 bar).

Οι δεξαμενές υγρών έχουν χρησιμοποιηθεί σε οχήματα που κινούνται με υδρογόνο, καθώς και οι υβριδικές δεξαμενές που συνδυάζουν τις δύο δεξαμενές: υψηλής πίεσης αερίων και κρυογονικής αποθήκευσης είναι υπό μελέτη. Τα υβριδικά (κρυο-συμπιεσμένες δεξαμενές) μονωμένα δοχεία πίεσης είναι ελαφρύτερα από υδρίδια και πιο συμπαγή από τα ατμοσφαιρικής-θερμοκρασίας, υψηλής πίεσεως. Επειδή οι θερμοκρασίες που απαιτούνται δεν είναι τόσο χαμηλές όσο και για το υγρό υδρογόνο, υπάρχει λιγότερη ενεργειακή απώλεια για τη διαδικασία της υγροποίησης και λιγότερες απώλειες λόγω εξάτμισης απ ότι στις δεξαμενές

υγρού υδρογόνου. Παρακάτω παρουσιάζουμε ένα διάγραμμα που δείχνει τη σχέση που έχει η ενεργειακή πυκνότητα με την πίεση για την υγρή και αέρια φάση του υδρογόνου [25,27,30].



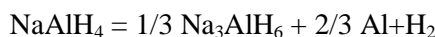
### 3.5.3 Αποθήκευση υδρογόνου σε στέρεα κατάσταση-Μεταλλικά υδρίδια

Μια εναλλακτική λύση σε αυτές τις πιο παραδοσιακές μεθόδους για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι σε στερεά κατάσταση. Υπάρχουν σήμερα τρεις μηχανισμοί για την αποθήκευση του υδρογόνου σε υλικά: απορρόφηση, προσρόφηση και χημική αντίδραση.

- Απορρόφηση. Στην απορροφητική αποθήκευση του υδρογόνου, το υδρογόνο απορροφάται άμεσα στο μεγαλύτερο μέρος του υλικού. Σε απλά κρυσταλλικά μεταλλικά υδρίδια, αυτή η απορρόφηση γίνεται με την ενσωμάτωση του υδρογόνου στους διάκενους χώρους στην κρυσταλλογραφική δικτυακή δομή.
- Προσρόφηση. Η προσρόφηση μπορεί να υποδιαιρείται σε φυσική προσρόφηση (physisorption) και χημική προσρόφηση (chemisorption) και βασίζεται στην ενέργεια του μηχανισμού προσρόφησης. Το υδρογόνο με φυσική προσρόφηση ( Physisorbed) είναι πιο αδύναμο και η ενεργητικότητά του συνδέεται με το υλικό σε σχέση με το χημικής προσρόφησης υδρογόνο (chemisorbed). Οι απορροφητικές διεργασίες κατά κανόνα απαιτούν εξαιρετικά πορώδες υλικό.
- Χημική αντίδραση. Η χημική αντίδραση για την αποθήκευση του υδρογόνου συνεπάγεται χημικές αντιδράσεις και για τη δημιουργία του υδρογόνου και την αποθήκευσή του. Για τις αντιδράσεις που μπορεί να είναι αναστρέψιμες επί του οχήματος, η δημιουργία και η αποθήκευση του υδρογόνου πραγματοποιείται με απλή αντιστροφή της χημικής αντίδρασης, έχοντας ως αποτέλεσμα μέτριες αλλαγές της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το Sodium aluminium hydride ( $\text{NaAlH}_4$ ) είναι ένα μεταλλικό υδρίδια, για παράδειγμα. Σε πολλές περιπτώσεις, η αντίδραση για την

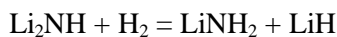
παραγωγή υδρογόνου δεν είναι αναστρέψιμη υπό μέτριες αλλαγές σε θερμοκρασία / πίεση. Επομένως, αν και το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί επί του οχήματος, η απόκτηση του υδρογόνου πίσω στο αρχικό υλικό πρέπει να γίνεται εκτός του οχήματος. Το υδροβορίουχο νάτριο είναι ένα παράδειγμα.

Τα μεταλλικά υδρίδια έχουν τη δυνατότητα για αναστρέψιμη επί του σκάφους αποθήκευση και την απελευθέρωση του υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Οι καλύτερες συνθήκες λειτουργίας για PEM κυψέλες καυσίμου είναι της τάξης του 1-10 atm και 25 ° C-120 ° C. Αυτό βασίζεται χρησιμοποιώντας τα θερμικά απόβλητα των κυψελών καυσίμου για την "απελευθέρωση" του υδρογόνου. Ένα απλό υδρίδιο μετάλλου όπως το LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, το οποίο μπορεί να ενσωματώνει το υδρογόνο στην κρυσταλλική δομή του, μπορεί να λειτουργήσει σε αυτή την κλίμακα τιμών, αλλά η βαρυμετρική χωρητικότητα είναι πολύ χαμηλή (~ 1.3 wt.%), και το κόστος είναι πολύ υψηλό για εφαρμογές. Πολύπλοκα μεταλλικά υδρίδια όπως αυτά του αλουμινίου (AlH<sub>3</sub>) έχουν τη δυνατότητα για υψηλότερες τιμές βαρυμετρικών χωρητικότητας υδρογόνου από αλλά απλά μεταλλικά υδρίδια. Τα υδρίδια του αλουμινίου μπορούν να αποθηκεύσουν και να απελευθερώσουν το υδρογόνο αναστρέψιμα όταν ενωθούν με καταλύτη, σύμφωνα με τα παραπάνω, τα δύο στάδια αντίδρασης του νατρίουχο υδριδίου αλουμινίου είναι τα εξής:

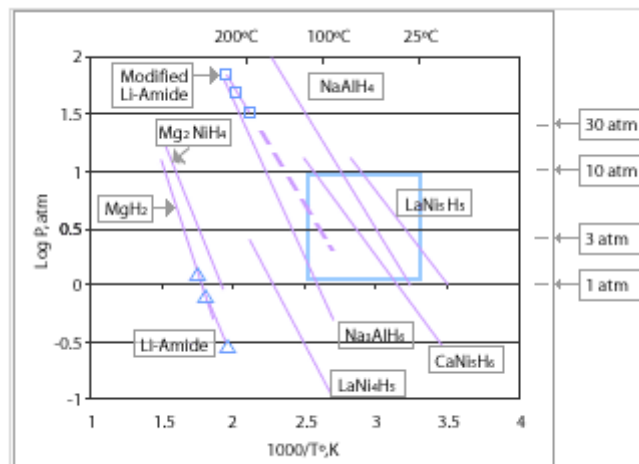


Στην 1 atm πίεση, η πρώτη αντίδραση είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή σε θερμοκρασίες άνω των 33 ° C και μπορεί να απελευθερώσει 3.7 wt.% υδρογόνο, και η δεύτερη αντίδραση λαμβάνει χώρα πάνω από 110 ° C και μπορεί να απελευθερώσει 1.8 wt.% υδρογόνο. Η ποσότητα του υδρογόνου που μπορεί να απελευθερώσει ένα υλικό, και όχι μόνο το ποσό που μπορεί να φέρει το υλικό, είναι η βασική παράμετρος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του συστήματος (καθαρό) και τις βαρυμετρικές και ογκομετρικές χωρητικότητες.

Πρόσφατα, ένα νέο πολύπλοκο υδρίδιο έχει αναπτυχθεί που βασίζεται σε λίθιο αμιδίου (lithium amide). Για το σύστημα αυτό, οι ακόλουθες αναστρέψιμη αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε 285 ° C και 1 atm:



Σε αυτή την αντίδραση, 6.5 wt.% υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί αναστρέψιμα με δυνατότητες για 10 WT.%. Ωστόσο, η θερμοκρασία αυτής της αντίδρασης μπορεί να μειωθεί σε 220 ° C με μαγνήσιο υποκατάστασης, αν και σε υψηλότερες πιέσεις. Παρακάτω παρουσιάζουμε ένα διάγραμμα με τις συνθήκες λειτουργίας των υδριδίων μετάλλου [25,27,30].



### 3.6 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Μια κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί τη χημική ενέργεια από το υδρογόνο για την καθαρή παραγωγή ηλεκτρισμού αποτελεσματικά με θερμότητα και νερό ως υποπροϊόντα. Οι κυψέλες καυσίμου είναι μοναδικές από την άποψη της ποικιλίας των πιθανών εφαρμογών. Μπορούν να παρέχουν ενέργεια για μεγάλα συστήματα, όπως ένα σταθμό ενέργειας, αλλά και να παρέχουν ενέργεια σε ένα μικρό υπολογιστή. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνολογίες καύσης, που χρησιμοποιούνται σήμερα σε πολλές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και σε επιβατικά οχήματα. Παράγουν πολύ μικρότερες ποσότητες αερίων του θερμοκηπίου και δεν παράγουν ατμοσφαιρικούς ρύπους που δημιουργούν νέφος και προκαλούν προβλήματα υγείας.

Η πρώτη κυψέλη 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 [25,29,34].

#### 3.6.1 Αρχές λειτουργίας

Μια κυψέλη καυσίμου είναι μια συσκευή που χρησιμοποιεί το υδρογόνο (ή μείγμα υδρογόνου) και το οξυγόνο για να δημιουργήσει ηλεκτρική ενέργεια από μια ηλεκτροχημική διαδικασία. Μια απλή κυψέλη καυσίμου αποτελείται από ένα ηλεκτρολύτη και τα επικαλυμμένα ηλεκτρόδια-καταλύτη (πορώδες ανόδου και καθόδου). Αν και υπάρχουν διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, όλες οι κυψέλες καυσίμου ακολουθούν παρόμοιες διεργασίες:

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



απελευθερωθήκαν, μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο, δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευσή τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο ως άνοδος και καταλύτης επιλέγονται αγωγικά 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.

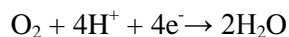
Τα δύο στρώματα (στηριζόμενου) καταλύτη χρησιμοποιούν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου (Pt) πάνω σε επιφάνεια 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 μεγιστοποιείται η εκτεθειμένη επιφάνειά του.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα, συνοψίζονται παρακάτω[34]:

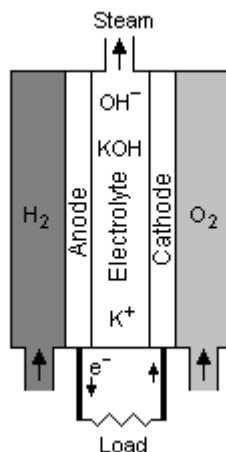
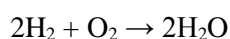
Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



Ολική αντίδραση:



Για ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης και κυψέλες φωσφορικού οξέος, τα πρωτόνια μετακινούνται μέσω των ηλεκτρολυτών στην κάθοδο για να ενωθούν με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια, παράγοντας νερό και θερμότητα.

Για κυψέλες καυσίμου αλκαλικές, τηγμένου ανθρακικού άλατος, στερεών οξειδίων, τα αρνητικά ιόντα περνούν μέσω των ηλεκτρολυτών στην άνοδο, όπου συνδέονται με το υδρογόνο για την παραγωγή νερού και ηλεκτρονίων.

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ταξινομημένες κυρίως από το είδος των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούν. Αυτή η κατάταξη προσδιορίζει το είδος των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη, το είδος των καταλυτών που απαιτείται, το εύρος της θερμοκρασίας κατά την οποία γίνεται η λειτουργία των κυττάρων, τα καύσιμα που απαιτούνται, και άλλους παράγοντες. Υπάρχουν διάφορα είδη κυψελών καυσίμου που αναπτύσσονται επί του παρόντος, το καθένα με τα δικά του πλεονεκτήματα και περιορισμούς, καθώς και ξεχωριστές εφαρμογές. Οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου χαρακτηρίζονται από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν και είναι:

- PAFC – Φωσφορικό οξύ
- MCFC – Τηγμένα ανθρακικά άλατα
- SOFC – Σταθεροποιημένα οξείδια
- PEMFC – Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων
- AFC – Αλκάλια

Τύποι Κυψελών Καυσίμου					
Ηλεκτρολύτης	Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)	Αλκάλια (AFC)	Φωσφορικό Οξύ (PAFC)	Τηγμένα ανθρακικά άλατα (MCFC)	Σταθεροποιημένα οξείδια (SOFC)
Θερμοκρασία Λειτουργίας	80 °C	60-150 °C	Περίπου 200 °C	650 °C	800-1000 °C
Ηλεκτρικός φορέας	Ιόν υδρογόνου	Ιόν υδρογόνου	Ιόν υδρογόνου	Ανθρακικό ιόν	Ιόν οξυγόνου
Καταλύτης	Πλατίνα	Πλατίνα	Πλατίνα	Νικέλιο	Τιτανικό Ασβέστιο
Απόδοση (%)	40-50	70	40-60	>60	>60
Κυριότερες εφαρμογές	Μεταφορές, ηλεκτροπαραγωγή, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές	Διάστημα	Ηλεκτροπαραγωγή και συμπαραγωγή σε κτηριακές εγκαταστάσεις	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής	Κεντρικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, συμπαραγωγής

Το επιθυμητό καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, που μπορεί όμως να παραχθεί και από κάποιο άλλο καύσιμο, φορέα υδρογόνου, μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Τέτοιοι φορείς είναι η αμμωνία, το φυσικό αέριο, παράγωγα του πετρελαίου, το υγρό προπάνιο και η βιομάζα. Καθαρό υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί με την ηλεκτρόλυση νερού, η οποία όταν επιτυγχάνεται με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως ηλιακή, αιολική και γεωθερμία. Αυτή τη στιγμή το καταλληλότερο καύσιμο για τις κυψέλες καυσίμου είναι το φυσικό αέριο [29,32].

### 3.7 ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΟΦΕΛΗ

Η χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας θα αλλάξει πολλές πτυχές της ζωής μας στο μέλλον. Μαζί με την κυψέλη καυσίμου, έχουν τη δυνατότητα να φέρουν επανάσταση στο σύνολο της ενεργειακής οικονομίας. Το υδρογόνο διευκολύνει τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας: ως καύσιμο στην κυκλοφορία ή ως καύσιμο για τη συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Γενικά, κάποιος μπορεί να κάνει διάκριση μεταξύ τριών βασικών τομέων για τη χρήση του υδρογόνου: σταθερές, κινητές και φορητές εφαρμογές.

Το περισσότερο από το υδρογόνο που χρησιμοποιείται είναι για βιομηχανικές εφαρμογές, όπως διύλιση, επεξεργασίας μετάλλων και για παραγωγή τροφίμων. Επί του παρόντος, η κύρια χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου είναι για το διαστημικό πρόγραμμα της NASA. Το υγρό υδρογόνο είναι το καύσιμο με το οποίο προωθούνται τα διαστημόπλοια και άλλα διαστημικά οχήματα από το 1970s.

Στο μέλλον, όμως, το υδρογόνο θα ενταθεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ως σημαντικός φορέας ενέργειας, δεδομένου ότι μπορεί να γίνει με ασφάλεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και είναι σχεδόν μη ρυπογόνα διαδικασία. Επίσης, θα μπορεί να χρησιμοποιείται ως καύσιμο για οχήματα με μηδενικές εκπομπές, για τη θέρμανση κατοικιών και γραφείων, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, και για την κίνηση αεροσκαφών. Το κόστος είναι το μεγαλύτερο εμπόδιο.

Η πρώτη ευρεία χρήση του υδρογόνου θα είναι στο μέλλον ως πρόσθετο σε καύσιμα κίνησης. Το υδρογόνο μπορεί να συνδυάζεται με τη βενζίνη, την αιθανόλη, τη μεθανόλη, το φυσικό αέριο για την αύξηση των επιδόσεων και τη μείωση της ρύπανσης. Η προσθήκη μόνο πέντε τοις εκατό του υδρογόνου σε βενζίνη μπορεί να μειώσει το οξειδίο του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) από 30 έως 40 τοις εκατό στους σημερινούς κινητήρες. Ένας κινητήρας που μετατρέπεται σε καθαρή καύση του υδρογόνου παράγει μόνο νερό και μικρές ποσότητες  $\text{NO}_x$  ως καυσαέρια. Λίγα οχήματα κινούνται με υδρογόνο στον δρόμο σήμερα, αλλά πιθανότατα θα αυξηθούν σε 10-20 έτη. Η εύρεση σταθμού καυσίμου υδρογόνου σήμερα είναι δύσκολη.

Το διαστημικό λεωφορείο χρησιμοποιεί κυψέλες υδρογόνου (μπαταρίες) προκειμένου να λειτουργεί τα συστήματα υπολογιστών. Οι κυψέλες καυσίμου ουσιαστικά κάνουν αντίστροφη ηλεκτρόλυση υδρογόνου και οξυγόνου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου είναι πολύ αποτελεσματικές και παράγουν μόνο νερό ως υποπροϊόν, αλλά είναι ακριβές για την παραγωγή τους.

Με τις τεχνολογικές προόδους, οι μικρές κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να εφαρμοστούν στα ηλεκτρικά οχήματα και οι μεγαλύτερες κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια σε απομακρυσμένες περιοχές. Λόγω του κόστους, το υδρογόνο δεν θα παράγει ηλεκτρική ενέργεια σε μεγάλη κλίμακα στο εγγύς μέλλον. Μπορεί, ωστόσο, να προστεθεί στο φυσικό αέριο για τη μείωση των εκπομπών ρύπων από υφιστάμενες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Καθώς η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αυξάνει, τόσο θα υπάρχει η ανάγκη για την αποθήκευση της ενέργειας και τη μεταφορά της. Πολλές από αυτές τις πηγές, κυρίως η ηλιακή και η αιολική, βρίσκονται μακριά από τα κέντρα πληθυσμού και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Το υδρογόνο μπορεί να είναι ο ιδανικός φορέας για αυτή την ενέργεια. Θα μπορούν να αποθηκεύουν την ενέργεια και να τη διανέμουν στα σημεία ζήτησης όποτε αυτό είναι αναγκαίο. Εκτιμάται ότι η διαβίβαση της ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις είναι τέσσερις φορές πιο ακριβή από τη μεταφορά του υδρογόνου με αγωγούς[33].

### 3.8 ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

#### 3.8.1 Εισαγωγή

Η ψαθυροποίηση των κατασκευαστικών χαλύβων λόγω της ύπαρξης υδρογόνου (**Hydrogen embrittlement**) είναι γνωστό ότι προκαλεί πρόωρη αστοχία σε χαμηλότερα φορτία και σε μικρότερους χρόνους από ότι χωρίς την παρουσία του υδρογόνου, αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά σχεδόν 130 χρόνια πριν. Το δυναμικό αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι καταστροφική αστοχία, με αποτέλεσμα την απώλεια της περιουσίας και της ζωής. Κατά συνέπεια, πολλές προσπάθειες και πολλές εργασίες (πάνω από 3000) έχουν αφιερωθεί για να χαρακτηρίσουν και να καθορίσουν τις κινητήριες δυνάμεις, τους μεταλλουργικούς παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό της ψαθυροποίησης, καθώς και την κατανόηση των μηχανισμών αυτών. Η πηγή του υδρογόνου (προσδιορισμός της θέσης), η θερμοκρασία και η ιστορία της θερμοκρασίας, και η διάρκεια της έκθεσης στο υδρογόνο καθορίζουν τη σοβαρότητα της ψαθυροποίησης που προκαλεί το υδρογόνο. Μεταλλουργικοί και μηχανικοί παράγοντες καθορίζουν την αντίδραση της κατασκευής με το περιβάλλον. Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, που είναι πιο συμβατοί με περιβάλλοντα υδρογόνου από ότι είναι οι φερριτικοί χάλυβες, και χρησιμοποιούνται συνήθως σε περιβάλλοντα υδρογόνου αφού έχουν ενισχυμένη συμβατότητα και ασφάλεια, και η αξιοπιστία τους υπερισχύει το κόστος τους [52].

Η επίσημη επίδραση του υδρογόνου στη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών ήταν γνωστή από χρόνια και υπήρξε μία από τις μεγαλύτερες πηγές προβλημάτων στα κραματικά συστήματα του χάλυβα. Η συνειδητοποίηση του προβλήματος οδήγησε τους μελετητές, όπως ο Pressouyre, από το 1979, να προτείνουν μοντέλα διάχυσης και δέσμευσης του υδρογόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα των υλικών. Ο Pressouyre πρώτος θεώρησε ότι το υδρογόνο όχι μόνο διαχέεται μέσα στη μικροδομή των υλικών, αλλά και δεσμεύεται σε αυτήν σε διάφορες ενεργειακές “παγίδες”. Τις παγίδες αυτές τις διαχώρισε σε ελκτικές (ακαθαρσίες, καταναγκασμοί, όρια κόκκων συνοχής και μη συνοχής, και ακμές ρωγμών), φυσικές (όρια κόκκων υψηλής γωνίας, όρια μη συνοχής μεταξύ πλέγματος και σωματιδίων, και κενά) και μικτές. Επίσης, διαχώρισε τις παραπάνω παγίδες, ανάλογα με το ενεργειακό τους περιεχόμενο σε αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές [38,39].

Παρά τις διαφορές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με τα μέταλλα είναι ένα από τα πιο αμφιλεγόμενα όλων των φαινομένων που συνδέονται με τη θραύση. Παρά την εκτενή μελέτη, ο μηχανισμός του φαινομένου της ψαθυροποίησης των μετάλλων λόγω της ύπαρξης του υδρογόνου παραμένει ασαφής. Πολλοί μηχανισμοί έχουν εξελιχθεί, καθένας από τους οποίους υποστηρίζεται από πειραματικές παρατηρήσεις. Είναι εύλογη αυτή η αντιπαράθεση των διαφόρων θεωριών που έχουν αναπτυχθεί, αφού υπάρχουν διάφοροι βιώσιμοι μηχανισμοί του υδρογόνου που συνδέονται με την αστοχία και η αναζήτηση ενός ενιαίου μηχανισμού για να εξηγήσει όλες τις παρατηρήσεις, είναι καταδικασμένη σε αποτυχία.

Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης των μετάλλων από το περιβάλλον υδρογόνου έχει τρεις κυριάρχους μηχανισμούς (θεωρίες) που μπορούν να το ερμηνεύσουν [36,37]:

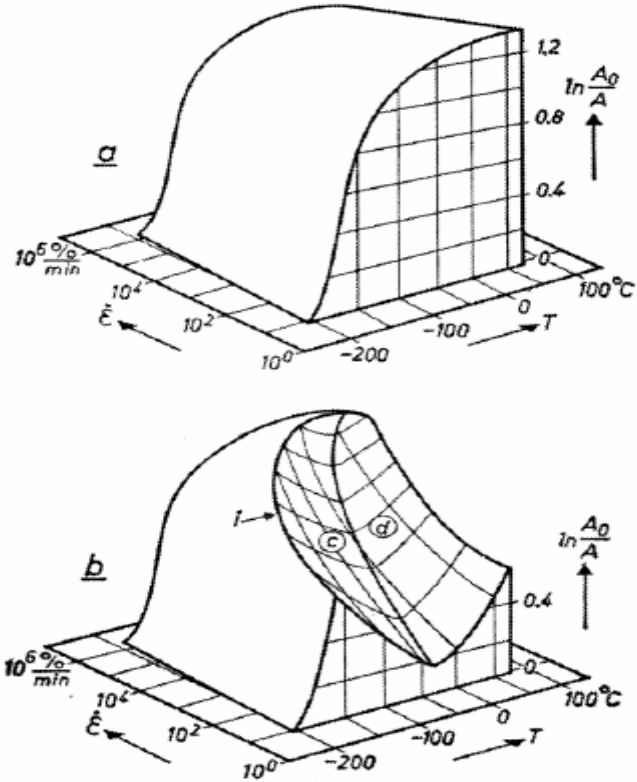
- Η διάσπαση που οφείλεται στο υδρογόνο (Hydrogen Enhanced Decohesion-HEDE)
- Η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικοποίηση (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity-HELP)
- Θεωρία της πίεσης (Pressure Theory)

Παρακάτω θα γίνει μια εκτενής αναφορά στη συμπεριφορά του υδρογόνου στο μέταλλο και θα αναφερθούν και οι μηχανισμοί που αναφέραμε, δίνοντας θεωρητικά και πειραματικά στοιχεία για την κάθε θεωρία. Θα προσπαθήσουμε παρακάτω να κάνουμε κατανοητές τις θεωρίες αλληλεπίδρασης του μετάλλου με το υδρογόνο μελετώντας και δίνοντας έμφαση στα ακόλουθα:

- Απορρόφηση/διάλυση του αερίου υδρογόνου στο μέταλλο
- Μεταφορά του "ατομικού" υδρογόνου εσωτερικά του ανθρακούχου μετάλλου με έμφαση στην παγίδευσή του μέσα σε μικροσκοπικές ατέλειες.
- Μηχανισμοί ψαθυροποίησης

### 3.8.2 Μηχανισμοί της ψαθυροποίησης μετάλλων από το υδρογόνο

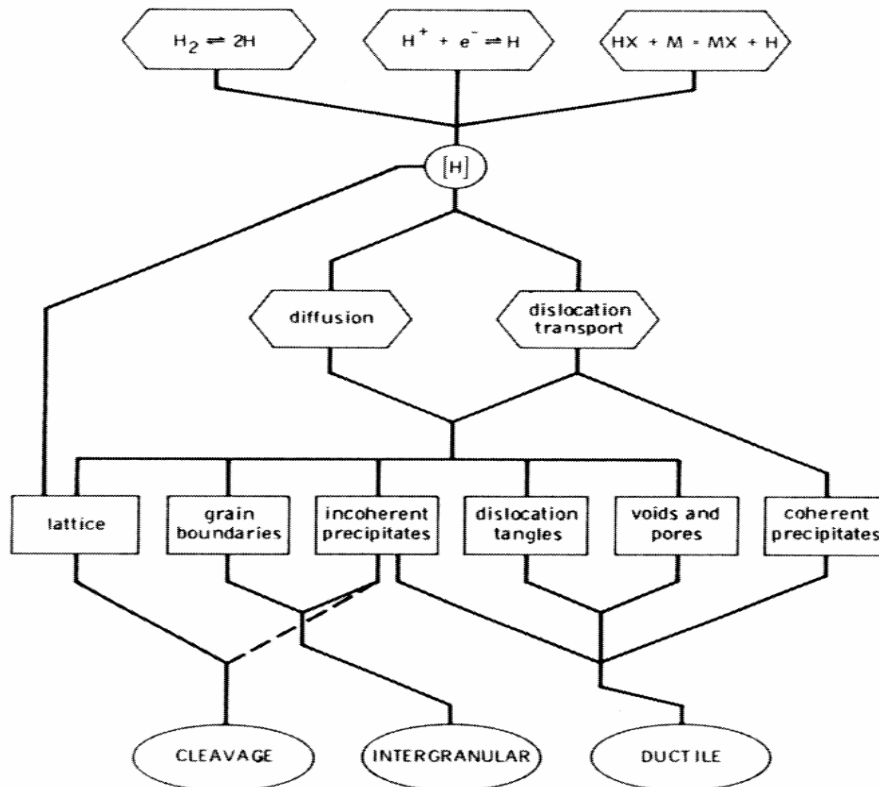
Το παρακάτω σχήμα δείχνει την προέλευση του όρου «ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου». Όταν μια εφελκυστική δοκιμή διεξάγεται σε δοκίμιο χάλυβα σε θερμοκρασία δωματίου στον αέρα, η παραμόρφωση σε θραύση είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το ποσοστό της μεταβολής της παραμόρφωσης ( $\dot{\epsilon} = \delta\epsilon/\Delta t$ ). Αυτό δεν ισχύει όταν η δοκιμή εφελκυσμού εκτελείται σε περιβάλλον υδρογόνου (όπως ένα αέριο που περιέχει ποσοστό μοριακού υδρογόνου σε αέρια μορφή). Σε αυτές τις δοκιμές, η παραμόρφωση σε θραύση, το μέτρο ελαστικότητας, μειώνονται όσο το ποσοστό της παραμόρφωσης μειώνεται, ενώ η τάση διαρροής και η παραμόρφωση σκλήρυνσης είναι αμετάβλητες. Το ψαθυροποιημένο μέταλλο προκύπτει επίσης από την επιφάνεια θραύσης. Σε μακροσκοπική κλίμακα το δοκίμιο εφελκυσμού φαίνεται να έχει χαρακτηριστικά ψαθυρής θραύσης. Ωστόσο, σε μικροσκοπική κλίμακα ο μηχανισμός θραύσης εξακολουθεί να είναι όλκιμος.



Πραγματική παραμόρφωση εφελκυσμού  $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$  σε σχέση με τη θερμοκρασία και τη μεταβολή της παραμόρφωσης ως προς τον χρόνο

Μια πιο κατάλληλη ονομασία για τη συμπεριφορά που παρατηρείται είναι η «hydrogen-enhanced fracture» ή «hydrogen-assisted fracture». Ο Kimura σε μελέτη του διαπίστωσε ότι το υδρογόνο προκαλεί μαλάκωμα του μετάλλου σε θερμοκρασία στην περιοχή από 170 K έως θερμοκρασία δωματίου και σκλήρυνση εκτός αυτής της περιοχής.

Πολλά μέσα έχουν αποδειχθεί ότι ενδέχεται να προωθούν αυτό το φαινόμενο και, όπως φαίνεται, εξαρτώνται από πολλές πειραματικές παραμέτρους: από το ίδιο το περιβάλλον, τις συνθήκες φόρτισης, τη θερμοκρασία, το είδος του κράματος και τη μικροδομή του. Πολλές θεωρίες έχουν αναπτυχθεί. Σχεδόν όλες οι θεωρίες συμπεριφέρονται την πεποίθηση ότι το υδρογόνο "διαχωρίζεται", το στάδιο της διάλυσης του υδρογόνου είναι υπεύθυνο για την ψαθυροποίηση, εντελώς ανεξάρτητα από την πηγή του υδρογόνου, όσο τα κινητικά εμπόδια δεν εμποδίζουν την είσοδο του υδρογόνου. Μια περίληψη των διαδοχικών φάσεων του υδρογόνου όπως η εισαγωγή, η μεταφορά, η συσσώρευση και η επίδρασή του στη θραύση, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Περίληψη της διαδικασίας αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με το μέταλλο

Κατά τη διάρκεια των ετών ορισμένες θεωρίες σχετικά με τον χάλυβα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος έχουν επιζήσει: η θεωρία πίεσης (Pressure Theory), η διάσπαση που οφείλεται στο υδρογόνο (Decohesion Theory) και η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικοποίηση (Hydrogen enhanced plasticity theory-HELP Theory). Σήμερα, η γενική γνώμη είναι ότι δεν υπάρχει ένας καθολικός μηχανισμός που να εξηγεί τα φαινόμενα, και ότι για κάθε υλικό και ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, υπάρχει ένας ιδιαίτερος συνδυασμός των μηχανισμών που δραστηριοποιούνται στους τομείς του μηχανισμού ψαθυροποίησης. [36,37]

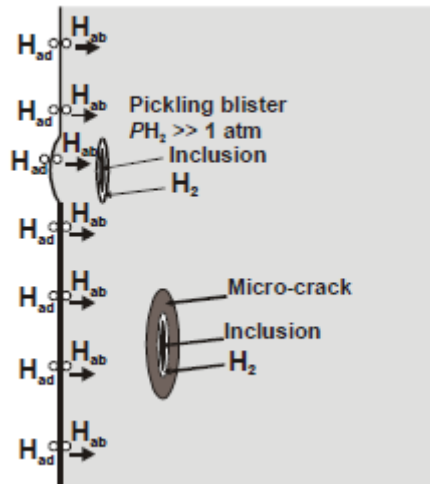
### 3.8.2.1 Θεωρία της πίεσης (Pressure Theory)

Μια από τις πρώτες θεωρίες της ψαθυροποίησης λόγω της παρουσίας του υδρογόνου είναι η θεωρία της πίεσης. Σε συνθήκες υψηλής φόρτισης, ο μοριακός ανασχεδιασμός των ατόμων του υδρογόνου σε μη συνεκτικές εσωτερικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να οδηγήσει σε αέριο υδρογόνο υψηλής πίεσης, το οποίο μπορεί να μειώσει την πίεση που απαιτείται για τη διάδοση των κενών και να αυξήσει τον ρυθμό ανάπτυξής τους. Πράγματι οι φυσαλίδες μπορούν να υπάρξουν όταν οι συνθήκες φόρτισης είναι υψηλές. Ωστόσο, οι Van Leeuwen και Krom με τις μελέτες τους έχουν δείξει ότι, αν δεν είναι το υδρογόνο κάτω από πολύ μεγάλες συνθήκες φόρτισης, η αέρια πίεση, που δημιουργείται σταδιακά μέσα στα κενά ή τις ρωγμές τις περισσότερες φορές, και ιδίως για τη φόρτιση του υδρογόνου σε μείγμα που περιέχει υδρογόνο αέριο, είναι ανεπαρκής για να προκαλέσει ανάπτυξη της ρωγμής. Έτσι, πρέπει να υπάρχει κάποιος πρόσθετος μηχανισμός. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ψαθυροποίηση λόγω της παρουσίας του υδρογόνου και σε χαμηλές εξωτερικές πιέσεις



υδρογόνου, αν και οι εσωτερικές υψηλές πιέσεις μπορεί να κάνουν την παρουσία τους αισθητή σε μη ισορροπημένες καταστάσεις. Σε μικρο-κενά, όπως εκείνα που αναπτύχθηκαν στα πρώτα στάδια της όλκιμης θραύσης, τα αέρια υδρογόνου υψηλής πίεσης μπορεί να υπάρχουν, όπως φαίνεται από κάποιο μοντέλο υπολογισμών από τον Tien [36,37].

Όπως προτείνεται από τον Zarffe, το κύριο τμήμα του υδρογόνου που απορροφάται σε σίδηρο αποτελείται από μόρια ιονισμένα που κλείνονται μέσα σε εσωτερικές ατέλειες όπως μικρο-κενά, μη μεταλλικές προσμίξεις κ.λπ. [43].



Σχηματική αναπαράσταση της θεωρίας της πίεσης περιγράφοντας τη βοήθεια του υδρογόνου στο φαινόμενο της πραγματώσης

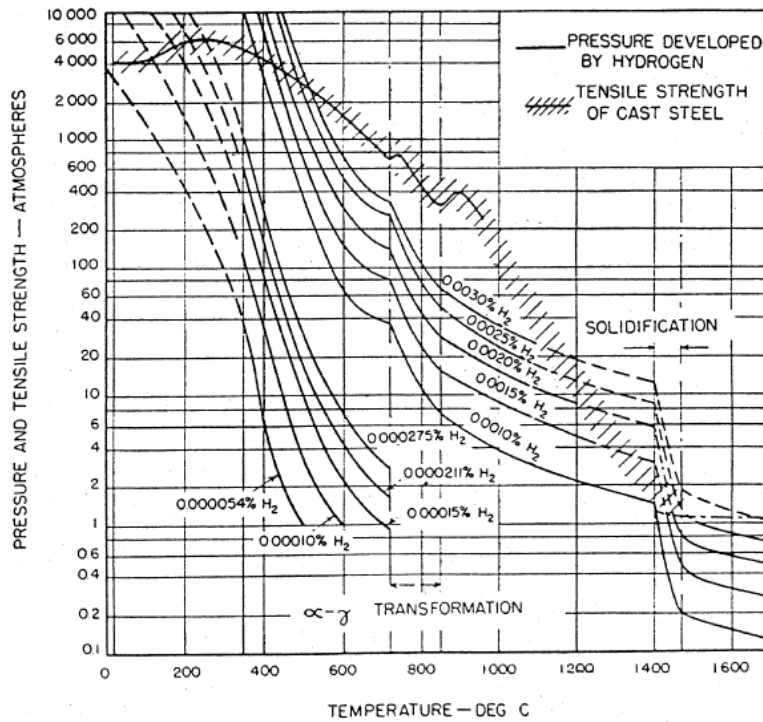
Η πίεση των μορίων του υδρογόνου από τον ανασυνδυασμό των προσροφημένων ατόμων σε ατέλειες αυξάνει ανάλογα με τη διαλυτότητα. Ωστόσο, εάν η καθίζηση του μοριακού υδρογόνου είναι αρκετά έντονη ή η ενίσχυση του πλέγματος είναι αδύναμη, η ανάπτυξη των μικρο-ρωγμών μπορεί να παρουσιαστεί κατά την απουσία εξωτερικής εφαρμοσμένης φόρτισης. Γενικά, η τοπική πίεση είναι υψηλότερη από τη 1 atm, δηλαδή υψηλότερη από την τάση διαρροής του χάλυβα, η οποία θα κυριαρχήσει στις πολύ μικρές ρωγμές όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, όπου πολύ μικρά κενά-ρωγμές συνδυάζονται τελικά για να σχηματίσουν μακροσκοπικές ρωγμές, οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη θραύση του υλικού.

Το υδρογόνο σε πολύ μικρές κοιλότητες μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί είτε με τη θέρμανση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες ή κρατώντας το σε θερμοκρασία δωματίου για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, αν δεν είναι ανασχηματισμένο με άλλα μόρια [44]. Σε κάθε περίπτωση, τα μικρο-κενά με το μοριακό υδρογόνο εξακολουθούν να παραμένουν ως υποδομές του υλικού, οι οποίες επιβάλλονται σε ένα τριαξονικό σύστημα καταπόνησης [45].

Στην περιγραφή από τον Zarffe, αναφέρεται ότι η καθοδική ηλεκτρόλυση μπορεί να προκαλέσει μεγάλο υπερκορεσμό, επειδή αυτές οι διεργασίες παράγουν υδρογόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του χάλυβα που είναι ίσες προς ή μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις που εμφανίζονται σε καθαρό υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Όταν ο υπερκορεσμός του υδρογόνου υπερβαίνει ένα ορισμένο βαθμό, το υδρογόνο συνδυάζεται

μοριακά με τις εσωτερικές ατέλειες του μετάλλου, και το υδρογόνο υπό πίεση υπερβαίνει την ελαστική δύναμη, με αποτέλεσμα να κόβονται οι δεσμοί του μεταλλικού πλέγματος σε χαμηλές θερμοκρασίες και όχι σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες παρατηρούνται στο παρακάτω σχήμα [43].

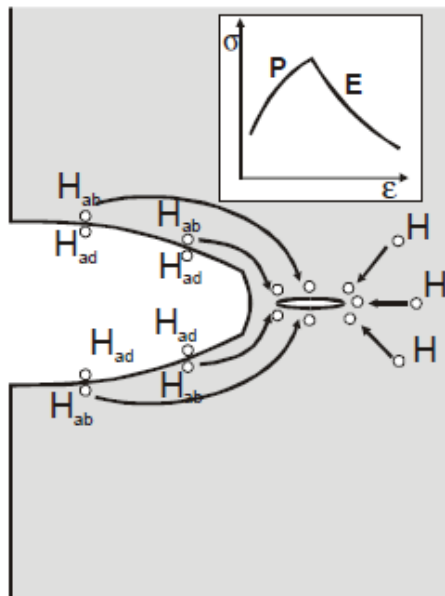
Ως αποτέλεσμα, όσον αφορά στην ειδική συγκόλληση, θα πρέπει να θεωρηθεί ότι τα μόρια υδρογόνου συνήθως σχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και η συνακόλουθη πίεση κατά τη διάρκεια της ψύξης.



Μεταβολή της θερμοκρασίας σε σχέση με την ισορροπημένη πίεση του μοριακού υδρογόνου στα μέταλλα ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου [43]

### 3.8.2.2 Θεωρία της διάσπασης που οφείλεται στο υδρογόνο (Hydrogen Enhanced Decohesion)

Η επίδραση του υδρογόνου στη συνεκτική δύναμη του μεταλλικού πλέγματος για πρώτη φορά αναφέρεται από τον Troiano [46]. Η θεωρία αυτή έχει επεκταθεί από τον Oriani, ο οποίος πρότεινε ότι η διάλυση του υδρογόνου μπορεί να μειώσει τη μέση ισχύ συνοχής μεταξύ ατόμων του μετάλλου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι η θραύση του χάλυβα σε περιβάλλον υδρογόνου το καθιστά ψαθυρό, και ότι είναι πιο εύκολο για το μέταλλο να ανταποκριθεί στην εφαρμογή της φόρτισης χωρίζοντας τους ατομικούς δεσμούς και όχι από πλαστική παραμόρφωση [47,48].



Παρουσίαση της μοντελοποίησης του φαινομένου της διάσπασης των ατομικών δεσμών του μετάλλου που οφείλεται στην διάλυση του υδρογόνου [53]

Επιπλέον, η τοπική συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται από τη θετική συνιστώσα της ελαστικής πίεσης, δεδομένου ότι το υδρογόνο πρέπει πρώτα να διαλυθεί σε μια ελαστική περιοχή και να συσσωρευτεί σε περιοχές με ειδική υδροστατική πίεση μέχρι την ισορροπία σε μικρή ατομική απόσταση από την άκρη της ρωγμής. Υπό αυτές τις παραδοχές, το κύριο σημείο του μηχανισμού αυτού είναι να περιγράψει τον τρόπο με τον οποίο το υδρογόνο επηρεάζει την ανάπτυξη της ρωγμής, και όχι τη δημιουργία της, αν και τα δύο φαινόμενα είναι εξαρτημένα από τις ίδιες φυσικές διεργασίες [47,48].

Με βάση τη βασική αρχή αυτού του μοντέλου, η ανάπτυξη της ρωγμής μπορεί να προκύψει, εάν η μέγιστη τάση εφελκυσμού  $\sigma_{max}$  στη συγκεκριμένη θέση, μπροστά από την άκρη της ρωγμής στο επίπεδο της εξισωθεί με την ανώτατη συνεκτική δύναμη αντίστασης του μετάλλου  $nF_m$  ανά μονάδα επιφάνειας του επιπέδου της ρωγμής.

Και ορίζεται από την εξής σχέση [53]:

$$\sigma'_{\max} = n \cdot F_m [HD]$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ατόμων του μετάλλου ανά μονάδα επιφάνειας του επιπέδου της ρωγμής και  $F_m$  είναι η μέγιστη δύναμη συνεκτικότητας των ατόμων του μετάλλου.

Ωστόσο, σε σχέση με την επίδραση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στη συμπεριφορά της διάδοσης της ρωγμής (crack propagation), μεγαλύτερες υδροστατικές και/ή μεγαλύτερες δυνάμεις συνάφειας θα οδηγήσουν σε μια μεγαλύτερη συσσώρευση διαλυμένου υδρογόνου κοντά στην άκρη της ρωγμής μέχρι την κατάσταση ισορροπίας, ενώ η μέγιστη συνεκτική δύναμη θα μειωθεί περισσότερο από το συνηθισμένο, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα.

Επιπλέον, ο Oriani προτείνει ότι η βοήθεια του υδρογόνου στην ανάπτυξη της ρωγμής προκύπτει από χωριστές διαδικασίες, για παράδειγμα η διαδικασία της διάσπασης διευκολύνεται από το υδρογόνο και η ρήξη των πλαστικών συνδέσμων παραμένει ανεπηρέαστη από υδρογόνο μεταξύ των περιοχών της διάσπασης. Ο Thomson προτείνει ότι οι πλαστικές ζώνες γύρω από τη ρωγμή την προστατεύουν από την εξωτερική εφαρμοσμένη φόρτιση. Ρωγμάτωση από ψαθυρή αστοχία μπορεί να συμβεί εάν υπάρχει ένα μεγάλο ενεργειακό φράγμα για τη μετάδοση των ατελειών μπροστά από την άκρη της ρωγμής. Επιπλέον, ο McMahon και οι συνεργάτες του πήγε ένα βήμα παρακάτω την άποψη ότι οι ακαθαρσίες που βρίσκονται συγκεντρωμένες στα όρια των κόκκων, μειώνουν τη συνοχή των δεσμών του μετάλλου, ενισχύοντας την ψαθυροποίηση που προκαλεί το υδρογόνο [54].

Ως ιδιαίτερο πλεονέκτημα, η θεωρία αυτή βασίζεται στην υπόθεση ότι η διάδοση του υδρογόνου απαιτεί τη μεταφορά του σε κρίσιμη παραμορφώσιμη περιοχή πριν από το άκρο της ρωγμής, γεγονός που εξηγεί την καθυστέρηση της ανάπτυξής της.

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 στη 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 του 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 αυτά περιορίζονται από τα μέσα που διαθέτουμε και από τις αναπόφευκτες υποθέσεις που πρέπει να γίνουν. Η θεωρητική στήριξη των επηρεασμένων από το υδρογόνο δεσμών μπορεί να χρησιμοποιηθεί από όλες τις θεωρίες των μηχανισμών.

### 3.8.2.3 Η οφειλόμενη στο υδρογόνο τοπική πλαστικοποίηση (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity-HELP)

Η βασική υπόθεση για την αλληλεπίδραση του υδρογόνου με τις διαταραχές είναι ότι η παρουσία του υδρογόνου γύρω από μια διαταραχή μπορεί να αλλάξει την κινητικότητά της. Η κινητικότητα αυτή μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά της θραύσης των υλικών με την αλλαγή του χαρακτήρα και της έκτασης της πλαστικότητας. Ο Nelson παρατήρησε ότι η επίδραση του υδρογόνου στην κινητικότητα της διαταραχής αποτελεί μια επίδραση σκλήρυνσης είτε μαλακώματος και το αποτέλεσμα εξαρτάται από το υλικό και τη σύνθεση της κραματοποίησης [45].

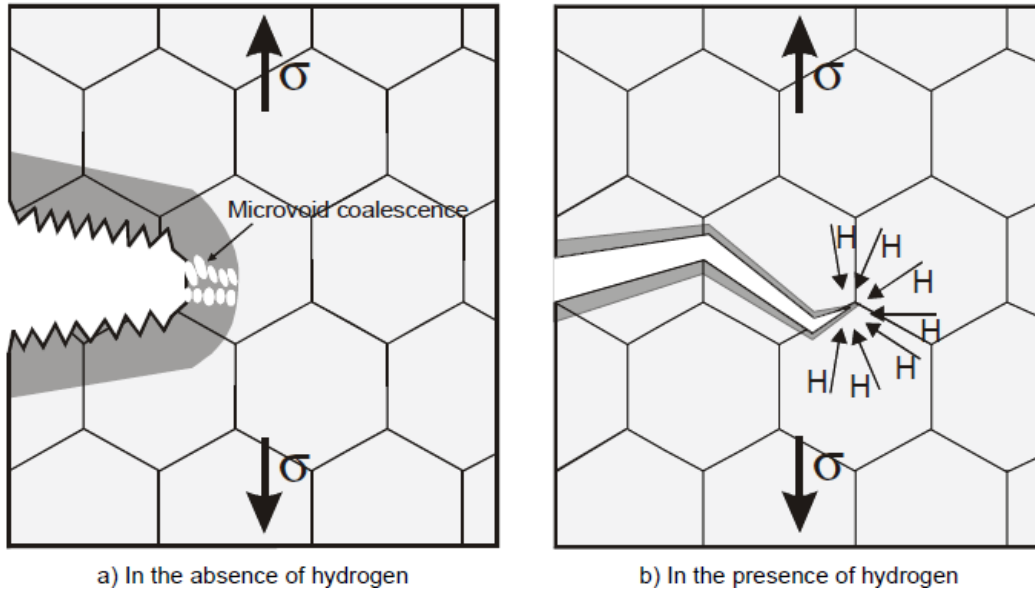
Όσον αφορά στην επίδραση της σκλήρυνσης, γίνεται δεκτό ότι το υδρογόνο θα αλληλεπιδράσει με το πεδίο υψηλού εφελκυσμού που γειτνιάζουν με τη διαταραχή για να σχηματίσουν μια Cottrell-ατμόσφαιρα, δηλαδή ένα σύννεφο υδρογόνου, που μπορεί να παρεμποδίσει σημαντικά την κυκλοφορία μιας διαταραχής, έτσι ώστε να απαιτούνται περισσότερες δυνάμεις για την κυκλοφορία των διαταραχών [55].

Η μείωση της κινητικότητας της διαταραχής και η αλλαγή στον χαρακτήρα του σφάλματος κάνει την παραμόρφωση στην άκρη της ρωγμής πιο δύσκολη, εξ ου και η ανάπτυξη της ρωγμής λαμβάνει χώρα σε χαμηλά επίπεδα των εξωτερικών φορτίων που εφαρμόζονται στο υλικό.

Στο πλαίσιο των φαινομένων ρωγμάτωσης, ο Louthan ανέφερε ότι η οργάνωση και η κυκλοφορία του υδρογόνου στις διαταραχές μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση των ιδιοτήτων του μετάλλου, διότι η αλληλεπίδραση υδρογόνου-διαταραχών τροποποιεί τις διαδικασίες πλαστικής παραμόρφωσης με τη σταθεροποίηση των μικρο-ρωγμών και με την αλλαγή του ποσοστού σκλήρυνσης. Ωστόσο, ο μηχανισμός της ψαθυροποίησης αναφέρεται περισσότερο σε όλκιμα υλικά από ό, τι σε ψαθυρά, δεδομένου ότι η παραμόρφωση σε ψαθυρά υλικά είναι ήδη περιορισμένη [45,56].

Η ιδέα πίσω από την επίδραση του μαλακώματος (softening effect) είναι η υπόθεση ότι το υδρογόνο μπορεί να μειώσει την τάση θραύσης των υλικών. Όπως παρατηρήθηκε πειραματικά από τον Beachem, η μείωση της μικροσκοπικής πλαστικότητας και η αλλαγή των τρόπων θραύσης συνδέονται με το φαινόμενο της ψαθυρής θραύσης λόγω του υδρογόνου. Θραυστογραφικές παρατηρήσεις σε χάλυβες υψηλής αντοχής έχουν αναφερθεί για την υποστήριξη αυτής της ιδέας. Τέτοια παραμόρφωση εντοπίζεται στην τοπική ζώνη όπου η συγκέντρωση του υδρογόνου είναι κορεσμένη. Η αστοχία του μεταλλικού πλέγματος θα προκύψει όταν η κρίσιμη παραμόρφωση επιτευχθεί εντός της συγκεκριμένης τοπικής ζώνης πριν από την άκρη της ρωγμής, όπως παρουσιάζεται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα [57].

Ο Lynch έδωσε μια εκτενή έκφραση της υποστήριξης της παρατήρησης του Beachem. Ότι το διαλυμένο υδρογόνο στην επιφάνεια της άκρης της ρωγμής διευκολύνει την κυκλοφορία της διαταραχής, αντί να περιορίζει τη μετακίνησή της.



Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης της ρωγμής α) απουσία υδρογόνου, β) παρουσία του υδρογόνου

Η πιο ολοκληρωμένη έρευνα που ασχολείται με τα φαινόμενα αυτά έχει εκτελεσθεί από τους Sofronis και Birnbaum, αναπτύσσοντας τη θεωρία του μηχανισμού της τοπικής πλαστικότητας (HELP). Η βασική αρχή της υπόθεσης είναι ότι η παρουσία του υδρογόνου σε στερεό διάλυμα μειώνει τα εμπόδια για την κίνηση των διαταραχών και αυξάνει την κινητικότητά τους, δημιουργώντας έτσι υψηλές δυνατότητες τοπικών παραμορφώσεων. Η θραύση είναι μια διαδικασία υψηλής τοπικής πλαστικοποίησης μειώνοντας την αντοχή του υλικού προκειμένου να ψαθυροποιηθεί, επειδή η τοπική ζώνη γίνεται μαλακότερη από την παρουσία του υδρογόνου. Βάσει αυτού του μηχανισμού τα χαρακτηριστικά της ανάπτυξη της ρωγμής για τα καθαρά μέταλλα και τα κράματα μετάλλων μπορεί να είναι διαφορετικά. Για καθαρά μέταλλα, η θραύση συμβαίνει κατά μήκος των επίπεδων ολίσθησης και για τα κράματα, η θραύση συμβαίνει κατά μήκος του επιπέδου μέγιστης τάσης που οφείλεται στη δράση των πολλαπλών συστημάτων ολίσθησης [49,50].

Λαμβάνοντας υπόψη τη συμβολή των Tien κ.ά., οι οποίοι πρότειναν ένα μοντέλο για τον προσδιορισμό του υδρογόνου που μεταφέρεται από τη διαταραχή, καθώς και την κινητικότητα των διαταραχών με βάση την υπόθεση του μοντέλου Cottrell-ατμόσφαιρας, οι επιπτώσεις της συγκέντρωσης του υδρογόνου στη διαταραχή μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Boltzmann [51], όπως:

$$[HD]_{dis} = [HD]_{\infty} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right)$$

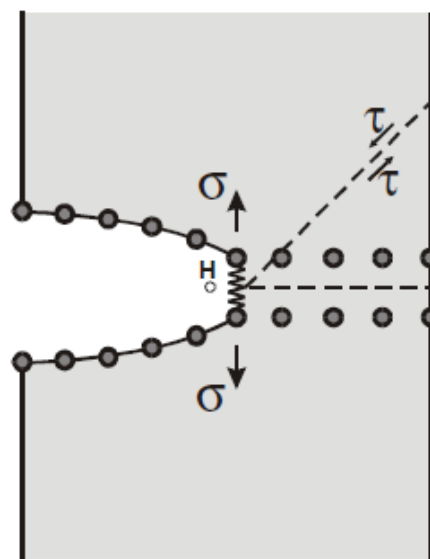
όπου  $E_B$  είναι η δεσμευτική ενέργεια του υδρογόνου στη διαταραχή (0,1 - 0,5 eV),  $k$  είναι η τυπική σταθερά του Boltzmann,  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία,  $[HD]_{dis}$  είναι η συγκέντρωση του υδρογόνου στη διαταραχή, και  $[HD]_{\infty}$  είναι η συγκέντρωση του υδρογόνου σε ισορροπία.

Μια άλλη μορφή πλαστικότητας που οφείλεται στην παρουσία του υδρογόνου είναι η δημιουργία κενών μέσα στο μέταλλο. Ο Nagumo έχει αναπτύξει ένα μοντέλο στο οποίο τα κενά ενώνονται με τη βοήθεια του υδρογόνου, διευκολύνοντας τη δημιουργία και τη σύνδεση των μικρο-κενών. Πειραματικές και θεωρητικές μελέτες για τη σχέση των κενών και της ολκιμότητας έχουν δείξει τη μείωση της όλκιμης αντίστασης στην ανάπτυξη της ρωγμής και την ενίσχυσή της με την παρουσία του υδρογόνου, οι οποίες συνδέονται με την παραμόρφωση που προκάλεσε τα κενά. Η δημιουργία κενών θεωρείται ότι πραγματοποιούνται με τις αλληλεπιδράσεις των διαταραχών στην περιοχή υψηλής πυκνότητας διαταραχών. Οι περισσότερες τοποθεσίες είναι πιθανό ολισθαίνουσες όπως διαπιστώθηκε στις επιφάνειες θραύσης και χαρακτηρίζονται από ραβδώσεις και ημιαποκοπή στην οποία η επέκταση της ρωγμής κατά μήκος των ορίων συμπίπτει με τον προσανατολισμό της διαταραχής. Συνεχείς αντιολισθητικές ταινίες αναπτύσσονται στην κόπωση και είναι πιθανό να ενεργούν με παρόμοιο τρόπο όπως στη διαμόρφωση των μικρο-κενών και τη σύνδεσή τους.

Ωστόσο, μέχρι σήμερα οι θεωρίες όσον αφορά στην επίδραση του υδρογόνου στις διαταραχές και η παραμορφωσιακή κατάσταση των υλικών είναι πολύ διαφορετικώς και ακόμη δεν έχουν προσδιοριστεί ποσοτικά [37].

#### 3.8.2.4 Θεωρία προσρόφησης (Adsorption Theory)

Η θεωρία της προσρόφησης προτείνεται από τον Uhlig και βασίζεται στα κριτήρια του Griffith για θραύση σε ιδανικά ψαθυρά στερεά. Το ατομικό υδρογόνο έχει εξετασθεί το ενδεχόμενο να μειώνει τη δεσμευτική ενέργεια των μεταλλικών ατόμων, ιδίως στη συγκεκριμένη θέση της ακραίας ρίζας της εγκοπής, κάτω από ένα κρίσιμο επίπεδο τάσεων διάτμησης, το οποίο είναι απαραίτητο για τη δημιουργία νέων επιφανειών θραύσης. Αυτό σημαίνει ότι η έναρξη της ρωγμής και η διάδοσή της λαμβάνει χώρα χωρίς τη διάλυση του μετάλλου, όπως απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα [58].



Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού προσρόφησης του υδρογόνου [58]

Η εφαρμογή της θεωρίας της προσρόφησης υδρογόνου δεν έχει ξεκαθαρίσει γιατί η έναρξη και η διάδοση της ρωγμής λαμβάνουν χώρα από τη θραύση του υλικού σε περιορισμένη απόσταση από το άκρο της ρωγμής στην περιοχή των μέγιστων τάσεων και παραμορφώσεων στο επίπεδό της. Επίσης, η ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση του υλικού συνδέεται σχεδόν αποκλειστικά με την πλαστική παραμόρφωση, με αποτέλεσμα οι αλλαγές στην επιφάνεια ενέργειας δεν θα πρέπει να είναι σημαντικές. Αλλά διαφωνίες σε αυτό το μοντέλο έχουν αναφερθεί από τον Hirth, για παράδειγμα, η υποεκτίμηση της ενέργειας που απαιτείται για τη δημιουργία νέων επιφανειών θραύσης και η μη εξέταση της διαδικασίας συνεχούς διάδοσης της ρωγμής. Έτσι, η θεωρία της προσρόφησης δεν είναι απόλυτα επαρκής για να ληφθούν υπόψη τα δυναμικά στάδια της ανάπτυξης της ρωγμής [41,44].

### 3.8.2.5 Θεωρία των υδριδίων (Hydride Theory)

Σε μέταλλα τα οποία έχουν την τάση να σχηματίζουν υδρίδια, ή μπορούν να σχηματίσουν υδρίδια με τη βοήθεια επιβαλλόμενης τάσης, το υδρογόνο έχει σημαντική επίδραση. Τα μέταλλα αυτά ανήκουν στην 5<sup>η</sup> ομάδα στοιχείων του περιοδικού πίνακα (Βανάδιο, Νιόβιο κτλ.), συμπεριλαμβανομένου και του Τιτάνιου και Ζιρκονίου. Σε αυτά τα μέταλλα ο σχηματισμός υδριδίων προκαλεί ρωγμάτωση με τη μέθοδο του ψαθυρού μοριακού αποχωρισμού. Ο μηχανισμός αυτός δεν θα εξετασθεί περαιτέρω, αφού είναι εξαιρετικά απίθανο να παρουσιαστεί ο σχηματισμός υδριδίων (μια διαφορετική Fe-H φάση) στον τομέα του χάλυβα.

Στη βιβλιογραφία ο σχηματισμός υδριδίων αναφέρεται σε συνθήκες με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου, αλλά όχι για διαφορετική φάση [37].

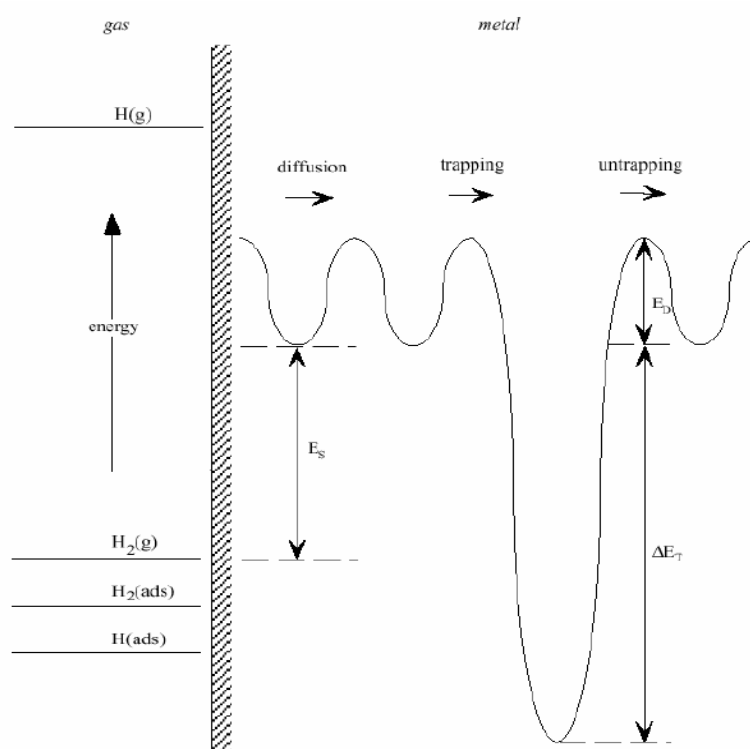
### 3.8.2.6 Θεωρία επίθεσης υδρογόνου (Hydrogen Attack)

Ο μηχανισμός αυτός συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή περίπου σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 150 °C. Σύμφωνα με αυτόν ο μηχανισμός επίθεσης του υδρογόνου ενεργεί ως εξής: τα άτομα του υδρογόνου αντιδρούν με τα καρβίδια για να σχηματίσουν φυσαλίδες μεθανίου, κατά μήκος των συνόρων των κόκκων. Ως συνέπεια, τα σύνορα του κόκκου αποδυναμώνονται, γεγονός που οδηγεί σε διακρυσταλλική θραύση. Σε αυτή τη μελέτη, αυτός ο μηχανισμός δεν θα εξετασθεί περαιτέρω, δεδομένου ότι, εκτός από συγκεκριμένα συστατικά στοιχεία, τα συστήματα μεταφοράς φυσικού αερίου λειτουργούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος [37].



### 3.8.3 Συμπεριφορά του υδρογόνου στα μέταλλα

Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας και της υψηλής διάχυσης σε κατασκευαστικούς χάλυβες (όπως τους μικρο-κρυσταλλοποιημένους χάλυβες), το υδρογόνο είναι πολύ ευαίσθητο στο να παγιδεύεται. Οι παγίδες στην πραγματικότητα βρίσκονται σε όλους τους χώρους του μετάλλου που δεν είναι χώροι διάκενου, όπως για παράδειγμα όρια κόκκων, διαταραχές, κενότητες, εγκλείσματα κ.λπ. Μια σχηματική άποψη της σχέσης της ενέργειας δίδεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης της ενέργειας στην ισορροπία μέταλλου-υδρογόνου, περιλαμβάνοντας παγίδες

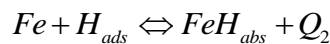
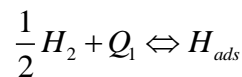
#### 3.8.3.1 Προσρόφιση και απορρόφιση του υδρογόνου

Η είσοδος του υδρογόνου σε μέταλλα είναι αποτέλεσμα της επαφής του μετάλλου με μια εξωτερική πηγή, όπου το υδρογόνο βρίσκεται σε αέρια μοριακή κατάσταση ή σε μορφή ιόντων (στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος) ή υδρογονωμένες ενώσεις. Η διεξόδου του υδρογόνου στον χάλυβα περιλαμβάνει τα στάδια της προσρόφισης των μορίων ή ιόντων, στην επιφάνεια, τη δημιουργία των ενδιάμεσων ειδών με την ικανότητα να διεξδύουν στο

εσωτερικό του μετάλλου ("προσροφημένο ατομικό υδρογόνο", είδος στην περίπτωση του αερίου υδρογόνου, "ενεργό υδρογόνο", ενδιάμεσο είδος στην περίπτωση της διάβρωσης σε υδατικό όξινο μέσο ή καθοδική πόλωση σε υδατικό μέσο), την αποτελεσματική διείσδυση των ειδών αυτών μέσω της επιφάνειας (απορρόφηση) και τη διάδοση του όγκου του υδρογόνου [36,37].

### 3.8.3.2 Δέσμευση του αερίου υδρογόνου (Hydrogen gas charging)

Η διείσδυση του αερίου υδρογόνου απαιτεί την αποσύνδεση του μορίου του υδρογόνου  $H_2$  σε επαφή με την επιφάνεια του μετάλλου και μπορεί να συνοψιστεί σε αυτά τα δύο βήματα:



Η συνολική διαδικασία της διάλυσης ( $Q = Q_2 - Q_1$ ), μπορεί να είναι ενδοθερμική ( $Q > 0$ ) ή εξωθερμική ( $Q < 0$ ). Στις μεταβατικά μέταλλα, όπως ο σίδηρος, η συνολική διαδικασία είναι ενδοθερμική. Το μοριακό υδρογόνο διαχωρίζεται με χαμηλή ενεργειακή τιμή διαχωρισμού (περίπου 30 kJ / mol), αλλά με πολύ μεγαλύτερη Fe-H δεσμευτική ενέργεια (280 kJ / mol) από τη δεσμευτική ενέργεια Fe-Fe (70 kJ / mol).

Η παρουσία προσμείξεων στο περιβάλλον του αερίου είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο, δεδομένου ότι η προσρόφηση των ηλεκτροαρνητικών προσμείξεων (S, O, ...) στην επιφάνεια μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τόσο εμπλοκή ορισμένων χώρων προσρόφησης όσο και την τροποποίηση στη δεσμευτική ενέργεια  $FeH_{ads}$ , καθώς δεν υπάρχουν σημαντικές τροποποιήσεις στην ενέργεια αποχωρισμού. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε τροποποίηση του μηχανισμού ή / και στην κινητική της διείσδυσης του υδρογόνου. Στην περίπτωση των μικρών ποσοτήτων οξυγόνου ή ατμού σε μίγμα υδρογόνου, ο διαχωρισμός του επιφανειακού οξυγόνου επιβραδύνει τη διαδικασία.

Η κινητική της προσρόφησης του υδρογόνου σε μια επιφάνεια χάλυβα εξαρτάται από:

- το είδος των ατόμων που γειτνιάζουν με την επιφάνεια (αποτέλεσμα του ανταγωνισμού των περιοχών προσρόφησης στη φάση αυτή),
- την επιφανειακή μικροδομή και τα χαρακτηριστικά των περιοχών στις οποίες εμφανίζεται η αποσύνδεση του μοριακού υδρογόνου (αποτέλεσμα της παρουσίας των επιφανειακών στρωμάτων των οξειδίων),
- τροποποιώντας την ενέργεια της επιφάνειας και τις ιδιότητες των πιθανών χώρων προσρόφησης.

Επιπλέον, το πιο σημαντικό, σχετικά με την κινητική της απορρόφησης του υδρογόνου, είναι η επίδραση των μηχανικών χαρακτηριστικών της φόρτισης που εφαρμόζεται στην επιφάνεια του χάλυβα [36,37].

### 3.8.3.3 Καθοδική δέσμευση του υδρογόνου (Cathodic hydrogen charging)

Οι μηχανισμοί της διείσδυσης της αέριας φάσης και τις υδατικής φάσης διαφέρουν πολύ. Ωστόσο, κατ' αναλογία με τη σχέση της ισορροπίας που συνδέει τη διαφυγή (fugacity) του υδρογόνου σε αέρια φάση με την ισορροπία της συγκέντρωσης του διαλυμένου υδρογόνου στο πλέγμα (ο όρος "διαλυτότητα" χρησιμοποιείται επίσης για το γεγονός ότι ο όρος αυτός μπορεί να οδηγήσει σε σύγχυση, δεδομένου ότι προφανώς δεν είναι εντός του ορίου διαλυτότητας "σε απόλυτο κορεσμό" των κρυσταλλικών δικτύων), είναι δυνατόν να σχετίζουν τις συνθήκες του υδατικού μέσου με τις χημικές δραστηριότητες του υδρογόνου στον χάλυβα. Ωστόσο, η διαδικασία της καθοδικής εκφόρτισης είναι, γενικά, μια ουσιαστικά αμετάκλητη διαδικασία και, στην πράξη, δεν υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του προσροφημένου υδρογόνου και των πρωτονίων από το υδάτινο περιβάλλον. Η διαφυγή (fugacity) του προσροφημένου υδρογόνου (και, ως εκ τούτου, η δραστηριότητα του υδρογόνου να διαλυθεί αμέσως κάτω από την επιφάνεια) σε μια αλληλεπίδραση μέταλλου / διαλύματος δεν οδηγεί σε "δυναμική ισορροπία" προς την κατεύθυνση της διαφυγής (fugacity) του υδρογόνου στην υδατική φάση. Η σχέση μεταξύ των fugacity του περιβάλλοντος και της δραστηριότητας του υδρογόνου κάτω από την επιφάνεια προκαλεί παραδοχές ως προς τον τύπο και τη σχετική κινητική των διαδικασιών αλληλεπίδρασης (διαδικασία εκφόρτισης και διαδικασία ανασχηματισμού) [36,37].

### 3.8.3.4 Διάχυση (Diffusivity)

Η διάχυση αποτελεί τον βασικό μηχανισμό για την εκπόνηση μοντέλων, έτσι πρέπει να γίνει μια κατανόηση των φαινομένων της ατομικής κυκλοφορίας σε υλικά. Ορισμένοι συγγραφείς πρότειναν ότι η διάχυση του υδρογόνου μέσω μεταλλικών υλικών μπορεί γενικά να εξηγηθεί με βάση μια βασική θεωρία του νόμου του Fick, με τον οποίο μελετάται η επιρροή του χημικού δυναμικού από υδρογόνο. Ο πρώτος νόμος του Fick περιγράφει τη διάχυση που πραγματοποιείται υπό σταθερές χρονικά συνθήκες συγκέντρωσης, ενώ ο δεύτερος νόμος του Fick περιγράφει τη διάχυση που λαμβάνει χώρα υπό χρονικά μεταβαλλόμενες συνθήκες συγκέντρωσης. Σε πραγματικές συνθήκες, οι συντελεστές διάχυσης του υδρογόνου εξαρτώνται από τη θέση, τον χρόνο και τη θερμοκρασία, αλλά η διαχυτικότητα του υδρογόνου μέσω του πλέγματος του μετάλλου (μέσα σε διάκενα) ακολουθεί μια σχέση σύμφωνα με τον Arrhenius:

$$D_L = D_0 e^{-Q/RT}$$

όπου  $D_0$  είναι ο προ-εκθετικός συντελεστής διάχυσης,  $Q$  είναι η ενθαλπία ενεργοποίησης της διάχυσης (το  $E_D$  στο παραπάνω σχέδιο) και  $T$  η θερμοκρασία.

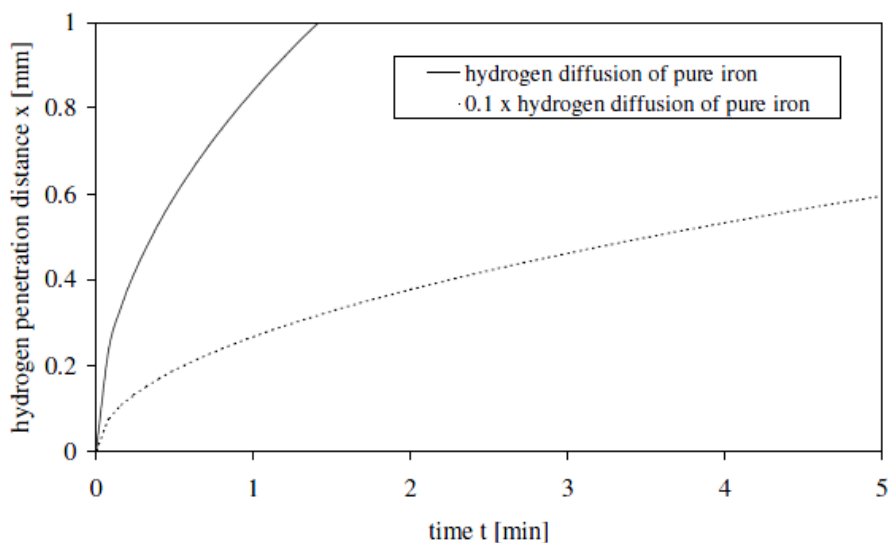
Temperature [°C]	$D_{H_2}$ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$Q$ (kJ·mole <sup>-1</sup> )
RT-740 ( $\alpha$ -range)	1.07E-01	11.14
740-1400 ( $\gamma$ -range)	2.84E-01	31.59
1400-1540 ( $\delta$ -range)	17.05E-01	42.71
>1540 (Liquid state)	8.49E-01	31.57

Παράμετροι διάχυσης σύμφωνα με τη σχέση του Arrhenius για μικρο-κραματοποιημένα μέταλλα

Ο χαρακτηριστικός χρόνος που απαιτείται για να μπορέσει να διεισδύσει το υδρογόνο, το "βάθος διείσδυσης"  $x$  στους τομείς του χάλυβα που εκτίθενται σε περιβάλλον υδρογόνου μπορεί να αποτιμηθεί σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$x = \sqrt{Dt}$$

όπου  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης και  $t$  είναι ο χρόνος. Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση παρουσιάζεται το παρακάτω διάγραμμα:



Η διείσδυση σε βάθος του υδρογόνου σε καθαρό σίδηρο και σε 10 φορές μικρότερο συντελεστή διάχυσης.

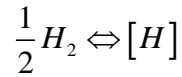
Η διαπερατότητα του υδρογόνου (permeability) αντιστοιχεί στη ροή του υδρογόνου, το οποίο μετράται σε σταθερές συνθήκες, μέσω μιας μεμβράνης.

$$P = K(C_0 - C_s)D/t$$

όπου  $C_0$  και  $C_s$  είναι οι συγκεντρώσεις του υδρογόνου στην είσοδο και την έξοδο αντίστοιχα και  $D$  ο συντελεστής διάχυσης και  $t$  το πάχος της μεμβράνης [36,37].

### 3.8.3.5 Διαλυτότητα (Solubility)

Στην επιφάνεια του μετάλλου πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση απορρόφησης (αντίστροφη αντίδραση από την παγίδευση του υδρογόνου (trapping)) :



όπου η παρένθεση σημαίνει ότι το υδρογόνο απορροφάται από το κανονικό πλέγμα. Αν υποθέσουμε ισορροπία μεταξύ του αερίου υδρογόνου στο κενό και του υδρογόνου στα πλέγματα, μπορεί να παραχθεί η ακόλουθη εξίσωση:

$$C_L = k\sqrt{f_{H_2}}$$

όπου  $C_L$  είναι η συγκέντρωση του υδρογόνου στο μεταλλικό πλέγμα,  $k$  η διαλυτότητα, και  $f$  η διαφυγή (fugacity) του αερίου υδρογόνου. Η διαφυγή (fugacity) περιγράφει τη μη ιδανική συμπεριφορά των αερίων. Πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η διαλυτότητα (solubility)  $k$  ακολουθεί μια σχέση Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\Delta H_s / RT}$$

όπου  $k_0$  είναι ο προ-εκθετικός παράγοντας της διάλυσης,  $\Delta H_s$  είναι η ενθαλπία της διάλυσης, για σίδηρο  $5.0 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \text{ Pa}^{-1/2}$  (ο αριθμός των ατόμων του υδρογόνου σε όγκο σιδήρου ανά μονάδα υδρογόνου υπό πίεση) και  $28.6 \text{ kJ / mol}$  αντιστοίχως. Σε χαμηλές πιέσεις υδρογόνου στο μίγμα αερίου μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ιδανικό αέριο και η διαφυγή (fugacity) μπορεί να αντικαθίσταται από την πίεση  $p$ , η οποία οδηγεί σε:

$$C_L = k\sqrt{p_{H_2}}$$

Αυτός είναι στην πραγματικότητα ο νόμος του Sieverts. Όταν υπάρχουν σχετικά υψηλές πιέσεις, η ακόλουθη σχέση μπορεί να χρησιμοποιείται για να προκύψει η τιμή της διαφυγής (fugacity):

$$f = p \cdot e^{\left(\frac{z_1}{T} + z_2\right) \cdot p}$$

όπου  $z_1$  και  $z_2$  είναι σταθερές. Οι τιμές για  $z_1$  και  $z_2$  είναι  $1.51 \times 10^{-6} \text{ K / Pa}$  και  $-1.04 \times 10^{-11} \text{ 1/Pa}$ , αντίστοιχα.

Η υψηλή τιμή του μερικού γραμμομοριακού όγκου του υδρογόνου  $V_H$  σε σίδηρο οδηγεί στην εξάρτηση της διαλυτότητας του υδρογόνου σε σχέση με τον τομέα των ελαστικών υδροστατικών τάσεων. Στις ζώνες των ελαστικών εφελκυστικών τάσεων, η ελεύθερη ενέργεια από το υδρογόνο που βρίσκεται μέσα στα διάκενα, σε μια δεδομένη συγκέντρωση είναι κατώτερη από την ελεύθερη ενέργεια του υδρογόνου με την ίδια συγκέντρωση σε μια ζώνη που δεν υπόκειται σε ελαστικές εφελκυστικές τάσεις.

Η σχέση μεταξύ της πραγματικής διαλυτότητας σε μια περιοχή ελαστικών εφελκυστικών τάσεων με τη διαλυτότητα χωρίς τάσεις μας δίνει την παρακάτω εξίσωση:

$$C_L = C_0 \cdot \exp\left(\frac{\sigma_h \cdot \bar{V}_H}{RT}\right)$$

όπου  $\sigma_h$  είναι η ελαστική εφελκυστική τάση που ορίζεται ως ο μέσος όρος των τριών κανονικών τάσεων [36,37].

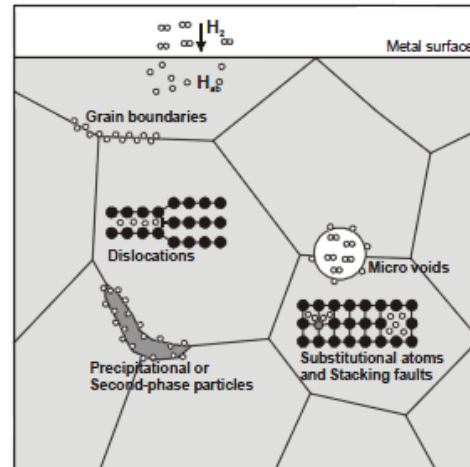
### 3.8.3.6 Παγίδευση(Trapping)

Τα δυο σημαντικά αποτελέσματα της παγίδευσης είναι να μειωθεί η εμφανής διαχυτότητα και η αύξηση της εμφανούς διαλυτότητας του υδρογόνου. Όταν χάλυβας ισορροπεί απέναντι σε ένα σταθερό εξωτερικό χημικό δυναμικό του υδρογόνου, θα απορροφήσει το υδρογόνο με το όριο διαλυτότητας στο πλέγμα του, ενώ επιπλέον το υδρογόνο θα καταλαμβάνει τις παγίδες. Ισορροπία έχουμε όταν κατά το χημικό δυναμικό του υδρογόνου που είναι διανεμημένο σε πλέγματα και παγίδες και το χημικό εξωτερικό δυναμικό γίνουν ίσα.

Έτσι, η φαινομενική διαλυτότητα, ή ολική συγκέντρωση του υδρογόνου, μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερη από τη διαλυτότητα του πλέγματος (της κρυσταλλικής δομής). Ένα άτομο υδρογόνου που έχει παγιδευτεί πρέπει να αποκτήσει μια ενέργεια σημαντικά μεγαλύτερη από την ενέργεια της κρυσταλλικής δομής για να ξεφύγει από την παγίδα. Ως εκ τούτου, ο μέσος χρόνος παραμονής της διάχυσης υδρογόνου ατόμου είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε μια παγίδα από ότι σε ένα πλέγμα. Κατά συνέπεια, με την παρουσία των παγίδων η φαινομενική διαχυτοτητα θα πρέπει να είναι μικρότερη από τη διαχυτοτητα του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτή θα μπορούσε να είναι η αιτία που οι σταθερές διάχυσης του υδρογόνου σε σίδηρο διαφέρουν κατά τάξεις μεγέθους.

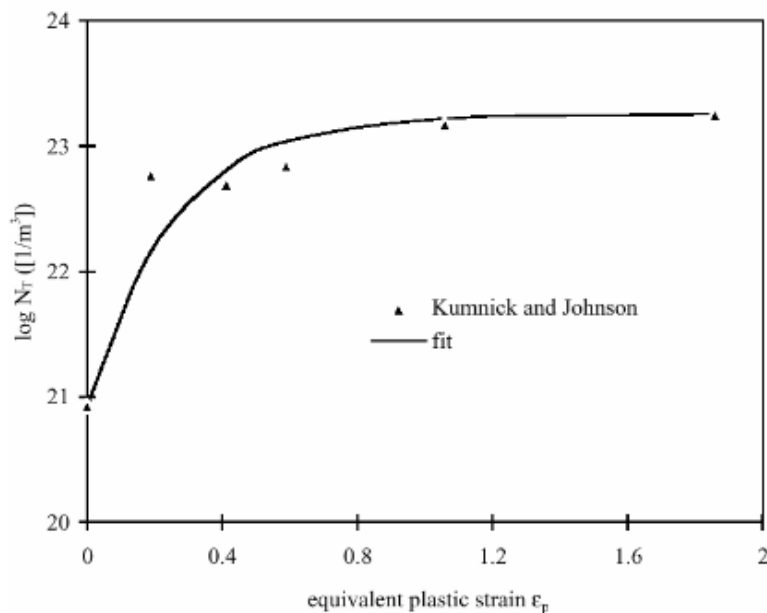
Οι παγίδες αυτές χαρακτηρίζονται από τη φύση τους, δηλαδή αναστρέψιμες ή μη αναστρέψιμες, κορεσμένες ή μη κορεσμένες. Η διαταραχή είναι κορεσμένη, αναστρέψιμη παγίδα, ενώ οι διαταραχές σε πεδία τάσεων, κενά και ρωγμές είναι μη κορεσμένες, αναστρέψιμες παγίδες. Ο παρακάτω πίνακας παρέχει μια γενική εικόνα της δεσμευτικής ενέργειας των διαφόρων παγίδων σε σίδηρο. Πειραματικά, έχει διαπιστωθεί ότι αυξάνει η πυκνότητα των παγίδων με την αύξηση των πλαστικών παραμορφώσεων, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα [36,37].

trap site	$\Delta E_T$ (kJ/mol)
perfect lattice	0
void <sup>1</sup>	-28.6
stress field dislocation <sup>2</sup>	-20 - 0
dislocation core	-60
free surface <sup>3</sup>	-71
grain boundary	-74
Fe <sub>3</sub> C-interface	-84



- <sup>1</sup> enthalpy of solution
- <sup>2</sup> varies with inverse distance from dislocation
- <sup>3</sup> enthalpy of adsorption

Δεσμειτικές ενέργειες σε μερικές παγίδες υδρογόνου σε μέταλλο (α-iron) [36,59]



Ο αριθμός των παγίδων στο μέταλλο σε συνάρτηση με την ισοδύναμη πλαστική παραμόρφωση [36]

Επί του παρόντος, τα φαινόμενα παγίδευσης σε μέταλλα δεν έχουν χαρακτηριστεί καλά και η σύνδεση με την ψαθυροποίηση εξαιτίας της παρουσίας υδρογόνου δεν είναι ξεκάθαρη και μελετάται. Παρά το γεγονός αυτό, πιστεύεται ότι η παγίδευση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ψαθυροποίηση λόγω του υδρογόνου. Είναι δύσκολο, ωστόσο, να λάβει κανείς σαφείς πειραματικές πληροφορίες σχετικά με το ρόλο των παγίδων, λόγω των μικρών συγκεντρώσεων υδρογόνου που συμμετέχουν.

Έχουν βρεθεί πειραματικές αποδείξεις πρόσφατα, που αποδεικνύουν ότι το υδρογόνο δεν είναι ομοιογενώς κατανομημένο στον χάλυβα. Ο Gao έχει διερευνήσει το υδρογόνο διανομής στην περιοχή που γειτνιάζει στην άκρη μιας ρωγμής του χάλυβα στο πλαίσιο φόρτισης μεικτής λειτουργίας I / II με φασματόμετρα μάζας και ο Sun έχει διερευνήσει τη διανομή του υδρογόνου γύρω από ένα άκρο μιας ρωγμής σε fcc μονοκρυσταλλικό μέταλλο. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν δύο μέγιστα για το υδρογόνο διανομής πριν από την εγκοπή: μία κορυφή είναι σε άμεση γειτνίαση με την εγκοπή, που αντιστοιχεί στη θέση του μέγιστου ισοδύναμης παραμόρφωσης, και μια άλλη κορυφή βρίσκεται σε κάποια απόσταση από την εγκοπή που αντιστοιχεί στη θέση της μέγιστης υδροστατικής πίεσης [36,39].

### 3.8.3.7 Μοντελοποίηση της παγίδευσης και μεταφοράς του υδρογόνου

Αν και η βιβλιογραφία προσφέρει ένα σημαντικό ποσό πειραματικών πληροφοριών, λιγότερη προσοχή έχει δοθεί στην αριθμητική μοντελοποίηση. Στην ενότητα αυτή θα εξεταστεί η επίδραση της παγίδευσης για τη μεταφορά του υδρογόνου μέσω του μεταλλικού κρυσταλλικού δικτύου, δηλαδή τη διάχυση του υδρογόνου. Κατά το μοντέλο της μεταφοράς υδρογόνου, γίνεται δεκτό ότι οι παγίδες είναι απομονωμένες, δηλαδή, ότι οι δραστηριότητες αυτές δεν σχηματίζουν ένα εκτεταμένο δίκτυο, και ότι η μεταφορά μεταξύ των παγίδων γίνεται με τη διάχυση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σύμφωνα με τον Oriani, τον Lin και τον Johnson και ο χρόνος που εξαρτάται από τη διάδοση του υδρογόνου με την παγίδευση μπορεί να γράφεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} - D_L \cdot \nabla^2 \cdot C_L = 0$$

όπου η παραπάνω σχέση είναι μια διαφοροποίηση του δεύτερου νόμου του Fick:  $\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \cdot \nabla^2 \cdot C_L$ . Σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του υδρογόνου στις παγίδες είναι συνάρτηση μόνο της συγκέντρωσης του υδρογόνου στο πλέγμα, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} - \frac{D_L}{(1 + \partial C_T / \partial C_L)} \cdot \nabla^2 \cdot C_L$$

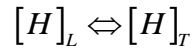


Η ακριβής μορφή του  $\partial C_T / \partial C_L$  θα εξαρτηθεί από το μηχανισμό παγίδευσης. Σε σύγκριση με την τυποποιημένη μορφή της εξίσωσης της διάχυσης, ένας ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης μπορεί να οριστεί ως:

$$D_{eff} = \frac{D}{(1 + \partial C_T / \partial C_L)}$$

Σε πολλές περιπτώσεις η  $D_{eff}$  εξαρτάται από τη συγκέντρωση, αλλά συνήθως δεν είναι δυνατό να υπάρχουν λύσεις της εξίσωσης διάχυσης. Ωστόσο, μερικές χρήσιμες γνώσεις φυσικής μπορούν να ληφθούν από την εξέταση της παραπάνω εξίσωσης.

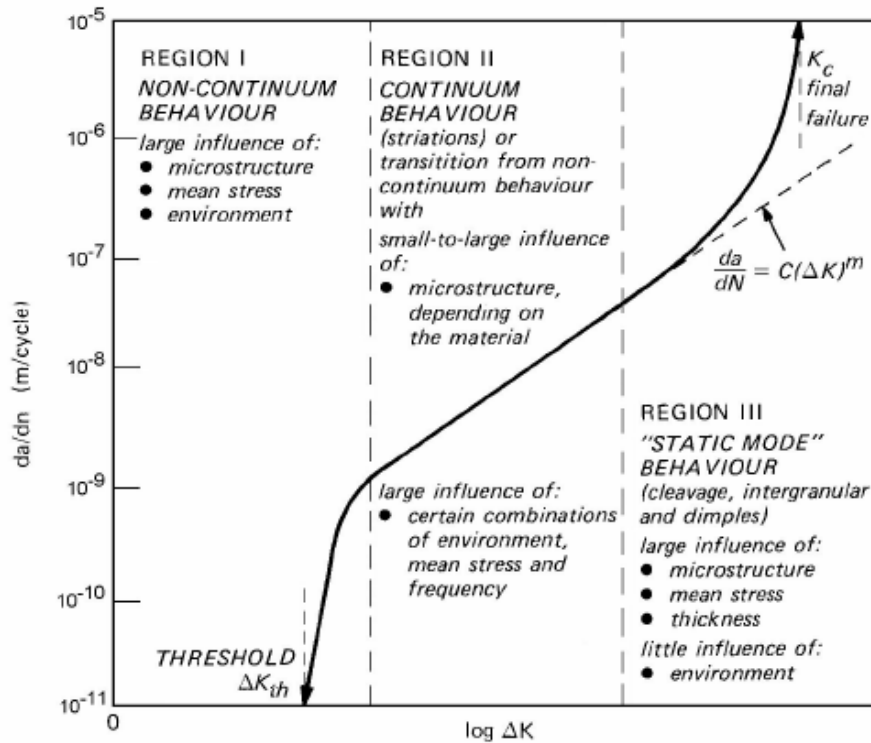
Για τις κορεσμένες παγίδες (Saturable traps (dislocation cores)), στην κατασκευή μιας σχέσης μεταξύ των δύο διανομών του υδρογόνου, η παρακάτω αντίδραση λαμβάνει μέρος:



όπου  $[H]_L$  είναι το άτομο του υδρογόνου σε έναν πλέγμα (Lattice) και  $[H]_T$  είναι το άτομο του υδρογόνου σε μια παγίδα (Trap) [36,39].

### 3.8.4 Επίδραση του αέριου υδρογόνου στο φαινόμενο της κόπωσης

Όπως αναφέραμε και στο κεφάλαιο της κόπωσης, η κόπωση είναι η αστοχία ενός υλικού λόγω της κυκλικής φόρτισης. Η αστοχία του υλικού λόγω κόπωσης αποτελείται από τρεις φάσεις: έναρξη ρωγμής, ανάπτυξη της ρωγμής, και θραύση. Κατά την παρουσία μιας ρωγμής η αστοχία ενός υλικού λόγω της κυκλικής φόρτισης είναι πολύ πιο σύντομη. Ο ρυθμός διάδοσης της ρωγμής (fatigue crack growth -FCG) μπορεί να περιγραφεί από την εναλλαγή του συντελεστή έντασης τάσης ( $\Delta K = K_{max} - K_{min}$ ). Τα στοιχεία δείχνουν ότι ο ρυθμός ανάπτυξης της ρωγμής έχει τρία στάδια, όπως μπορούν να διακριθούν στην παρακάτω καμπύλη.



Σχηματική αναπαράσταση σε λογαριθμική κλίμακα του ρυθμού ανάπτυξης της ρωγμής σε κόπωση σε σχέση με τον συντελεστή έντασης τάσης.  $\Delta K_{th}$ : το κατώφλι του εναλλασσόμενου συντελεστή έντασης τάσης.  $K_c$ : ο κρίσιμος συντελεστής έντασης τάσης.

Τα τρία στάδια μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

- Στο στάδιο I ο ρυθμός διάδοσης της ρωγμής (FCG) είναι μηδενικός ή πολύ μικρός. Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται από το όριο (κατώφλι) εναλλασσόμενου συντελεστή έντασης τάσης  $\Delta K_{th}$ . Ο ρυθμός ανάπτυξης της ρωγμής σε περιβάλλον αέρα είναι πολύ μικρός, συνήθως κάτω από περίπου  $10^{-6}$  mm / κύκλο και  $\Delta K$  της τάξεως των 5 έως 10  $MPa \cdot \sqrt{m}$ . Σημειώστε ότι η παράμετρος αυτή δεν αντικατοπτρίζει την έναρξη της ρωγμής.
- Κατά τη φάση II, ο ρυθμός διάδοσης της ρωγμής (FCG) είναι γραμμικός (σε λογαριθμική κλίμακα) σε σχέση με τον εναλλασσόμενο συντελεστή έντασης τάσης. Η γραμμική σχέση αυτή μπορεί να περιγραφεί από τον νόμο του Paris:  $\frac{da}{dN} = C \cdot \Delta K^m$ . Σε αυτό το στάδιο, η ανάπτυξη της ρωγμής βρίσκεται σε υπέρ-κοκκώδη, όλκιμη ραβδωτή λειτουργία και γενικά σχετίζεται με τη μικροδομή, το επίπεδο των δυνάμεων, και τον λόγο φόρτισης  $R (= S_{min} / S_{max})$ .
- Στο στάδιο III, ο ρυθμός ανάπτυξης της ρωγμής (FCG) είναι πολύ μεγάλος και η ανάπτυξη της ρωγμής ασταθής. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από τον κρίσιμο συντελεστή έντασης τάσης  $K_{Ic}$ .

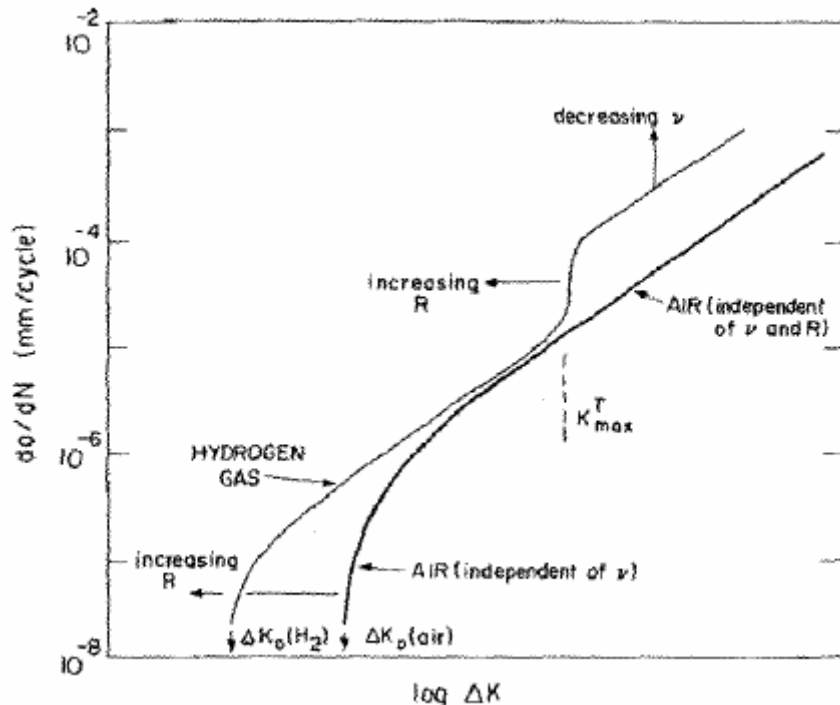
Όλες οι αναφορές που παρατίθενται στη βιβλιογραφία, δείχνουν ότι η επίδραση του υδρογόνου αλλοιώνει την ανάπτυξη της ρωγμής σε κόπωση. Οι περισσότερες εργασίες σχετίζονται με την συμπεριφορά στο στάδιο II.

Κατά τη φάση I, έχει διαπιστωθεί ότι το υδρογόνο μπορεί να επιταχύνει σημαντικά τον ρυθμό ανάπτυξης της ρωγμής σε χαμηλής αντοχής χάλυβα σε σύγκριση με τον αέρα. Η επιτάχυνση εξαρτάται από τον λόγο τάσης και όχι από την κυκλική συχνότητα της κόπωσης. Η επίδραση που βρέθηκε στο ξηρό αέριο υδρογόνου εξηγείται από τον Ritchie που αποδίδει τη διαφορά, σε σύγκριση με τον ρυθμό ανάπτυξης που λαμβάνεται στον αέρα, στην έλλειψη οξυγόνου και υγρασίας. Λόγω της επίδρασης του υδρογόνου σε σχέση με τον υγρό αέρα, φαίνεται ότι υπάρχει μια μεγάλη επιρροή, ειδικότερα σε χαμηλούς λόγους τάσης. Το υδρογόνο δεν ενισχύει την ανάπτυξη της ρωγμής από κόπωση, αλλά εμποδίζει την επιβράδυνση λόγω της εμφάνισης θραυσμάτων οξειδίων. Έτσι, και στον (υγρό) αέρα οι επιπτώσεις του οξυγόνου. Ο μηχανισμός είναι το κλείσιμο ρωγμής (crack closure) από θραύσματα οξειδίων στην επιφάνεια της ρωγμής. Είναι γεγονός ότι, δοκιμές κόπωσης σε περιβάλλον αργού και ήλιου, έδειξε το ίδιο όριο που είχε σε αέριο υδρογόνο. Σημειώστε ότι το πάχος του στρώματος οξειδίου είναι σχεδόν 30 φορές παχύτερο από απλά στρώματα οξειδίου, αφήνοντας το υλικό για το ίδιο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον και την ίδια θερμοκρασία.

Σε σύγκριση με ξηρό αέρα ή αδρανές αέριο, στη φάση II της κόπωσης ο ρυθμός ανάπτυξης της ρωγμής είναι σημαντικά αυξημένος σε αέριο υδρογόνο ή μείγμα αερίων που περιέχουν υδρογόνο. Η αύξηση εξαρτάται από την κυκλική συχνότητα. Με τη μείωση της συχνότητας έχουμε αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης της ρωγμής. Ο ρυθμός ανάπτυξης της ρωγμής είναι ανεξάρτητος από τον λόγο τάσεων της κόπωσης. Ο τύπος του νόμου του Paris δεν έχει επίπτωση σύμφωνα με αναφορές, σε σύγκριση με τα περιβάλλοντα που αναφέρονται. Αν και οι αναφορές δείχνουν αύξηση του τύπου. Ο ρυθμός ανάπτυξης της ρωγμής επίσης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η πίεση του αερίου υδρογόνου.

Ο Ritchie διαπίστωσε ότι στο χαμηλότερο φάσμα ΔΚ τιμών στη φάση II, δεν υπάρχει καμία επίδραση του υδρογόνου, ενώ στο υψηλότερο φάσμα τιμών της ΔΚ στη φάση II, έχουμε υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης της ρωγμής. Στην εκδήλωση στον υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης της ρωγμής μπορεί να αποδοθεί η ψαθυροποίηση λόγω της παρουσίας του υδρογόνου. Ο συντελεστής έντασης τάσης κατά την οποία η εκδήλωση πραγματοποιείται,  $K_{Tmax}$ , εξαρτάται από τον λόγο τάσης. Ο Ritchie υποστηρίζει ότι η τιμή  $K_{Tmax}$  θα πρέπει να είναι ίση με την "πραγματική" τιμή  $K_{Isc}$  στις δυναμικές (κυκλικές) συνθήκες φόρτισης. Ωστόσο, η "δυναμική"  $K_{Isc}$  παράμετρος, αποδεικνύεται από τον Ritchie για χαμηλής αντοχής χάλυβες, δεν μπορεί να μετρηθεί μέσω τυποποιημένων δοκιμών, διότι οι δοκιμές δεν μετρούν την πραγματική συμπεριφορά του υλικού σε υδρογόνο υπό κυκλική φόρτιση, επειδή συνεχώς ανανεωμένες εκτεθειμένες επιφάνειες δημιουργούνται και καινούργιες ρωγμές πραγματοποιούνται. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά πάσα πιθανότητα η τιμή  $K_{Tmax}$  εξαρτάται επίσης από την πίεση του υδρογόνου [35,36,37].

Μια σύνοψη της επίδρασης του υδρογόνου στη συμπεριφορά της ανάπτυξης της ρωγμής εξαιτίας της κόπωσης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχηματική αναπαράσταση των σταδίων της ανάπτυξης της ρωγμής σε συνδυασμό με περιβάλλοντα υδρογόνου σε χαμηλής αντοχής χάλυβες. Το διάγραμμα δεν λαμβάνει υπόψη την επίδραση της πίεσης του υδρογόνου.

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι το αέριο υδρογόνο δημιουργεί αλλοιώσεις στις ιδιότητες του φαινομένου της κόπωσης του χάλυβα χαμηλής αντοχής παρά τις χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου που συμμετέχουν. Οι παράγοντες που συνδέονται με τη μεταφορά του υδρογόνου (αντίστροφη συχνότητα) και τη συγκέντρωση του υδρογόνου (πίεση) αυξάνουν την επίδραση του υδρογόνου.

Μικρές ποσότητες οξυγόνου μειώνουν την επίδραση του υδρογόνου. Το αποτέλεσμα αυτό πρέπει να διερευνηθεί με περισσότερες λεπτομέρειες, ιδίως με την παρουσία άλλων στοιχείων (προσμίξεων) του φυσικού αέριου, όπως  $H_2S$ .

Μια εύλογη εξήγηση της επίδρασης του υδρογόνου δεν είναι δεδομένη σε αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν (εκτός της συμπεριφοράς της φάσης I σε κόπωση). Σε μελέτη του ο Kesten επιχείρησε να εξηγήσει τη φάση II της ανάπτυξης της ρωγμής ενισχυμένη από υδρογόνο, αλλά ο ακριβής μηχανισμός παραμένει ασαφής. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη την κυκλική πλαστική ζώνη στο άκρο της ρωγμής και τον μηχανισμό ρωγμάτωσης με κόπωση, οι κινητές διαταραχές έχουν να διαδραματίσουν ένα σημαντικό ρόλο στην εξήγηση. Με τα χρόνια, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μηχανισμοί όπως αναφέραμε, αλλά μόνο στον HELP μηχανισμό οι κινητές διαταραχές είναι ο παράγοντας «κλειδί» [35,36,37].

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

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

#### **4.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ**

##### **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 αρκετά 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 κύριους εκφραστές την Ε.Ε., 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.

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 το οποίο γίνεται η προσέγγιση του όλου επιχειρήματος, θα μας παρέχει επιπλέον εμπειρία για τη μεταφορά μιγμάτων υδρογόνου και φυσικού αερίου και, με την εφαρμογή τεχνολογιών διαχωρισμού, τη 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 ασφαλείας, 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 μία εκ των οποίων επικεντρώνεται σε κάποιο διαφορετικό βασικό μέρος του όλου συστήματος. Για τους σκοπούς του προγράμματος συμμετέχουν 39 φορείς με εκτεταμένη εμπειρία και ικανότητες, ανάμεσά τους και μεγάλες εταιρείες 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 .

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

- Προκύπτουν σημαντικά επενδυτικά και οικονομικά οφέλη από τη χρήση της υπάρχουσας υποδομής η αξία της οποίας εκτιμάται σε εκατοντάδες δισεκατομμύρια ευρώ.
- 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 παραπάνω 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 τελικού χρήστες.
- Να αναλύσει τις κοινωνικο-οικονομικές παραμέτρους από τη χρήση μεταβατικών συστημάτων φυσικού αερίου/υδρογόνου και να τις συγκρίνει με τα τωρινά συστήματα φυσικού αερίου, δίνοντας ιδιαίτερη σημασία στη δημιουργία και τη διατήρηση θέσεων εργασίας, το κόστος κεφαλαίου και το 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 τον 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 τη σταδιακή μετάβαση στην ολοκληρωμένη οικονομία του υδρογόνου.

- Να δώσει κίνητρα σε όλους τους ενδιαφερόμενους, από την παραγωγή μέχρι τη 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 τη συσκευή του τελικού χρήστη .

## Προσέγγιση

Σε ό,τι αφορά στις πιο τεχνικές παραμέτρους, το πρόγραμμα επικεντρώνει στην ασφάλεια, τα μέτρα που μπορούν να εξασφαλίσουν την ασφάλεια σε μακρόχρονα, στις νόρμες και τα πρότυπα, καθώς και τις 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, τα υλικά, τις κατασκευές, τις συγκυρίες και τον εξοπλισμό σε σχέση με τις συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες των μιγμάτων φυσικού αερίου/υδρογόνου .

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

- Στην μεταφορά του αερίου
- Στην αποθήκευση του αερίου
- Στα συστήματα διανομής του αερίου
- Στις υποδομές του τελικού χρήστη και τις 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 τα ακόλουθα 8 πακέτα εργασίας (Work Packages):

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

Το πρώτο πακέτο 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>ο</sup> ομάδα εργασίας). Παρόλα αυτά, η παραγωγή του υδρογόνου, λαμβάνεται υπόψη στην ανάλυση κύκλου ζωής.

Τα τεχνικά πακέτα εργασίας (2<sup>ο</sup>, 3<sup>ο</sup>, 4<sup>ο</sup>, 5<sup>ο</sup> και 6<sup>ο</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 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.

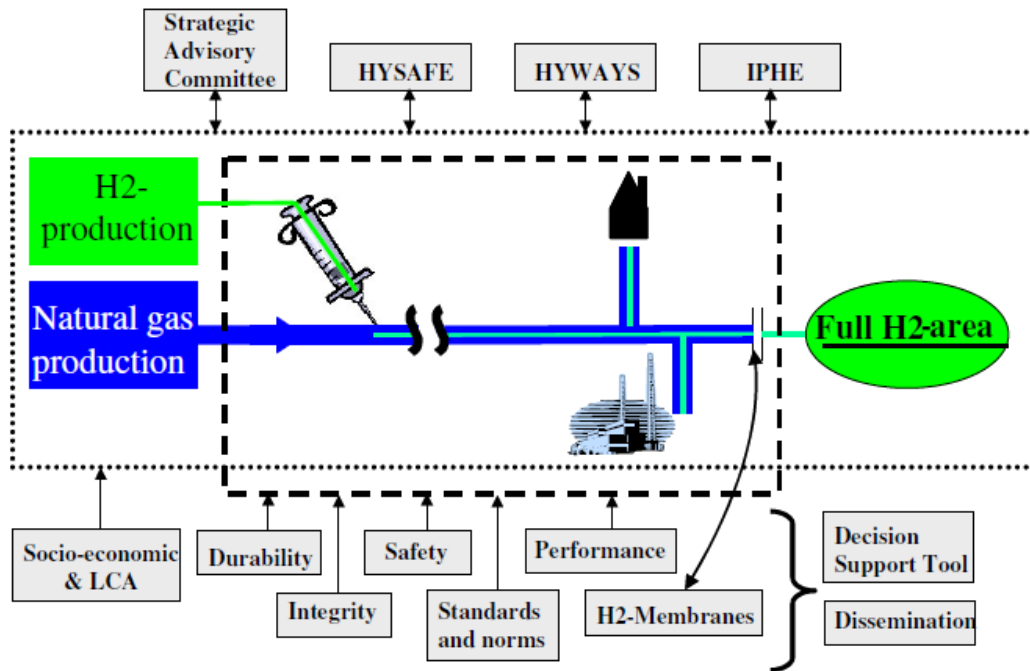
Το 3<sup>ο</sup> πακέτο εργασίας ασχολείται με την ανθεκτικότητα (durability) της παρούσας υποδομής σε συνθήκες μεταφοράς υδρογόνου. Ο τελικός σκοπός της είναι να καθορίσει τα αποδεκτά ποσοστά υδρογόνου που μπορεί να αναμειχθεί με το φυσικό αέριο, με βάση τις επιδράσεις στα χαρακτηριστικά κάθε τμήματος 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



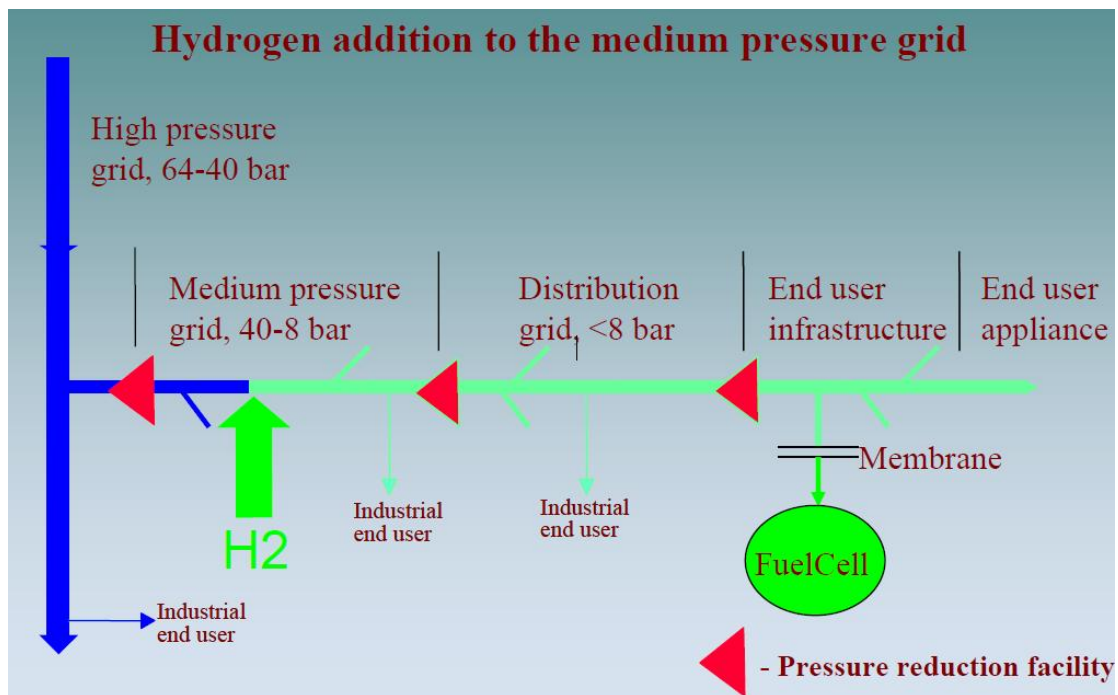
καθυστερήσεων, καθώς και την πρόταση λύσεων ώστε να αποφευχθούν οι καθυστερήσεις αυτές και να δοθούν κατευθυντήριες οδηγίες για την παραγωγή εργαλείων εκτίμησης.

Οι δραστηριότητες του 3<sup>ου</sup> πακέτου εργασίας είναι χωρισμένες σε 6 επιμέρους έργα, των οποίων η παρούσα κατάσταση έχει ως εξής:

- 3.1 (Παρούσα τεχνολογία) 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 στη 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 στη διαπερατότητα του πολυαιθυλενίου PE (PE80 και PE100) και του πολυβινυλοχλωρίδιου PVC, καθώς και στη 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. Οι εργασίες επικεντρώνονται στην εκτίμηση αδιαπερατότητας των παραπάνω συσκευών.
- 3.5 (Οδηγός εκτίμησης ανθεκτικότητας) ο οποίος χρησιμοποιεί 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 εκτελούνται σε Ευρώπη και Η.Π.Α. (HYWAYS, H2 delivery programme, κα.) [35].



Σχηματική αναπαράσταση των βασικών δραστηριοτήτων του προγράμματος NATYRALHY και άλλα Ευρωπαϊκά προγράμματα υδρογόνου που υπάρχει συνεργασία.



Σχηματική αναπαράσταση του δικτύου φυσικού αερίου μετά τη λειτουργία του με μείγμα φυσικού αερίου/ υδρογόνου

## 4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού προγράμματος «NATURALHY», για το 3<sup>ο</sup> πακέτο εργασίας (WORK PACKAGE 3) και για το έργο 3.2 «δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς», το εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (NTUA) διεξήγαγε πειράματα που ο κύριος στόχος τους είναι να καθορίσουν την επίδραση του υδρογόνου στα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στο δίκτυο σωληνώσεων του φυσικού αερίου στην Ευρώπη. Τα μέταλλα τα οποία εξετάστηκαν στην πειραματική διαδικασία είναι τα **API 5L X52** και **API 5L X70**. Τα μέταλλα δοκιμάστηκαν σε κόπωση μέσα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να παραχθεί το υδρογόνο. Οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο (International Standard) **ISO 12135**. Η ατέλεια στα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μια εγκοπή (notch) με μια αρχική ρωγμή στη ρίζα της. Η εγκοπή επεξεργάστηκε στη μηχανή, ακολουθώντας μια διαδικασία προ-ρωγματώσης με κόπωση. Οι γεωμετρία των δοκιμίων και των ατελειών, όπως επίσης και οι διαστάσεις, ακολουθούσαν το πρότυπο ISO 12135. Η εγκοπή και η ρωγμή ήταν σε ακτινική κατεύθυνση του χάλυβινου σωλήνα αντιπροσωπεύοντας έτσι την δημιουργία ενός ελαττώματος μέσω πάχους. Ο στόχος ήταν η μελέτη των παραμέτρων του φαινομένου της κόπωσης σε αξονικά ελαττώματα τα οποία εξελίσσονται σε ρωγμές ή οπές κατά το πάχος, πράγμα που θέτει σε κίνδυνο την ακεραιότητα του αγωγού και, στη συνέχεια, τη συγκράτηση της ροής του αερίου μέσα σε αυτόν.

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ

Το πειραματικό μέρος της εργασίας έγινε σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ISO 12135 για αντοχή σε κόπωση σε δοκίμια που υποβάλλονται σε κάμψη τριών σημείων. Τα μέταλλα δοκιμάστηκαν σε περιβάλλον αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν τέσσερις, δυο για κάθε χάλυβα. Για τον χάλυβα X70 σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου, και για τον χάλυβα X52 επίσης σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου. Επιπλέον, όπως έχουμε αναφέρει, τα δοκίμια είχαν προ-ρωγματωθεί σε κόπωση (Fatigue Pre-cracking) στον αέρα, σύμφωνα με τις προδιαγραφές που δίνονται στο πρότυπο ISO 12135.

Εξοπλισμός

Για τη διενέργεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας και συγκεκριμένα τα ακόλουθα:

- ✓ Υδραυλική μηχανή δοκιμών τύπου MTS 25 tn.
- ✓ Στερεοσκόπιο τύπου MZ6 του οίκου LEICA.
- ✓ Ηλεκτρολυτικό κελί, ειδικά κατασκευασμένο να προσαρμόζεται στη μηχανή δοκιμών, από διαφανές PVC.
- ✓ Κοπτικό μηχανήμα τύπου DISCOTOM του οίκου STRUERS.



Κεφαλή της υδραυλικής μηχανής σε λειτουργία και το ηλεκτρολυτικό κελί από PVC

Περιγραφή παραμέτρων και συνθηκών πειραματικής διαδικασίας

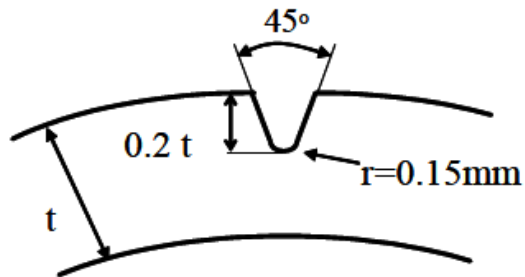
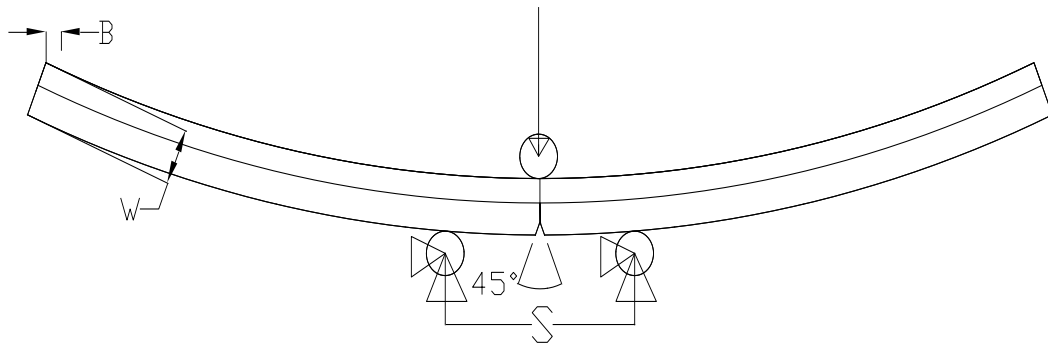
Οι δόκιμες κόπωσης διεξήχθησαν σύμφωνα με τις παρακάτω παραμέτρους:

- ✓ Συχνότητα κύκλων κόπωσης (Frequency):  $f=0.05$  Hz
- ✓ Λόγος φορτίου:  $R=S_{\max}/S_{\min}= 0.5$
- ✓ Τύπος κυκλικής φόρτισης: ημιτονοειδής
- ✓  $K_{\max}$  αντιπροσωπεύει τα 70 bar εσωτερικής πίεσης στο σωλήνα
- ✓  $K_{\min}$  αντιπροσωπεύει τα 35 bar εσωτερικής πίεσης στο σωλήνα

Η διάδοση της ρωγμάτωσης σε κόπωση στον αέρα και στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα μετρήθηκε με τη χρήση επικαλυμμένων μετρητών ρωγμής (coated crack gages). Ο μετρητής ρωγμής κολλήθηκε στο δοκίμιο κάτω από τη ρωγμή και σχιζόταν μαζί με αυτό κατά την διάρκεια της κόπωσης και την ανάπτυξη της ρωγμής. Τα σήματα που λάμβανε ο υπολογιστής ήταν μέγιστα ηλεκτρικής τάσης. Κατά τη φάση της πειραματικής διαδικασίας των δοκιμών των μετάλλων στο ηλεκτρολυτικό κελί, τα δοκίμια καλύφθηκαν με μονωτικό υλικό (Sikaflex-είναι ένα αυτοεπιπεδούμενο επικολλητικό πολυουρεθανικής βάσης, ενός συστατικού, που πήζει με την υγρασία για τη δημιουργία ανθεκτικού ελαστομερούς). Το συστατικό αυτό είναι αδιάβροχο (χρησιμοποιείται ως στεγνωτικό σε σκάφη από συνθετικά υλικά), έχει αυξημένη ελαστικότητα και έτσι αποφεύγεται ο κίνδυνος να σπάσει σε κάποιο σημείο η επικάλυψη που θα είχε ως συνέπεια την αλλοίωση των αποτελεσμάτων.

Για τις δοκιμές της κόπωσης παράγεται ένα διάγραμμα, που δείχνει τον νόμο του Paris σε λογαριθμική μορφή για κάθε περίπτωση. Επιπλέον, υπολογίζονται οι παράμετροι του νόμου του Paris,  $m$  και  $C$ .

Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν API 5L X52 (supplied by GDF) και API 5L X70 (supplied by ISQ) από σωληνώσεις που βρίσκονται σε λειτουργία. Η γεωμετρία των δοκιμών αντιστοιχεί σε τόξα των  $45^\circ$ . Τα δοκίμια, επίσης, έχουν τύχει επεξεργασίας σε μηχανή ώστε να αποκτήσουν εγκοπές. Η προ-ρωγμάτωση του δοκιμίου γίνεται από την ρίζα της εγκοπής και εκτείνεται ακτινικά. Η εγκοπή εκτείνεται σε όλο το πάχος  $B$  του δοκιμίου και έχει βάθος  $0.2W$ . Το στόμιο της εγκοπής σχηματίζει γωνία  $45^\circ$  με τα τοιχώματα και έχει ακτίνα στην κορυφή της ρωγμής  $0.15$  mm. Τα ακριβή στοιχεία των δοκιμών φαίνονται στο παρακάτω σχήμα και συνοψίζονται:



Γεωμετρικά του δοκιμίου και της εγκοπής

Διαστάσεις δοκίμων από τα δύο υπό μελέτη μέταλλα, ακολουθώντας το πρότυπο ISO :

	<u>Μέταλλο X70</u>	<u>Μέταλλο X52</u>
<b>Διάμετρος σωλήνα</b>	D=711 mm	D=610 mm
<b>Πάχος</b>	B= 10 mm	B= 10 mm
<b>Πλάτος</b>	W=13.2 mm	W=11 mm
<b>Διάστημα μήκους μεταξύ των στηρίξεων</b>	S=53.4 mm	S=53.4 mm
<b>Εγκοπή</b>	=2.64 mm	=2.2 mm
<b>Προ-ρωγμη κόπωσης</b>	≈ 5mm	≈ 3.5mm
<b>Ονομαστικό μήκος ρωγμής</b>	a=7.5 mm	a=5.5 mm

Σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ISO 12135:2002, προτείνεται  $0.45 \leq a/W \leq 0.75$ . Η επιλογή των παραπάνω διαστάσεων είναι εντός του περιορισμού που προτείνεται για δόκιμή σε κάμψη τριών σημείων. Επίσης, ισχύει και ο εξής περιορισμός:  $1 < W/B < 4$  (συνιστάται  $W/B = 2.0$ ).

### Περιβάλλον υδρογόνου

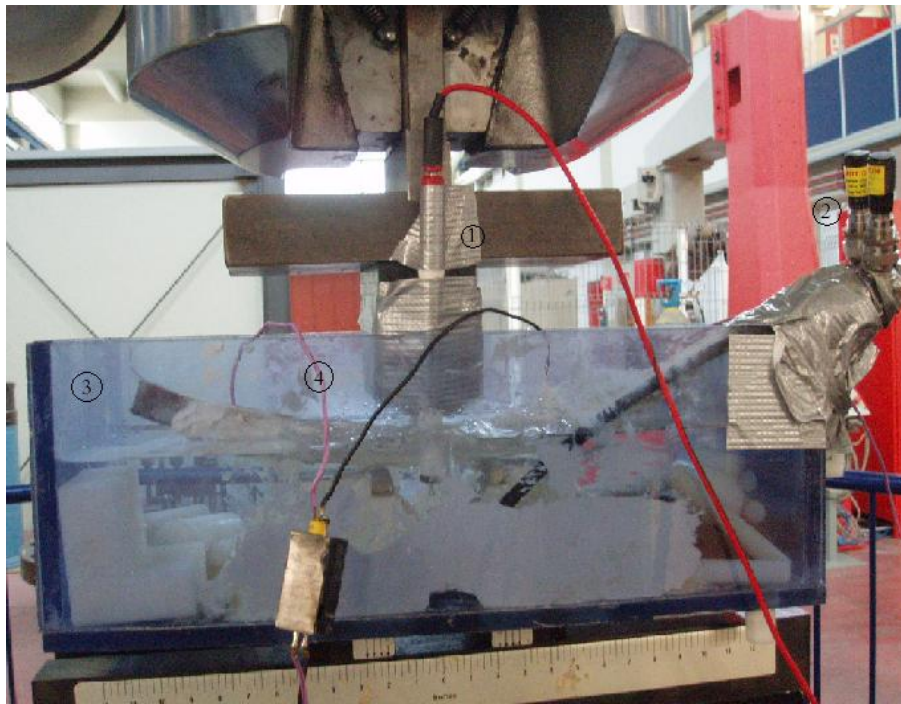
Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε μέσα σε συνθετικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα NS4 (Natural Soil 4), το οποίο αποτελεί ένα τεχνητό μέσο προσομοίωσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος όπου λειτουργεί ο αγωγός. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Το χημικό διάλυμα ήταν συνολικού όγκου 2 lt, ούτως ώστε να χωρέσει στον όγκο του ηλεκτρολυτικού κελιού από PVC.

Chemical compound	Formula	Concentration, mg/l
Potassium chloride	KCl	122
Sodium hydrogen carbonate	NaHCO <sub>3</sub>	483
Hydrated calcium chloride	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	181
Hydrated magnesium sulphate	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	131

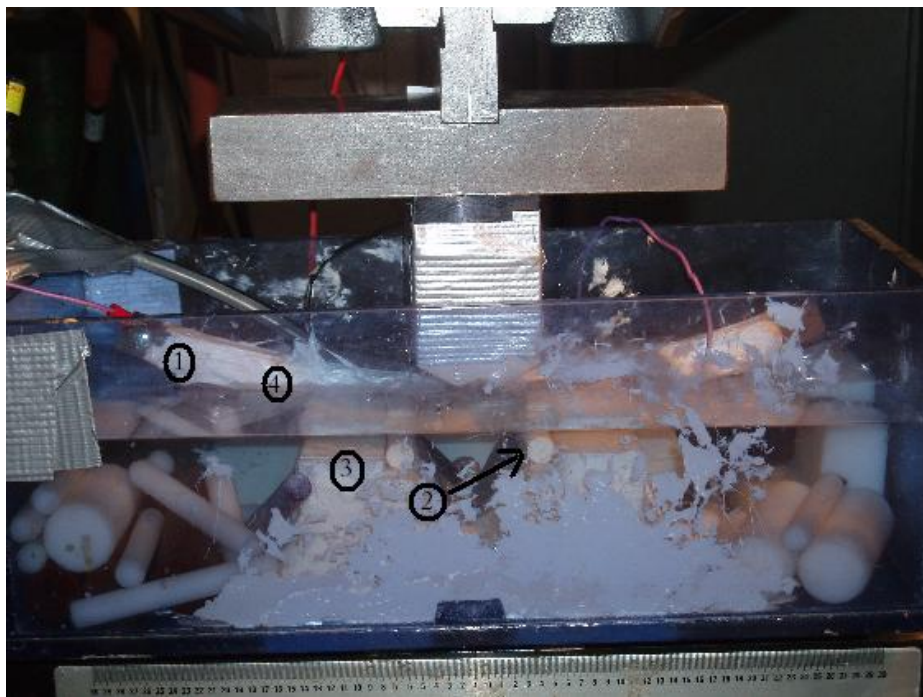
Χημική σύσταση του συνθετικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος NS4

Τα χαλύβδινα δοκίμια χρησιμοποιήθηκαν ως κάθοδος στην ηλεκτροχημική αντίδραση και ένα ηλεκτρόδιο από πλατίνα ως άνοδος. Το διάλυμα διατηρούνταν σε επίπεδα PH 6.8 έως 7, σε όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής κόπωσης τριών σημείων σε κάμψη, το δοκίμιο συνεχώς φορτιζόταν με υδρογόνο σε όλο το πείραμα. Αυτό επιτεύχθηκε με την τοποθέτηση μιας βάσης, ενός ηλεκτρολυτικού κελιού από PVC, στα εξαρτήματα της μηχανής όπου γινόταν η κάμψη των τριών σημείων και τη χρήση περιβλήματος από πολυαικετάλιο (polyacetale) στη βάση του κελιού για να καλυφθούν τα μεταλλικά εξαρτήματα της μηχανής. Τα τρία σημεία επαφής του δοκιμίου ήταν υψηλής αντοχής κεραμικοί κύλινδροι. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (υψηλής αντοχής και όχι αγωγίμα υλικά) σε όλη τη διάταξη, επιλέχθηκαν ώστε να αποκλείσουν πρόσθετες παραμορφώσεις λόγω των εξαρτημάτων, και για την εξάλειψη ρευμάτων διασποράς. Επιπλέον, το κελί ήταν σφραγισμένο χρησιμοποιώντας πολυουρεθάνη ούτως ώστε να είναι στεγανό. Τα αέρια που παρέχονταν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν το άζωτο (N<sub>2</sub>) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Τα αέρια που χρησιμοποιούνται (80% CO<sub>2</sub> και 20% N<sub>2</sub>) δημιουργούν φυσαλίδες, σταθεροποιούν το διάλυμα και απομακρύνουν το οξυγόνο. Το δοκίμιο ήταν επικαλυμμένο με ειδική πολυουρεθάνη, αφήνοντας μόνο την εγκοπή και τη ρωγμή να εκτίθενται στο διάλυμα, για την επίτευξη της εισαγωγή του υδρογόνου σε αυτό τον τομέα και μόνο. Οι μετρητές ρωγμής (Crack Gages) όπως αναφέραμε χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της ανάπτυξης της ρωγμής κατά τη διάρκεια της κόπωσης. Οι μετρητές ρωγμής καλύφθηκαν από υπερ-ελαστικό μέσο που κρατούσε τους μετρητές της ρωγμής απομονωμένους από το υδατικό περιβάλλον.

Η πυκνότητα του ρεύματος κατά τη διάρκεια τη ηλεκτρολυτικής διαδικασίας ρυθμίζονταν στα  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Παρακάτω θα παρουσιάσουμε κάποιες εικόνες που λήφθηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας:



Πειραματική διάταξη διεξαγωγής δοκιμών σε περιβάλλον υδρογόνου. 1: πλατίνα-άνοδος, 2: παροχές με ρυθμιστή από φιάλες  $\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2$ , 3: ηλεκτρολυτικό κελί από PVC, 4: καλώδια σύνδεσης του crack gage και του υπολογιστή

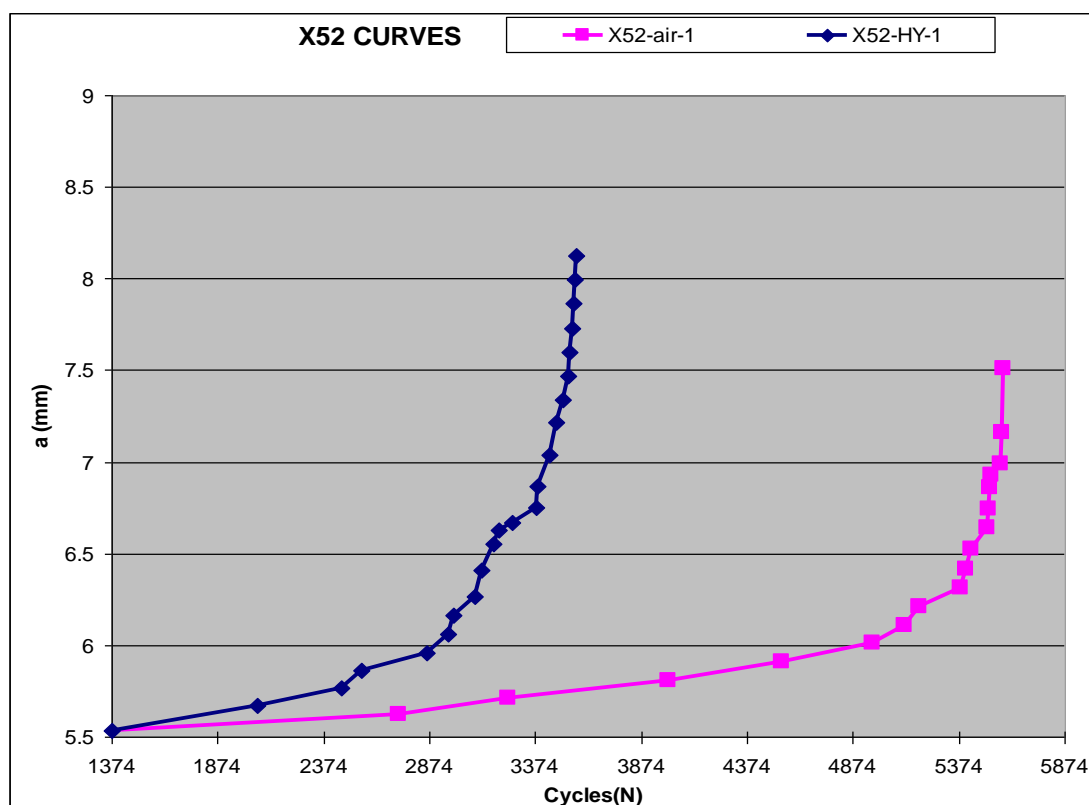


1: δοκίμιο μετάλλου-κάθοδος, 2: κεραμικά κυλινδρικά στηρίγματα, 3: υδατοστεγείς βάσεις πολυαικετάλης, 4: μονωτικό υλικό-Sikaflex

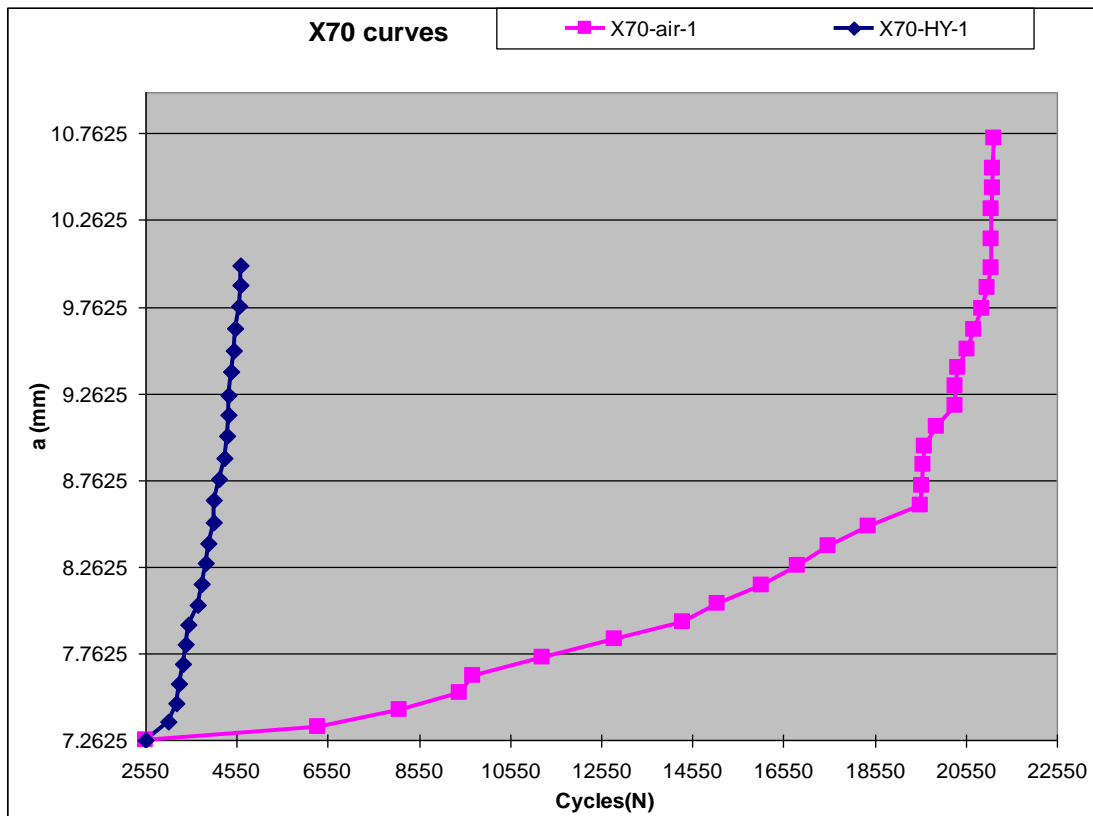


**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Στις δοκιμές κόπωσης, δύο διαγράμματα χρησιμοποιήθηκαν για να επεξηγήσουν την επίδραση του υδρογόνου. Οι παρακάτω εικόνες δείχνουν τα διαγράμματα της ανάπτυξης της ρωγμής σε χιλιοστά (mm) σε σύγκριση με τους κύκλους της κόπωσης. Τα διαγράμματα αποτυπώνουν το αποτέλεσμα της μείωσης στον κύκλο ζωής του χάλυβα σε σχέση με την παρουσία υδρογόνου. Οι καμπύλες αναφέρονται για τα δυο είδη μετάλλων X52 και X70 σε περιβάλλον αέρα και περιβάλλον υδρογόνου. Η ανάπτυξη της ρωγμής μετρήθηκε από τα Crack Gages τα οποία αποτελούνται από 45 grids και είναι συνολικά 5 mm. Ο υπολογιστής έπαιρνε τα στοιχεία για την ανάπτυξη της ρωγμής σε mV/V, καθώς σκίζονταν το crack gage που ήταν κολλημένο πάνω στο μέταλλο. Η καμπύλη που έδινε ήταν mV/V σε σχέση με τον χρόνο (sec). Για να έχουμε τη μετατροπή από mV/V σε mm έπρεπε κάθε φορά να την υπολογίσουμε. Υπολογίζαμε τα χιλιοστά (mm) που αντιστοιχούν σε ένα grid. Επίσης, μετρούσαμε πόσα mV/V είναι με ανοιχτό και πόσα με κλειστό κύκλωμα και τη διαφορά τους την διαιρούσαμε με 45 (όσα και τα συνολικά grid του crack gage) για να βρούμε πόσα mV/V αντιστοιχούν σε ένα grid. Η κόπωση είναι μια επαναληπτική διαδικασία και κάθε φορά απαιτεί και νέο υπολογισμό για την ανάπτυξη της ρωγμής από τα στοιχεία που έπαιρνε από το κύκλωμα του υπολογιστή με την συσκευή SPIDER και το crack gage.



Καμπύλες κόπωσης του χάλυβα X52 σε αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου



Καμπύλες κόπωσης του χάλυβα X70 σε αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου

Για κάθε χάλυβα, τρία (3) πειράματα πραγματοποιήθηκαν για κάθε περίπτωση, δηλαδή στον αέρα και στο περιβάλλον του υδρογόνου. Η αρχική τιμή  $\Delta K$  ήταν ίση με  $22 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ .

Διαπιστώθηκε με τη χρήση μοντελοποίησης πεπερασμένων στοιχείων (ANSYS) ότι, προκειμένου να προσομοιώσουμε σωλήνες από χάλυβα X52, με μέγιστη εσωτερική πίεση 70 bar και σε δοκιμές κάμψης τριών σημείων, μια δύναμη των 3.6 kN πρέπει να χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση του σωλήνα X70 μια δύναμη 4.8 kN αντίστοιχα.

- Για δοκίμια από χάλυβα X52 και για αρχική ρωγμή  $a_0=5.5 \text{ mm}$  ο μέγιστος συντελεστής έντασης τάσης είναι  $K_{\max} = 44 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$  και η διαφορά του συντελεστή έντασης τάσης  $\Delta K = 22 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ .
- Για δοκίμια από χάλυβα X70 και για αρχική ρωγμή  $a_0=7.5 \text{ mm}$  ο μέγιστος συντελεστής έντασης τάσης είναι  $K_{\max} = 56 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$  και η διαφορά του συντελεστή έντασης τάσης  $\Delta K = 28 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ .

Όπως αναφέραμε, ο υπολογισμός των συντελεστών έντασης τάσης για δοκιμές κάμψης τριών σημείων γινόταν σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ISO 12135. Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής:

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

όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση  $B=B_N$ ,  $K_Q$  είναι ο προσωρινός συντελεστής έντασης τάσης, η δύναμη  $F_Q$  ορίστηκε ύστερα από μοντελοποίηση και χρήση προγράμματος H/Y και ο παράγοντας  $\left[ g_1 \left( \frac{a_o}{W} \right) \right]$  δίνεται από την παρακάτω σχέση:

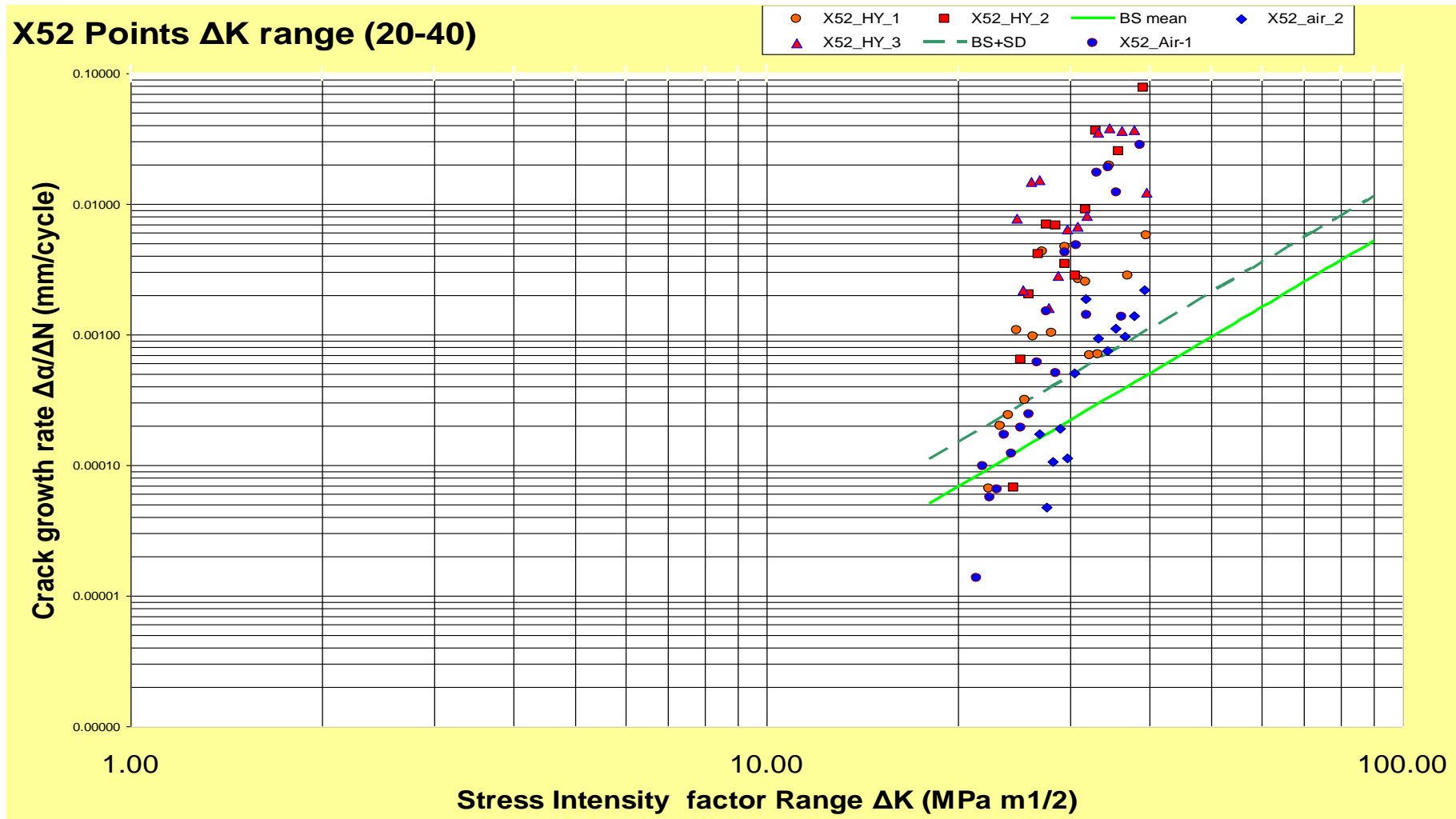
$$g_1 \left( \frac{a_o}{W} \right) = \frac{3 \left( \frac{a_o}{W} \right)^{0.5} \cdot \left[ 1.99 - \left( \frac{a_o}{W} \right) \cdot \left( 1 - \frac{a_o}{W} \right) \cdot \left( 2.15 - \frac{3.93 \cdot a}{W} + \frac{2.7 \cdot a_o^2}{W^2} \right) \right]}{2 \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot a_o}{W} \right)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

Ο περιορισμός τον οποίο έχει ο προσωρινός συντελεστής έντασης τάσης είναι ο εξής:

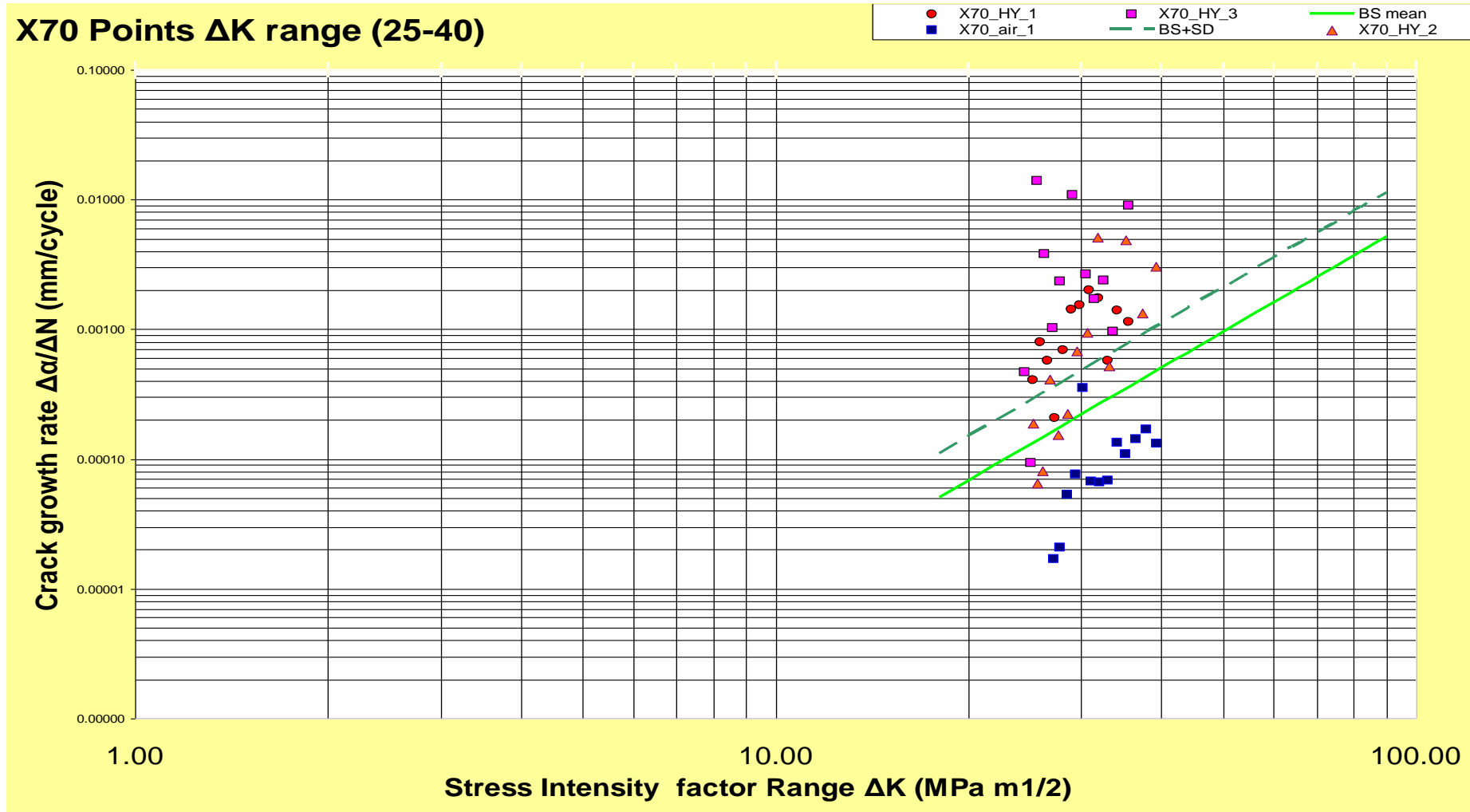
$$a_o, B, (w - a_o) \geq 2.5 \cdot \left( \frac{K_Q}{R_{p0.2}} \right)^2$$

όπου  $R_{p0.2}$  είναι το όριο διαρροής στο 0,2% (offset yield stress) της παραμόρφωσης κάθετα στο επίπεδο της ρωγμής στην θερμοκρασία της δοκιμής.

Τα σημεία ( $\Delta K, \Delta a / \Delta N$ ) τα οποία προκύπτουν από τα πειράματα φαίνονται ως νέφος σημείων στα παρακάτω διαγράμματα. Επίσης, φαίνονται και δυο καμπύλες του British standard:



Νέφος πειραματικών σημείων για τον χάλυβα X52 στον αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου



Νέφος πειραματικών σημείων για τον χάλυβα X70 στον αέρα και σε περιβάλλον υδρογόνου

Οι αντίστοιχες εξισώσεις του Paris που λαμβάνονται με την προσαρμογή των σημείων που προκύπτουν από τα πειράματα:

➤ X70 στον αέρα:  $\frac{da}{dn} = 4.13E - 10 \cdot \Delta K^{3.6176}$  με  $R^2=0.75$

➤ X70 στο υδρογόνο:  $\frac{da}{dn} = 5.69E - 08 \cdot \Delta K^{2.7997}$  με  $R^2=0.5$

➤ X52 στον αέρα:  $\frac{da}{dn} = 1.7E - 09 \cdot \Delta K^{3.8746}$  με  $R^2=0.7$

➤ X52 στο υδρογόνο:  $\frac{da}{dn} = 2.51E - 09 \cdot \Delta K^{4.1154}$  με  $R^2=0.51$

Το μήκος διάδοσης ρωγμής των δειγμάτων είναι πολύ μικρό (μόλις 2 mm πριν την πλαστική κατάρρευση) για τον αρχικό  $\Delta K$  που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Η διάρκεια του κάθε πειράματος ήταν 4 ημέρες για τη συχνότητα που χρησιμοποιήθηκε. Υπενθυμίζεται ότι το δοκίμιο έχει πλάτος  $W = 13.2$  mm με  $a_0 = 7.5$  mm για τον χάλυβα X70 και πλάτος  $W = 11$  mm, με  $a_0 = 5.5$  mm για τον χάλυβα X52. Τα ανωτέρω θέματα επισημαίνονται διότι θα έχουμε πολύ λίγα σημεία ( $\Delta K$ ,  $\Delta a / \Delta n$ ) που θα προέρχονται από κάθε πείραμα. Είναι σαφές ότι τα προβλήματα αυτά επηρέασαν τη δημιουργία των λογαριθμικών καμπυλών  $\log(\Delta K$ ,  $\Delta a / \Delta n$ ) στην περίπτωση του υδρογόνου. Πιθανώς με ένα μεγαλύτερο αριθμό πειραμάτων θα ήταν δυνατό να επιτευχθεί μια καλύτερη προσέγγιση της καμπύλης για τα πειραματικά δεδομένα. Δηλαδή, να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο το  $R^2$ .

Στις ίδιες συνθήκες, οι κύκλοι που πραγματοποιήθηκαν για την αστοχία ήταν:

Για τον χάλυβα X70 με αρχική τιμή  $\Delta K = 26.5MPa\sqrt{m}$

➤ Στον αέρα  $N_f = 22560$

➤ Στο υδρογόνο  $N_f = 4450$

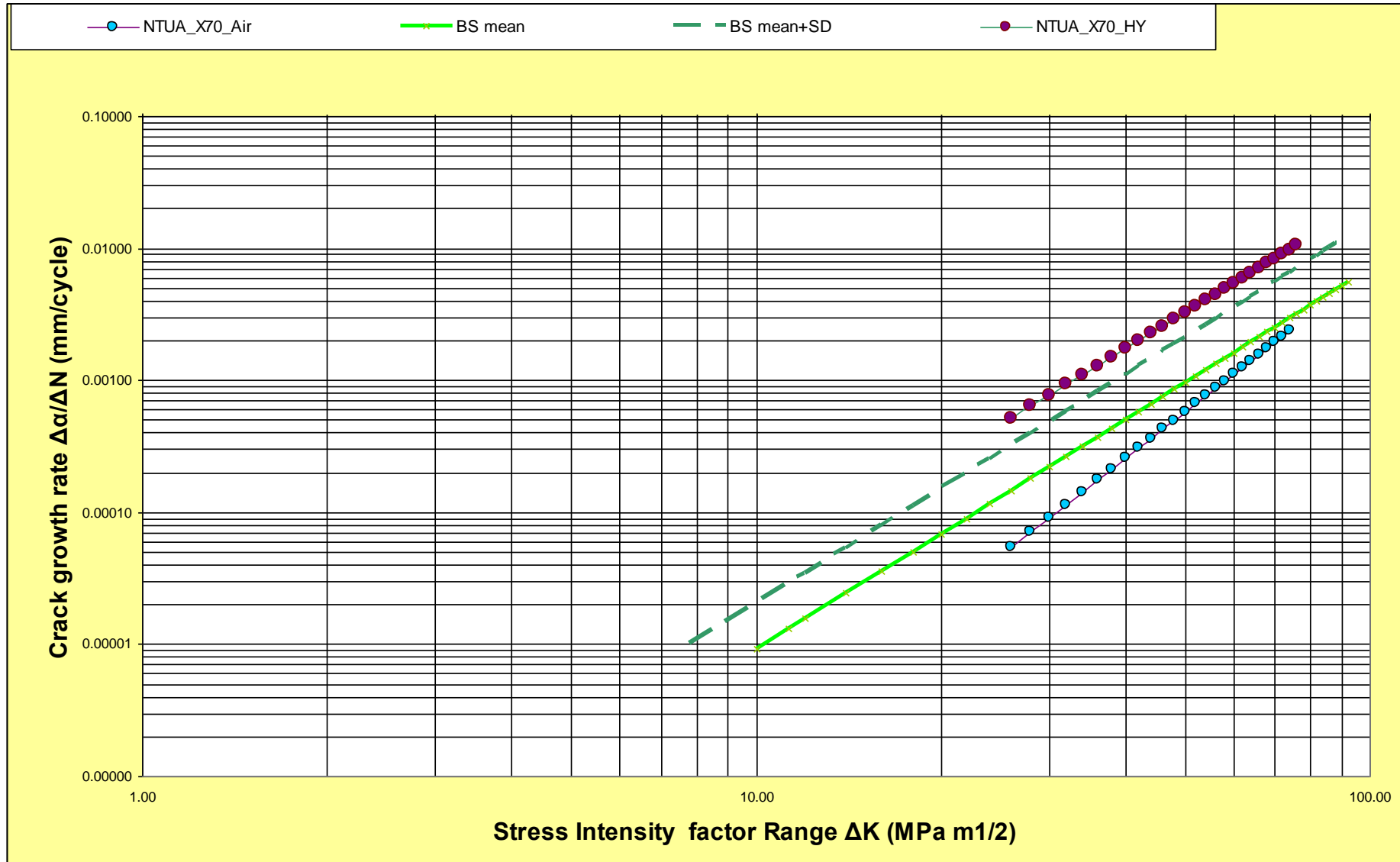
Για τον χάλυβα X52 με αρχική τιμή  $\Delta K = 22.4MPa\sqrt{m}$

➤ Στον αέρα  $N_f = 5582$

➤ Στο υδρογόνο  $N_f = 3570$

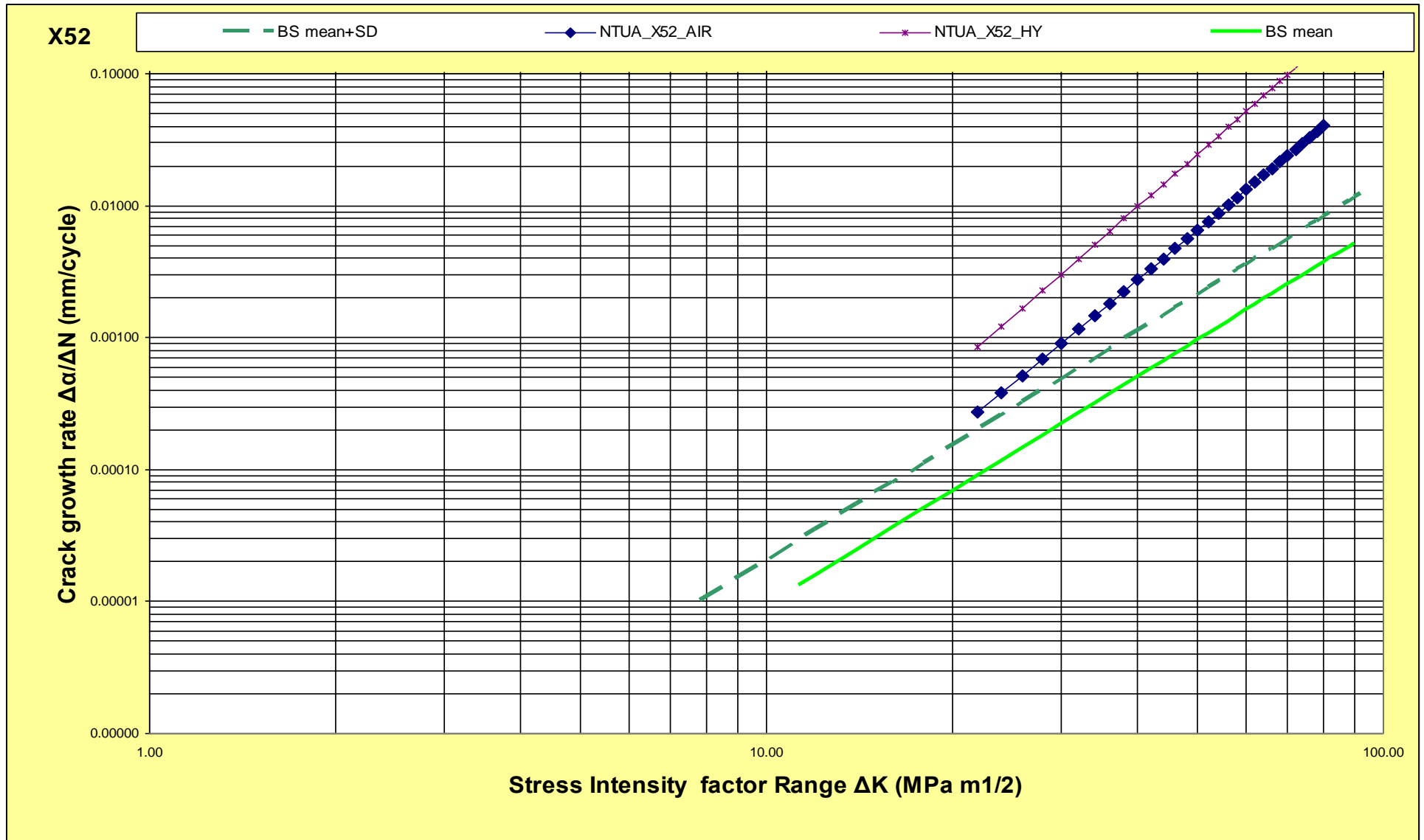
Ωστόσο, η μείωση της αντοχής για τον χάλυβα, λόγω της παρουσίας υδρογόνου έχει αποδειχθεί.

Παρακάτω παρουσιάζουμε τις καμπύλες για τα δυο μέταλλα που πρόεκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με τις εξισώσεις του Paris.

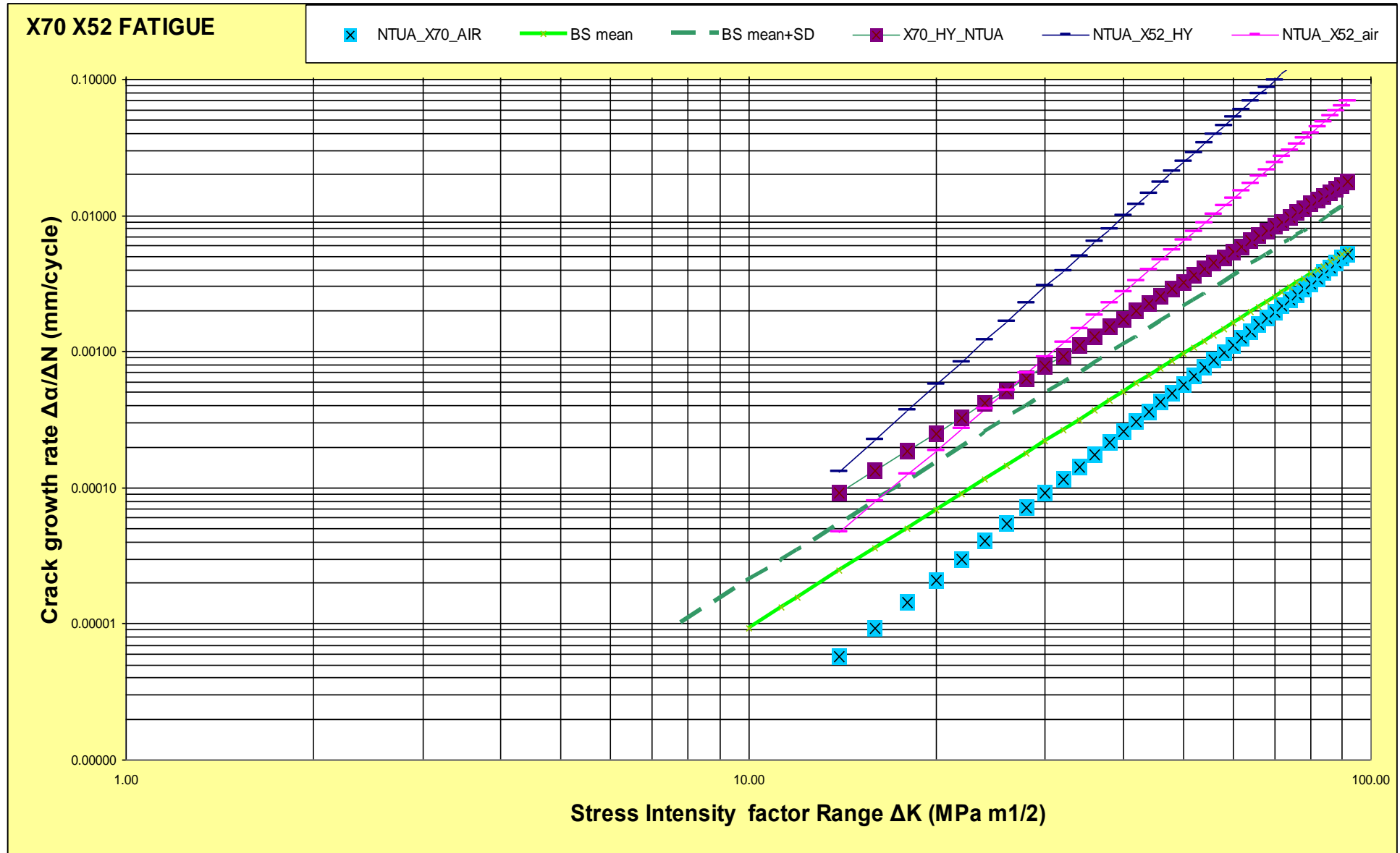


Καμπύλες ΔK του χάλυβα X70 στον αέρα και το υδρογόνο μαζί με τις καμπύλες BS





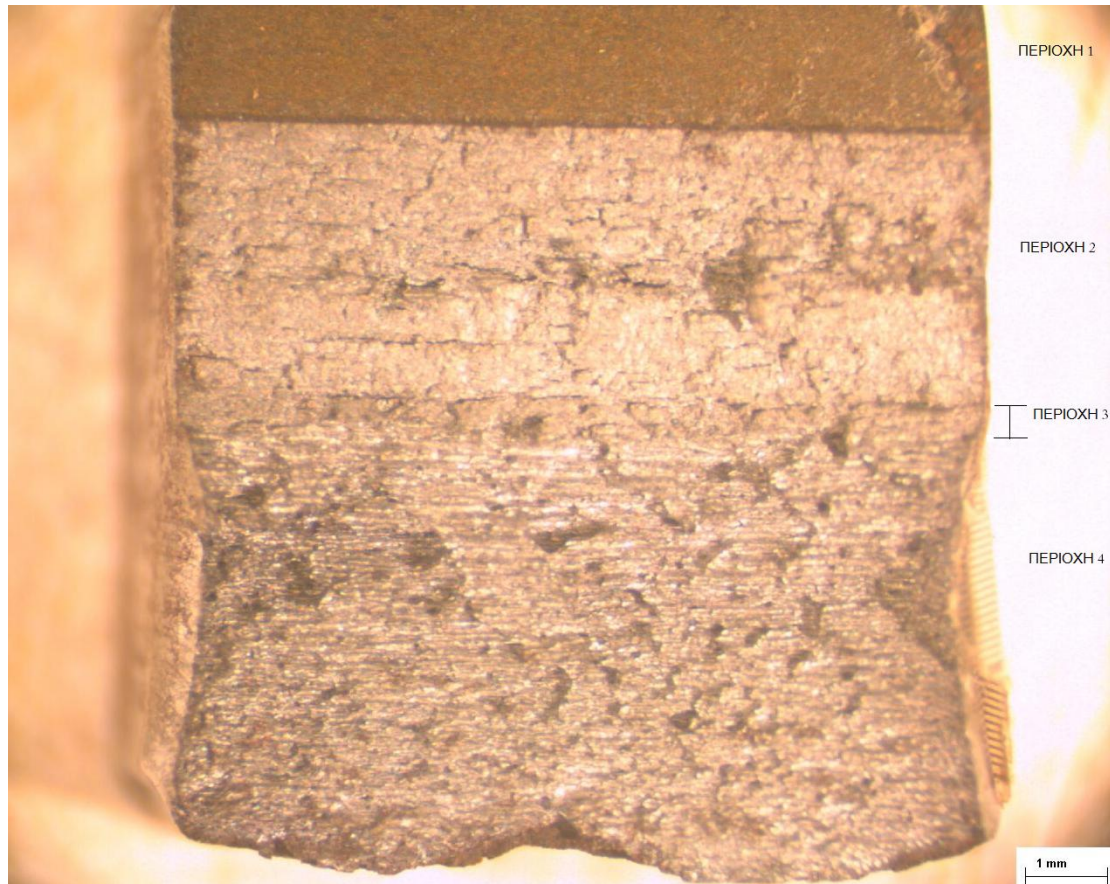
Καμπύλες  $\Delta K$  του χάλυβα X52 στον αέρα και το υδρογόνο μαζί με τις καμπύλες BS



Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπυλών των χαλύβων X70 και X52

**ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΘΡΑΥΣΗΣ**

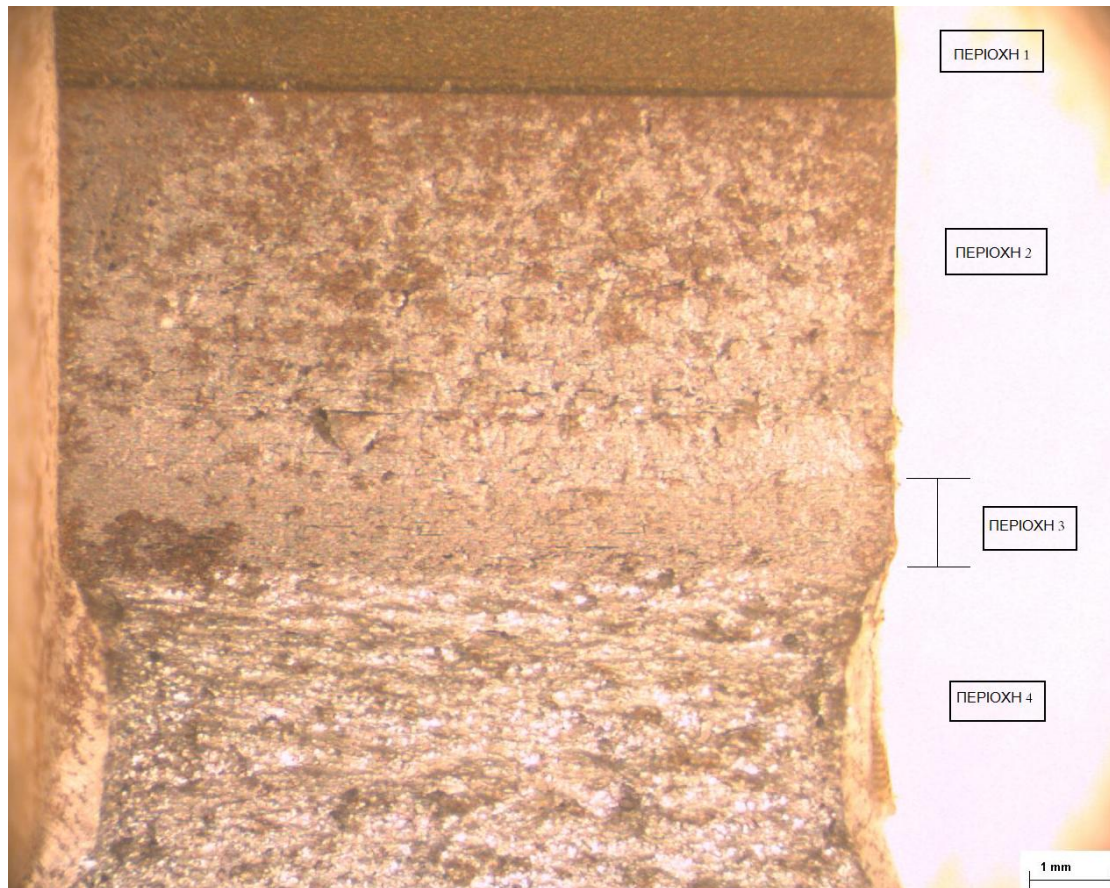
Μετά από τη φόρτιση των δοκιμίων στην υδραυλική μηχανή δοκιμών τύπου MTS 25 tn και τη θραύση τους, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο οπτικό στερεοσκόπιο τύπου LEICA, όπου και λήφθηκαν οι παρακάτω φωτογραφίες των επιφανειών θραύσης για τους χάλυβες X70 και X52 σε περιβάλλον αέρα και περιβάλλον υδρογόνου.



Επιφάνεια θραύσης δοκιμίου χάλυβα X52 σε περιβάλλον αέρα

Όπως παρατηρούμε, στη φωτογραφία υπάρχουν 4 περιοχές που αντιστοιχούν στα διάφορα στάδια στα οποία πέρασε το δοκίμιο κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

- Περιοχή 1: περιοχή εγκοπής
- Περιοχή 2: Σε αυτή τη μεγάλη επιφάνεια έχουμε την προ-ρωγμάτωση που έγινε στο δοκίμιο.
- Περιοχή 3: αυτή η περιοχή χαρακτηρίζει το φαινόμενο της κόπωσης και όπως παρατηρούμε είναι αρκετά μικρή (ειδικά στο δοκίμιο του χάλυβα X52).
- Περιοχή 4: Σε αυτή την περιοχή έχουμε την ολική θραύση του δοκιμίου στην οποία όπως παρατηρούμε έχουμε μια εμφανή ζώνη πλαστικότητας (δημιουργία λαιμού) και το σκίσιμο του δοκιμίου από τη μηχανή.

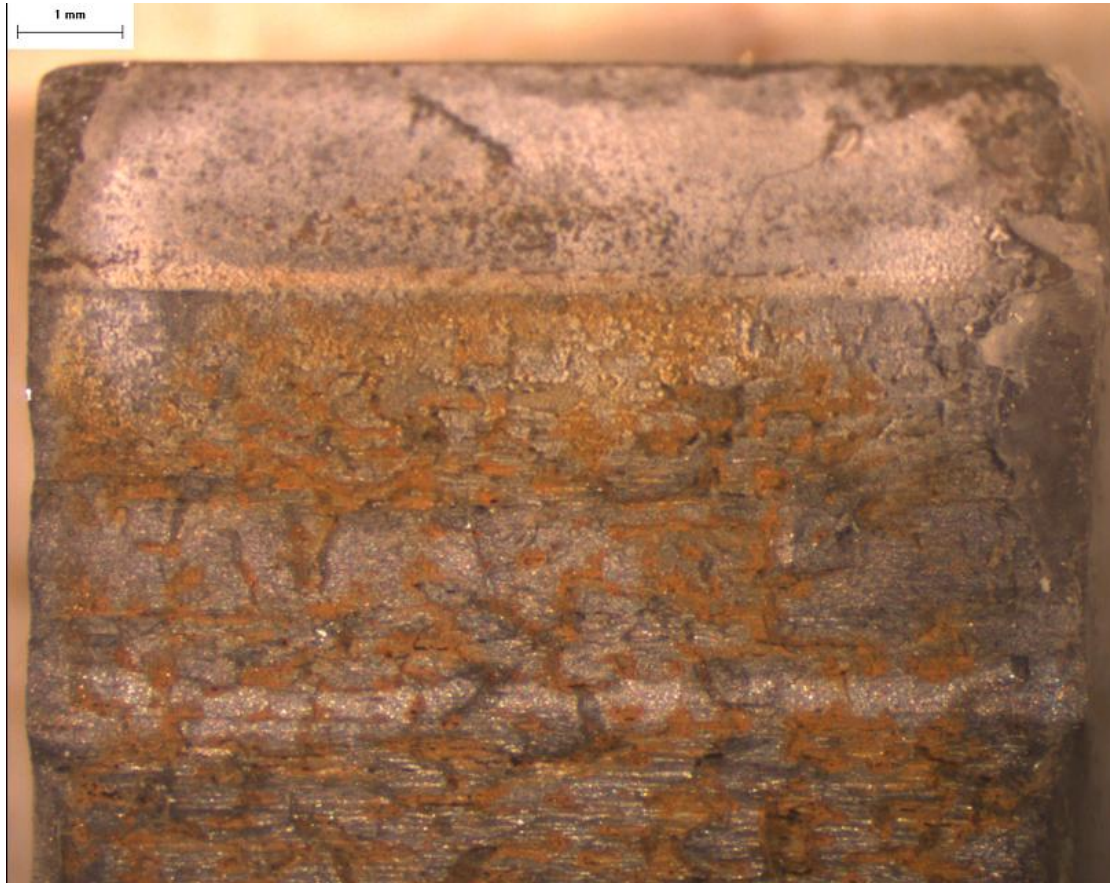


Επιφάνεια θραύσης δοκιμίου χάλυβα X70 σε περιβάλλον αέρα

Αντίστοιχες περιοχές μπορούμε να διακρίνουμε και στην περίπτωση του χάλυβα σε περιβάλλον υδρογόνου. Και στην περίπτωση αυτή παρατηρούμε τις ίδιες 4 περιοχές. Οι επιφάνειες θραύσης των δοκιμίων σε περιβάλλον υδρογόνου παρατηρούμε ότι έχουν υποστεί οξείδωση και αυτό οφείλεται στην παρουσία υδάτινου περιβάλλοντος. Οι περιοχές 3 (ζώνη κόπωσης) σε περιβάλλον υδρογόνου παρατηρούμε ότι αποκτούν ένα λαμπρίζον χρώμα και ενδέχεται αυτό να είναι συνέπεια της παρουσίας του υδρογόνου.



Επιφάνεια θραύσης δοκιμίου χάλυβα X70 σε περιβάλλον υδρογόνου



Επιφάνεια θραύσης δοκιμίου χάλυβα X52 σε περιβάλλον υδρογόνου

Έχουμε παρατηρήσει στο πλαίσιο του προγράμματος Naturalhy ότι στα πειράματα δυσθραυστότητας έχει αποδειχτεί, μέσω θραυστογραφίας (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως) SEM ότι σε περιβάλλον υδρογόνου μειώνεται η ολκιμότητα της θραύσης, με παρατηρούμενες ψαθυρές περιοχές στην επιφάνεια της διάδοσης της ρωγμής, καθώς και μικρορωγμές. Στα πειράματα της κόπωσης παρατηρούμε στις καμπύλες ρωγμής-κύκλων φόρτισης και για τα δυο μέταλλα, στο περιβάλλον υδρογόνου η ανάπτυξη της ρωγμής πραγματοποιείται με μεγάλη ταχύτητα σε σχέση με την ανάπτυξή της στον αέρα. Πολλές φορές, η θραύση από κόπωση συντελείται για τιμές τάσεων κάτω από το όριο διαρροής του υλικού. Με την παρουσία του υδρογόνου έχουμε περιβαλλοντική θραύση λόγω της παρουσίας τάσεων και ειδικού περιβάλλοντος (υδρογόνο). Σε αυτές τις περιπτώσεις διευκολύνεται η διάσταση και η ρήξη των ατομικών δεσμών και επιπέδων, προωθώντας με αυτόν τον τρόπο τη διάδοση ρωγμών (ψαθυροποίηση) [7].

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στις δοκιμές κόπωσης, όταν το υδρογόνο έχει εισαχθεί στους προαναφερόμενους χάλυβες, η ικανότητά τους να παραμορφώνονται με πλαστικό τρόπο με την παρουσία μια ρωγμής ή ενός ελαττώματος μειώνεται με διάφορα ποσοστά που αντιστοιχούν στη συγκέντρωση του υδρογόνου στην κρίσιμη περιοχή της άκρης της ρωγμής. Στις δοκιμές κόπωσης, η παρουσία του υδρογόνου μειώνει τον κύκλο ζωής των μετάλλων.

Γίνεται σαφές, πλέον, ότι προκειμένου να προσδιοριστεί ποσοτικά η επίδραση του υδρογόνου σε αυτούς τους χάλυβες, η συγκέντρωση του υδρογόνου σε περιοχή που γειτνιάζει με την άκρη της ρωγμής πρέπει να μετρηθεί. Οι μετρήσεις αυτές μπορεί στη συνέχεια να συσχετιστούν με τις διάφορες μειώσεις της πλαστικότητας που παρατηρήθηκαν στις δοκιμές κόπωσης και έτσι να μπορέσουμε να ποσοτικοποιήσουμε τη σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση του υδρογόνου και τη διάρκεια των κύκλων της κόπωσης. Αυτό που επίσης γίνεται κατανοητό είναι ότι οι πειραματικές συνθήκες είναι αρκετά δύσκολες για να γίνει κατανοητό το φαινόμενο της επίδρασης του υδρογόνου στα μέταλλα.

Ο επικρατέστερος μηχανισμός ψαθυροποίησης λόγω της παρουσίας του υδρογόνου, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, είναι ο HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity). . Λαμβάνοντας υπόψη την κυκλική πλαστική ζώνη στο άκρο της ρωγμής και τον μηχανισμό ρωγμάτωσης με κόπωση, οι κινητές διαταραχές έχουν να διαδραματίσει ένα σημαντικό ρόλο στην εξήγηση. Στον συγκεκριμένο μηχανισμό (HELP), η διευκόλυνση της κίνησης των διαταραχών και, συνεπώς, η μείωση της τάσης θραύσης είναι αυτά που οδηγούν σε ψαθυροποίηση των μετάλλων. Σχεδόν όλες οι θεωρίες που έχουν αναπτυχτεί συμερίζονται την πεποίθηση ότι το υδρογόνο διαχέεται στο μεταλλικό πλέγμα και ότι το στάδιο της διάλυσης του υδρογόνου είναι υπεύθυνο για την ψαθυροποίηση όσο η παρουσία του οξυγόνου ή διαφόρων ακαθαρσιών δεν εμποδίζουν την εισαγωγή του, μικροσκοπικά ή μακροσκοπικά στο εσωτερικό του μετάλλου.

Στα παραπάνω πειραματικά διαγράμματα που έχουμε παραθέσει παρατηρούμε ότι στον χάλυβα X70 είναι περισσότερο εμφανής η επίδραση του υδρογόνου απ' ότι στον χάλυβα X52. Το διάγραμμα κύκλων κόπωσης  $N$  σε σχέση με την ανάπτυξη της ρωγμής  $a$  (mm) του χάλυβα X70 μας δείχνει ότι η ανάπτυξη της ρωγμής μέχρι τη θραύση σε περιβάλλον υδρογόνου ( $N_f=4450$  κύκλους) γίνεται σε λιγότερους κύκλους σε σχέση με αυτό σε περιβάλλον αέρα ( $N_f=22560$  κύκλους). Επομένως, για τον χάλυβα X70 έχουμε μείωση του κύκλου ζωής με ποσοστιαία διάφορα 80% με την παρουσία του υδρογόνου.

Αντίστοιχα, για τον χάλυβα X52 επίσης έχουμε μείωση του κύκλου ζωής με την παρουσία περιβάλλοντος υδρογόνου ( $N_f=3570$  κύκλους), όμως εδώ η διαφορά είναι μικρότερου μεγέθους σε σύγκριση με τον αέρα ( $N_f=5582$  κύκλους). Επομένως για τον χάλυβα X52 έχουμε μείωση του κύκλου ζωής με ποσοστιαία διαφορά 36% με την παρουσία του υδρογόνου. Όπως γίνεται κατανοητό και από τις ιδιότητες των χαλύβων X70 και X52 (γίνεται αναφορά σε πίνακα προηγούμενου κεφαλαίου), ο χάλυβας X70 έχει μεγάλη διάρκεια ζωής σε σχέση με τον χάλυβα X52.

Όπως αναφέραμε, για τον χάλυβα X70 χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη δύναμη (4.8 kN) στην δοκιμή κάμψης τριών σημείων σε σχέση με τον χάλυβα X52 (3.6 kN). Ενδεχομένως στο διαφορετικό πεδίο φόρτισης των δυο δοκιμίων να οφείλεται και η μεγαλύτερη επίδραση του υδρογόνου στον χάλυβα X70.

Όσο αφορά στις επιφάνειες θραύσης των δοκιμίων, παρατηρούμε ότι ο χάλυβας X70 έχει μεγαλύτερη περιοχή κόπωσης (περιοχή 3) απ'ότι ο χάλυβας X52. Αυτό ερμηνεύεται και από την παρατήρηση της γεωμετρίας των δοκιμίων, αφού ο X70 έχει μεγαλύτερο πλάτος από τον X52. Επομένως, το φαινόμενο της κόπωσης (ανάπτυξη της ρωγμής πριν την τελική αστοχία και το 'σκίσιμο' του δοκιμίου από τη μηχανή) έχει 'περισσότερο χώρο να αναπτυχθεί'.

Στα διαγράμματα λογαριθμικής κλίμακας του ρυθμού ανάπτυξης της ρωγμής σε σχέση με τη μεταβολή έντασης τάσης υπάρχουν οι καμπύλες του British Standard και εκφράζουν ότι κάτω από την περιοχή που ορίζουν, τα υλικά βρίσκονται σε ασφαλή περιοχή. Όπως παρατηρούμε στο συγκεντρωτικό διάγραμμα, μόνο ο χάλυβας X70 στο περιβάλλον του αέρα είναι κάτω από τις καμπύλες του British Standard (BS 7448-1:1991) και είναι λογικό, αφού έχει καλύτερες ιδιότητες από τον χάλυβα X52.

Όλα τα υλικά παρουσιάζουν ελαττώματα (ανομοιογένειες, εγκλείσματα, σφάλματα κατασκευής κ.λπ.) και είναι λογικό σε ένα δίκτυο σωληνώσεων να υπάρχουν τέτοιες συνθήκες. Αυτές ευνοούν την εμφάνιση ανομοιογενούς κατανομής της καταπόνησης και κατά συνέπεια τη δημιουργία και στη συνέχεια της διάδοσης της ρωγμάτωσης εξαιτίας του φαινομένου της κόπωσης. Επομένως, η παρουσία ελαττωμάτων στα δοκίμια της πειραματικής διαδικασίας (εγκοπές και προ-ρωγμές) ήταν αναγκαία.

Επίσης, αξίζει να σημειωθούν οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της παθολογίας λόγω της παρουσίας του υδρογόνου:

- Η πηγή του υδρογόνου (προσδιορισμός της θέσης).
- Η θερμοκρασία και το ιστορικό της.
- Η διάρκεια έκθεσης στο υδρογόνο.
- Μεταλλουργικοί και μηχανικοί παράγοντες των υλικών.

Η προσθήκη του υδρογόνου στο δίκτυο σωληνώσεων του φυσικού αερίου, αρχικά προκάλεσε μεγάλες μελέτες και δοκιμές για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών και των επιδόσεων των υλικών που χρησιμοποιούνταν από τη δεκαετία του 60 ή και νωρίτερα στις νέες αυτές συνθήκες και στη συνέχεια τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής αυτών των υλικών σε περιβάλλοντα μίγματος φυσικού αερίου/υδρογόνου σε ασφαλείς συνθήκες. Η κατανόηση των μηχανισμών της αλληλεπίδρασης με το υδρογόνο είναι ένα σημαντικό σημείο. Τα δεδομένα θα χρησιμοποιηθούν, επίσης, για την αναβάθμιση των υφιστάμενων εργαλείων αξιολόγησης, και τις κατευθυντήριες γραμμές.



Η παρουσία του υδρογόνου στο φυσικό αέριο μπορεί να μειώσει, σε ορισμένες περιπτώσεις, τη μηχανική ακεραιότητα των αγωγών από χάλυβα με τοπική ψαθυροποίηση σε υψηλά πλαστικοποιημένες ζώνες π.χ. κοντά σε ελαττώματα. Τα ελαττώματα καθορίζουν τα κριτήρια αξιολόγησης της κατάστασης και θα είναι πιο σοβαρά από ό, τι για την υφιστάμενη κατάσταση σε περιβάλλον φυσικού αερίου. Έτσι, τα αποδεκτά μεγέθη ελαττωμάτων θα μειωθούν.

Οι τεχνικές και οι μέθοδοι επιθεώρησης των αγωγών θα πρέπει να βελτιωθούν προς μια καλύτερη αξιοπιστία και πιο ακριβή εντοπισμό, έτσι ώστε να διατηρηθεί ένα υψηλό επίπεδο ασφάλειας, στο οποίο θα είναι δυνατή η παρακολούθηση της υποβάθμισης των ιδιοτήτων των σωληνώσεων σε παρουσία περιβάλλοντος φυσικού αερίου / υδρογόνου.

## ***BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ***

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΟΠΩΣΗΣ**

- [1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Fatigue\(material\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Fatigue(material))
- [2][http://en.wikipedia.org/wiki/Fatigue\\_\(material\)#The\\_S-N\\_curve](http://en.wikipedia.org/wiki/Fatigue_(material)#The_S-N_curve)
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Fracture\\_mechanics](http://en.wikipedia.org/wiki/Fracture_mechanics)
- [4][http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2094\\_NoteBook/97ClassProj/anal/kelly/fatigue.html](http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2094_NoteBook/97ClassProj/anal/kelly/fatigue.html)
- [5] Yikitaka Murakami, Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions ,Elsevier Science Ltd, 2002
- [6]Βασ .Ι.Παπάζογλου, Ναυπηγική Τεχνολογία(Σημειώσεις), ΕΜΠ 1995
- [7] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2003
- [8]Ν. Ανδριανόπουλος, Ε. Κυριαζή, Κ.Λιακόπουλος, Πειραματική Αντοχή των Υλικών, Εκδόσεις Συμεών, 1991

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ**

- [9] <http://www.naturalgas.org/>
- [10] [http://www.eia.doe.gov/oil\\_gas/natural\\_gas/info\\_glance/natural\\_gas.html](http://www.eia.doe.gov/oil_gas/natural_gas/info_glance/natural_gas.html)
- [11][http://www.cres.gr/energy-saving/technologies\\_n\\_gas.htm](http://www.cres.gr/energy-saving/technologies_n_gas.htm)
- [12]<http://www.depa.gr/>
- [13]<http://www.gashistory.org/Files/gashistoryWGC06.pdf>
- [14] [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural\\_gas](http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas)
- [15][http://www.afdc.energy.gov/afdc/fuels/natural\\_gas.html](http://www.afdc.energy.gov/afdc/fuels/natural_gas.html)
- [16]<http://www.adventuresinenergy.com/Natural-Gas-Pipelines/Storage.html>
- [17]<http://www.epathessaloniki.gr/index.php?lang=el&rm=3&mn=49>
- [18] <http://www.cisoilgas.com/article/Polyethylene---the-material-of-choice-for-reliable-gas-pipelines/>
- [19]Rebecca L., Busby, Natural Gas In Nontechnical Language/Institute Of Gas Technology,1999
- [20] J. Carroll John, Natural Gas Hydrates: A Guide For Engineers, Amsterdam: Gulf Publishing Company, 2003
- [21] John L. Kennedy ,Oil and gas pipeline fundamentals, Tulsa, OK. : PennWell Books , c1993
- [22]NATURALHY Report on standards review July 2007, NEN, Netherlands Standardisation Institute NEN is the Dutch member of ISO and CEN
- [23]<http://www.madehow.com/Volume-5/Steel-Pipe.html>
- [24][http://en.wikipedia.org/wiki/Liquefied\\_natural\\_gas](http://en.wikipedia.org/wiki/Liquefied_natural_gas)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

- [25]<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>
- [26][http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech\\_validation/pdfs/fcm01r0.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm01r0.pdf)
- [27]<http://www.storhy.net>
- [28]<http://www.hydrogenassociation.org/general/factSheets.asp>
- [29] <http://www.netinform.de/H2>
- [30][http://www.eoearth.org/article/Hydrogen\\_storage](http://www.eoearth.org/article/Hydrogen_storage)
- [31] <http://www.h2fc.com/technology.html>
- [32][http://www.cres.gr/energy\\_saving/biomixania/paragogi\\_energeias\\_kypseles\\_kaysimou.htm](http://www.cres.gr/energy_saving/biomixania/paragogi_energeias_kypseles_kaysimou.htm)
- [33]<http://www.allaboutenergy.gr/Paragogi34.html>
- [34][http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell)
- [35] <http://www.naturalhy.net/start.htm>
- [36] NATYRALHY, State of the Art “Durability & Integrity”.CEA contribution. (Work Package 3. Task 3.1), 24 November 2004
- [37] NATYRALHY, “Preparing for the hydrogen economy by using the existing natural gas system as a catalyst”, State of the Art Chapter I & II, December 21, 2005
- [38]G.M. Pressouyre, “Trap theory of hydrogen embrittlement”, Acta Metallurgica(1979), 28, pp. 895
- [39]G.M. Pressouyre, “A classification of hydrogen traps in steel”, Materials Transactions A (1979), 10A, pp. 1571.
- [40] Alliat, I., and Heerings, J., ASSESSING THE DURABILITY AND INTEGRITY OF NATURAL GAS INFRASTRUCTURES FOR TRANSPORTING AND DISTRIBUTING MIXTURES OF HYDROGEN AND NATURAL GAS
- [41] R. Gibala, R.F Hehemann, Hydrogen Embrittlement And Stress Corrosion Cracking, American Society for Metals
- [42]Richard P. Gangloff, HYDROGEN ASSISTED CRACKING OF HIGH STRENGTH ALLOYS, Department of Materials Science and Engineering School of Engineering and Applied Science University of Virginia
- [43] C.A.Zapffe and C.E.Sims: “Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel”, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, No.1307, 1941, pp.1-37.
- [44] S.P.Lynch: “Mechanisms of Hydrogen Assisted Cracking”, Metals Forum, Vol.2, No.3, 1979, pp.189-200.
- [45]H.G.Nelson: “Hydrogen Embrittlement ”, Treatise on Materials Science and Technology, Vol.25, 1983, pp.275-359.
- [46] A.R.Troiano and R.F.Hehemann: “Stress Corrosion Cracking of Ferritic and Austenitic Stainless Steels”, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, R.Gibala and R.F.Hehemann (ed.), ASM, 1995, pp.231-248.
- [47] R.A.Oriani: “Hydrogen Embrittlement of Steels”, Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, R.Gibala and R.F.Hehemann (ed.), ASM, 1995, pp.43-59.
- [48] R.A.Oriani: “A Decohesion Theory for Hydrogen-Induced Crack Propagation”, ASM-Corrosion, pp.351-358.
- [49]P.Sofronis and H.K.Birnbaum: “Mechanics of The Hydrogen Dislocation Impurity Interactions-I. Increasing Shear Modulus”, J. Mech. Phys. Solids, Vol.43, No.1, 1995, pp.49-90.
- [50] H.K.Birnbaum, I.M.Robertson, P.Sofronis and D.Teter: “Mechanisms of HydrogeRelated Fracture–A Review”, pp.172-195.

- [51] J.K.Tien, A.W.Thomson, I.M.Bernstein and R.J.Richards: "Hydrogen Transport by Dislocation", Metallurgical Transactions A, Vol.7A, 1976, pp.821-829.
- [52] <http://www.icf11.com/proceeding/EXTENDED/5638.pdf>
- [53] R.A.Oriani: "A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels", Berichte der Bunsengesellschaft, Vol.76, 1972, pp.848-857.
- [54] R.Thomson: "Brittle Fracture in a Ductile Material with Application to Hydrogen Embrittlement", J. of Materials Science, Vol.13, 1978, pp.128-142.
- [55] A.H.Cottrell: "Dislocations and Plastic Flow in Crystals", Oxford University Press, Oxford, 1953.
- [56] M.R.Louthan, Jr., G.R.Caskey, Jr., J.A.Donovan and D.E.Rawl, Jr.: "Hydrogen Embrittlement of Metals", Material Science and Engineering, Vol.10, 1972, pp.357-368.
- [57] C.D.Beachem: "A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement)", Metallurgical Transactions, Vol.3, 1972, pp.437-451.
- [58] H.H.Uhlig: "An Evaluation of Stress Corrosion Cracking Mechanisms", ASTM Corrosion, pp.86-97
- [59] Th.Boellinghaus: "Wasserstoffunterstützte Schäden in metallischen Strukturwerkstoffen", Habilitation, Hamburg, 1999.