



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ**

## **“Υποβάθμιση χάλυβα σωληνώσεων εργοστασίου επεξεργασίας αργού πετρελαίου”**

Διπλωματική Εργασία

**Παπαγιάννη Ναταλί**

**Επιβλέπων :Dr.-Ing Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής**

Αθήνα, Οκτώβριος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

## Υποβάθμιση χάλυβα σωληνώσεων εργοστασίου επεξεργασίας αργού πετρελαίου

Διπλωματική Εργασία

**Παπαγιάννη Ναταλί**

Επιβλέπων : Dr.-Ing Σπύρος Παπαευθυμίου, Επίκουρος Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις \_\_\_\_/\_\_\_\_/2016

Σπ. Παπαευθυμίου, Επικ. Καθηγητής \_\_\_\_\_ (Υπογραφή)

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής \_\_\_\_\_ (Υπογραφή)

Α. Τσετσέκου, Αναπ. Καθηγήτρια \_\_\_\_\_ (Υπογραφή)

## Περιεχόμενα

Πίνακας Εικόνων.....	4
Ευχαριστίες.....	8
Εισαγωγή.....	10
Σκοπός.....	11
Περίληψη.....	12
Abstract.....	12
Μέρος Πρώτο.....	13
Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	13
Κεφάλαιο 1: Ο Χάλυβας.....	14
1.1.Ο χάλυβας.....	14
1.2.Κοινοί Ανθρακούχοι Χάλυβες.....	14
1.3.Το διάγραμμα Σιδήρου-Άνθρακα (Fe-C).....	15
1.4.Χάλυβες χαμηλού άνθρακα – Low Carbon Steel.....	16
Κεφάλαιο 2: Η διάβρωση.....	17
2.1.Ορισμός φαινομένου και οι επιπτώσεις αυτού.....	17
2.2.Η θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	18
2.3.Οι μορφές της διάβρωσης και η περιγραφή τους.....	22
2.3.1.Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση- «Uniform Corrosion».....	23
2.3.2.Διάβρωση με βελονισμούς – «Pitting Corrosion».....	23
2.3.3.Διάβρωση με ρωγμές – «Crevice Corrosion».....	26
2.3.3.1. Tuberculation.....	27
2.3.3.2.Διάβρωση λόγω επικαθίσεων - «Deposit Corrosion».....	28
2.3.3.3.Νηματοειδής Διάβρωση – «Filiform Corrosion».....	28
2.3.4.Διάβρωση λόγω γαλβανικών κελιών- «Galvanic Corrosion».....	29
2.3.5.Διάβρωση που οφείλεται σε ροή ρευστού- «Erosion/Erosion-Corrosion».....	31
2.3.5.1.Σπηλαιώδης Διάβρωση – «Cavitation».....	34
2.3.6.Περικρυσταλλική Διάβρωση- «Intergranular Corrosion».....	36
2.3.6.1.Διάβρωση με αποφολίωση/απολέπιση-«Exfoliation».....	36
2.3.7.Διάβρωση αποκραμάτωσης - «Dealloying Corrosion».....	37
2.3.8.Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση – «Stress Corrosion Cracking (SSC)».....	37
2.3.8.1.Διάβρωση λόγω κόπωσης- «Fatigue Corrosion».....	41
2.3.8.2.Υποβάθμιση λόγω της παρουσίας υδρογόνου – «Hydrogen Damage».....	42

2.3.8.2.1.Ευθραυστοποίηση Υδρογόνου-«Hydrogen Embrittlement».....	43
2.3.8.2.2.Δημιουργία φυσαλίδων λόγω του υδρογόνου-«Hydrogen-Induced Blistering» .....	45
2.3.8.2.3.Ρηγμάτωση λόγω κατακρήμνισης εσωτερικού υδρογόνου.....	47
2.3.8.2.5.Σχηματισμός υδριδίων-«Hydride formation» .....	48
2.4.Μέθοδοι Ελέγχου της διάβρωσης.....	48
2.5.Η διάβρωση των ανθρακούχων χαλύβων.....	52
2.6.Η διάβρωση στα διυλιστήρια.....	53
Κεφάλαιο 3:Εναλλάκτες Θερμότητας.....	72
3.1.Περιγραφή λειτουργίας.....	72
3.2.Οι εναλλάκτες θερμότητας στα διυλιστήρια.....	74
3.3.Οι αστοχίες των εναλλακτών θερμότητας.....	77
Κεφάλαιο 4: Νερό, Ντίζελ και Διάβρωση.....	79
4.1.Το νερό και η χημεία του.....	79
4.2.Η χρήση του νερού στα διυλιστήρια και τα προβλήματα που προκαλεί .....	83
4.3.Έλεγχος της διάβρωσης και των επικαθίσεων στα συστήματα ψύξης .....	86
4.4.Προέλευση και σύσταση του ντίζελ. ....	88
Μέρος Δεύτερο.....	92
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος.....	93
5.1. Περιγραφή του υλικού που μελετήθηκε. ....	93
5.2.Περιγραφή της λειτουργίας του Εναλλάκτη Θερμότητας.....	94
5.3. Προετοιμασία Δοκιμίων .....	95
5.3.1. Κοπή Δοκιμίων.....	95
5.3.2.Εγκιβωτισμός δοκιμίων .....	97
5.3.3. Λείανση των δοκιμίων .....	98
5.3.4. Στίλβωση δοκιμίων .....	99
5.3.5.Χημική Προσβολή Δοκιμίων.....	102
5.3.6. Απόξυση των προϊόντων διάβρωσης .....	102
5.4.Μέθοδοι εξέτασης της μικροδομής. ....	102
5.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο (Light Optical Microscope).....	102
5.4.2. Περίθλαση ακτινών Χ (X-Ray Diffraction) .....	103
5.4.3.Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)- Μικροανάλυση (EDS).....	104
5.5. Μέθοδοι μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων.....	105
5.5.1. Σκληρομέτρηση κατά Vickers .....	105

Μέρος Τρίτο.....	106
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα.....	107
6.1. Αποτελέσματα αναλύσεων χημείου Motor Oil Hellas.....	107
6.2. Περίθλαση ακτινών Χ. ....	112
6.3. Εξέταση της μικροδομής.....	115
6.4.Αποτελέσματα Σκληρομέτρησης.....	165
Μέρος Τέταρτο .....	166
Κεφάλαιο 7: Συζήτηση για τα αποτελέσματα.....	167
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα.....	175
Κεφάλαιο 9: Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	177
Βιβλιογραφία.....	178

## Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1.Μετασταθές Διάγραμμα σιδήρου- άνθρακα (Fe-C). (32) .....	15
Εικόνα 2.Διάγραμμα Pourbaix για τον σίδηρο (Fe). (40).....	21
Εικόνα 3. Ο αυτοκαταλυτικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα εντός της οπής. Το μέταλλο M, διαβρώνεται από ένα οξυγονούχο διάλυμα NaCl. (33).....	25
Εικόνα 4. Σχηματική αποτύπωση της εξάπλωσης του Crevice corrosion. (42).....	26
Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης τύπου «erosion-corrosion» σε σωλήνα συμπτυκνωτή. (42).....	32
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της σπηλαιώδους διάβρωσης. (42) ...	35
Εικόνα 7.Απαραίτητες προϋποθέσεις εμφάνισης stress corrosion cracking. (11).....	38
Εικόνα 8.Επίδραση του υδρογόνου στον ρυθμό ανάπτυξης της ρωγμής ενός ελαφρά κραματωμένου χάλυβα. (43).....	41
Εικόνα 9.Σχηματική απεικόνιση της έναρξης(a), της ανάπτυξης (b) και της ρωγμάτωσης (c) μιας φυσαλίδας υδρογόνου. (47).....	46
Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών Blistering, HIC και άλλων μηχανισμών λόγω υδρογόνου. (7), (8).....	63
Εικόνα 11. Μορφολογία μηχανισμού SOHIC .....	65
Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμών HIC και SOHIC. (7).....	65
Εικόνα 13.Διάταξη απλού εναλλάκτη θερμότητας. (50).....	73
Εικόνα 14.Διατάξεις εναλλακτών με κυψέλη και σωληνώσεις. (50).....	73
Εικόνα 15.Διάταξη εναλλάκτη εγκάρσιας ροής. (50).....	74
Εικόνα 16.Σχηματική αναπαράσταση του εναλλάκτη θερμότητας με σωλήνα τύπου U. (54)	75
Εικόνα 17. Σχηματική αναπαράσταση του εναλλάκτη θερμότητας τύπου "Fixed Tube Sheet". (54).....	75
Εικόνα 18.Σχηματική αναπαράσταση εναλλάκτη θερμότητας αιωρούμενης κεφαλής. (54)....	76
Εικόνα 19.Σχηματική αναπαράσταση εναλλάκτη θερμότητας τύπου χύτρας. (54) .....	77
Εικόνα 20. Κλασματική απόσταση πετρελαίου και τα προϊόντα αυτής. (62).....	90
Εικόνα 21.Τμήματα σωλήνων που δόθηκαν από την Motor Oil Hellas. ....	94
Εικόνα 22.Σχηματική αναπαράσταση του εναλλάκτη θερμότητας που μελετάται. ....	94
Εικόνα 23. Δισκοτόμος, στον οποίο πραγματοποιήθηκε η πρώτη κοπή των δοκιμίων. ....	96
Εικόνα 24. Μικροτόμος, στον οποίο πραγματοποιήθηκε η δεύτερη κοπή των δοκιμίων. ....	97
Εικόνα 25. Η ρητίνη και το σκληρυντικό που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον εγκιβωτισμό των δοκιμίων. ....	98
Εικόνα 26. Μηχάνημα StruersLapoPol-5 και το λειαντικό φύλλο στο πλατό.....	99
Εικόνα 27. Βελούδινος δίσκος στίλβωσης στο πλατό της μηχανής Struers LabPol-5.....	100
Εικόνα 28. Αδαμαντόπαστες στίλβωσης BUEHLER 1μm (μπλε) και 6μm (κίτρινη). ....	100
Εικόνα 29.Διάλυμα-Λιπαντική ουσία της BUEHLER για καλύτερη κατανομή της αδαμαντόπαστας σε όλη την επιφάνεια του πλατό. ....	101
Εικόνα 30.Τα δοκίμια που μελετώνται μετά την στίλβωση.....	101
Εικόνα 31. Διάγραμμα του pH του νερού των σωλήνων. ....	109
Εικόνα 32. Διάγραμμα της αγωγιμότητας του νερού των σωλήνων. ....	110
Εικόνα 33. Διάγραμμα της συγκέντρωσης του δεσμευτικού οξυγόνου που εισάγεται στο νερό. ....	110
Εικόνα 34.Διάγραμμα της συγκέντρωσης του σιδήρου στο νερό. ....	111

Εικόνα 35. Διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξειδίου του πυριτίου στο νερό.....	111
Εικόνα 36. Διάγραμμα XRD για την σκόνη της εσωτερικής πλευράς των σωλήνων. ....	112
Εικόνα 37. Διάγραμμα XRD για την σκόνη της εξωτερικής πλευράς του σωλήνα. ....	113
Εικόνα 38. Διάγραμμα XRD που προέκυψε για το υλικό του σωλήνα. ....	114
Εικόνα 39. Μικροδομή δοκιμίου A1, σε μεγέθυνση $\times 500$ (SEI).....	115
Εικόνα 40. Δοκίμιο A1, η μορφολογία που παρατηρήθηκε σε κεντρικό σημείο, σε μεγέθυνση $\times 250$ (SEI).....	116
Εικόνα 41. Δοκίμιο A1, η μορφολογία που παρατηρήθηκε σε μεγαλύτερη μεγέθυνση $\times 750$ (BES). ....	117
Εικόνα 42. Προϊόντα διάβρωσης του σωλήνα στην πλευρά του νερού (a) και στην πλευρά του diesel (b) σε μεγέθυνση $\times 200$ (BES). ....	118
Εικόνα 43. Μετρήσεις πάχους προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού, σε μεγέθυνση $\times 200$ (BES). ....	119
Εικόνα 44. Μετρήσεις πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του diesel, σε μεγέθυνση $\times 500$ (BES). ....	120
Εικόνα 45. Μικροδομή δοκιμίου A2 στην ευρύτερη περιοχή (SEI). ....	120
Εικόνα 46. Ημιποσοτική ανάλυση της ευρύτερης περιοχής του δοκιμίου A2.....	121
Εικόνα 47. Μορφολογία που εντοπίστηκε στο δοκίμιο A2, σε δυο περιοχές κοντά στην εξωτερική επιφάνεια, σε μεγέθυνση a) $\times 150$ b) $\times 100$ (BES).....	122
Εικόνα 48. Οξειδία στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση α) $\times 220$ και β) $\times 300$ (BES). ....	123
Εικόνα 49. Οξειδία στην πλευρά του diesel σε διαφορετικά σημεία σε μεγέθυνση $\times 100$ και $\times 200$ (BES). ....	124
Εικόνα 50. Μέτρηση πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση $\times 220$ (BES). ....	125
Εικόνα 51. Μέτρηση πάχους των οξειδίων στην πλευρά του diesel σε μεγέθυνση $\times 200$ (BES). ....	125
Εικόνα 52. Μορφολογία που παρατηρήθηκε στο κέντρο της μικροδομής του δοκιμίου B1..	126
Εικόνα 53. Μορφολογία που εντοπίστηκε στο κέντρο του δοκιμίου B1. ....	126
Εικόνα 54. "Ξένες" φάσεις που εντοπίστηκαν στην μικροδομή του δοκιμίου B1 και ημιποσοτικές αναλύσεις αυτών σε μεγέθυνση $\times 750$ (SEI).....	127
Εικόνα 55. Προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του νερού στο δοκίμιο B1, α)ομοιόμορφου πάχους β) με διαφορετικές στρώσεις, σε μεγέθυνση $\times 250$ (BES). ....	128
Εικόνα 56. Οξειδία στην πλευρά του diesel, του δοκιμίου B1 σε μεγέθυνση $\times 300$ (BES). ...	129
Εικόνα 57. Οξειδία στην πλευρά του diesel στο δοκίμιο B1 και πιο σκουρόχρωμη στρώση στο πάνω μέρος, σε μεγέθυνση $\times 250$ (BES). ....	129
Εικόνα 58. Διάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση του EDS στο σημείο 1 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής σε πίνακα (δεξιά). ....	130
Εικόνα 59. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού, μεγέθυνση $\times 250$ (BES). ....	131
Εικόνα 60. Μέτρηση πάχους οξειδίων στην πλευρά του ντίζελ, μεγέθυνση $\times 300$ (BES).....	131
Εικόνα 61. Μικροδομή δοκιμίου B2 και ημιποσοτική ανάλυση της περιοχής σε μεγέθυνση $\times 650$ (BES). ....	132
Εικόνα 62. Σκουρόχρωμες "ξένες" φάσεις διεσπαρμένες στην μικροδομή του δοκιμίου B2 σε μεγέθυνση $\times 30$ (BES). ....	132
Εικόνα 63. Μορφολογία που εντοπίστηκε στο κέντρο του δοκιμίου B2, σε μεγέθυνση $\times 400$ (BES). ....	134

Εικόνα 64. Οπές που βρέθηκαν διάσπαρτες στην μικροδομή του B2 σε μεγέθυνση $\times 400$ (BES). .....	134
Εικόνα 65. Μορφολογία που εντοπίζεται στο δοκίμιο B2 σε μεγέθυνση $\alpha) \times 1400$ , $\beta) \times 1500$ (BES). .....	135
Εικόνα 66. Προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση $\times 300$ (BES). .....	136
Εικόνα 67. Τα οξειδία στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση $\alpha) \times 250$ και $\beta) \times 350$ (BES). .....	137
Εικόνα 68. Διάγραμμα που προέκυψε εντός των κυκλικών μορφολογιών της εικόνας 69. ...	139
Εικόνα 69. Μορφολογίες που εντοπίστηκαν στην πλευρά του ντίτζελ (BES). .....	139
Εικόνα 70. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης $\alpha)$ στην εσωτερική και $\beta)$ στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα (BES). .....	140
Εικόνα 71. Χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική δομή $\Gamma 1$ (SEI). .....	141
Εικόνα 72. Διάσπαρτες "ξένες" φάσεις στην μικροδομή του δοκιμίου $\Gamma 1$ . .....	141
Εικόνα 73. Μικρές ρωγμές, μια δίπλα στην άλλη στην μικροδομή του δοκιμίου $\Gamma 1$ , σε μεγέθυνση $\times 370$ (SEI). .....	142
Εικόνα 74. Τα προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση $\times 250$ (BES). .....	143
Εικόνα 75. Τα οξειδία στην πλευρά του ντίτζελ σε μεγέθυνση $\times 500$ (BES). .....	144
Εικόνα 76. Μετρήσεις πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά $\alpha)$ του νερού και $\beta)$ του ντίτζελ (BES). .....	145
Εικόνα 77. Φερριτο-περλιτική δομή του δοκιμίου $\Gamma 2$ σε μεγέθυνση $\times 1000$ (SEI). .....	146
Εικόνα 78. Μορφολογία εντός της μικροδομής του δοκιμίου $\Gamma 2 \times 500$ (SEI) και μεγέθυνση του σημείο 1 (δεξιά). .....	147
Εικόνα 79. Μικρές ρωγμές η μια δίπλα στην άλλη στην μικροδομή του $\Gamma 2$ , σε μεγέθυνση $\times 1000$ (SEI). .....	147
Εικόνα 80. Μορφολογία εντός της μικροδομής του $\Gamma 2$ σε μεγέθυνση $\times 3000$ (SEI). .....	148
Εικόνα 81. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση $\times 500$ (BES). .....	149
Εικόνα 82. Προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του ντίτζελ. .....	150
Εικόνα 83. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά $\alpha)$ του νερού $\beta)$ του ντίτζελ. .....	151
Εικόνα 84. Φερριτο-περλιτική μικροδομή του δοκιμίου $\Delta 1$ , σε μεγέθυνση $\times 800$ (SEI). .....	152
Εικόνα 85. Μορφολογίες που συναντώνται στην μικροδομή του δοκιμίου $\Delta 1$ . .....	153
Εικόνα 86. Μικροδομή δοκιμίου $\Delta 1$ όπου φαίνεται η δευτερεύουσα φάση ρομβικού σχήματος σε μεγέθυνση $\times 450$ (BES). .....	154
Εικόνα 87. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα. .....	155
Εικόνα 88. Τα οξειδία στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα του δοκιμίου $\Delta 1$ . .....	157
Εικόνα 89. Μορφολογίες που συναντώνται κοντά στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα. ....	158
Εικόνα 90. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά $\alpha)$ του νερού $\beta)$ του ντίτζελ. .....	159
Εικόνα 91. Χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική δομή του δοκιμίου $\Delta 2$ σε μεγέθυνση $\times 350$ (SEI). .....	160
Εικόνα 92. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση $\times 250$ (BES). .....	161
Εικόνα 93. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση $\times 250$ (BES). .....	161



Εικόνα 94. Προϊόντα διάβρωσης στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση $\times 500$ (BES). .....	163
Εικόνα 95. Ενδεικτικές μετρήσεις των προϊόντων διάβρωσης α) στην εσωτερική και β) στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα. ....	164

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Σπύρο Παπαευθυμίου για την καθοδήγησή του, τις πολύτιμες συμβουλές του, τις υποδείξεις του καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο του που διέθεσε για μένα αφειδώς καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Ο ενθουσιασμός, που έδειχνε σε κάθε συνάντησή μας, αποτελούσε κίνητρο για περισσότερη μελέτη και αδιάλειπτη προσπάθεια.

Ευχαριστώ τους μηχανικούς του τμήματος Επιθεώρησης Εξοπλισμού της Motor Oil Hellas, κκ. Νίκο Πορφύρη και Ιωάννη Αλτάνη για την παραχώρηση των τμημάτων των σωλήνων, που μελετήθηκαν και τις πληροφορίες, που μου διέθεσαν.

Ευχαριστώ τον καθηγητή και υπεύθυνο του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κ. Φούρλαρη, για την πολύτιμη βοήθεια του και τις υποδείξεις του όσον αφορά στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής, καθώς συνέβαλε στην οργάνωση του προγράμματος των πειραματικών διαδικασιών και των απαραίτητων επισκέψεών μου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Ευχαριστώ τον Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη για την βοήθειά του στον χειρισμό του SEM και την διενέργεια των μετρήσεων XRD.

Ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες κ.κ Β. Οικονόμου και Σ. Δεληγιάννη για την διενέργεια των μετρήσεων SEM-EDS και την πολύτιμη βοήθεια κατά την διάρκεια προετοιμασίας των δοκιμίων. Τους ευχαριστώ, επίσης, γιατί με παρότρυναν συνεχώς να λαμβάνω πρωτοβουλίες και να διατυπώνω τις σκέψεις μου.

Ευχαριστώ τους συμφοιτητές μου για την προθυμία τους να μου παράσχουν οποιαδήποτε πληροφορία και γνώση, που θα μπορούσε να με βοηθήσει για την εργασία μου, καθώς και την γενικότερη ηθική στήριξή τους.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την στήριξη και την ενθάρρυνσή τους, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου.



## Εισαγωγή

Από τα αρχαία χρόνια, γίνονταν προσπάθεια διαπίστωσης και αντιμετώπισης της διάβρωσης. Το φαινόμενο αυτό, άρχισε να γίνεται αντιληπτό από τους αρχαίους Έλληνες καθώς τα χάλκινα εργαλεία που κατασκεύαζαν έχαναν την στιλπνότητά τους μετά από ορισμένο χρόνο. Ήδη από τον 5ο αιώνα π.Χ., φαίνεται πως ο Ηρόδοτος έκανε αναφορές στην χρήση κασσιτέρου για την προστασία του χάλυβα από την διάβρωση ενώ από τον 2ο αιώνα μ.Χ. ο Πλούταρχος μελετούσε της αλλοιώσεις της επιφάνειας των ορειχάλκινων αγαλμάτων στους Δελφούς και προσπαθούσε να εξηγήσει το φαινόμενο της διάβρωσης. Ωστόσο, η πρώτη απόδειξη και ερμηνεία του μηχανισμού της έγινε από τον Wagner το 1958 παρόλο που οι πρώτες διεξοδικές μελέτες είχαν ξεκινήσει από το 1900. Ο Wagner ήταν αυτός που ολοκλήρωσε την θεωρία της αταξίας των Στερεών σωμάτων, τις βάσεις της οποίας είχε θέσει με τους Frenkel και Shottky. Έκτοτε μεγάλος αριθμός επιστημόνων ασχολείται τόσο με την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου όσο και με την εκτίμηση της διάρκειας ζωής των μετάλλων υπό την επίδραση της διάβρωσης και την αναζήτηση μεθόδων προστασίας. (1), (2), (3)

Η διάβρωση αποτελεί μια από τις κρισιμότερες αιτίες αστοχίας εξοπλισμού τόσο στα διυλιστήρια όσο και σε όλες τις βιομηχανικές μονάδες. Ειδικά προγράμματα επιθεώρησης του εξοπλισμού, έχουν δείξει πως το 25% των αστοχιών που εμφανίζονται στις μονάδες επεξεργασίας αργού πετρελαίου σχετίζονται με την διάβρωση και συγκεκριμένα με την παρουσία του υδρογόνου. Η αντίδραση του υγρού  $H_2S$  και του χάλυβα παράγει ατομικό υδρογόνο, μέρος του οποίου απορροφάται από τον χάλυβα. Η διάχυση του υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε αστοχίες λόγω των μηχανισμών ευθραυστοποίησης υδρογόνου (Blistering, Hydrogen Induced cracking, Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking, HIC Cluster). (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13)

Ένα είδος εξοπλισμού που χρησιμοποιείται ευρέως στις παραπάνω μονάδες, είναι οι εναλλάκτες θερμότητας και συγκεκριμένα οι εναλλάκτες με κυψέλη και σωληνώσεις (shell and tube heat exchangers). Η εμφάνιση φαινομένων τοπικής διάβρωσης (pitting) ή ρωγμών λόγω διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking) καθώς και οι επικαθίσεις, αποτελούν τις συχνότερες αιτίες αστοχίας αυτών κυρίως λόγω της παρουσίας "επικίνδυνων" ιόντων ( $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Cl^-$ ) στο περιβάλλον τους. (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20). Οι σωλήνες των εναλλακτών θερμότητας αρχικά κατασκευάζονταν από χυτοσίδηρο ή χαλκό και σίδηρο, τα οποία όμως ήταν κακής ποιότητας και χαμηλής αντοχής. Οι μεταβαλλόμενες συνθήκες λόγω της συστολής και της διαστολής καθώς και οι υψηλές θερμοκρασίες που ευνοούν την διάβρωση απαιτούν υλικά υψηλής σχετικά αντοχής, τα οποία "προειδοποιούν" πριν επέλθει η θραύση. Το πιο συνηθισμένο υλικό κατασκευής τους αποτελεί ο χάλυβας χαμηλής ή μεσαίας περιεκτικότητας σε άνθρακα, καθώς είναι σχετικά

οικονομικός συγκριτικά με άλλα υλικά ενώ εμφανίζει καλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (21), (22), (23), (24), (25), (26), (27), (28). Βέβαια η επιλογή του υλικού κατασκευής, προσαρμόζεται κάθε φορά, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο τοποθετείται ο εξοπλισμός.

Τα αίτια της αστοχίας εξοπλισμού στα διυλιστήρια, όπως και σε όλες τις βιομηχανικές μονάδες, είναι κρίσιμα καθώς οι αστοχίες όχι μόνο οδηγούν σε αυξημένο κόστος επισκευών αλλά δημιουργούν καθυστερήσεις στην παραγωγή των προϊόντων, οι οποίες έχουν άμεσο αντίκτυπο στα κέρδη των εκάστοτε εταιριών. Επιπλέον, ο εντοπισμός των αιτιών αλλά και των παραγόντων της αστοχίας μπορεί να αποτελέσει την βάση για την αναζήτηση πιο αποτελεσματικών τρόπων αντιμετώπισης. Ωστόσο, φαίνεται πως αν και πραγματοποιούνται σημαντικές έρευνες για την αντιμετώπιση των φαινομένων διάβρωσης που οδηγούν στην αστοχία του εξοπλισμού διαφόρων μονάδων, δεν έχει γίνει ακόμα εφικτό να προβλέπεται με σχετική ακρίβεια η διάρκεια ζωής του εξοπλισμού. (14), (29)

### **Σκοπός**

Κίνητρο της παρούσας μελέτης, αποτέλεσαν οι αλληπάλληλες αστοχίες σωληνώσεων του εναλλάκτη θερμότητας E-3259A του διυλιστηρίου της Motor Oil, ο οποίος χρησιμοποιείται για την ψύξη του ντίζελ. Σύμφωνα με το ιστορικό της εγκατάστασης, στον εναλλάκτη αυτόν, από τη στιγμή της εγκατάστασής του το 1999 έως τον Ιούλιο του 2015, είχαν παρουσιαστεί διαρροές σε δώδεκα (12) σωλήνες. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο εντοπισμός και η εξήγηση των αιτιών και των παραγόντων που οδήγησαν στην αστοχία των χαλύβδινων αυτών σωληνώσεων.

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι αιτίες, που οδήγησαν στην αστοχία σωλήνων βιομηχανικού εναλλάκτη θερμότητας σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αργού πετρελαίου. Στους σωλήνες αυτούς, κατηγορίας ASTM A179, εσωτερικά ρέει νερό το οποίο παραλαμβάνει τη θερμότητα του ντίζελ το οποίο ρέει εξωτερικά. Οι σωλήνες αυτοί εμφάνισαν διάβρωση στο εσωτερικό τους, που οδήγησε σε διαρροή. Η χημική ανάλυση του υλικού του σωλήνα και των προϊόντων διάβρωσης με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και η παρατήρηση της μικροδομής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δείχνει πως η παρουσία υδρογόνου σε συνδυασμό με ασκούμενες τις τάσεις, λόγω της ροής ρευστού, οδήγησε σε ρηγμάτωση, εξαιτίας τοπικής ευθραυστοποίησης του μετάλλου από υδρογόνο (Hydrogen Induced Cracking) αλλά και στην εμφάνιση φυσαλίδων υδρογόνου λόγω των υψηλών πιέσεων που δημιουργεί το μοριακό υδρογόνο εντός του πλέγματος του μετάλλου. Περαιτέρω, οι αλλαγές στη διαλυτότητα των χημικών στοιχείων του νερού, λόγω της συντελούμενης μεταφοράς θερμότητας οδήγησαν στη δημιουργία επικαθίσεων, που οδηγούν σε διάβρωση τύπου «pitting». Μέσω σκληρομετρήσεων μελετώνται επίσης, οι επιπτώσεις της διάβρωσης στην σκληρότητα του υλικού.

## Abstract

This work aims to analyze the failure in four pipes of a shell and tube heat exchanger used in a petroleum refinery. On the shell side of the heat exchanger there is stripped light cycle oil (LCO) whereas on the tube side flows boiler feed water (BFW). The tubes are made of material ASTM A179 which is a low carbon steel. The cause of the failure was thoroughly investigated by the analysis of the chemical compositions of tube material and corrosion products by X-Ray Diffraction (XRD), metallographic examinations using scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) and hardness measurement. It was found that the tube damage was caused by hydrogen (HIC, SOHIC, Blistering, HIC clusters) as a result of the wet H<sub>2</sub>S found in diesel and by pitting corrosion due to the lower solubility of water contaminants at higher temperatures, which make them precipitate and form deposits.

## **Μέρος Πρώτο**

### **Θεωρητικό Υπόβαθρο**

## Κεφάλαιο 1: Ο Χάλυβας

### 1.1.Ο χάλυβας

Ως χάλυβες ορίζουμε τα κράματα σιδήρου-άνθρακα με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0,025 έως 2,1 %. Χαρακτηριστικό αυτών, είναι πως κατά την απόψυξή τους από την κατάσταση τήγματος έως την θερμοκρασία περιβάλλοντος, περνούν μέσα από την μονοφασική περιοχή του ωστενίτη, ενώ το ίδιο μπορεί να συμβεί και με αναθέρμανση του στερεού χάλυβα σε κατάλληλη θερμοκρασία έτσι ώστε να μετατραπεί σε ωστενίτη (ωστενιτοποίηση). (30)

Η ταξινόμηση των χαλύβων πραγματοποιείται (31):

1. Ανάλογα με την χημική τους σύσταση, όπου διακρίνονται σε κοινούς ή ανθρακούχους και κραματωμένους.
2. Ανάλογα με τον προορισμό τους, όπου διακρίνονται σε χάλυβες διαμόρφωσης και χυτοχάλυβες.

Ανάλογα με τη χρήση τους, όπου χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες όπως είναι οι δομικοί χάλυβες, οι εργαλειοχάλυβες, οι πυρίμαχοι χάλυβες, οι χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών κ.α.

### 1.2.Κοινοί Ανθρακούχοι Χάλυβες

Οι κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με την περιεκτικότητα τους σε άνθρακα. Μπορεί να περιέχουν τις συνήθεις ακαθαρσίες όπως είναι ο φώσφορος (P) σε ποσοστό έως 0,04%-κ.β. και θείο (S) σε ποσοστό έως 0,05%-κ.β. αλλά και μικρό ποσοστό Μαγνησίου (Mn). Πιο συγκεκριμένα, οι κατηγορίες που συναντώνται είναι οι εξής (31):

- Υποευτηκτοειδείς χάλυβες με  $C < 0,8\%$  κ.β.. Οι χάλυβες αυτοί, υποδιαιρούνται τις εξής κατηγορίες:
  - Χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή Μαλακοί χάλυβες (Low Carbon Steels) με  $C < 0,35\%$ -κ.β.
  - Χάλυβες μετρίου άνθρακα (Medium Carbon Steels) με  $C = 0,25\% - 0,5\%$ -κ.β.
  - Χάλυβες υψηλού άνθρακα (High Carbon Steels) με  $C = 0,5\% - 0,8\%$ -κ.β.
- Ευτηκτοειδείς Χάλυβες με  $C = 0,8\%$  κ.β.
- Υπερευτηκτοειδείς Χάλυβες με  $C = 0,8\% - 2\%$  κ.β.

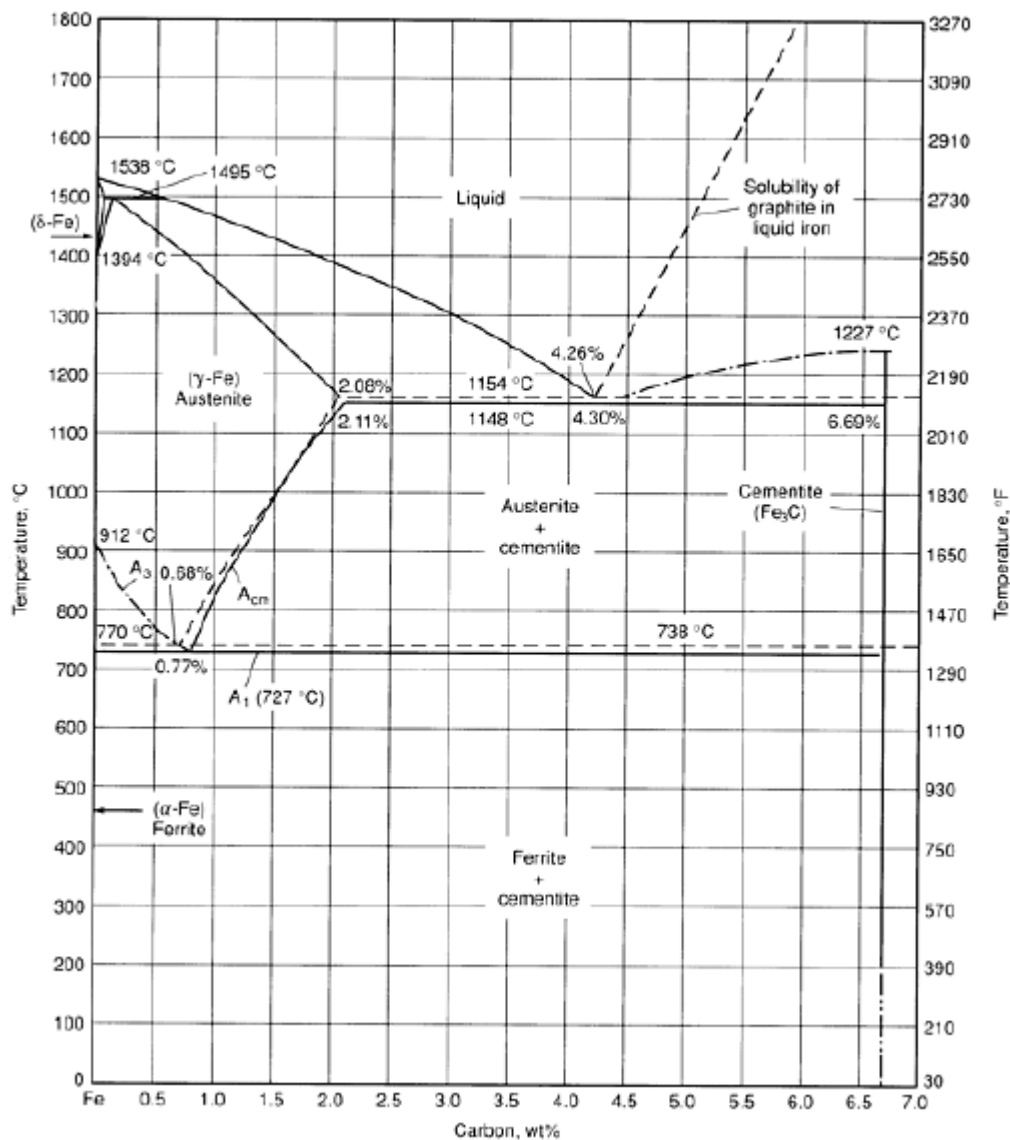
Σύμφωνα με το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Σιδήρου και χάλυβα, ο ανθρακούχος χάλυβας ορίζεται ως εξής:



“Ο χάλυβας θεωρείται ανθρακούχος όταν δεν ορίζεται ή δεν απαιτείται η προσθήκη ελάχιστης περιεκτικότητας χρωμίου, κοβαλτίου, νιοβίου, μολυβδαινίου, νικελίου, πτανίου, βολφραμίου, βαναδίου, ζirkονίου ή οποιουδήποτε άλλου κραματικού στοιχείου ώστε να προσδοθεί κάποια συγκεκριμένη ιδιότητα αυτών, όταν η απαιτούμενη ελάχιστη ποσότητα χαλκού δεν ξεπερνά το 0,4% κ.β. ή όταν η μέγιστη περιεκτικότητα που καθορίζεται για τα παρακάτω στοιχεία δεν ξεπερνά τα ποσοστά που σημειώνονται: μαγνήσιο 1.65%-κ.β., πυρίτιο 0.60% κ.β. και χαλκός 0.60% κ.β.” (32)

### 1.3. Το διάγραμμα Σιδήρου-Άνθρακα (Fe-C)

Η μικροδομή κάθε χάλυβα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία περιγράφεται από το μετασταθές διάγραμμα σιδήρου-άνθρακα που δίνεται παρακάτω (Εικόνα 1):



Εικόνα 1.Μετασταθές Διάγραμμα σιδήρου- άνθρακα (Fe-C). (32)

Όπως παρατηρούμε, στο διάγραμμα αυτό έχουμε στον οριζόντιο άξονα την περιεκτικότητα %-κ.β. σε άνθρακα ενώ στον κάθετο την θερμοκρασία σε °C. Σε κάθε περιοχή, αναγράφεται η μικροδομή που συναντάται, όπως είναι ο ωστενίτης ( $\gamma$ -Fe), ο  $\alpha$  φερρίτης ( $\alpha$ -Fe), ο δ-φερρίτης ( $\delta$ -Fe), ο σεμεντίτης ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) και ο τετηγμένος σίδηρος (liquid iron).

Πιο συγκεκριμένα (32):

**Ωστενίτης:** Στερεό διάλυμα παρεμβολής του  $\gamma$ -σιδήρου ( $\gamma$ -Fe), που κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (f.c.c.) με διαλυμένο άνθρακα που φτάνει το 2,1%-κ.β. στους 1148°C.

**A -Φερρίτης:** Στερεό διάλυμα παρεμβολής του  $\alpha$ -σιδήρου ( $\alpha$ -Fe), που κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (b.c.c) με διαλυμένο άνθρακα σε θέσεις παρεμβολής που φτάνει το 0,02%-κ.β. στους 727°C. Η διαλυτότητα αυτή μειώνεται στο 0,008%-κ.β. στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως, η ποσότητα του άνθρακα στον φερρίτη είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με τον ωστενίτη, γεγονός που εξηγεί και την χαμηλότερη σκληρότητα του που κυμαίνεται μεταξύ 70-200HV.

**Σεμεντίτης ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ):** Το καρβίδιο αυτό του σιδήρου, με περιεκτικότητα σε άνθρακα 6,7%, είναι πολύ σκληρό και εύθραυστο. Η σκληρότητα του κυμαίνεται μεταξύ 850 και 1100HV. Χαρακτηρίζεται ως μεσομεταλλική ένωση παρεμβολής και το κρυσταλλικό του πλέγμα είναι ορθορομβικό.

**Δ-φερρίτης:** Στερεό διάλυμα παρεμβολής του  $\delta$ -σιδήρου ( $\delta$ -Fe), που κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (b.c.c) με διαλυμένο άνθρακα σε θέσεις παρεμβολής που φτάνει το 0,09%-κ.β. στους 1495°C. Η διαλυτότητα του σε άνθρακα είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τον  $\alpha$ -φερρίτη λόγω της διαστολής της μοναδιαίας κυψελίδας με την άνοδο της θερμοκρασίας.

#### 1.4.Χάλυβες χαμηλού άνθρακα – Low Carbon Steel

Οι χάλυβες αυτής της κατηγορίας έχουν περιεκτικότητα άνθρακα που φτάνει το 0,30 %-κ.β.. Το μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων της κατηγορίας αυτής είναι προϊόντα επίπεδης έλασης (φύλλο ή ταινία) καθώς παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα διαμόρφωσης. Η περιεκτικότητα των χάλυβων αυτών σε άνθρακα είναι πολύ μικρή, συνήθως μικρότερη του 10% κ.β. Ανάλογα με την τελική χρήση του προϊόντος, το ποσοστό του μαγνησίου (Mn) μπορεί να κυμαίνεται από 0,5 έως 1,5%-κ.β.. Οι χάλυβες χαμηλού άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως για την κατασκευή σωλήνων χωρίς ραφές (Seamless tubes), στους λέβητες, σε διάφορα σφυρήλατα αντικείμενα κ.α. (33), (34) αλλά και γενικότερα σε θαλάσσιες εφαρμογές, στις μεταφορές, σε

χημικές διεργασίες, στην μεταλλευτική και σε εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για την κατεργασία μετάλλων.

Σύμφωνα με το διάγραμμα σιδήρου-άνθρακα που δίνεται παραπάνω, οι χάλυβες χαμηλού άνθρακα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζουν φερριτο-περλιτική δομή.

## **Κεφάλαιο 2: Η διάβρωση**

### **2.1.Ορισμός φαινομένου και οι επιπτώσεις αυτού.**

Όπως δίνεται από το ISO 8044 του 1986 (35):

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

Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί και ο ορισμός όπως προέκυψε από τις συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων (36) ο οποίος θεωρείται πως περιγράφει πολύ καλά το φαινόμενο. Σύμφωνα με αυτόν:

*“Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβεβιασμένη, ηλεκτροχημικής, χημικής, φυσικής μηχανικής, βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των υλικών που οδηγεί σε απώλεια υλικού.”*

Ο ορισμός αυτός, ισχύει εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα και για οποιοδήποτε άλλο υλικό με τη διαφορά ότι στα δεύτερα υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα).

### **Επιπτώσεις της διάβρωσης**

Οι επιπτώσεις της διάβρωσης στην καθημερινή ζωή του ανθρώπου είναι τόσο άμεσες, καθώς το φαινόμενο επηρεάζει τον ωφέλιμο χρόνο ζωής διαφόρων αντικειμένων και εξοπλισμού γύρω μας, όσο και έμμεσες αφού οι παραγωγοί και οι

προμηθευτές των αγαθών και υπηρεσιών επιβαρύνονται με τα έξοδα της διάβρωσης, τα οποία όμως περνούν στους καταναλωτές.

Θεωρείται, πως το 40% των μετάλλων και των κραμάτων που παράγονται παγκοσμίως, καταστρέφεται κάθε χρόνο από τη διάβρωση. Το πραγματικά καταστρεφόμενο ποσοστό είναι βέβαια πολύ μικρότερο, αλλά οι επιπτώσεις αυτής οδηγούν στο μεγάλο αυτό ποσοστό.

Η διάβρωση των μετάλλων στοιχίζει στην οικονομία των ΗΠΑ 300 δις εκατομμύρια το χρόνο. Σύμφωνα μάλιστα, με μια στατιστική έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 1991 οι ετήσιες ζημιές λόγω διάβρωσης, φτάνουν τα  $75 \cdot 10^9$  δολάρια στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και τα  $170 \cdot 10^9$  FF στη Γαλλία ενώ σύμφωνα με άλλη στατιστική οι ζημιές αυτές εκτιμώνται σε  $276 \cdot 10^9$  δολάρια, ποσό που αντιστοιχεί στο 3,1% του ΑΕΠ των ΗΠΑ. (37) Αξίζει να σημειωθεί επίσης, πως τα ποσά αυτά προκύπτουν παρά τις μεθόδους προστασίας που εφαρμόζονται και αυτό πιθανόν να αποδίδεται στην συνεχή αύξηση που παρατηρείται στην χρήση μετάλλων και κραμάτων καθώς και την αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στατιστικά στοιχεία για τις οικονομικές επιπτώσεις του φαινομένου στην Ελλάδα δεν έχουν γίνει γνωστές ως τώρα. Μια μελέτη που δημοσιεύθηκε τον Απρίλιο του 1995, σχετικά με τις οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης των μετάλλων στις ΗΠΑ, υποστήριζε πως το 1/3 του κόστους αυτού, θα μπορούσε να αποφευχθεί μέσω της ευρύτερης εφαρμογής υλικών ανθεκτικών στη διάβρωση και των καλύτερων τεχνολογικών πρακτικών που σχετίζονται με αυτήν.

Η σημασία του φαινομένου της διάβρωσης όμως, φαίνεται και από την εντατική διεθνή έρευνα που γίνεται πάνω σε αυτό και στην οποία επενδύονται κάθε χρόνο σημαντικά χρηματικά ποσά, ώστε να υπάρχει συνεχής βελτίωση των υλικών που χρησιμοποιούνται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα αλλά και να γίνεται σωστή πρόβλεψη αυτής στις ήδη υπάρχουσες κατασκευές. Οι μεγαλύτερες προσπάθειες αντιμετώπισης της διάβρωσης γίνονται από την αυτοκινητοβιομηχανία, τα ναυπηγεία και τις σωληνουργίες. (33) (37)

## 2.2.Η θερμοδυναμική της διάβρωσης

Η διάβρωση είναι ουσιαστικά το καταστροφικό αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης μεταξύ ενός μετάλλου ή κράματος και του περιβάλλοντός του. Στη φύση, τα άτομα των μετάλλων βρίσκονται υπό μορφή χημικών ενώσεων (π.χ. ορυκτά, μεταλλεύματα), καθώς αποτελούν την πιο σταθερή κατάσταση. Τα ίδια ποσοστά

ενέργειας, που απαιτούνται για την εξόρυξη των μετάλλων από τα μεταλλεύματα, στα οποία συμμετέχουν, εκπέμπονται από τις χημικές αντιδράσεις, που οδηγούν στην διάβρωση. Η διάβρωση δηλαδή, επιστρέφει το μέταλλο σε χημικές ενώσεις, οι οποίες είναι παρόμοιες ή ακόμα και πανομοιότυπες με τις ενώσεις των μεταλλευμάτων από τα οποία εξήχθησαν. Για το λόγο αυτό, η διάβρωση συχνά καλείται και αντίστροφη εξαγωγική μεταλλουργία.

Σχεδόν όλες οι διαδικασίες διάβρωσης των μετάλλων περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου σε υδατικά διαλύματα. Όταν ένα μέταλλο ή κράμα τοποθετηθεί εντός κάποιου ηλεκτρολυτικού διαλύματος παρουσιάζει την τάση να μεταφέρει τα ιόντα του εντός του διαλύματος. Η τάση αυτή χαρακτηρίζεται ως ηλεκτροδιαλυτική και οδηγεί σε διάβρωση. Κατά την ηλεκτροδιάλυση, το μέταλλο ή το κράμα χάνοντας ιόντα φορτίζεται αρνητικά ενώ το διάλυμα που το περιβάλλει δέχεται τα ιόντα αυτά και φορτίζεται θετικά και δημιουργείται έτσι ένα ηλεκτρόδιο.

Η διαφορετική φόρτιση του μετάλλου και του περιβάλλοντος του οδηγεί στην δημιουργία μιας διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους και ονομάζεται απόλυτο δυναμικό ηλεκτροδίου. Το δυναμικό αυτό δεν μπορεί να μετρηθεί απευθείας αλλά μπορεί να συνδυαστεί με κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς, του οποίου η διαφορά δυναμικού με το διάλυμά του θεωρείται γνωστή. Δημιουργείται έτσι, ένα γαλβανικό στοιχείο από τα δυο ηλεκτρόδια. Γαλβανικά στοιχεία ή απλά στοιχεία ονομάζονται οι διατάξεις, που παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα από τις χημικές και σπανιότερα από τις φυσικές δράσεις που πραγματοποιούνται. (38)

Ο Wagner δέχθηκε ότι ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον (ακόμη και ξηρός αέρας ή άλλο ξηρό διαβρωτικό αέριο) δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης, έστω και συμπαγή (χωρίς πόρους). Η μορφή αυτή του γαλβανικού στοιχείου, με πόλους ένα στερεό (το μέταλλο ή κράμα που παθαίνει διάβρωση) και ένα αέριο ή υγρό ή διάλυμα ή τήγμα ή στερεό (το διαβρωτικό περιβάλλον) και ηλεκτρολύτη ένα στερεό, είναι μέσα στα πλαίσια των διαφόρων ειδών γαλβανικών στοιχείων. Σύμφωνα μ' αυτά, αφού στο μέταλλο ή στο κράμα γίνονται οξειδώσεις, αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλ. την άνοδο του και το διαβρωτικό περιβάλλον θα αποτελεί τον θετικό πόλο του, δηλαδή την κάθοδο. (39) Έτσι, διάβρωση είναι η διάλυση του μετάλλου, δηλαδή το μέταλλο οξειδώνεται και το διαβρωτικό μέσο ανάγεται.

Το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε άλλο τρόπο (γεωμετρικές αταξίες, ακαθαρσίες), λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Για τα μέταλλα που διαβρώνονται, η ανοδική αντίδραση έχει την εξής μορφή:



Παραδείγματα ανοδικών αντιδράσεων μετάλλων δίνονται παρακάτω:

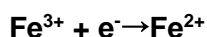
- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$
- $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^{-}$

Οι καθοδικές αναγωγικές αντιδράσεις που επηρεάζουν την διάβρωση είναι λίγες σε αριθμό.

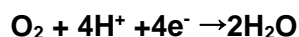
Η πιο απλή καθοδική αντίδραση και η πιο συχνή είναι αυτή της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου σε όξινα περιβάλλοντα, δηλαδή:



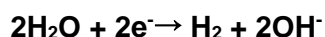
Άλλη καθοδική αντίδραση μπορεί να αποτελέσει η αναγωγή ενός οξειδωμένου ιόντος σε διάλυμα και το πιο σημαντικό παράδειγμα αυτής είναι η αναγωγή τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή.



Η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου παρατηρείται συχνά σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα, τα οποία εκτίθενται σε ατμοσφαιρικό αέρα και οι αντιδράσεις, που συμβαίνουν είναι οι εξής:



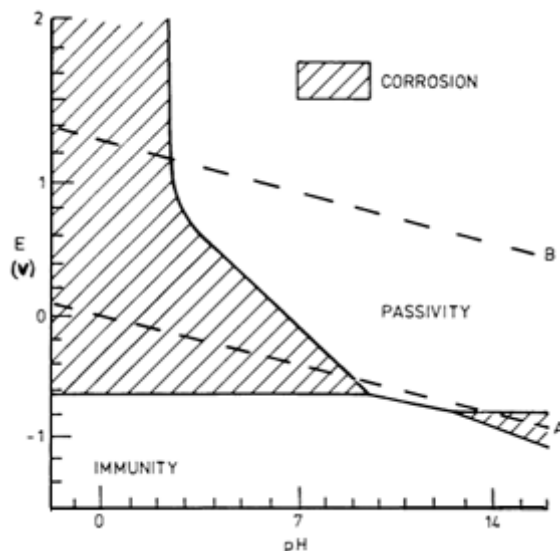
Εν απουσία των παραπάνω αντιδράσεων, το νερό ανάγεται ως εξής:



Επομένως, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες στο εκάστοτε περιβάλλον, συμβαίνουν διαφορετικές χημικές αντιδράσεις, που οδηγούν στον σχηματισμό ανόδων και καθόδων και συνεπώς έχουν ως αποτέλεσμα την διάβρωση του μετάλλου ή του κράματος.

Για τη διευκόλυνση της μελέτης της διάβρωσης κατασκευάζονται, επίσης, διαγράμματα που βασίζονται σε θερμοδυναμικά δεδομένα σε καταστάσεις ισορροπίας και περιγράφουν τις φάσεις, στις οποίες βρίσκεται το μέταλλο ανάλογα με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό στο οποίο θα βρεθεί και το pH. Αυτά τα διαγράμματα δυναμικού – pH ονομάζονται διαγράμματα Pourbaix και χαράσσονται για συγκέντρωση μετάλλου  $10^{-6}\text{N}$  (αν η συγκέντρωση στο περιβάλλον διάλυμα είναι μικρότερη από αυτή την τιμή θεωρείται ότι δεν έχει συμβεί διάβρωση) και, θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$ . Σημειώνεται πως το μέταλλο έχει γενικά την τάση να οξειδωθεί

αφού η οξειδωμένη του μορφή είναι η σταθερή θερμοδυναμικά φάση στις περισσότερες των συνθηκών. Στις περιοχές που η σταθερή φάση είναι το μέταλλο έχουμε τις συνθήκες αδρανοποίησης (immunity). Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα Pourbaix για τον σίδηρο που αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέταλλα.



**Εικόνα 2. Διάγραμμα Pourbaix για τον σίδηρο (Fe). (40)**

Σε αυτό, σημειώνονται οι τιμές των ηλεκτροδιακών δυναμικών του υδρογόνου και του οξυγόνου στα διάφορα pH μέσω της χάραξης των δύο ευθειών μέσα στο σχήμα. Η χάραξη αυτών των γραμμών είναι πολύ σημαντική, καθώς κατά τη διάβρωση ενός μετάλλου η καθοδική αντίδραση, που συντηρεί το φαινόμενο είναι κατά κανόνα είτε η έκλυση υδρογόνου είτε η αναγωγή του οξυγόνου. Στο παραπάνω διάγραμμα όλες οι κεκλιμένες γραμμές δείχνουν εξάρτηση των αντίστοιχων φαινομένων από το pH, ενώ οι κάθετες αναφέρονται σε οξειδοαναγωγικά φαινόμενα τελείως ανεξάρτητα από αυτό.

Τα διαγράμματα Pourbaix αποτελούν ένα καλό αρχικό στάδιο μελέτης για θεωρητικές προσεγγίσεις, απέχουν όμως σημαντικά από ό,τι συμβαίνει στην πράξη γιατί καταρχήν αφορούν σε συνθήκες ισορροπίας, και κατά δεύτερον ο όρος παθητικοποίηση αναφέρεται στην ύπαρξη αδιάλυτων ενώσεων και όχι αν αυτά σχηματίζουν πυκνά, καλά προσκολλημένα φιλμ στην επιφάνεια του μετάλλου. Ακόμη το pH στο διάγραμμα αναφέρεται σε αυτό που υπάρχει ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου και όχι στον κύριο όγκο του διαλύματος. Τέλος το διάγραμμα δεν δίνει καθόλου πληροφορίες για τον ρυθμό διάβρωσης γιατί δεν περιέχει καθόλου κινητικά δεδομένα, αλλά μόνο θερμοδυναμικά. (41)

### 2.3.Οι μορφές της διάβρωσης και η περιγραφή τους

Η διάβρωση μπορεί να εμφανιστεί με αρκετές διαφορετικές μορφές. Η ταξινόμηση αυτής, βασίζεται συνήθως σε κάποιον από τους παρακάτω παράγοντες:

- **Την φύση του διαβρωτικού μέσου:** Η διάβρωση μπορεί να εμφανιστεί είτε σε περιβάλλον όπου συναντάμε υγρασία ή κάποιο υγρό (υγρή διάβρωση) είτε σε επαφή με αέρια υψηλών θερμοκρασιών (“στεγνή” διάβρωση).
- **Τον μηχανισμό της διάβρωσης:** Αυτός περιλαμβάνει είτε ηλεκτροχημικές είτε χημικές αντιδράσεις.
- **Την εμφάνιση της διαβρωμένης επιφάνειας:** Η διάβρωση είναι είτε ομοιόμορφη και το μέταλλο διαβρώνεται στον ίδιο βαθμό σε όλη την επιφάνειά του είτε είναι τοπική και επηρεάζει μόνο μια περιοχή μεμονωμένα.

Η ταξινόμηση με βάση την μορφολογία της επιφάνειας χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στις περιπτώσεις μελετών αστοχίας και βασίζεται στην αναγνώριση του είδους της διάβρωσης μέσω παρατήρησης είτε με γυμνό μάτι είτε με το μικροσκόπιο. Η μορφολογία της επιφάνειας είναι το κύριο χαρακτηριστικό της ταξινόμησης.

Υπάρχουν οκτώ (8) μορφές διάβρωσης σε συνθήκες υγρασίας μπορούν να αναγνωριστούν από την μορφολογία τους. Αυτές είναι:

- Η ομοιόμορφη ή αλλιώς γενική διάβρωση (Uniform Corrosion)
- Η διάβρωση με βελονισμούς (οπές) ή αλλιώς Pitting corrosion
- Η διάβρωση με ρωγμές ή αλλιώς crevice corrosion, η οποία συμπεριλαμβάνει και την διάβρωση, που συμβαίνει κάτω από εσοχές ή επικαθίσεις και την νηματοειδή διάβρωση
- Η διάβρωση λόγω γαλβανικών κελιών (galvanic corrosion)
- Η διάβρωση που οφείλεται σε ροή ρευστού (erosion-corrosion) και η οποία συμπεριλαμβάνει την σπηλαιώδη διάβρωση (cavitation corrosion) και την διάβρωση τύπου “fretting”.
- Την περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion), η οποία συμπεριλαμβάνει την διάβρωση λόγω ευαισθητοποίησης, που συμβαίνει στους ανοξειδωτους χάλυβες και καταστρέφει το προστατευτικό οξειδίο
- Την αποκραμάτωση λόγω διάβρωσης, η οποία συμπεριλαμβάνει την αποψευδαργύρωση και την γραφική.
- Την εμφάνιση ρωγμών λόγω συγκεκριμένων περιβαλλοντικών συνθηκών, η οποία περιλαμβάνει τη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση ή αλλιώς εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking), την διάβρωση λόγω κόπωσης και τα προβλήματα που προκαλεί το υδρογόνο (ευθραυστοποίηση υδρογόνου, εμφάνιση φυσαλίδων, σχηματισμός υδροξειδίων κ.α) (42)

Στην θεωρία, οι παραπάνω μορφές είναι ευδιάκριτες μεταξύ τους, στην πράξη όμως υπάρχουν περιπτώσεις διάβρωσης που κατατάσσονται σε περισσότερες από μια κατηγορίες και άλλες, που δεν μπορούν να καταταγούν σε καμία από τις παραπάνω.



### **2.3.1.Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση- «Uniform Corrosion»**

Η διάβρωση αυτού του τύπου, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ομοιόμορφου στρώματος προϊόντος διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου και οφείλεται στην ύπαρξη πολλών τοπικών γαλβανικών κελιών, δηλαδή στις πολλαπλές ανόδους και καθόδους που βρίσκονται σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου. Από τεχνική άποψη ωστόσο, η γενική διάβρωση δεν θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνη, καθώς η διάρκεια ζωής του εξοπλισμού μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια μέσω απλών δοκιμών βυθίσεως. Μέσω αυτών των δοκιμών μπορεί να παρατηρηθεί η απώλεια βάρους του υλικού και να υπολογιστεί η μείωση του πάχους του ως συνάρτηση του χρόνου. Η ομοιόμορφη διάβρωση μπορεί να είναι αποτέλεσμα είτε της έκθεσης του υλικού σε μολυσμένη ατμόσφαιρα, συνήθως σε βιομηχανικές περιοχές, είτε σε φυσικά και θαλασσινά νερά, είτε σε επαφή του υλικού με το έδαφος ή άλλα χημικά.

Ο τύπος αυτός της διάβρωσης μπορεί να προσβάλλει όλα τα μέταλλα, παρόλο που μέταλλα, όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες ή οι χάλυβες νικελίου-χρωμίου που παθητικοποιούνται είναι συνήθως πιο ευαίσθητα σε τοπικά φαινόμενα διάβρωσης. Τυπικά παραδείγματα γενικής ή ομοιόμορφης διάβρωσης αποτελούν η εμφάνιση σκουριάς του σιδήρου, το θάμπωμα του αργύρου που συναντάμε στα διακοσμητικά από ασήμι καθώς και η εμφάνιση του λεπτού στρώματος πρασινωπής ουσίας που καλύπτει τα χάλκινα και ορειχάλκινα αντικείμενα. Σε μερικά μέταλλα, όπως ο χάλυβας, η διάβρωση αυτή οδηγεί στην δημιουργία τραχιάς επιφάνειας απομακρύνοντας σημαντικό μέρος μετάλλου, το οποίο είτε διαλύεται στο περιβάλλον είτε αντιδρά με αυτό και παράγει μια λεπτή στρώση πορώδους προϊόντος διάβρωσης.

Για την αποφυγή της εμφάνισης αυτής της μορφής διάβρωσης απαιτείται κατάλληλη επιλογή υλικών ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν επικαλύψεις, ουσίες που δρουν ως αναστολείς της διάβρωσης ή τέλος ανοδική ή καθοδική προστασία. Οι παραπάνω μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα ή συνδυαστικά. (42)

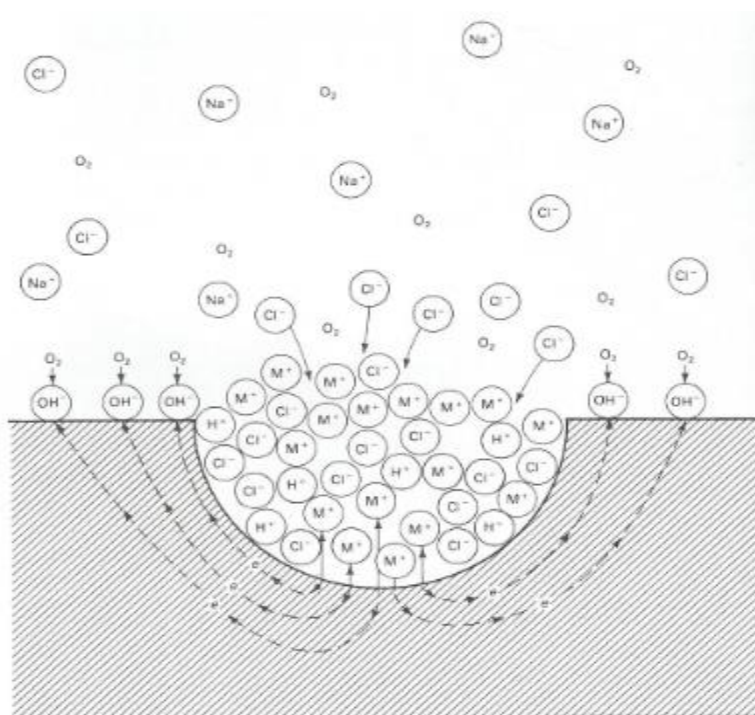
### **2.3.2.Διάβρωση με βελονισμούς – «Pitting Corrosion»**

Η διάβρωση αυτής της μορφής εμφανίζεται στο υλικό τοπικά και οδηγεί στην εμφάνιση ευδιάκριτων οπών. Οι οπές αυτές μπορεί να είναι μικρής ή μεγάλης διαμέτρου, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις είναι σχετικά μικρές. Εμφανίζονται είτε διάσπαρτες στην επιφάνεια του υλικού είτε τόσο κοντά η μια στην άλλη που δίνουν την όψη μιας ενιαίας τραχιάς επιφάνειας.

Κάθε μέταλλο ή κράμα είναι επιρρεπές σε αυτή την μορφή διάβρωσης. Οι οπές εμφανίζονται όταν κάποια περιοχή του μετάλλου γίνει ανοδική ως προς την υπόλοιπη επιφάνεια ή όταν επέλθουν τοπικές αλλαγές στο διαβρωτικό περιβάλλον σε επαφή με το μέταλλο, όπως συμβαίνει εντός των ρωγμών, οι οποίες οδηγούν σε τοπική διάβρωση.

Η διάβρωση τύπου pitting αποτελεί μια από τις πιο “ύπουλες” μορφές διάβρωσης, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία λόγω διάτρησης του υλικού, με μικρή απώλεια βάρους μετάλλου. Επιπλέον, οι οπές είναι τόσο μικρές ορισμένες φορές, που συχνά περνούν απαρατήρητες με αποτέλεσμα να υποτιμάται η ζημιά που μπορούν να προκαλέσουν. Όταν η μορφή αυτή διάβρωσης εμφανίζεται παράλληλα με γενική διάβρωση, οι οπές συχνά καλύπτονται από τα προϊόντα της διάβρωσης αυτής και δεν μπορούν να εντοπιστούν. Δυσκολία στον εντοπισμό των οπών εμφανίζεται και στις εργαστηριακές δοκιμές, αλλά και κατά τη λειτουργία εξοπλισμού, καθώς μπορεί να χρειαστεί αρκετός χρόνος, αναλόγως το μέταλλο ή το διαβρωτικό μέσο κάθε φορά, πριν εμφανιστούν οι πρώτες ευδιάκριτες οπές.

Στάδια εμφάνισης των οπών: Αμέσως μετά την εμφάνιση της πρώτης οπής, το περιβάλλον γύρω από αυτήν είναι ασταθές και η οπή μπορεί να “αδρανοποιηθεί” μετά από λίγα λεπτά εάν τα ρεύματα συναγωγής απομακρύνουν από αυτήν την τοπικά υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, χλωρίου ή άλλων ιόντων που οδήγησαν στην εμφάνιση της. Συνεπώς, η συνεχής εμφάνιση οπών ευνοείται σε διαλύματα, που είναι στάσιμα. Όταν η οπή σταθεροποιηθεί, εκτός από τις δραστικές αλλαγές που προκαλεί στο περιβάλλον της, διεισδύει στο μέταλλο με έναν συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό, μέσω ενός αυτοκαταλυόμενου μηχανισμού. Στην διάβρωση τύπου pitting ενός μετάλλου, παρουσία διαλύματος χλωριούχου νατρίου αλλά και οξυγόνου, συμβαίνει ταχύτατη διάλυση εντός της οπής, ενώ στις διπλανές επιφάνειες λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξυγόνου. Η διάλυση αυτή, παράγει περίσσεια θετικών ιόντων στην περιοχή της οπής οδηγώντας έτσι στην μετανάστευση ιόντων χλωρίου εντός αυτής. Επομένως, εντός της οπής η συγκέντρωση ιόντων μετάλλου και χλωρίου ( $M^+Cl^-$ ) είναι υψηλή όπως και αυτή των ιόντων υδρογόνου λόγω της υδρόλυσης. Τόσο το υδρογόνο όσο και το χλώριο προωθούν τη διάλυση των περισσότερων μετάλλων και κραμάτων, και όλη η διαδικασία επιταχύνεται με το χρόνο. Λόγω της διαλυτότητας του οξυγόνου, που είναι πρακτικά μηδενική στα πυκνά διαλύματα, εντός της οπής δεν συμβαίνει αναγωγή οξυγόνου. Η καθοδική αναγωγή του όμως στις γειτονικές περιοχές των οπών, τείνει να καταπνίγει τη διάβρωση στις επιφάνειες αυτές. Επομένως, οι μεμονωμένες οπές, που βρίσκονται στην επιφάνεια, προστατεύουν τις γειτονικές περιοχές του μετάλλου.



**Εικόνα 3. Ο αυτοκαταλυτικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα εντός της οπής. Το μέταλλο M, διαβρώνεται από ένα οξυγονούχο διάλυμα NaCl. (33)**

Οι πιο συνηθισμένες αιτίες της διάβρωσης τύπου pitting είναι οι τοπικές ανομοιογένειες στην επιφάνεια του μετάλλου, η τοπική θραύση των προστατευτικών στρωμάτων οξειδίων διαφόρων μετάλλων, η γαλβανική διάβρωση λόγω κάποιας σχετικά απομακρυσμένης καθόδου, η δημιουργία κελιού συγκέντρωσης μεταλλικού ιόντος ή οξυγόνου κάτω από επικαθίσεις και η παρουσία μικροοργανισμών. Ο βαθμός της διάβρωσης τύπου pitting εξαρτάται από την ισχύ του διαβρωτικού μέσου στο σημείο της διάβρωσης και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος, στο οποίο περιέχεται το διαβρωτικό μέσο και εμφανίζεται συνήθως σε περιβάλλοντα όπου βρίσκονται μέταλλα αλλά ο βαθμός γενικής διάβρωσης είναι χαμηλός.

Στους ανθρακούχους χάλυβες και τους ελαφρά κραματωμένους γενικότερα, που συναντώνται σε ήπια διαβρωτικά μέσα, οι οπές είναι διανεμημένες σε όλη την επιφάνεια και αλλάζουν θέση όσο πολλαπλασιάζονται. Στην περίπτωση που ενωθούν μεταξύ τους, οι προηγούμενως μεμονωμένες οπές είναι πλέον ευδιάκριτες και έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας τραχιάς επιφάνειας αλλά και μια ομοιόμορφη μείωση της διατομής. Εάν στον ανθρακούχο χάλυβα οι αρχικές οπές δεν ενωθούν μεταξύ τους, το αποτέλεσμα είναι η ταχύτερη εμβάθυνση των οπών στο μέταλλο και μικρή ομοιόμορφη διάβρωση.

Στους χάλυβες αιτία εμφάνισης pitting είναι οι επικαθίσεις στην επιφάνειά τους που οδηγούν στην δημιουργία τοπικών κελιών συγκέντρωσης. Pitting εμφανίζεται επίσης, σε ρωγμές των προστατευτικών οργανικών επικαλύψεων λόγω μηχανικής καταπόνησης όταν το εξωτερικό περιβάλλον είναι επιθετικό ή δημιουργηθεί κάποιο ενεργό γαλβανικό κελί. Οι ανθρακούχοι χάλυβες είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς όταν

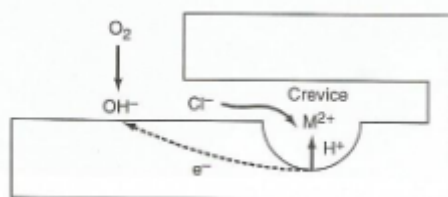
έρχονται σε επαφή με υδροχλωρικό οξύ ενώ οι ανοξειδωτοι χάλυβες εμφανίζουν οπές πολύ βαθιές όταν βρεθούν σε νερό της θάλασσας.

### 2.3.3. Διάβρωση με ρωγμές – «Crevice Corrosion»

Η διάβρωση με ρωγμές ή αλλιώς crevice corrosion, εμφανίζεται τοπικά σε στενά ανοίγματα ή κενά μεταξύ μετάλλων ή σε επαφές μη μεταλλικών με μεταλλικά εξαρτήματα. Η μορφή αυτή διάβρωσης, είναι αποτέλεσμα ενός κελιού συγκέντρωσης, που δημιουργείται μεταξύ του ηλεκτρολύτη εντός της σχισμής, που είναι απαλλαγμένος από οξυγόνο, και του ηλεκτρολύτη εκτός της σχισμής, ο οποίος είναι πλούσιος σε οξυγόνο. Το υλικό εντός της σχισμής δρα ως άνοδος ενώ το υλικό εξωτερικά αυτής δρα ως κάθοδος. Οι σχισμές, που δημιουργούνται μπορεί να είναι αποτέλεσμα του σχεδιασμού ή κάποιου ατυχήματος. Εκείνες που εμφανίζονται λόγω σχεδιασμού, εντοπίζονται σε περιβλήματα σωλήνων, σε φλάντζες, κάτω από βίδες και παξιμάδια, σε κοχλιωτές συνδέσεις, σε επικαλυπτόμενα καλώδια, κάτω από επικαλύψεις και μονωτικά και γενικότερα σε στενά συνδεδεμένες επιφάνειες. Επίσης, διάφορες ρωγμές, ραφές και άλλες ατέλειες εντός του υλικού μπορούν να αποτελέσουν σημεία εμφάνισης της διάβρωσης αυτής.

Το crevice corrosion μπορεί να επηρεάσει τόσο τα μέταλλα, που παθητικοποιούνται, όσο και τα υπόλοιπα μέταλλα, αλλά συνήθως προκαλεί σοβαρότερα προβλήματα στην πρώτη κατηγορία, που αναφέρθηκε και ιδιαίτερα στους ανοξειδωτους χάλυβες. Στην περίπτωση αυτών, η καταστροφή του προστατευτικού οξειδίου σε μια μικρή περιοχή οδηγεί σε ταχύτατη απώλεια μετάλλου και σε διάτρηση της περιοχής αυτής.

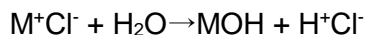
Η εξάπλωση της απαιτεί την διάλυση του μετάλλου και την διατήρηση υψηλής οξύτητας εντός της σχισμής μέσω της υδρόλυσης των διαλελυμένων ιόντων του μετάλλου. Ο μηχανισμός παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4**.



**Εικόνα 4. Σχηματική αποτύπωση της εξάπλωσης του Crevice corrosion. (42)**

Η ανοδική αντίδραση του μετάλλου που λαμβάνει χώρα εντός της σχισμής,  $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ , εξισορροπείται από την καθοδική αντίδραση στην γειτονική επιφάνεια,  $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ . Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων μετάλλου  $M^{n+}$  εντός της σχισμής έχει ως αποτέλεσμα την μαζική εισροή ιόντων χλωρίου  $Cl^{-}$  ώστε να

διατηρηθεί η ουδετερότητα. Το χλωριούχο μέταλλο που σχηματίζεται, υδρολύεται από το νερό σε υδροξείδιο και οξύ ως εξής:



Το οξύ που παράγεται από την παραπάνω αντίδραση της υδρόλυσης, διατηρεί το pH σε τιμές χαμηλότερες του 2, ενώ το pH του διαλύματος εκτός της σχισμής παραμένει ουδέτερο (pH=7). Με απλά λόγια, ο ηλεκτρολύτης εντός μιας ενεργής σχισμής που διαβρώνεται, μπορεί να θεωρηθεί ως πυκνό υδροχλωρικό οξύ, το οποίο περιέχει ιόντα μετάλλου ενωμένα με ιόντα χλωρίου, διαλυμένα σε συγκεντρώσεις που πλησιάζουν τις τιμές κορεσμού.

Στους χυτοσιδήρους και τους ανθρακούχους χάλυβες η μορφή αυτή διάβρωσης δεν εμφανίζεται συχνά, όμως η παρουσία ιόντων χλωρίου και ρωγμών είναι πιθανό να δημιουργήσουν ιδανικές συνθήκες για τη διάβρωση αυτού του τύπου. Η σκουριά συχνά εντοπίζεται στις “εισόδους” των σχισμών ενώ πιο σκούρα οξειδία εμφανίζονται στο εσωτερικό τους.

### 2.3.3.1. Tuberculation

Ως “tuberculation” αναφέρεται μια συγκεκριμένη υποκατηγορία της προηγούμενης μορφής διάβρωσης με ρωγμές, η οποία συναντάται συχνά στα συστήματα ψύξης με νερό και ορίζεται ως “ο σχηματισμός τοπικών προϊόντων διάβρωσης διεσπαρμένων στην επιφάνεια με μορφή λοφίσκων, τα οποία ονομάζονται “tubercles”. Οι λοφίσκοι αυτοί, είναι ικανοί να φράξουν τους σωλήνες, οδηγώντας σε μειωμένη ροή και αυξημένο κόστος άντλησης και σχηματίζονται στους χυτοσιδήρους και στους κοινούς ανθρακούχους χάλυβες όταν αυτοί είναι εκτεθειμένοι σε νερό, που περιέχει οξυγόνο. Τα μαλακά νερά, με υψηλή αλκαλικότητα, λόγω ανθρακικού οξέος, εμποδίζουν τον σχηματισμό των λοφίσκων, όπως επίσης και οι υψηλές συγκεντρώσεις θειικών ενώσεων, ιόντων χλωρίου και άλλων επιθετικών ιόντων.

Οι λοφίσκοι γνωστοί ως “tubercles” δεν είναι απλά εξογκώματα προϊόντων διάβρωσης και επικαθίσεων. Αντιθέτως, αποτελούνται από πέντε διαφορετικά στρώματα:

- Το εξωτερικό στρώμα (κυρίως κόκκινα, καφέ και πορτοκαλί προϊόντα διάβρωσης όπως η σκουριά)
- Το εσωτερικό κέλυφος (μαγνητίτης)
- Τον πυρήνα ( υδροξείδια του σιδήρου)
- Κοιλότητες που καλύπτονται με ρευστό (περιέχουν  $Fe^{2+}$ ,  $Cl^-$ , και  $SO_4^{2-}$ )
- Την διαβρωμένη οροφή, που είναι σχεδόν πάντα μια οπή σε σχήμα πιάτου με μεγάλο πλάτος συγκριτικά με το βάθος της.

Όσο η σκουριά συσσωρεύεται, η μετακίνηση οξυγόνου εμποδίζεται από τα προϊόντα της διάβρωσης. Έτσι, οι περιοχές κάτω από τα προϊόντα αυτά, δεν έχουν οξυγόνο και δημιουργείται, έτσι, ένα κελί λόγω της διαφοράς της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διάβρωση να επικεντρώνεται κυρίως κάτω από την σκουριά και προκύπτουν λοφίσκοι που θυμίζουν ηφαιστειο.

### **2.3.3.2. Διάβρωση λόγω επικαθίσεων - «Deposit Corrosion»**

Η διάβρωση, λόγω της παρουσίας επικαθίσεων, γνωστή κυρίως ως “deposit corrosion”, εμφανίζεται κάτω από επικαθίσεις που δημιουργούνται χωρίς την επέμβαση του ανθρώπου, ενώ στη βιβλιογραφία αναφέρεται, επίσης, και με τον όρο “Διάβρωση κάτω από τις επικαθίσεις”.

Οι επικαθίσεις αυτές, περιλαμβάνουν κατακρημνίσματα, τα οποία μεταφέρονται μέσω του νερού (π.χ. ανθρακικά, θειικά και φωσφορικά άλατα στα συστήματα ψύξης με νερό), αιωρούμενα σωματίδια, προϊόντα διάβρωσης (π.χ. οξειδία του σιδήρου και επικαθίσεις πλούσιες σε μαγγάνιο), βιολογικό υλικό και ποικιλία προσμείξεων όπως γράσα, λάδια, χημικά, λάσπη, άμμο κ.α. Η διάβρωση, που συνδέεται με τις επικαθίσεις εξαρτάται από την φύση των επικαθίσεων αυτών και συγκεκριμένα από το αν είναι εγγενώς επιθετικές (π.χ. επικαθίσεις που περιέχουν διαβρωτικά συστατικά όπως το θείο και το χλώριο) ή απλά δρουν ως μέσα απορρόφησης ιόντων κάτω από τα οποία αναπτύσσονται κελιά λόγω διαφοράς συγκέντρωσης. Οι επικαθίσεις, που αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα μπορούν, επίσης, να φράξουν τις σωληνώσεις.

Η κατηγορία αυτής της μορφής διάβρωσης συναντάται σε αρκετά μέταλλα, αλλά ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί όταν προσβάλλει τα μέταλλα, στα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια προστατευτικά οξειδία, όπως είναι οι ανοξειδωτοί χάλυβες, το αλουμίνιο, το νικέλιο και το τιτάνιο.

### **2.3.3.3. Νηματοιδής Διάβρωση – «Filiform Corrosion»**

Η νηματοιδής διάβρωση γνωστή κυρίως ως «filiform corrosion», είναι μια ιδιαίτερη κατηγορία διάβρωσης, λόγω κελιών διαφοράς συγκέντρωσης, που παρατηρείται στις επιφάνειες μετάλλων, τα οποία επικαλύπτονται με λεπτά οργανικά φιλμ πάχους 0.1mm περίπου. Η μορφολογία της διάβρωσης αυτής χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση λεπτών νημάτων, που προέρχονται από μια ή περισσότερες πηγές σε τυχαίες διευθύνσεις. Το σημείο έναρξης αποτελούν συνήθως ατέλειες ή σχισμές των επικαλύψεων. Τα νήματα αποτελούν λεπτές “σήραγγες”, που περιέχουν διάφορα προϊόντα διάβρωσης και βρίσκονται κάτω από τη διογκωμένη και ραγισμένη επικάλυψη. Με μια πρώτη ματιά, μοιάζουν με μικρές κηλίδες, αλλά ύστερα από πιο

προσεκτική εξέταση εμφανίζονται ως λεπτές αυλακώσεις με σχήμα που θυμίζει πλοκάμια ή ιστό αράχνης .

Η νηματοειδής διάβρωση εμφανίζεται, στις περισσότερες περιπτώσεις, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας (65-90%). Το πλάτος των νημάτων, που σχηματίζονται κυμαίνεται μεταξύ 0.05 και 3 mm και εξαρτάται από την επικάλυψη, την υγρασία του γύρω περιβάλλοντος και το διαβρωτικό μέσο. Το ύψος τους φτάνει συνήθως τα 20μm ενώ ο ρυθμός ανάπτυξής τους ξεκινά από 0.01mm/ ημέρα και μπορεί να φτάσει τα 0.85mm/ημέρα. Τέλος, το βάθος του μπορεί να φτάσει τα 15μm.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η έναρξη της διάβρωσης αυτής οφείλεται σε κάποιο όξινο ρευστό με pH που κυμαίνεται μεταξύ 1 και 4, ενώ η παρουσία του οξυγόνου τόσο στον αέρα όσο και στο νερό είναι απαραίτητη. Τα μέταλλα που είναι πιο επιρρεπή είναι οι επικαλυμμένοι χάλυβες, οι επιστρώσεις με φύλλα αλουμινίου, το βαμμένο αλουμίνιο, το βαμμένο μαγνήσιο και άλλα λακαρισμένα μεταλλικά αντικείμενα που εκτίθενται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας

#### **2.3.4.Διάβρωση λόγω γαλβανικών κελιών- «Galvanic Corrosion»**

Η διάβρωση λόγω γαλβανικών κελιών ή γαλβανική διάβρωση, γνωστή κυρίως ως "Galvanic Corrosion", εμφανίζεται όταν ένα μέταλλο ή ένα κράμα συνδεθεί ηλεκτρικά με κάποιο άλλο μέταλλο ή άλλο αγωγίμο μη μεταλλικό υλικό μέσα στον ίδιο ηλεκτρολύτη. Τα τρία βασικά στοιχεία είναι τα παρακάτω:

- Υλικά που διαθέτουν διαφορετικό επιφανειακό δυναμικό
- Ένας κοινός ηλεκτρολύτης
- Ένα κοινό ηλεκτρικό "μονοπάτι".

Ένα σύστημα αναμειγμένων μετάλλων μέσα σε έναν κοινό ηλεκτρολύτη, που είναι ηλεκτρικά απομονωμένος δεν θα υποστεί γαλβανική διάβρωση ανεξαρτήτως της απόστασης μεταξύ των μετάλλων ή του δυναμικού τους ή του μεγέθους τους.

Κατά την γαλβανική σύζευξη αυξάνεται η διάβρωση του λιγότερο ανθεκτικού (στη διάβρωση) υλικού και η επιφάνεια καθίσταται άνοδος, ενώ η διάβρωση στο πιο ανθεκτικό μέταλλο μειώνεται και η επιφάνειά του καθίσταται κάθοδος. Η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης ή της ροής του ρεύματος είναι το δυναμικό, που αναπτύσσεται μεταξύ των ανόμοιων μετάλλων. Η έκταση της διάβρωσης, που προκύπτει λόγω της γαλβανικής σύζευξης επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Την διαφορά δυναμικού μεταξύ των μετάλλων και των κραμάτων

- Τη φύση του περιβάλλοντος
- Την πόλωση<sup>\*1</sup> των μετάλλων ή των κραμάτων
- Την γεωμετρική σχέση των συστατικών μετάλλων ή κραμάτων

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ανόμοιων μετάλλων ή των κραμάτων προκαλεί ροή ηλεκτρονίων μεταξύ τους όταν συνδέονται εντός αγωγίμου διαλύματος. Η κατεύθυνση του ρεύματος εξαρτάται από το ποιο μέταλλο ή κράμα είναι πιο ενεργό. Επομένως, το πιο ενεργό μέταλλο ή κράμα καθίσταται άνοδος και το πιο ευγενές μέταλλο κάθοδος.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την γαλβανική διάβρωση είναι η εξής:

- Η έκταση της ανόδου και της καθόδου. Όταν η επιφάνεια του ευγενέστερου μετάλλου (κάθοδος) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν του πιο ενεργού μετάλλου (άνοδος), τότε η πυκνότητα ρεύματος της ανόδου είναι πολύ μεγάλη και η προκύπτουσα πόλωση οδηγεί σε έντονη γαλβανική διάβρωση. Αντίθετα, στην περίπτωση, που η επιφάνεια του πιο ενεργού μετάλλου είναι μεγαλύτερη από αυτήν του ευγενέστερου μετάλλου, η γαλβανική διάβρωση δεν είναι τόσο έντονη, καθώς κυριαρχεί η πόλωση του τελευταίου.
- Η απόσταση: Τα ανόμοια μέταλλα σε γαλβανική σύζευξη, που βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, εμφανίζουν συνήθως εντονότερη γαλβανική διάβρωση από αυτά που βρίσκονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Η επίδραση της απόστασης όμως, εξαρτάται και από την αγωγιμότητα του διαλύματος, καθώς η διαδρομή της ροής του ρεύματος είναι υψίστης σημασίας.
- Η γεωμετρία του κυκλώματος: Η γεωμετρία του κυκλώματος επηρεάζει την διάβρωση καθώς το ρεύμα δεν μπορεί να ρεύσει εύκολα γύρω από γωνίες. Αυτή η παρατήρηση προκύπτει από το γεγονός πως το ρεύμα ρέει προς την διαδρομή με την μικρότερη αντίσταση επομένως η γεωμετρία επηρεάζει την αντίσταση του κυκλώματος.

---

<sup>1</sup>Πόλωση ορίζεται η μετατόπιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου, που προκύπτει από τις επιδράσεις της ροής του ρεύματος.



### **2.3.5. Διάβρωση που οφείλεται σε ροή ρευστού- «Erosion/Erosion-Corrosion»**

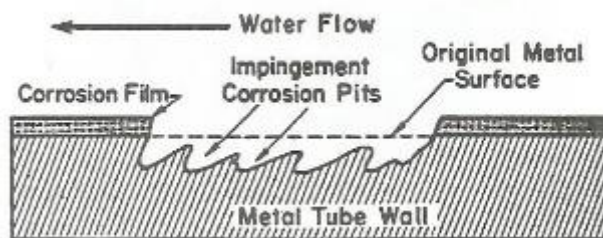
Η διάβρωση, που οφείλεται σε ροή ρευστού, η οποία είναι γνωστή κυρίως ως «erosion-corrosion», είναι η επιτάχυνση ή η αύξηση του ρυθμού αλλοίωσης ενός μετάλλου εξαιτίας μηχανικής φθοράς ή άλλων τριβών που ασκούνται σε συνδυασμό με τη διάβρωση. Ο συνδυασμός της μηχανικής φθοράς ή της τριβής και της διάβρωσης οδηγεί σε σοβαρή καταστροφή του μετάλλου. Το μέταλλο απομακρύνεται υπό μορφή μεταλλικών ιόντων, σωματιδίων, στερεών προϊόντων διάβρωσης ή ως στοιχειακό μέταλλο.

Η διάβρωση που οφείλεται σε ροή ρευστού χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση αυλακώσεων, κυματισμών, κυκλικών οπών και οπών σε σχήματα πετάλου αλόγου. Οι περιοχές που επηρεάζονται από αυτήν είναι συνήθως απαλλαγμένες από επικαθίσεις και προϊόντα διάβρωσης, εκτός αν η ταχύτητα της ροής του ρευστού είναι σχετικά μικρή ή η διάβρωση λαμβάνει χώρα παροδικά.

Τα περισσότερα μέταλλα είναι επιρρεπή σε αυτό το είδος διάβρωσης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Ορισμένα μέταλλα, των οποίων η αντιδιαβρωτική τους ικανότητα στηρίζεται στην παρουσία προστατευτικού στρώματος προϊόντων διάβρωσης, είναι ιδιαίτερα επιρρεπή, και αυτό, εξαιτίας της χαλαρής προσκόλλησης των προϊόντων στην επιφάνεια. Επίσης, μέταλλα μαλακά, κατεστραμμένα ή φθαρμένα, όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος κινδυνεύουν κι αυτά από αυτή τη μορφή διάβρωσης.

Γενικά τα περισσότερα διαβρωτικά μέσα μπορούν να οδηγήσουν σε διάβρωση τύπου «erosion», όπως είναι διάφορα αέρια, υδατικά διαλύματα, οργανικά συστήματα και υγρά μέταλλα. Για παράδειγμα, ένα αέριο σε υψηλή θερμοκρασία μπορεί να οξειδώσει ένα μέταλλο και στη συνέχεια μια υψηλή ταχύτητα μπορεί να παρασύρει μακριά ένα προστατευτικό στρώμα. Στερεά που αιωρούνται μέσα σε υγρά μπορούν να αποβούν ιδιαίτερα επικίνδυνα και να οδηγήσουν σε διάβρωση τύπου «erosion».

Πρακτικά, οτιδήποτε βρεθεί εκτεθειμένο σε κάποιο κινούμενο υγρό μπορεί να εμφανίσει την διάβρωση αυτή. Παραδείγματα περιλαμβάνουν τα συστήματα σωληνώσεων, τις αντλίες, τις βαλβίδες, τους εναλλάκτες θερμότητας, τις πτερωτές, τα πτερύγια τουρμπίνων, συσκευές φυγοκέντρησης κ.α..



**Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης τύπου «erosion-corrosion» σε σωλήνα συμπυκνωτή. (42)**

Οι παράγοντες που επηρεάζουν ιδιαίτερα την διάβρωση τύπου «erosion-corrosion» είναι οι εξής:

- **Επιφανειακά φιλμ/στρώματα:** Η φύση και οι ιδιότητες των προστατευτικών “φιλμ” ή στρωμάτων που σχηματίζονται στην επιφάνεια διαφόρων μετάλλων και κραμάτων επηρεάζουν σημαντικά την αντοχή αυτών σε διάβρωση τύπου erosion. Η ικανότητα αυτών των στρωμάτων να προστατεύουν τα μέταλλα εξαρτάται από την ταχύτητα ή την ευκολία με την οποία σχηματίζονται όταν εκτεθούν στο εκάστοτε περιβάλλον, την αντοχή τους σε μηχανικές καταπονήσεις και τριβές και τον ρυθμό “ανάπλασής” τους, αφού καταστραφούν ή αλλοιωθούν. Όσο πιο πυκνό και καλά προσκολλημένο στην επιφάνεια είναι το στρώμα, τόσο πιο πολύ προστατεύει το μέταλλο.

Οι χάλυβες εμφανίζουν διαφορετικά ποσοστά διάβρωσης όταν βρεθούν σε νερό με διαφορετικές τιμές pH και διαφορετικές ταχύτητες γεγονός, που αποδίδεται στην φύση και την σύσταση των επιφανειακών στρωμάτων. Για τιμές pH μικρότερες του 5, το φιλμ προϊόντος διάβρωσης είναι ολοένα και πιο διαλυτό λόγω του όξινου περιβάλλοντος με αποτέλεσμα το προστατευτικό στρώμα οξειδίου να σπάει. Σε περιοχές όπου οι τιμές pH είναι μεγαλύτερες και η ταχύτητα του νερού μικρότερη, το οξείδιο στην επιφάνεια του χάλυβα είναι λιγότερο πορώδες και είναι ισχυρά προσκολλημένο με αποτέλεσμα να είναι πιο σταθερό και να περιορίζει την διάβρωση.

- **Η ταχύτητα:** Επειδή η διάβρωση τύπου «erosion-corrosion» σχετίζεται και με την κίνηση μεταξύ μετάλλου και του περιβάλλοντος, στο οποίο βρίσκεται, η ταχύτητα του περιβάλλοντος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Συχνά, η ταχύτητα αυτού επηρεάζει και τον μηχανισμό των αντιδράσεων της διάβρωσης. Οι υψηλές ταχύτητες και τα περιβάλλοντα, που περιέχουν στερεά σωματίδια σε αιώρηση, οδηγούν, κυρίως, σε μηχανική διάβρωση. Γενικά, υψηλές ταχύτητες οδηγούν και σε υψηλότερα ποσοστά διάβρωσης ενώ υπάρχει και μια κρίσιμη

τιμή ταχύτητας πάνω από την οποία αυξάνεται ραγδαία. Ωστόσο, η αυξημένη ταχύτητα μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει την διάβρωση ανάλογα με επίδρασή της στον μηχανισμό που λαμβάνει χώρα. Μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση αυτής στον χάλυβα αυξάνοντας την μεταφορά οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα ή του υδρόθειου σε επαφή με την επιφάνεια του μετάλλου. Επίσης, η ταχύτητα μπορεί να αυξήσει την διάχυση ή την μεταφορά ιόντων μειώνοντας το πάχος του προστατευτικού φιλμ που αναφέρθηκε προηγουμένως.

- Impingement: Ως “impingement attack” ορίζεται η τοπική διάβρωση τύπου erosion-corrosion που προκαλείται από αναταραχές ή προσκρούσεις της ροής. Αυτού του τύπου η διάβρωση παρατηρείται σε σωληνώσεις, σε βαλβίδες, σε αντλίες, σε εναλλάκτες θερμότητας, σε στόμια και ανοίγματα σωληνώσεων. Εμφανίζεται με τη μορφή οπών, οι οποίες είναι αρκετά βαθιές και καθαρές, το βαθύτερο σημείο των οποίων δείχνει προς την κατεύθυνση της ροής.

Η διάβρωση λόγω της ροής ατμού είναι μια άλλη υποκατηγορία διάβρωσης τύπου “impingement” και επομένως erosion, η οποία λαμβάνει χώρα όπου υγρά ρεύματα με υψηλή ταχύτητα έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια μετάλλου. Το αποτέλεσμα αυτής, είναι συνήθως η δημιουργία τραχιάς επιφάνειας, πάνω στην οποία σχηματίζονται μικροί κώνοι με την κορυφή τους να δείχνει προς την κατεύθυνση της ροής.

- Η επίδραση της γαλβανικής διάβρωσης: Η γαλβανική διάβρωση μπορεί να επηρεάσει την διάβρωση τύπου «erosion» όταν ανόμοια μέταλλα έρθουν σε επαφή σε ένα σύστημα όπου υπάρχει ρευστό, καθώς η κίνηση του ρευστού μπορεί να οδηγήσει σε γαλβανική σύζευξη η οποία πιθανόν σε στάσιμες συνθήκες θα ήταν μηδενική.
- Η φύση του μετάλλου ή του κράματος: η χημική σύσταση, η αντοχή σε διάβρωση και η μεταλλουργική προϊστορία των μετάλλων και των κραμάτων παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντοχή των υλικών αυτών σε συνθήκες που ευνοούν την διάβρωση τύπου erosion. Η χημική σύσταση των περισσότερων κραμάτων επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την αντοχή τους σε διάβρωση.
- Οι επιδράσεις των θερμικών κατεργασιών: Η αύξηση της σκληρότητας μέσω θερμικής κατεργασίας οδηγεί σε αλλαγές στην μικροδομή του υλικού και συνήθως σε ανομοιογένεια εντός αυτού, οι οποίες μειώνουν την αντοχή σε

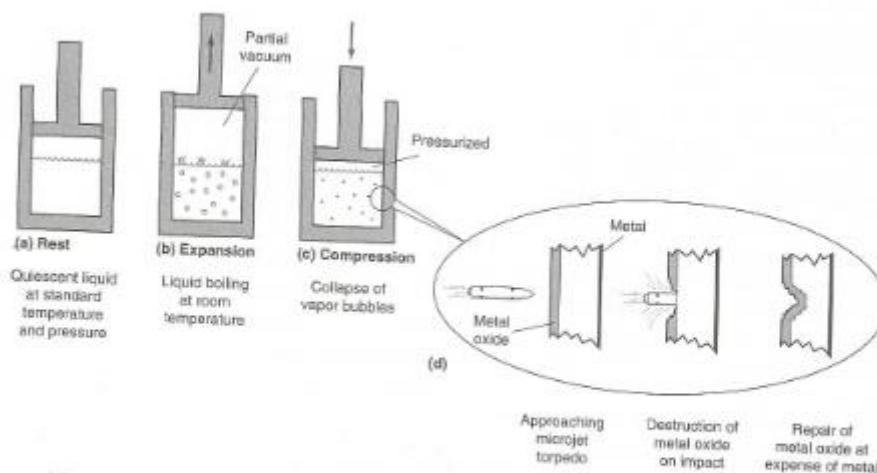
διάβρωση καθώς δημιουργούνται πιο εύκολα ανοδικές και καθοδικές περιοχές στο υλικό. Επομένως, το υλικό καθίσταται πιο επιρρεπές σε διάβρωση τύπου erosion.

### **2.3.5.1.Σπηλαιώδης Διάβρωση – «Cavitation»**

Η σπηλαιώδης διάβρωση είναι μια υποκατηγορία της διάβρωσης τύπου «erosion», που προκαλείται από την δημιουργία και το σπάσιμο φυσαλίδων ατμού εντός ενός υγρού, πάνω σε μεταλλική επιφάνεια. Η διάβρωση αυτή εμφανίζεται σε υδραυλικές τουρμπίνες, σε πτερωτές αντλιών, σε προπέλες πλοίων και σε πολλές άλλες επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με ρευστά υψηλής ταχύτητας που υπόκεινται σε αλλαγές της πίεσης τους.

Εντός ενός υγρού που μπορεί να προκαλέσει σπηλαιώδη διάβρωση, έχουμε τρία διαφορετικά στάδια τα οποία συμβαίνουν εντός ολίγων δευτερολέπτων. Αρχικά, το σπάσιμο μιας φυσαλίδας ατμού δημιουργεί μια μικροσκοπική “τορπίλη” νερού, η οποία αποκτά ταχύτητα που κυμαίνεται από 100 έως 500m/s . Όταν η τορπίλη αυτή επιδράσει πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, το προστατευτικό επιφανειακό φιλμ μετακινείται ή/και παραμορφώνει το ίδιο το μέταλλο. Επομένως, νέες επιφάνειες του μετάλλου εκτίθενται σε διάβρωση και σε αναμόρφωση των προστατευτικών στρωμάτων και ακολουθεί εκ νέου σπηλαιώδης διάβρωση και ούτω καθεξής. Η αστοχία επέρχεται όταν ο παραπάνω κύκλος διεργασιών επαναλαμβάνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η μορφολογία της σπηλαιώδους διάβρωσης είναι παρόμοια με αυτήν της διάβρωσης τύπου «pitting» με τη διαφορά ότι οι επιφάνειες εντός των οπών είναι πιο τραχιές. Οι επηρεαζόμενες περιοχές είναι απαλλαγμένες από επικαθίσεις και προϊόντα διάβρωσης εάν η σπηλαιώδης διάβρωση είναι πρόσφατη. Συνήθως, οι περιοχές που επηρεάζονται περισσότερο είναι περιορισμένες εκτός αν η διάβρωση είναι τόσο έντονη ώστε να επηρεάσει την ευρύτερη περιοχή.



**Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της σπηλαιώδους διάβρωσης. (42)**

### 2.3.5.2. «Fretting Corrosion»

Η διάβρωση τύπου “fretting” επέρχεται λόγω του συνδυασμού τριβής και διάβρωσης με τον οποίο απομακρύνεται υλικό από επιφάνειες οι οποίες βρίσκονται σε επαφή, όταν η κίνηση μεταξύ τους περιορίζεται σε μικρού εύρους ταλαντώσεις. Οι συνθήκες αυτές συναντώνται συνήθως σε εξαρτήματα μηχανών που θεωρούνται σταθερά και δεν υπολογίζεται η τριβή.

Η οξειδωση είναι το πιο συνηθισμένο στοιχείο της διάβρωσης τύπου fretting. Σε συστήματα, που οξειδώνονται, μικρά σωματίδια μετάλλου που απομακρύνονται από επιφάνειες λόγω δυνάμεων τριβής, οξειδώνονται και εγκλωβίζονται μεταξύ των επιφανειών. Τα οξειδία αυτά δρουν ως λειαντικά και αυξάνουν το ρυθμό απομάκρυνσης υλικού από την επιφάνεια.

Η διάβρωση τύπου fretting έχει τη μορφή οπών μεγάλου βάθους, οι οποίες εμφανίζονται σε περιοχές όπου υπάρχουν μικρές σχετικές κινήσεις μεταξύ επιφανειών. Οι οπές μερικές φορές μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση των τάσεων που οδηγούν εν συνεχεία στην έναρξη της διάβρωσης κοπώσεως.

### **2.3.6.Περικρυσταλλική Διάβρωση- «Intergranular Corrosion»**

Η περικρυσταλλική διάβρωση ορίζεται ως η επιλεκτική διάλυση των ορίων των κόκκων ή των γειτονικών περιοχών, χωρίς σημαντική προσβολή των ίδιων των κόκκων. Αυτή η διάλυση προκαλείται από διαφορές δυναμικού μεταξύ των περιοχών των ορίων των κόκκων και άλλων κατακρημνισμάτων, ενδομεταλλικών ενώσεων, ή άλλων προσμίξεων που σχηματίζονται στα όρια αυτά. Ο εκάστοτε μηχανισμός είναι διαφορετικός για κάθε κράμα.

Τα κατακρημνίσματα που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της έκθεσης των μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες, συχνά εμφανίζονται και αναπτύσσονται κατά προτίμηση στα όρια των κόκκων. Εάν είναι πλούσια σε κραματικά στοιχεία, που είναι απαραίτητα για την αντοχή στη διάβρωση, οι περιοχές δίπλα στα όρια στερούνται των στοιχείων αυτών. Επομένως, το μέταλλο ευαισθητοποιείται και καθίσταται επιρρεπές σε περικρυσταλλική διάβρωση .

Οι ακαθαρσίες που διαφορίζονται στα όρια κόκκων μπορούν να οδηγήσουν σε γαλβανική δράση εντός διαβρωτικών μέσων λειτουργώντας ως ανοδικά ή καθοδικά σημεία. Συνεπώς, αυτό μπορεί να επηρεάσει το βαθμό της διαλυτοποίησης του πλέγματος του κράματος στις περιοχές που βρίσκονται δίπλα στα όρια των κόκκων. Η επιδεκτικότητα σε περικρυσταλλική διάβρωση ενός υλικού εξαρτάται από το διαβρωτικό διάλυμα αλλά και το βαθμό της κατακρήμνισης στα όρια των κόκκων, ο οποίος εξαρτάται από τη σύσταση του κράματος, την παραγωγή του και τις παραμέτρους των θερμικών κατεργασιών στις οποίες υπόκειται.

#### **2.3.6.1.Διάβρωση με αποφολίδωση/απολέπιση-«Exfoliation»**

Η διάβρωση τύπου exfoliation είναι μια μορφή τοπικής διάβρωσης που επηρεάζει κυρίως τα κράματα αλουμινίου σε αστικά ή θαλάσσια περιβάλλοντα. Η διάβρωση προχωρά πλευρικά από τα σημεία εκκίνησης στην επιφάνεια και κινείται περικρυσταλλικά, κατά μήκος επιπέδων παράλληλων στην επιφάνεια. Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στα όρια κόκκων απομακρύνουν το μέταλλο από το υποκείμενο μέταλλο βάσης και είτε δημιουργούν στρώσεις είτε οδηγούν σε μορφολογία που θυμίζει νιφάδες.

### 2.3.7. Διάβρωση αποκραμάτωσης - «Dealloying Corrosion»

Η διάβρωση αποκραμάτωσης, γνωστή κυρίως ως “dealloying corrosion”, που αναφέρεται, επίσης, ως διάβρωση έκπλυσης ή διάβρωση διαχωρισμού, είναι η διάβρωση κατά την οποία το πιο ενεργό μέταλλο απομακρύνεται επιλεκτικά από ένα κράμα, αφήνοντας πίσω μια πορώδη απόθεση του πιο ευγενούς μετάλλου. Συγκεκριμένες κατηγορίες της διάβρωσης αυτού του τύπου συχνά φέρουν το όνομα του στοιχείου που διαλυτοποιείται. Για παράδειγμα, ο εκλεκτικός διαχωρισμός του ψευδαργύρου από τον ορείχαλκο, ονομάζεται αποψευδαργύρωση.

Κατά την αποκραμάτωση, δυο μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα: Διαλυτοποίηση του κράματος και εκ νέου επιμετάλλωση του καθοδικού στοιχείου ή εκλεκτική διαλυτοποίηση ενός ανοδικού στοιχείου του κράματος. Σε κάθε περίπτωση, το μέταλλο μένει σπογγώδες και πορώδες ενώ χάνει μεγάλο μέρος της αντοχής, της σκληρότητας και της ολκιμότητάς του.

### 2.3.8. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση – «Stress Corrosion Cracking (SCC)»

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, είναι ένα φαινόμενο εμφάνισης ρωγμών, που συναντάται σε ευαίσθητα κράματα ως αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης μιας επιφανειακής εφελκυστικής τάσης και ενός συγκεκριμένου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Για να εμφανιστεί αυτή η μορφή διάβρωσης σε κάποια κατασκευή, θα πρέπει οι παραπάνω συνθήκες να συνυπάρξουν ταυτόχρονα. Δηλαδή, θα πρέπει να είναι παρόν ένα περιβάλλον που θα προωθεί τις ρωγμές (corrosive environment), η μεταλλουργία του υλικού θα πρέπει να είναι επιρρεπής σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (susceptible material) και οι εφελκυστικές τάσεις θα πρέπει να είναι μεγαλύτερες από κάποια οριακή τιμή (tensile stress  $\geq$   $\sigma$  threshold) (**Εικόνα 7**). Οι τάσεις που είναι απαραίτητες για την εμφάνιση του stress corrosion cracking είναι συνήθως μικρές, κάτω από το μακροσκοπικό όριο διαρροής. Οι τάσεις μπορούν να εφαρμόζονται εξωτερικά αλλά οι παραμένουσες τάσεις συχνά προκαλούν την αστοχία λόγω SCC. Αυτό το φαινόμενο εμφάνισης ρωγμών, είναι ιδιαίτερης σημασίας για τους χρήστες δομικών κραμάτων που είναι πιθανόν ευαίσθητα, καθώς το SCC εμφανίζεται υπό συνθήκες λειτουργίας και μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή αστοχία, χωρίς καμία προειδοποίηση.



**Εικόνα 7.Απαραίτητες προϋποθέσεις εμφάνιση stress corrosion cracking. (11)**

Οι ρωγμές που προκαλούνται από την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση εμφανίζουν έντονες διακλαδώσεις και ακολουθούν συγκεκριμένη διεύθυνση, κάθετα στις εφαρμοζόμενες τάσεις, συμβάλλοντας έτσι στην εκκίνηση και την εξάπλωσή τους. Οι ρωγμές αυτές εξαπλώνονται είτε περικρυσταλλικά είτε ενδοκρυσταλλικά, ανάλογα με το υλικό στο οποίο εμφανίζονται, την δομή του υλικού και το διαβρωτικό μέσο. Η περικρυσταλλική εξάπλωση των ρωγμών συμβαίνει συνήθως στα μέταλλα που παθητικοποιούνται και δημιουργούν προστατευτικά στρώματα στην επιφάνειά τους, όπως είναι οι ανοξείδωτοι χάλυβες, κάποια κράματα αλουμινίου και οι ανθρακούχοι χάλυβες όταν εκτεθούν σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Εξαιτίας της συσσώρευσης των ακαθαρσιών σε αυτά, τα όρια κόκκων χρειάζονται μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος από το εσωτερικό του κόκκου για να σχηματιστεί το προστατευτικό στρώμα με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ευκολότερα σε αυτά η ρωγμή.

Παράγοντες των υλικών που επηρεάζουν την συμπεριφορά τους σε SCC:

Η χημική σύσταση των κραμάτων και η μικροδομή τους έχουν ιδιαίτερη επίδραση στην επιδεκτικότητα του υλικού σε SCC σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Η σύσταση του κράματος μπορεί να επηρεάσει τον σχηματισμό αλλά και τη σταθερότητα προστατευτικών φιλμ στην επιφάνεια του υλικού. Η σύσταση του κράματος περιλαμβάνει την εικονική σύσταση, την παρουσία πρόσθετων συστατικών, την παρουσία και την σύσταση ακαθαρσιών ή ιχνοστοιχείων. Η μεταλλουργική κατάσταση, που επηρεάζει την επιδεκτικότητα σε SCC, περιλαμβάνει τα επίπεδα αντοχής, την παρουσία φάσεων εντός του πλέγματος αλλά και στα όρια κόκκων, τη σύσταση των φάσεων αυτών, το μέγεθος των κόκκων και τον προσανατολισμό τους, τον διαφορισμό στα όρια των κόκκων και τις παραμένουσες τάσεις εντός του υλικού.

Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά του υλικού σε SCC:



Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση δεν συμβαίνει σε όλα τα περιβάλλοντα ούτε σε όλες τις συνθήκες. Γι' αυτό το λόγο, μέταλλα και κράματα που θεωρούνται επιρρεπή σε SCC μπορούν τελικά να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε συγκεκριμένες συνθήκες.

Τα περιβάλλοντα που οδηγούν σε SCC είναι συνήθως υδατικά και συγκεκριμένες περιβαλλοντικές παράμετροι πρέπει να βρίσκονται σε συγκεκριμένα εύρη προκειμένου να συμβεί SCC. Οι παράμετροι αυτοί, περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

- Θερμοκρασία
- pH
- Ηλεκτροχημικό Δυναμικό
- Είδος διαλυμένης ουσίας
- Συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας
- Συγκέντρωση οξυγόνου

Η αλλαγή οποιασδήποτε από τις παραπάνω παραμέτρους, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την διαδικασία σχηματισμού των ρωγμών ή τον ρυθμό διάδοσης τους. Παρόλο που οι παραπάνω παράμετροι είναι σημαντικές για τον έλεγχο του SCC, οι συνθήκες εντός των αναπτυσσόμενων ρωγμών και στα άκρα τους, οι οποίες ελέγχουν τον μηχανισμό της εξάπλωσής τους, είναι συχνά αρκετά διαφορετικές από αυτές που επικρατούν στο ευρύτερο περιβάλλον. Το pH, για παράδειγμα, εντός των ρωγμών συχνά διαφέρει από αυτό του περιβάλλοντος.

Γενικά, η διάβρωση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην έναρξη της εξάπλωσης των ρωγμών λόγω SSC. Τυχόν οπές, αυλακώσεις ή άλλες ασυνέχειες στην επιφάνεια του μετάλλου μπορούν να λειτουργήσουν ως "συσσωρευτές" τάσεων. Η συγκέντρωση των τάσεων στην άκρη της εγκοπής αυξάνει όσο μικρότερη είναι η ακτίνα της. Πολλές ρωγμές λόγω SSC έχει παρατηρηθεί πως ξεκινούν από οπές στην επιφάνεια. (10)

Το SCC αποτελείται από τον σχηματισμό των ρωγμών και την φάση της εξάπλωσης αυτών. Πολύ λίγες πληροφορίες υπάρχουν διαθέσιμες για τις συνθήκες που ελέγχουν τον σχηματισμό μιας ρωγμής. Το μοναδικό στοιχείο που είναι γνωστό είναι πως για τον σχηματισμό μιας ρωγμής απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες θερμοδυναμικής και κινητικής.

#### Παράγοντες μηχανικής που επηρεάζουν την συμπεριφορά του υλικού σε SCC:

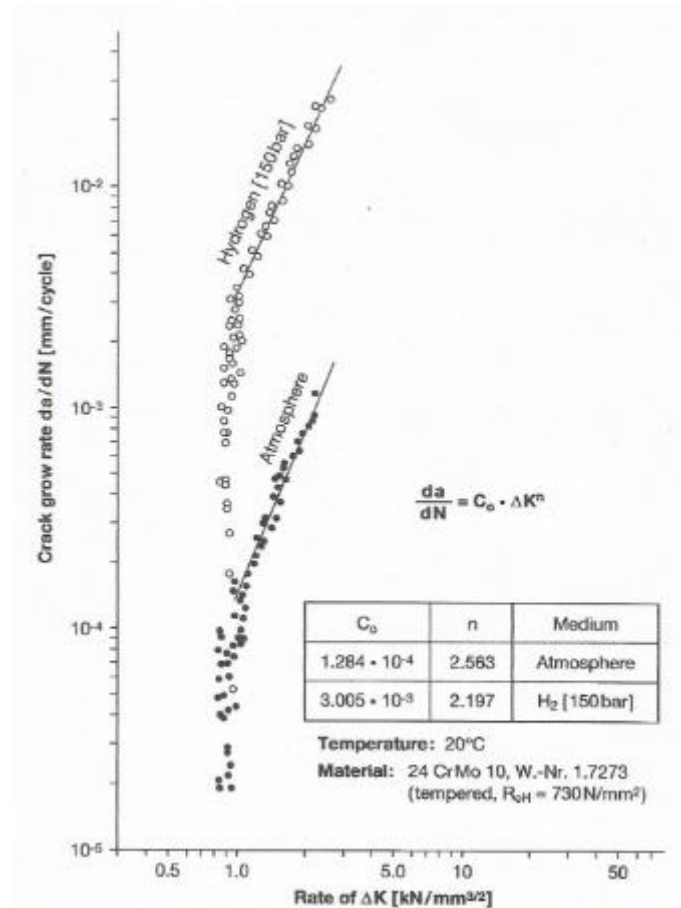
Οι συντελεστές των ορίων των τάσεων και της έντασής τους, η ύπαρξη ενός συστήματος ανεξάρτητου της τάσης για την ανάπτυξη των ρωγμών και η εξάρτηση της ρωγμής από το ρυθμό παραμόρφωσης, αποτελούν σημαντικά στοιχεία για τον προσδιορισμό της επιδεκτικότητας των κραμάτων σε SCC. Το όριο της τάσης είναι

ουσιαστικά η τιμή της τάσης που λαμβάνεται μετά από δοκιμή σταθερού φορτίου, κάτω από την οποία το SCC δεν μπορεί να επέλθει και μπορεί να λειτουργήσει σαν μια απλή μέτρηση της επιδεκτικότητας του υλικού σε Stress Corrosion Cracking σε κάποιο συγκεκριμένο περιβάλλον.

Ο παράγοντας της έντασης της τάσης,  $K$ , είναι μια παράμετρος η οποία περιγράφει τη σχέση μεταξύ της εφαρμοζόμενης τάσης και του μήκους της ρωγμής για συγκεκριμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων. Το όριο της έντασης της τάσης είναι γενικά συσχετισμένο με την ανάπτυξη μιας πλαστικής ζώνης στο άκρο της ρωγμής. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την ανάπτυξη της ρωγμής και δείχνει την απότομη αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης αυτής ενώ το δεύτερο στάδιο αποτελεί η ανάπτυξη της ρωγμής, η οποία είναι ανεξάρτητη της έντασης της τάσης.

Για τα περισσότερα υλικά, ο κρίσιμος ρυθμός παραμόρφωσης, με τον οποίο έχουμε την μέγιστη επιδεκτικότητα του υλικού σε SCC, είναι  $10^{-6}/s$ . Ο κρίσιμος ρυθμός παραμόρφωσης δείχνει προς έναν μηχανισμό δημιουργίας ρωγμών μέσω του οποίου ο ρυθμός της ανοδικής διαλυτοποίησης είναι ίσος με αυτόν του σχηματισμού προστατευτικού φιλμ. Εάν ο ρυθμός αυτός της παραμόρφωσης υπερβεί την κρίσιμη τιμή, τότε διάδοση της ρωγμής θα είναι πιο γρήγορη από την ανοδική διαλυτοποίηση. Αντίθετα, εάν ο ρυθμός παραμόρφωσης είναι μικρότερος από την κρίσιμη τιμή, τότε η ανοδική διαλυτοποίηση θα συνεχίσει να αμβλύνει την ρωγμή και η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (SCC) δεν μπορεί να συμβεί. Όταν άλλοι SCC μηχανισμοί κυριαρχούν, ο κρίσιμος ρυθμός παραμόρφωσης μπορεί να είναι αυξημένος, όπως συμβαίνει συνήθως στις περιπτώσεις εσωτερικής ευθραυστοποίησης υδρογόνου. Επίσης, είναι πιθανό να μην υπάρχει κάποια κρίσιμη τιμή για το ρυθμό παραμόρφωσης, όπως συμβαίνει όταν η επιδεκτικότητα του υλικού σε SCC μειώνεται με τη μείωση του ρυθμού παραμόρφωσης. Αυτό παρατηρείται στις περιπτώσεις όπου ο μηχανισμός SCC που κυριαρχεί είναι η ευθραυστοποίηση υδρογόνου (hydrogen embrittlement).

Παρακάτω δίνεται ένα διάγραμμα που δείχνει πως επηρεάζει η παρουσία του υδρογόνου τον ρυθμό ανάπτυξης της ρωγμής ενός ελαφρά κραματωμένου χάλυβα (**Εικόνα 8**).



Εικόνα 8.Επίδραση του υδρογόνου στον ρυθμό ανάπτυξης της ρωγμής ενός ελαφρά κραματωμένου χάλυβα. (43)

### 2.3.8.1.Διάβρωση λόγω κόπωσης- «Fatigue Corrosion»

Ο όρος “Fatigue Corrosion” ή αλλιώς “διάβρωση λόγω κόπωσης” χρησιμοποιείται για να περιγράψει το φαινόμενο εμφάνισης ρωγμών στα υλικά, συμπεριλαμβάνοντας τόσο την έναρξη αυτών όσο και την εξάπλωσή τους, υπό την επίδραση του συνδυασμού της δράσης μιας αυξομειούμενης ή κυκλικής τάσης και ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η διάβρωση αυτή, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μηχανικού φορτίου που εφαρμόζεται στο υλικό, της μεταλλουργίας του και του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται.

Η διάβρωση λόγω κόπωσης οδηγεί στη δημιουργία ρωγμών μεγάλου ή μικρού πλάτους, με μικρές διακλαδώσεις ή χωρίς. Επομένως, η μορφολογία τους διαφέρει από αυτές που δημιουργεί το «Stress Corrosion Cracking», οι οποίες συνήθως χαρακτηρίζονται από έντονες διακλαδώσεις. Οι ρωγμές εμφανίζονται μεμονωμένα ή σε ομάδες παράλληλων ρωγμών και στο εσωτερικό τους συναντώνται συνήθως πυκνά προϊόντα διάβρωσης. Πολλές φορές θεωρείται ότι σχετίζονται με άλλες οπές,

αυλακώσεις ή άλλες μορφολογίες στις οποίες τείνουν να συσσωρεύονται τάσεις. Οι ρωγμές διαδίδονται συχνότερα ενδορυσταλλικά παρά περικρυσταλλικά.

### **2.3.8.2.Υποβάθμιση λόγω της παρουσίας υδρογόνου – «Hydrogen Damage»**

Ο όρος “Hydrogen Damage” χρησιμοποιείται για να ορίσει κάποιες διεργασίες που συμβαίνουν στα μέταλλα, μέσω των οποίων μειώνεται η ικανότητα μεταφοράς φορτίου του μετάλλου λόγω της παρουσίας του υδρογόνου, συχνά σε συνδυασμό με παραμένουσες ή εφαρμοζόμενες εφελκυστικές τάσεις. Παρόλο που παρατηρείται συνήθως στους ανθρακούχους και τους ελαφρά κραματωμένους χάλυβες, πολλά μέταλλα και κράματα είναι επιρρεπή στον μηχανισμό αυτόν. Με οποιαδήποτε μορφή και αν συναντάται το “hydrogen damage” μπορεί να περιορίσει σημαντικά την χρήση συγκεκριμένων υλικών.

Επειδή το υδρογόνο αποτελεί το μικρότερο σε μέγεθος χημικό στοιχείο αλλά και ένα από τα πιο άφθονα χημικά στοιχεία που είναι άμεσα διαθέσιμο κατά την παραγωγή, τις κατεργασίες αλλά και την λειτουργία των μετάλλων, μπορεί να οδηγήσει σε πολλά διαφορετικά προβλήματα ανάλογα με το εκάστοτε περιβάλλον και τις εκάστοτε συνθήκες. Η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με τα μέταλλα μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό στερεών διαλυμάτων του υδρογόνου εντός των μετάλλων, μοριακού υδρογόνου, αέριων προϊόντων που προκύπτουν από τις αντιδράσεις του υδρογόνου με τα διάφορα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται τα κράματα και υδρογονούχων ενώσεων. Ανάλογα με τον τύπο της αλληλεπίδρασης υδρογόνου/μετάλλου, η φθορά υδρογόνου εκδηλώνεται με διάφορους τρόπους.

Συγκεκριμένες κατηγορίες της φθοράς υδρογόνου, μερικές από τις οποίες συναντώνται μόνο υπό ορισμένες συνθήκες δίνονται παρακάτω:

- Ευθραυστοποίηση υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement)
- Δημιουργία φυσαλίδων λόγω του υδρογόνου (Hydrogen-Induced Blistering)
- Εμφάνιση ρωγμών λόγω κατακρήμνισης του υδρογόνου εντός του μετάλλου.
- “Επίθεση” υδρογόνου (Hydrogen Attack)
- Σχηματισμός υδριδίων

Οι τρεις πρώτες κατηγορίες παρατηρούνται συνήθως σε συνθήκες περιβάλλοντος και είναι στενά συνδεδεμένες μεταξύ τους. Η τρίτη κατηγορία παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες στους ανθρακούχους και τους κραματωμένους χάλυβες. Ο

σχηματισμός υδρογονούχων ενώσεων οδηγεί σε ευθραυστοποίηση και ρηγμάτωση στα μέταλλα μεταπτώσεως όπως το τιτάνιο, το ταντάλιο και το ζirkόνιο.

#### **2.3.8.2.1. Ευθραυστοποίηση Υδρογόνου-«Hydrogen Embrittlement»**

Το φαινόμενο αυτό γίνεται συνήθως αντιληπτό ως η ανεπιθύμητη ευθραυστότητα που εμφανίζει ένα υλικό ως αποτέλεσμα της παρουσίας του υδρογόνου σε αυτό. Η ευθραυστοποίηση υδρογόνου παρατηρείται πιο συχνά στους χάλυβες υψηλής αντοχής, και κυρίως σε αυτούς που παράγονται με βαφή και επαναφορά και σκλήρυνση με κατακρήμνιση. Το υδρογόνο στους χάλυβες μειώνει την ολκιμότητά τους και οδηγεί σε πρόωρη αστοχία υπό στατικό φορτίο που εξαρτάται από την τάση που ασκείται και τη διάρκεια εφαρμογής. Αυτό συμβαίνει, γιατί η περίσσεια του διαλυμένου υδρογόνου διασκορπίζεται στα εγκλείσματα, τους πόρους και τις μικρορωγμές που μπορεί να υπάρχουν στο υλικό και λόγω της μεγάλης πίεσής του ή άλλων εξωτερικών δυνάμεων οδηγεί στην δημιουργία ρωγμών εντός του πλέγματος του υλικού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ευθραυστοποίηση υδρογόνου (hydrogen embrittlement) και οι μικροδομές που είναι πιο επιρρεπείς σε αυτό είναι οι μαρτενσιτικές και γενικότερα οι χονδρόκοκκες. Επίσης, η διάχυση του υδρογόνου είναι ευκολότερη στα μέταλλα που κρυσταλλώνονται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (b.c.c.) παρά στο εδροκεντρωμένο (f.c.c.) λόγω της πιο “χαλαρής” δομής και της μικρότερης πυκνότητας ατόμων. (44), (45)

Ακόμα και μια πολύ μικρή ποσότητα υδρογόνου είναι ικανή να οδηγήσει σε ευθραυστοποίηση του χάλυβα. Γενικά, η ευθραυστοποίηση είναι ανάλογη του λογαρίθμου της σκληρότητας του υλικού ενώ συνδέεται άμεσα και με τον συντελεστή διάχυσης του υδρογόνου σε αυτό. Το υδρογόνο μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές (π.χ. υδάτινη διάβρωση, ηλεκτροχημικές επικαλύψεις κ.α.) οι οποίες αποτελούν ηλεκτροχημικές διεργασίες στις οποίες συμμετέχουν ιόντα υδρογόνου ή ακόμη και από την αναγωγή του νερού. Σε αντίθεση με το Stress Corrosion Cracking (SCC), οι ρωγμές που προκύπτουν από την ευθραυστοποίηση υδρογόνου συνήθως δεν διακλαδίζονται. Η αστοχία που επέρχεται από τον μηχανισμό αυτόν, συνοδεύεται από μικρή πλαστική παραμόρφωση ενώ η θραύση είναι συνήθως ψαθυρή και εμφανίζεται περικρυσταλλικά.

#### Ρηγμάτωση λόγω της φόρτισης υδρογόνου σε υδάτινα περιβάλλοντα:

Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται σε ένα διάλυμα χαμηλού pH, η μερική καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του υδρογόνου. Παρόλο που τα περισσότερα ιόντα υδρογόνου, αντιδρούν μεταξύ τους για να σχηματίσουν το μοριακό υδρογόνο H<sub>2</sub> και

εγκαταλείπουν την επιφάνεια του μετάλλου ως αέριο υδρογόνο, μέρος αυτών εισέρχεται εντός του μετάλλου ως ατομικό υδρογόνο. Η παρουσία ορισμένων χημικών ουσιών που αποτρέπουν τις συνδέσεις ατόμων υδρογόνου προς σχηματισμό μοριακού υδρογόνου, προωθούν την απορρόφηση του ατομικού υδρογόνου εντός του μετάλλου. Οι ουσίες αυτές, ονομάζονται “καθοδικά δηλητήρια” και περιλαμβάνουν τον φώσφορο, το αρσενικό, το αντιμόνιο, το θείο, το σελήνιο, το τελλούριο και τα ιόντα που προέρχονται από κυανιούχες ενώσεις. Ωστόσο, το πιο κοινό από τα παραπάνω είναι το θείο και τα περιβάλλοντα που περιέχουν υδρόθειο μπορούν να προκαλέσουν σημαντική ευθραυστοποίηση των χαλύβων και άλλων κραμάτων υψηλής αντοχής. Επίσης, υπάρχουν και κάποιες αντιδιαβρωτικές ουσίες (Corrosion inhibitors) οι οποίες μειώνουν τον ρυθμό της διάβρωσης και συνεπώς και το ποσοστό του υδρογόνου που εισέρχεται στο μέταλλο.

#### Περιβάλλοντα που περιέχουν υδρόθειο:

Οι σωλήνες που κατασκευάζονται από χάλυβες υψηλής αντοχής και χρησιμοποιούνται για τις γεωτρήσεις και την ολοκλήρωση πηγαδιών πετρελαίου και φυσικού αερίου, μπορούν να εμφανίσουν αστοχία σε περιβάλλοντα που περιέχουν υδρόθειο. Η αστοχία αυτού του είδους είναι γνωστή ως sulfide stress cracking (SSC) ή αλλιώς ρηγμάτωση λόγω της παρουσίας σουλφιδίων. Την βασική αιτία εμφάνισης αυτού αποτελεί η ευθραυστοποίηση λόγω του υδρογόνου που αναφέρθηκε παραπάνω, το οποίο απορροφάται στον χάλυβα κατά την διάβρωση του σε όξινα περιβάλλοντα. Η παρουσία του υδρόθειου στο περιβάλλον προωθεί την απορρόφηση του υδρογόνου στον χάλυβα και συνεπώς αυξάνει τις πιθανότητες να επέλθει ευθραυστοποίηση λόγω υδρογόνου. Αν και το υδρόθειο μπορεί να προκαλέσει την ευθραυστοποίηση που αναφέρθηκε, συνήθως η παρουσία του νερού είναι απαραίτητη ώστε να συμβεί το sulfide stress cracking. (46)

Η πιθανότητα εμφάνισης του SSC αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του υδρόθειου ή της μερικής πίεσης και μειώνεται με αύξηση της τιμής του pH. Η ικανότητα του περιβάλλοντος να προκαλέσει το φαινόμενο αυτό μειώνεται για τιμές pH μικρότερες του 8 και για τιμές μερικής πίεσης του υδρόθειου μικρότερες των 101Pa. Η τάση για εμφάνιση ρωγμών είναι μεγαλύτερη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μειώνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και οι ελαφρά κραματωμένοι που χρησιμοποιούνται έχουν σκληρότητα 22HRC ή μικρότερη για να αποτραπεί η εμφάνιση του sulfide stress cracking.

### Ρηγμάτωση λόγω του αερίου υδρογόνου – «Cracking from gaseous hydrogen»

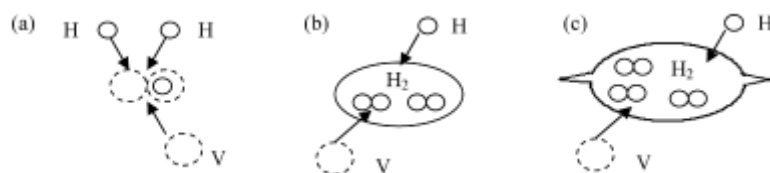
Τα χαλύβδινα δοχεία και άλλος εξοπλισμός που περιέχουν αέριο υδρογόνο σε υψηλές πιέσεις και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι επιρρεπή σε αστοχία λόγω της ευθραυστοποίησης υδρογόνου. Πολλοί χάλυβες υψηλής αντοχής παρουσιάζονται ιδιαίτερα ψαθυροί σε δοκιμές εφελκυσμού που πραγματοποιούνται σε αέριο υδρογόνου υψηλής πίεσης και η τάση για εμφάνιση ρωγμών αυξάνεται όσο αυξάνεται η πίεση του υδρογόνου. Γενικά, η πιθανότητα εμφάνισης ρωγμών στους χάλυβες αυξάνει όσο αυξάνεται η αντοχή τους.

#### **2.3.8.2.2.Δημιουργία φυσαλίδων λόγω του υδρογόνου-«Hydrogen-Induced Blistering»**

Η δημιουργία φυσαλίδων λόγω του υδρογόνου (Hydrogen-Induced Blistering), η οποία συχνά αναφέρεται και ως ρηγμάτωση λόγω της παρουσίας υδρογόνου (Hydrogen-Induced Cracking) συναντάται κυρίως σε χάλυβες, που εκτίθενται σε συνθήκες φόρτισης υδρογόνου. Κατά την έκθεσή τους αυτή, το ατομικό υδρογόνο που παράγεται στην επιφάνεια του μετάλλου απορροφάται από αυτά. Αφού απορροφηθεί από το μέταλλο, το υδρογόνο διαχέεται στο πλέγμα και μπορεί να κατακρημνιστεί ως μοριακό υδρογόνο εντός ατελειών όπως είναι διάφορα κενά, στρώσεις ή οι διεπιφάνειες μεταξύ εγκλεισμάτων ή δευτερευουσών φάσεων και του πλέγματος οδηγώντας, έτσι, σε αρκετά μεγάλη πίεση, ικανή να δημιουργήσει εσωτερικές ρωγμές. Η δύναμη συνοχής των διεπιφανειών είναι πολύ μικρότερες συγκριτικά με αυτές του πλέγματος και για το λόγο αυτό αποτελούν ευνοϊκά σημεία εμφάνισης φυσαλίδων υδρογόνου και ρωγμών. (47) Σε περίπτωση, που οι ρωγμές αυτές είναι ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του μετάλλου, η πίεση του αερίου υδρογόνου εντός των ρωγμών είναι ικανή να ανασηκώσει και να διογκώσει το εξωτερικό στρώμα του μετάλλου, δίνοντας μορφή που θυμίζει φυσαλίδα. Η πίεση ισορροπίας του μοριακού υδρογόνου εντός των κενών, τα οποία βρίσκονται σε επαφή με ατομικό υδρογόνο των γειτονικών περιοχών του μετάλλου, είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να οδηγήσει στη θραύση οποιοδήποτε μετάλλου ή κράματος. Ο μηχανισμός του φαινομένου φαίνεται στην **Εικόνα 9**.

Σύμφωνα με έρευνες, η εμφάνιση των φυσαλίδων υδρογόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα εγκλείσματα και τις δευτερεύουσες φάσεις του υλικού στους ελαφρά κραματωμένους χάλυβες. Έχει βρεθεί, πως ισχυρές παγίδες υδρογόνου αποτελούν τα εγκλείσματα τιτανίου (Ti), αλουμινίου (Al), πυριτίου (Si) καθώς και τα σουλφίδια μαγγανίου (MnS) και σιδήρου (FeS). Τα σουλφίδια μάλιστα, όχι μόνο παγιδεύουν το

υδρογόνο αλλά προωθούν και την συγκέντρωση τάσεων στα όρια των εγκλεισμάτων και του πλέγματος. (47)



**Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση της έναρξης (a), της ανάπτυξης (b) και της ρωγμάτωσης (c) μιας φυσαλίδας υδρογόνου. (47)**

#### Ρηγμάτωση σωλήνα από χάλυβα λόγω της παρουσίας υδρογόνου :

Οι γραμμές σωλήνων που μεταφέρουν υγρά, όξινα αέρια μπορούν να εμφανίσουν ρωγμές στα τοιχώματα λόγω της παρουσίας του υδρογόνου. Όταν ο χάλυβας εκτεθεί σε άλμη, χωρίς να εφαρμόζονται τάσεις, μπορεί να αναπτυχθεί ένας αριθμός ρωγμών παράλληλων στον άξονα του σωλήνα, οι οποίες διαπερνούν το τοίχωμά του και η άκρη κάθε ρωγμής μπορεί να ενωθεί με κάποια άλλη οδηγώντας στον σχηματισμό “σκαλοπατιών”. Αυτό το είδος ρηγμάτωσης ονομάζεται κλιμακωτή ρηγμάτωση, γνωστή ως “stepwise cracking”, και είναι ικανό να μειώσει σημαντικά το πραγματικό πάχος του σωλήνα. Γενικά, θεωρείται πως η εμφάνιση μιας μεμονωμένης, ευθείας, διαμήκουσ ρωγμής είναι λιγότερο καταστρεπτική από τις κλιμακωτές ρωγμές.

Εκτός από τη μείωση της συγκέντρωσης του υδρογόνου μέσω του ελέγχου των αντιδράσεων της διάβρωσης, ένας άλλος τρόπος ελέγχου της ρηγμάτωσης λόγω του υδρογόνου είναι μέσω της επεξεργασίας του ίδιου του υλικού. Ο έλεγχος της μορφολογίας των εγκλεισμάτων σουλφιδίων αποτελεί ίσως τον καλύτερο τρόπο για να μειωθεί η πιθανότητα εμφάνισης του μηχανισμού. Τα επιμηκυμένα εγκλείσματα σουλφιδίων του μαγγανίου αλλά και του σιδήρου, προωθούν την έναρξη των ρωγμών και την εξάπλωσή τους λόγω των υψηλών τάσεων που αναπτύσσονται στις άκρες των εγκλεισμάτων αυτών. Ωστόσο, η προσθήκη ασβεστίου ή άλλων σπάνιων γαιών στους χάλυβες μπορεί να αλλάξει το σχήμα των σουλφιδίων σε σφαιρικό και εξαιτίας της μεγάλης σκληρότητας παραμένουν σφαιρικά και μετά την επεξεργασία. Επιπρόσθετα, η μείωση του ποσοστού του θείου μπορεί επίσης να μειώσει την επιδεκτικότητα του υλικού στην ρηγμάτωση αυτού του τύπου. Η προσθήκη χαλκού σε ποσοστό περίπου 0.25% είναι επίσης αποτελεσματική.



#### **2.3.8.2.3.Ρηγμάτωση λόγω κατακρήμνισης εσωτερικού υδρογόνου**

Οι ρωγμές, οι νιφάδες και οι οπές που θυμίζουν μάτι ψαριού (Fish eyes) είναι κοινά χαρακτηριστικά της φθοράς του υδρογόνου στα σφυρήλατα και τα χυτά αντικείμενα αλλά και στις συγκολλήσεις. Η εμφάνισή τους οφείλεται στην αύξηση του υδρογόνου κατά τις διεργασίες της τήξεως, καθώς το τήγμα έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε υδρογόνο συγκριτικά με το στερεό κράμα. Κατά την ψύξη του τήγματος το υδρογόνο διαχέεται και κατακρημνίζεται εντός των κενών και των ασυνεχειών που δημιουργούνται στο υλικό, παράγοντας έτσι τις χαρακτηριστικές μορφολογίες που προκύπτουν από την μειωμένη διαλυτότητα του υδρογόνου στο στερεό μέταλλο. Οι μορφολογίες αυτές συχνά θυμίζουν τις φυσαλίδες που αναφέρθηκαν νωρίτερα, γι' αυτό και μπορούν να θεωρηθούν υποκατηγορία του «Hydrogen Induced Blistering».

#### **2.3.8.2.4.‘Επίθεση’ υδρογόνου– «Hydrogen Attack»**

Οι χάλυβες, που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις υδρογόνου μοιάζουν να παραμένουν ανεπηρέαστα για μέρες ή μήνες και ξαφνικά χάνουν την αντοχή και την ολκιμότητά τους. Η φθορά αυτού του τύπου, ονομάζεται «hydrogen attack» και είναι σημαντικό να αναφερθεί πως διαφέρει σημαντικά από την ευθραυστοποίηση υδρογόνου. Η φθορά λόγω υδρογόνου είναι μια μη αναστρέψιμη αστοχία και συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η ευθραυστοποίηση του υδρογόνου παρατηρείται συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C.

Κατά την φθορά του υδρογόνου στον χάλυβα, το υδρογόνο που απορροφάται αντιδρά εσωτερικά με καρβίδια ώστε να παραχθούν φυσαλίδες μεθανίου (CH<sub>4</sub>) κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Στη συνέχεια, οι φυσαλίδες αυτές διογκώνονται και ενώνονται μεταξύ τους ώστε να σχηματίσουν σχισμές. Η αστοχία που προκύπτει λόγω αυτού του μηχανισμού χαρακτηρίζεται από την απανθράκωση των ορίων των κόκκων και τον σχηματισμό σχισμών κατά μήκος αυτών ή από την δημιουργία φυσαλίδων εντός του πλέγματος. Οι χάλυβες που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες στον εξοπλισμό εγκαταστάσεων πετροχημικών που διαχειρίζονται ροές υδρογόνου και υδρογονανθράκων με πιέσεις που φτάνουν τα 21 MPa και θερμοκρασίες που αγγίζουν τους 540°C, είναι οι πιο επιρρεπείς στη φθορά αυτή και η σοβαρότητα της εξαρτάται από την θερμοκρασία, την μερική πίεση του υδρογόνου, τις τάσεις, την διάρκεια της έκθεσης του υλικού στις συνθήκες αυτές και την σύσταση του χάλυβα.

### **2.3.8.2.5.Σχηματισμός υδριδίων-«Hydride formation»**

Μέρος των μετάλλων, που ανήκουν στην κατηγορία των σπάνιων και των αλκαλικών γαιών καθώς και των στοιχείων μετάπτωσης αλλά και τα κράματα των μετάλλων αυτών, είναι επιρρεπή στην ευθραυστοποίηση και την ρηγμάτωση εξαιτίας του σχηματισμού υδρογονούχων ενώσεων. Μεταξύ των μετάλλων αυτών, τα πιο σημαντικά είναι το τιτάνιο, το ταντάλιο, το ζirkόνιο, το ουράνιο, το θόριο και τα κράματα τους. Η παρουσία υδριδίων σε αυτά τα μέταλλα μπορεί να προκαλέσει αύξηση της αντοχής τους και μεγάλες απώλειες στην ολκιμότητα και την ανθεκτικότητα τους. Όπως και σε άλλους τύπους κραμάτων, έτσι και στα συγκεκριμένα η περίσσεια υδρογόνου προκύπτει εύκολα κατά την τήξη ή την συγκόλληση αυτών ενώ ο σχηματισμός των υδριδίων συμβαίνει κατά την απόψυξή τους. Η χρήση μεθόδων τήξεως υπό κενό και η τροποποίηση των συστάσεων μπορεί να μειώσει την πιθανότητα σχηματισμού υδριδίων. Το υδρογόνο μπορεί συχνά να απομακρυνθεί και μέσω ανόπτησης υπό κενό. Κατά τις συγκολλήσεις απαιτείται γενικώς η χρήση προστατευτικών αερίων ώστε να μειωθεί η απορρόφηση του υδρογόνου.

Τα μόρια των υδριδίων έχουν συχνά τη μορφή πλακιδίων και αναπτύσσονται με προτιμητέα διεύθυνση εντός του πλέγματος, η οποία εξαρτάται κυρίως από την σύσταση του μετάλλου ή του κράματος. Η μεγάλη μεταβολή του όγκου, που προκαλεί ο σχηματισμός των υδριδίων οδηγεί σε μια αλληλεπίδραση μεταξύ της διαδικασίας σχηματισμού του υδριδίου και των εξωτερικά εφαρμοζόμενων τάσεων. Οι τάσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε προτιμητέα ευθυγράμμιση των υδριδίων ή σε ανακατάταξη αυτών. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα υδρίδια που σχηματίζονται έχουν πολύ μικρότερη ολκιμότητα σε σύγκριση με το υπόλοιπο πλέγμα.

## **2.4.Μέθοδοι Ελέγχου της διάβρωσης**

Υπάρχουν πέντε βασικές μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης:

- Η επιλογή κατάλληλου υλικού

Κάθε μέταλλο και κάθε κράμα επιδεικνύει διαφορετική συμπεριφορά απέναντι στη διάβρωση, η οποία κυμαίνεται από την υψηλή αντοχή που διαθέτουν τα ευγενή μέταλλα, όπως ο χρυσός και η πλατίνα, έως την χαμηλή αντοχή στη διάβρωση των ενεργών μετάλλων, όπως το νάτριο και το μαγνήσιο. Επιπλέον, η αντοχή στη

διάβρωση ενός μετάλλου εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκεται και συγκεκριμένα από την χημική του σύσταση, την θερμοκρασία, την ταχύτητα κ.α.

Η γενική σχέση που συνδέει τον βαθμό της διάβρωσης, την διαβρωτική ικανότητα του περιβάλλοντος και την αντοχή στη διάβρωση ενός υλικού είναι η εξής:

$$\frac{\text{διαβρωτική ικανότητα του περιβάλλοντος}}{\text{αντοχή του μετάλλου στη διάβρωση}} = \text{βαθμός διάβρωσης}$$

Για δεδομένη αντοχή του υλικού, όσο αυξάνεται η διαβρωτική ικανότητα του περιβάλλοντος, αυξάνεται και ο βαθμός της διάβρωσης. Για δεδομένη διαβρωτική ικανότητα του περιβάλλοντος, όσο αυξάνεται η αντοχή του υλικού στη διάβρωση τόσο μειώνεται ο βαθμός της διάβρωσης. Πολλές φορές, καθορίζεται ένας συγκεκριμένος αποδεκτός ρυθμός διάβρωσης και η πρόκληση βρίσκεται στο να γίνει σωστός συνδυασμός της αντοχής του υλικού σε διάβρωση και της διαβρωτικής ικανότητας του περιβάλλοντος, ώστε ο βαθμός της διάβρωσης που προκύπτει να είναι μικρότερος ή ίσως με τον προκαθορισμένο. Συχνά, μπορεί να υπάρχουν περισσότερα του ενός υλικά που πληρούν τις απαιτήσεις της διάβρωσης και σε αυτήν την περίπτωση η επιλογή του κατάλληλου υλικού βασίζεται σε οικονομικά κριτήρια, ώστε να επιλεγεί εκείνο που δίνει την οικονομικότερη λύση για την εκάστοτε λειτουργία.

Η εκτίμηση της αντοχής σε διάβρωση είναι πολλές φορές τόσο σημαντική για την λειτουργία που επιλέγεται, όσο και οι μηχανικές ιδιότητες του ίδιου του κράματος.

- Οι επικαλύψεις

Οι επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται για την αντιδιαβρωτική προστασία μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες- τις μεταλλικές και τις μη μεταλλικές (οργανικές και ανόργανες). Όποιο είδος και να χρησιμοποιηθεί, ο σκοπός είναι ο ίδιος, δηλαδή να απομονωθεί το υποκείμενο μέταλλο από τα εκάστοτε διαβρωτικά μέσα.

Μεταλλικές επικαλύψεις: Η εφαρμογή μιας επικάλυψης ενός πιο ευγενούς μετάλλου επάνω σε ένα πιο ενεργό εκμεταλλεύεται την μεγαλύτερη αντοχή σε διάβρωση του πρώτου ώστε να προστατεύσει το δεύτερο. Ένα παράδειγμα της εφαρμογής αυτής είναι η επικασσιτέρωση του χάλυβα. Διαφορετικά, ένα πιο ενεργό μέταλλο μπορεί να εφαρμοστεί ως επικάλυψη και στην περίπτωση αυτή, η επικάλυψη διαβρώνεται προτιμητέα και όχι το υποκείμενο μέταλλο. Παράδειγμα της μεθόδου αυτής αποτελεί

ο γαλβανισμένος χάλυβας, όπου διαβρώνεται η επικάλυψη του ψευδαργύρου, προστατεύοντας έτσι τον χάλυβα.

**Οργανικές επικαλύψεις:** Ο κύριος σκοπός των οργανικών επικαλύψεων στην αντιδιαβρωτική προστασία είναι η απομόνωση του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον. Εκτός από τη δημιουργία ενός στρώματος που λειτουργεί σαν εμπόδιο στη διάβρωση, η οργανική επικάλυψη μπορεί να περιέχει και αντιδιαβρωτικές ουσίες. Υπάρχουν διάφορες συνθέσεις επικαλύψεων καθώς και τρόποι εφαρμογής αυτών ώστε να επιλέγεται εκείνη που ταιριάζει καλύτερα στην εκάστοτε υπηρεσία και τις εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας.

**Ανόργανες επικαλύψεις:** Οι επικαλύψεις αυτές περιλαμβάνουν τις πορσελάνες, επενδύσεις πυριτικού τσιμέντου, γυάλινες επικαλύψεις και επενδύσεις και άλλα κεραμικά που εμφανίζουν αντοχή στη διάβρωση. Όπως και οι οργανικές έτσι και οι ανόργανες επικαλύψεις λειτουργούν ως εμπόδιο στη διάβρωση. Μερικές κεραμικές επικαλύψεις όπως τα καρβίδια και τα πυριτικά χρησιμοποιούνται και σε εφαρμογές που απαιτείται μεγαλύτερη αντοχή είτε σε φθορά είτε σε υψηλές θερμοκρασίες.

- Οι αντιδιαβρωτικές ουσίες –Αναστολείς της διάβρωσης (Inhibitors)

Όπως κάποιες χημικές ουσίες (π.χ. άλατα) προωθούν τη διάβρωση έτσι και κάποιες άλλες την αναστέλλουν. Οι ενώσεις που περιέχουν χλώριο και πυρίτιο (χρωμικά, πυριτικά) καθώς και οι οργανικές αμίνες είναι οι πιο γνωστές αντιδιαβρωτικές ουσίες. Οι μηχανισμοί με τους οποίους οι ουσίες αυτές αναστέλλουν τη διάβρωση μπορούν να είναι ιδιαίτερα πολύπλοκοι. Στην περίπτωση των οργανικών αμινών, οι ουσίες αυτές απορροφούνται στα ανοδικά και καθοδικά σημεία εμποδίζοντας έτσι την τρέχουσα διάβρωση. Άλλες ουσίες επηρεάζουν ειδικά είτε την ανοδική είτε την καθοδική διεργασία. Τέλος, υπάρχουν κι εκείνες που προωθούν τον σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου.

Η χρήση αντιδιαβρωτικών ουσιών προτιμάται σε κλειστά συστήματα, όπου η απαιτούμενη συγκέντρωση της εκάστοτε ουσίας διατηρείται πιο εύκολα. Η αυξημένη χρήση των πύργων ψύξης έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη νέων συνδυασμών αντιδιαβρωτικών ουσιών κατά την επεξεργασία του νερού για τον έλεγχο της διάβρωσης και της μόλυνσης λόγω μικροοργανισμών.

Η αντιδιαβρωτική ουσία μπορεί να ενσωματωθεί σε κάποια προστατευτική επικάλυψη και όταν εμφανιστεί κάποια ατέλεια στην επικάλυψη, η αντιδιαβρωτική ουσία καταλήγει μέσω απόπλυσης της επικάλυψης και ελέγχει τη διάβρωση.

- Η καθοδική προστασία

Η καθοδική προστασία καταστέλλει το ρεύμα της διάβρωσης, που προκαλεί το πρόβλημα σε ένα κελί διάβρωσης και αναγκάζει το ρεύμα να ρέει στην μεταλλική δομή που πρόκειται να προστατευθεί. Επομένως, αποτρέπεται η διάβρωση ή η διαλυτοποίηση του μετάλλου. Στην πράξη, η καθοδική προστασία μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους εφαρμογής η διαφορά των οποίων βρίσκεται στην πηγή του προστατευτικού ρεύματος. Ένα σύστημα επιβαλλόμενης τάσης, χρησιμοποιεί κάποια πηγή ενέργειας ώστε να αναγκάσει το ρεύμα που προκύπτει από αδρανείς ανόδους να κατευθυνθεί στη δομή που πρόκειται να προστατευθεί. Το σύστημα "θυσίας" ανόδου όπως ονομάζεται, χρησιμοποιεί ενεργές ανόδους του μετάλλου, για παράδειγμα ψευδάργυρο ή μαγνήσιο που συνδέονται με την δομή ώστε να παρέχουν το ρεύμα της καθοδικής προστασίας.

Πρακτικά, η καθοδική προστασία μιας κατασκευής γίνεται ως εξής: Η υπό προστασία κατασκευή συνδέεται με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος κατάλληλης τάσης και γίνεται καθοδική, σε σχέση με κατάλληλα ηλεκτρόδια (άνοδοι), που συνδέονται με τον θετικό πόλο της πηγής και τοποθετούνται στο έδαφος κοντά σ' αυτή. Με τον τρόπο αυτόν, εξουδετερώνεται το δυναμικό διάβρωσης.

- Ο σχεδιασμός

Η εφαρμογή λογικών σχεδιαστικών αρχών μπορούν να αποκλείσουν πολλά προβλήματα διάβρωσης και να μειώσουν σημαντικά τον χρόνο και το κόστος που σχετίζονται με την συντήρηση και την επισκευή της διάβρωσης. Η διάβρωση εμφανίζεται συχνά σε "νεκρά" σημεία ή σχισμές όπου το διαβρωτικό μέσο γίνεται πιο ισχυρό. Οι περιοχές αυτές μπορούν να εξαλειφθούν ή να μειωθούν κατά τον σχεδιασμό της εκάστοτε κατασκευής. Στις περιοχές που είναι επιρρεπείς σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking), τα εξαρτήματα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι, ώστε να λειτουργούν σε επίπεδα τάσης χαμηλότερα του ορίου θραύσης του υλικού.

Όπου η διάβρωση είναι αναμενόμενη, ο σωστός σχεδιασμός μπορεί να προβλέψει τον μέγιστο χρόνο ζωής κρίσιμων εξαρτημάτων και συνεπώς μπορεί να προγραμματιστεί σωστά πότε θα γίνει η συντήρηση και η επισκευή του εξοπλισμού. Επιπλέον, όσον αφορά τα μεγάλα εξαρτήματα που είναι κρίσιμα για ολόκληρη την λειτουργία των μονάδων, τοποθετείται πλεονάζων εξοπλισμός ώστε να επιτρέπεται η συντήρηση της μιας μονάδας καθώς η δεύτερη λειτουργεί κανονικά. Οι πρακτικές αυτές αποτελούν ένα παράδειγμα λογικών σχεδιαστικών αρχών.

## 2.5.Η διάβρωση των ανθρακούχων χαλύβων

Οι ανθρακούχοι χάλυβες περιέχουν περίπου ως και 1% άνθρακα (C ) και άλλα κραματικά στοιχεία σε ποσοστό μικρότερο του 2% κ.β. Παρόλη την μικρή αντοχή τους στη διάβρωση, πολύ μεγάλα ποσοστά ανθρακούχων χαλύβων χρησιμοποιούνται σε θαλάσσιες εφαρμογές, σε μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, στις μεταφορές, σε μονάδες χημικών κατεργασιών, στις εξορύξεις, στις κατασκευές, στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία μετάλλων κ.α. Όλες οι παραπάνω εφαρμογές εμφανίζουν ξεχωριστά προβλήματα διάβρωσης.

Κατά κανόνα, μόνο οι χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, που περιέχουν 0.08 έως 0.28% άνθρακα θεωρούνται ανθεκτικοί στη διάβρωση . Γενικά, οι χάλυβες αυτοί είναι πιο ανθεκτικοί από τους χάλυβες μέτριας περιεκτικότητας (0.28-0.55% C) και υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (0.5-1%C). Επιπλέον, εμφανίζονται πιο επιδεκτικοί στις συγκολλήσεις και γενικά στη διαμόρφωση, χαρακτηριστικά που είναι ιδιαίτερα επιθυμητά σε διάφορες κατασκευές.

Χωρίς κάποιο είδος επιφανειακής προστασίας, οι ανθρακούχοι χάλυβες δεν θεωρούνται κατάλληλοι για χρήση σε περιβάλλοντα όπου βρίσκονται ισχυρά διαβρωτικές χημικές ουσίες , καθώς η φθορά που προκαλούν είναι πολύ γρήγορη. Ωστόσο, οι ανθρακούχοι χάλυβες χρησιμοποιούνται επιτυχώς, σε πολύ μεγάλες ποσότητες σε διαβρωτικές ατμόσφαιρες και σε υδάτινα μέσα.

Οι δυο απαραίτητες συνθήκες για την έναρξη της διάβρωσης ενός χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα στο φυσικό περιβάλλον είναι το νερό και το οξυγόνο. Όταν πληρούνται οι συνθήκες αυτές, διάφορες άλλες μεταβλητές μπορούν να επηρεάσουν τον μηχανισμό της διάβρωσης. Γενικά, οι χάλυβες χαμηλού άνθρακα συμπεριφέρονται καλύτερα σε ξηρές, μη αστικές ατμόσφαιρες αλλά ο ρυθμός της διάβρωσης αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς σε περιβάλλοντα υψηλής υγρασίας και σε θαλάσσιες ή αστικές ατμόσφαιρες. Η ωφέλιμη διάρκεια ζωής των ανθρακούχων χαλύβων που χρησιμοποιούνται στους λέβητες έχει υπολογιστεί σε 25 χρόνια όταν υπάρχει σωστή παρακολούθηση.

Υπάρχουν αρκετές διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες. Οι συνθήκες αυτές περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

- Την ατμοσφαιρική διάβρωση, που συμπεριλαμβάνει την υγρασία και τους ρύπους, τόσο τους φυσικούς όσο και τους ανθρωπογενείς.

- Την διάβρωση εντός του εδάφους, η οποία καθορίζεται από παράγοντες όπως το περιεχόμενο του σε υγρασία, το επίπεδο της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, την οξύτητα, την ποσότητα των διαλυμένων αλάτων και τον αερισμό του.
- Την διάβρωση του σκυροδέματος, η οποία προκαλείται κυρίως από την παρουσία ιόντων χλωρίου και αντιμετωπίζεται πιο επιτυχώς μέσω καθοδικής προστασίας.
- Την λειτουργία των boiler, η οποία αποτελεί μια ειδική περίπτωση υδάτινης διάβρωσης και περιλαμβάνει επίσης αυξημένες θερμοκρασίες.
- Την διάβρωση σε τετηγμένα νιτρικά άλατα, τα οποία χρησιμοποιούνται στα λουτρά θερμικών κατεργασιών (στους καθαρούς ανθρακούχους χάλυβες και τους ελαφρά κραματωμένους σχηματίζεται ένα στρώμα προστατευτικού οξειδίου του σιδήρου, το οποίο προστατεύει αποτελεσματικά την επιφάνεια του μετάλλου στους 500°C περίπου)
- Την διάβρωση σε θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με συγκέντρωση που κυμαίνεται από 65 έως 100%.

## 2.6.Η διάβρωση στα διυλιστήρια

Σύμφωνα με το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (American Petroleum Institute ), οι μηχανισμοί της διάβρωσης που οδηγούν σε αστοχίες στον εξοπλισμό των διυλιστηρίων είναι πιο συγκεκριμένες συγκριτικά με τους γενικούς μηχανισμούς της διάβρωσης που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι μηχανισμοί αυτοί χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες (7):

1. Τους μηχανισμούς, που οδηγούν σε τοπική ή ομοιόμορφη μείωση του πάχους του εξοπλισμού.
2. Τους μηχανισμούς, που οδηγούν σε ρηγμάτωση λόγω των συνθηκών του εκάστοτε περιβάλλοντος, όπου χρησιμοποιείται ο εξοπλισμός που διαβρώνεται.
3. Σε άλλους μηχανισμούς, που δεν εντάσσονται στις παραπάνω κατηγορίες

Μηχανισμοί που οδηγούν σε τοπική ή ομοιόμορφη μείωση του πάχους του εξοπλισμού:

▪ **Διάβρωση αμίνης (Amine Corrosion)**

Αναφέρεται στην διάβρωση που συναντάται κυρίως στους ανθρακούχους χάλυβες στις διεργασίες που επεξεργάζονται αμίνες. Η διάβρωση δεν προκαλείται από τις ίδιες τις αμίνες αλλά από τα διαλυόμενα όξινα αέρια ( $O_2$  και  $H_2S$ ) από υποπροϊόντα που περιέχουν αμίνες, θερμοσταθερά άλατα αμινών και άλλους ρύπους. Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η διαδικασία παραγωγής και οι παράμετροι που επιλέγονται σε αυτήν, ο τύπος και η περιεκτικότητα της αμίνης, η θερμοκρασία, η ταχύτητα και οι ρύποι. Η αμμωνία ( $NH_3$ ), το υδρόθειο ( $H_2S$ ) και το υδροκυάνιο ( $HCN$ ) επιταχύνουν την διάβρωση στις σωληνώσεις, τις βαλβίδες και τις αντλίες. Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το ποσοστό διάβρωσης ενώ οι υψηλές ταχύτητες και οι στροβιλισμοί οδηγούν σε μείωση του πάχους του χάλυβα.

Η διάβρωση αυτή εμφανίζεται κυρίως με μείωση του πάχους των ανθρακούχων χαλύβων και των ελαφρά κραματωμένων και ανιχνεύεται εσωτερικά είτε με οπτική παρατήρηση είτε με υπερήχους ενώ εξωτερικά με ραδιογραφία ή υπερήχους.

Πρέπει να αναφερθεί ότι οι αμίνες χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια για την απομάκρυνση των  $H_2S$ ,  $CO_2$  και μερκαπτανών από τις διάφορες διεργασίες, που πραγματοποιούνται.

▪ **Διάβρωση δισουλφιδίου του αμμωνίου (Ammonium Bisulfide Corrosion/Alkaline Sour Corrosion)**

Η διάβρωση αυτή είναι επιθετική και λαμβάνει χώρα σε μονάδες που διαχειρίζονται αλκαλικό νερό και σε αντιδραστήρες όπου υπάρχει ροή νερού. Επηρεάζει κυρίως ανθρακούχους χάλυβες ενώ οι duplex SS, η σειρά 300SS, τα κράματα αλουμινίου και τα κράματα με βάση το νικέλιο είναι πιο ανθεκτικά ανάλογα με την περιεκτικότητα σε δισουλφίδια του αμμωνίου ( $NH_4HS$ ) και την ταχύτητα ροής.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον τύπο αυτό της διάβρωσης είναι η συγκέντρωση  $NH_4HS$ , το Ph, η θερμοκρασία, η σύσταση του κράματος και η κατανομή της ροής. Επίσης, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο και σίδηρο στο νερό μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη διάβρωση ενώ η ύπαρξη κυανιδίων αυξάνει τη σοβαρότητά της.

Εμφανίζεται με τη μείωση του πάχους των ανθρακούχων χαλύβων, με την αλλοίωση λειτουργίας εναλλακτών και με την διάβρωση κραμάτων χαλκού και σωλήνων.



Για την αποφυγή και την ανίχνευση του προβλήματος υπολογίζεται η περιεκτικότητα του  $\text{NH}_4\text{HS}$  και μελετώνται οι περιοχές που επηρεάζονται περισσότερο. Η μελέτη γίνεται με υπερήχους και ραδιογραφία για τον υπολογισμό του πάχους των διαφόρων περιοχών.

▪ **Διάβρωση Χλωριούχου Αμμωνίου (Ammonium Chloride Corrosion)**

Η διάβρωση αυτή μπορεί να είναι τοπική ή γενική. Επηρεάζει όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως όπως είναι οι ανθρακούχοι χάλυβες, οι ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες, η σειρά 300SS, κράματα τύπου 400, duplex SS, 800 και 825, κράματα 625 και C276 και κράματα τιτανίου. Οι καθοριστικοί παράγοντες αυτής είναι η συγκέντρωση αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ), υδροχλωρίου ( $\text{HCl}$ ) και αλάτων αμίνης, η θερμοκρασία και η παρουσία νερού. Οι συγκεντρώσεις  $\text{NH}_3$  και  $\text{HCl}$  ανάλογα με την τιμή τους, σχηματίζουν χλωρίδια του αμμωνίου, τα οποία κατακρημνίζονται από μια υψηλή θερμοκρασία και καθώς ψύχονται διαβρώνουν σωληνώσεις και εξοπλισμούς σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των  $149^\circ\text{C}$ . Τα χλωρίδια αυτά είναι υγροσκοπικά και έτσι μικρή ποσότητα νερού μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη διάβρωση. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διάβρωσης. Τα άλατα που σχηματίζονται λόγω της παρουσίας αμίνης έχουν άσπρη, πράσινη ή καφέ απόχρωση και συχνά οδηγούν σε τοπική διάβρωση τύπου «pitting» κάτω από αυτά. Η ανίχνευση αυτού του τύπου διάβρωσης γίνεται με υπερήχους και ραδιογραφία μετρώντας το πάχος του εκάστοτε εξοπλισμού ή μονάδας που διαβρώνεται.

▪ **Διάβρωση Υδροχλωρικού Οξέος (Hydrochloric Acid Corrosion)**

Ο μηχανισμός αυτός προκαλεί γενική και τοπική διάβρωση και συναντάται στα πιο κοινά υλικά και για μεγάλα εύρη συγκεντρώσεων. Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η συγκέντρωση του  $\text{HCl}$ , η θερμοκρασία και η σύσταση του κράματος. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του  $\text{HCl}$  αυξάνεται και η σοβαρότητα της διάβρωσης. Οι χάλυβες που περιέχουν χλώριο και οι ελαφρά κραματωμένοι γενικότερα, είναι εκτεθειμένοι σε υπερβολική διάβρωση όταν εκτίθενται σε οποιαδήποτε συγκέντρωση  $\text{HCl}$  που οδηγεί σε  $\text{pH} \approx 4,5$  ενώ οι σειρές 300SS και 400SS δεν είναι συνήθως ανθεκτικές για καμία συγκέντρωση  $\text{HCl}$  και σε καμία θερμοκρασία. Αντιθέτως, τα κράματα τύπου 400, το τιτάνιο και άλλα νικελιούχα κράματα εμφανίζουν καλή αντίσταση στη διάλυση υδροχλωρικού οξέος σε πολλές εφαρμογές διυλιστηρίων.

Ο μηχανισμός αυτός διάβρωσης επηρεάζει διάφορες μονάδες στα διυλιστήρια. Για την αποφυγή του μπορούν να βελτιστοποιηθούν οι διεργασίες επεξεργασίας του αργού πετρελαίου όπως η αφαλάτωση, ώστε να μειωθούν τα χλωριούχα. Ανιχνεύεται

με μη καταστροφικό έλεγχο όπως είναι οι υπέρηχοι και η ραδιογραφία όπου γίνεται μέτρηση του πάχους του υλικού.

Στους ανθρακούχους χάλυβες και τους ελαφρά κραματωμένους, εμφανίζεται κυρίως είτε μέσω της ομοιόμορφης μείωσης του πάχους του εξοπλισμού, είτε ως τοπική διάβρωση είναι ως διάβρωση κάτω από διάφορες επικαθίσεις (Under deposit corrosion). Στις σειρές 300SS και 400SS των χαλύβων εμφανίζεται κυρίως μέσω διάβρωσης τύπου pitting.

- **Διάβρωση H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion)**

Η παρουσία H<sub>2</sub> στα ρεύματα H<sub>2</sub>S αυξάνει την σοβαρότητα της διάβρωσης σουλφιδίων υψηλής θερμοκρασίας για θερμοκρασίες υψηλότερες των 260°C. Η διάβρωση αυτή οδηγεί σε μείωση πάχους των υλικών των μονάδων.

Παράγοντες που τον επηρεάζουν είναι η θερμοκρασία, η σύσταση των κραμάτων, η παρουσία υδρογόνου και η συγκέντρωση H<sub>2</sub>S. Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του υδρογόνου, τόσο μεγαλύτερα είναι και τα ποσοστά της διάβρωσης. Επίσης, αυξημένα ποσοστά χρωμίου (Cr) στα κράματα οδηγεί σε αυξημένη αντίσταση του κράματος αυτού σε διάβρωση.

Ο τύπος αυτός διάβρωσης εμφανίζεται κυρίως σε σωληνώσεις και σε εξοπλισμό σε μονάδες υψηλής θερμοκρασίας όπου υπάρχουν ροές H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, όπως είναι οι αποθειωτές. Οδηγεί σε μείωση πάχους του υλικού, η οποία συνοδεύεται από τον σχηματισμό σουλφιδίου του σιδήρου. Το ποσοστό αυτού είναι περίπου πέντε (5) φορές ο όγκος του μετάλλου που χάνεται από την διάβρωση και μπορεί να αποτελείται από διάφορα στρώματα.

Η ανίχνευση της γίνεται με υπερήχους και ραδιογραφία καθώς και με οπτική παρατήρηση.

- **Διάβρωση Υδροφθορικού οξέος (Hydrofluoric Acid Corrosion)**

Ο μηχανισμός αυτός διάβρωσης οδηγεί σε υψηλά ποσοστά διάβρωσης γενικά ή τοπικά και μπορεί να συνοδεύεται από έκλυση H<sub>2</sub>, δημιουργία "φουσκαλών" και/ή ρηγματώση λόγω έκλυσης υδρογόνου. Επηρεάζει κυρίως ανθρακούχους χάλυβες στους οποίους εμφανίζεται κυρίως μέσω της μείωσης του πάχους τους, κράματα Νικελίου και Χαλκού, κράματα τύπου 400 και άλλα κράματα με βάση το νικέλιο, περισσότερο ωστόσο επηρεάζονται οι ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες καθώς και οι σειρές 300SS και 400SS γεγονός που καθιστά τα υλικά αυτά ακατάλληλα για χρήση σε περιβάλλοντα που υπάρχει HF.

Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η συγκέντρωση του HF, η θερμοκρασία, η σύσταση του κράματος, η παρουσία ακαθαρσιών όπως το οξυγόνο και το θείο. Κάποια άλλα στοιχεία όπως ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni) και το χρώμιο (Cr), μπορούν να επιταχύνουν την διάβρωση. Οι ανθρακούχοι χάλυβες που χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 150°F (66°C) πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά για τη μείωση του πάχους και συχνά αντικαθίστανται από κράματα τύπου 400. Η ανίχνευση γίνεται με υπέρηχους και ραδιογραφία μέσω μέτρησης του πάχους των υλικών που διαβρώνονται.

- **Διάβρωση Ναφθενικού Οξέος (Naphthenic Acid Corrosion)**

Ο μηχανισμός αυτός διάβρωσης οδηγεί σε υψηλά ποσοστά διάβρωσης γενικά ή τοπικά και μπορεί να συνοδεύεται από έκλυση H<sub>2</sub>, δημιουργία "φουσκαλών" και/ή ρηγμάτωση λόγω έκλυσης υδρογόνου. Επηρεάζει κυρίως ανθρακούχους χάλυβες στους οποίους εμφανίζεται κυρίως μέσω της μείωσης του πάχους τους, κράματα Νικελίου και Χαλκού, κράματα τύπου 400 και άλλα κράματα με βάση το νικέλιο, περισσότερο ωστόσο επηρεάζονται οι ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες καθώς και οι σειρές 300SS και 400SS γεγονός που καθιστά τα υλικά αυτά ακατάλληλα για χρήση σε περιβάλλοντα που υπάρχει HF.

Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η συγκέντρωση του HF, η θερμοκρασία, η σύσταση του κράματος, η παρουσία ακαθαρσιών όπως το οξυγόνο και το θείο. Κάποια άλλα στοιχεία όπως ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni) και το χρώμιο (Cr), μπορούν να επιταχύνουν την διάβρωση σε κάποιο σημείο. Οι ανθρακούχοι χάλυβες που χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 150°F (66°C) πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά για τη μείωση του πάχους και συχνά αντικαθίστανται από κράματα τύπου 400. Η ανίχνευση γίνεται με υπέρηχους και ραδιογραφία μέσω μέτρησης του πάχους των υλικών που διαβρώνονται.

Ο τύπος αυτός διάβρωσης που συμβαίνει σε υψηλή θερμοκρασία, λαμβάνει χώρα στις μονάδες αργού πετρελαίου και κενού και σε άλλες μονάδες που περιέχουν ναφθενικά οξέα.

Επηρεάζει κυρίως τους ανθρακούχους χάλυβες, τους ελαφρά κραματωμένους, τις σειρές 300SS και 400SS καθώς και κράματα με βάση το νικέλιο. Η διάβρωση είναι συνήθως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ναφθενικού οξέος, της θερμοκρασίας, του θείου, της ταχύτητας και της σύστασης του κράματος. Η διάβρωση χειροτερεύει με αύξηση της οξύτητας του οξέος. Εμφανίζεται συνήθως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 425°F (218°C) αλλά έχει παρατηρηθεί και στους 177°C. Κράματα με μολυβδαίνιο (Mo) εμφανίζουν αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση. Εντονότερη

διάβρωση εμφανίζεται σε σωλήνες σε περιοχές υψηλής ταχύτητας, παραχών και αλλαγής κατεύθυνσης της ροής αλλά και σε μονάδες αργού και κενού.

Είναι δυνατόν να εμφανιστεί είτε με μείωση του πάχους του υλικού, είτε με τη μορφή αυλακώσεων ή οπών ανάλογα με το εκάστοτε υλικό.

- **Διάβρωση φαινόλης (Καρβολικού οξέος)-(Phenol Corrosion)**

Μπορεί να εμφανιστεί σε εργοστάσια που χρησιμοποιούν φαινόλη σαν διαλυτικό υγρό για την απομάκρυνση αρωματικών ενώσεων από τροφοδότες λειαντικών λαδιών. Επηρεάζει ανθρακούχους χάλυβες, τα 304L, 316L και το κράμα C 276.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση αυτή είναι η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε νερό, η χημεία του κράματος που χρησιμοποιείται και η ταχύτητα του υγρού. Συγκεκριμένα, υψηλές ταχύτητες οδηγούν σε τοπική διάβρωση ενώ συνήθως η διάβρωση αυτή είναι ανύπαρκτη για θερμοκρασίες μικρότερες των 121°C. Εμφανίζεται είτε ως τοπική ή γενική διάβρωση στους ανθρακούχους χάλυβες, είτε μέσω της τοπικής μείωσης του πάχους του υλικού λόγω διάβρωσης τύπου erosion που οφείλεται στη ροή ρευστού σε όλα τα υλικά.

Για την αποφυγή της απαιτείται η επιλογή υλικών κατάλληλων που να μην διαβρώνονται εύκολα καθώς και ο έλεγχος της χημείας των διαλυτών της φαινόλης, ενώ ο εντοπισμός της γίνεται μέσω του υπολογισμού της μείωσης του πάχους των υλικών με υπερήχους και ραδιογραφία. Επίσης, χρησιμοποιούνται και ειδικοί ανιχνευτές για την πρόβλεψη της διάβρωσης.

- **Διάβρωση φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Corrosion)**

Το φωσφορικό οξύ χρησιμοποιείται συχνότερα ως καταλύτης στις μονάδες πολυμερισμού. Μπορεί να προκαλέσει τόσο διάβρωση με μορφή οπών (pitting) όσο και άλλου είδους τοπική διάβρωση ανθρακούχων χαλύβων ανάλογα με την περιεκτικότητα του στο νερό.

Επηρεάζει τους ανθρακούχους χάλυβες, τον 304LSS, 316LSS και κράμα τύπου 20.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό αυτόν, είναι η συγκέντρωση του οξέος, η θερμοκρασία και οι πιθανές προσμίξεις. Οι στερεοί καταλύτες φωσφορικού οξέος δεν διαβρώνουν τους ανθρακούχους χάλυβες εκτός αν υπάρχει παρουσία νερού. Η διάβρωση αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Συναντάται κυρίως σε σωληνώσεις και εξοπλισμό στις μονάδες πολυμερισμού όπου το νερό αναμειγνύεται με τον καταλύτη. Εμφανίζεται με μείωση του πάχους των ανθρακούχων χαλύβων.

Για την αποφυγή της πρέπει να επιλέγονται υλικά με καλή αντοχή στη διάβρωση ενώ η ανίχνευση αυτής γίνεται με υπέρηχους και ραδιογραφία μέσω υπολογισμού της μείωσης του πάχους του υλικού αλλά και με ειδικούς ανιχνευτές (probes).

- **Διάβρωση όξινου Νερού (Sour Water Corrosion-(Acidic))**

Εμφανίζεται ως διάβρωση του χάλυβα εξαιτίας όξινου νερού που περιέχει  $H_2S$  για  $pH = 4,5-7$ . Μπορεί επίσης να περιέχεται και  $CO_2$ . Επηρεάζει κυρίως τους ανθρακούχους χάλυβες ενώ οι ανοξειδωτοι χάλυβες, τα κράματα χαλκού και τα κράματα με βάση το νικέλιο είναι συνήθως πιο ανθεκτικά.

Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η συγκέντρωση του  $H_2S$ , το  $pH$ , η θερμοκρασία, η ταχύτητα και η συγκέντρωση οξυγόνου.

Σε  $pH \approx 4,5$  σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα σουλφιδίου που εμποδίζει την διάβρωση. Σε μεγαλύτερο  $pH$  μπορεί να σχηματιστεί ένα πιο παχύ στρώμα σουλφιδίου που μπορεί να προωθήσει την διάβρωση. Άλλες ακαθαρσίες επηρεάζουν επίσης το  $pH$  του νερού. Το  $HCl$  και το  $CO_2$ , για παράδειγμα, χαμηλώνουν το  $pH$ , ενώ η αμμωνία το αυξάνει. Για την αποφυγή της χρησιμοποιούνται κατάλληλα υλικά που αντιστέκονται σε αυτήν, όπως η σειρά 300SS και κάποια κράματα νικελίου και χαλκού ενώ απαιτείται και συχνή μέτρηση του  $pH$  του νερού.

Συνήθως έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του πάχους του υλικού για αυτό και η ανίχνευσή της γίνεται με μέτρηση του πάχους του με υπέρηχους και ραδιογραφία. Ωστόσο, παρουσία οξυγόνου μπορεί να οδηγήσει σε τοπική διάβρωση, είτε διάβρωση λόγω επικαθίσεων, ενώ στη σειρά 300SS του χάλυβα μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση με σχισμές (Crevice corrosion) αλλά και σε διάβρωση με ρωγμές λόγω μηχανικής καταπόνησης (Stress Corrosion Cracking).

- **Διάβρωση Θειικού Οξέος (Sulfuric Acid Corrosion)**

Το θειικό οξύ προωθεί την διάβρωση ανθρακούχων χαλύβων και άλλων κραμάτων. Τα υλικά που επηρεάζει περισσότερο είναι οι ανθρακούχοι χάλυβες, το 316LSS, το κράμα τύπου 20, οι χυτοσίδηροι με υψηλή περιεκτικότητα πυριτίου (Si) και αυτοί με υψηλή περιεκτικότητα νικελίου αλλά και τα κράματα τύπου B-2 και C 276.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον τύπο αυτό της διάβρωσης είναι η συγκέντρωση του οξέος, η θερμοκρασία, η σύσταση των κραμάτων, η ταχύτητα και η παρουσία οξειδωτικών.

Οι μονάδες που επηρεάζονται είναι οι μονάδες επεξεργασίας ρυπασμένων υδάτων και μονάδες αλκυλίωσης με θειικό οξύ (sulfuric acid alkylation units) ενώ

διαβρώνονται με επιθετικό ρυθμό οι θερμικά επηρεασμένες ζώνες συγκόλλησης των ανθρακούχων χάλυβων και η σκωρία που προέρχεται από τις συγκολλήσεις. Η διάβρωση οδηγεί κυρίως σε μείωση του πάχους του υλικού αλλά μπορεί να οδηγήσει και σε διάβρωση τύπου pitting, και είναι πιο έντονη σε υψηλές θερμοκρασίες. Για την αποφυγή της είναι καλό να χρησιμοποιούνται κράματα όπως το τύπου 20, το 904L, C-276 που αντιστέκονται στην διάβρωση σχηματίζοντας ένα προστατευτικό φιλμ σουλφιδίου του σιδήρου στην επιφάνεια. Η ανίχνευσή της γίνεται με χρήση υπερήχων και ραδιογραφίας για την μέτρηση της μείωσης του πάχους καθώς και με ειδικούς ανιχνευτές (probes).

Μηχανισμοί που οδηγούν σε ρηγμάτωση λόγω των συνθηκών του εκάστοτε περιβάλλοντος όπου χρησιμοποιείται ο εξοπλισμός που διαβρώνεται:

- **Εργοδιάβρωση λόγω πολυθειικού οξέος. (Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking)**

Η μορφή αυτή διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, συνήθως εμφανίζεται κατά την διακοπή ή την επανεκκίνηση λειτουργίας των μονάδων του διυλιστηρίου αλλά και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους, όταν υπάρχει αέρας και υγρασία. Η ρηγμάτωση προκαλείται από τα θειικά οξέα που σχηματίζονται από τα στρώματα επικαθίσεων σουλφιδίων, τον αέρα και την υγρασία όταν δρουν στους ευαίσθητοποιημένους ανοξειδωτους ωστενιτικούς χάλυβες. Συνήθως εμφανίζεται κοντά σε συγκολλήσεις ή άλλες περιοχές που δέχονται υψηλές τάσεις. Οι ρωγμές μπορούν να διαδοθούν με πολύ μεγάλη ταχύτητα και σε μικρό χρονικό διάστημα, διαμέσου του τοιχώματος των σωλήνων και άλλων εξαρτημάτων.

Τα υλικά που επηρεάζονται περισσότερο είναι η σειρά 300ss των χάλυβων, το κράμα 600/600H και το κράμα 800/800H. Προκειμένου να εμφανιστεί ο παραπάνω μηχανισμός απαιτείται κατάλληλος συνδυασμός περιβάλλοντος, υλικού και τάσης. Συγκεκριμένα, στο περιβάλλον πρέπει να βρίσκονται θειικές ενώσεις, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό επιφανειακών στρωμάτων σουλφιδίων στα μεταλλικά εξαρτήματα, όταν εκτίθενται σε αυτές. Γενικά, το υλικό πρέπει να βρίσκεται σε επιρρεπή σε διάβρωση ή ευαίσθητοποιημένη κατάσταση (π.χ. ευαίσθητοποιημένος ανοξειδωτος χάλυβας) παρουσία κάποιας εφαρμοζόμενης ή παραμένουσας τάσης.

Τα κράματα που επηρεάζονται από τον μηχανισμό αυτόν, ευαίσθητοποιούνται όταν εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την παραγωγή τους, την συγκόλληση τους ή την λειτουργία τους. Ο όρος "ευαίσθητοποίηση" αναφέρεται στον σχηματισμό

καρβιδίων του χρωμίου στα όρια των κόκκων του μετάλλου, ο οποίος εξαρτάται από την σύσταση και την θερμοκρασία αυτού αλλά και τον χρόνο έκθεσής του στο περιβάλλον. Η ευαισθητοποίηση λαμβάνει χώρα μεταξύ 400 και 815°C.

Το ποσοστό του άνθρακα και η θερμική προϊστορία του κράματος παίζουν σημαντικό ρόλο στην επιδεκτικότητα του σε "ευαισθητοποίηση". Συγκεκριμένα οι ανοξειδωτοι χάλυβες με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι λιγότερο επιρρεπείς σε αυτήν και μπορούν να συγκολληθούν χωρίς να ευαισθητοποιηθούν.

Οι περισσότερες μονάδες των διυλιστηρίων, στις οποίες ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται, εκτίθεται σε περιβάλλον που περιέχει θείο μπορούν να επηρεαστούν από τον μηχανισμό αυτόν. Ο εξοπλισμός που επηρεάζεται πιο συχνά περιλαμβάνει τους εναλλάκτες θερμότητας, τους σωλήνες εντός των κλιβάνων και τις σωληνώσεις γενικότερα.

Οι ρωγμές που δημιουργούνται, συναντώνται συνήθως δίπλα στις συγκολλήσεις, αλλά μπορούν να εμφανιστούν και στο μέταλλο βάσης. Η εμφάνιση τους είναι τοπική γι' αυτό και πολλές φορές δεν γίνονται αντιληπτές έως ότου οδηγήσουν σε κάποια διαρροή. Οι διάδοση των ρωγμών είναι περικρυσταλλική και η διάβρωση ή η μείωση πάχους του υλικού είναι συνήθως ελάχιστη. (7)

#### ▪ **Εργοδιάβρωση αμίνης (Amine Stress Corrosion Cracking)**

Η εργοδιάβρωση αμίνης χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ρηγμάτωση των χαλύβων υπό την επίδραση εφελκυστικής τάσης και διάβρωσης σε υδάτινα συστήματα αλκανολαμινών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση H<sub>2</sub>S και/ή CO<sub>2</sub> και τα μείγματα αυτών από διάφορες ροές αερίων ή υγρών υδρογονανθράκων.

Τα υλικά που επηρεάζονται περισσότερο είναι οι χάλυβες χαμηλού άνθρακα και οι ελαφρά κραματωμένοι. Οι κρίσιμοι παράγοντες που οδηγούν στην εργοδιάβρωση αμίνης είναι οι εφελκυστικές τάσεις, η συγκέντρωση αμίνης και η θερμοκρασία. Ωστόσο, η εμφάνιση ρωγμών μπορεί να σχετίζεται και με παραμένουσες τάσεις που προκύπτουν από τις συγκολλήσεις, την ψυχρή διαμόρφωση ή την κατασκευή και δεν απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά με κάποια θερμική κατεργασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας και του επιπέδου της τάσης οδηγεί σε αύξηση της πιθανότητας εμφάνισης ρωγμών αλλά και της σοβαρότητάς τους.

Η φθορά που προκαλεί ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή ρωγμών που ξεκινούν από το εσωτερικό τοίχωμα των σωληνώσεων και άλλου εξοπλισμού, κυρίως κοντά στις θερμικά επηρεασμένες ζώνες των συγκολλήσεων

αλλά και σε περιοχές, που συγκεντρώνουν υψηλές τάσεις κοντά σε αυτές. Οι ρωγμές αυτές αναπτύσσονται κυρίως παράλληλα στις συγκολλήσεις και εμφανίζονται τις περισσότερες φορές περικρυσταλλικά, με κάποιες διακλαδώσεις μέσα στις οποίες συναντώνται κάποια οξειδία. Η ανίχνευση των ρωγμών αυτών πραγματοποιείται συνήθως με μαγνητικά φθορίζοντα σωματίδια είτε με την εφαρμογή μαγνητικής ροής εναλλασσόμενου ρεύματος.

- **Υποβάθμιση λόγω της παρουσίας υγρού H<sub>2</sub>S (Blistering/HIC/SOHIC/SSC)**

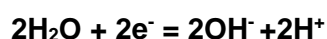
Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει 4 διαφορετικούς μηχανισμούς αστοχίας που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φυσαλίδων και/ή ρωγμών των ανθρακούχων και των ελαφρά κραματωμένων χάλυβων σε περιβάλλοντα υγρού H<sub>2</sub>S.

#### **Φυσαλίδες υδρογόνου (H<sub>2</sub>) (Hydrogen Induced Blistering):**

Φυσαλίδες υδρογόνου μπορούν να σχηματιστούν σαν εξογκώματα στην εσωτερική ή την εξωτερική επιφάνεια αλλά και μέσα στο τοίχωμα μιας απλής σωλήνας ή άλλου δοχείου πίεσης. Οι φυσαλίδες προκύπτουν από τα άτομα υδρογόνου, που σχηματίζονται κατά την διάβρωση των σουλφιδίων στην επιφάνεια των χάλυβων, διαχέονται μέσα σε αυτά και συσσωρεύονται σε κάποια ασυνέχεια, όπως κάποιο έγκλεισμα. Τα άτομα υδρογόνου συνδέονται για να σχηματίσουν μόρια αερίου υδρογόνου, με αποτέλεσμα η πίεση από το σχηματισμό του αερίου στο σημείο να οδηγεί σε παραμόρφωση, σχηματίζοντας φυσαλίδες. Οι φυσαλίδες σχηματίζονται από το υδρογόνο που παράγεται από την διάβρωση και όχι από το αέριο υδρογόνο που βρίσκεται σε διάφορες ροές διεργασιών.

#### **Ρηγμάτωση λόγω υδρογόνου (Hydrogen Induced Cracking-HIC):**

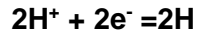
Ο μηχανισμός αυτός, αποτελεί μια ενδιάμεση μορφή μετάβασης μεταξύ της ευθραυστοποίησης υδρογόνου και της ρηγμάτωση με μηχανική καταπόνηση (SCC). Όταν ένα εξάρτημα ή ένα σύστημα βρίσκεται εκτεθειμένο σε διάβρωση, που προκαλείται λόγω της παραγωγής υδρογόνου, το καθοδικά παραγόμενο υδρογόνο διαχέεται εντός του υλικού και προκαλεί τοπική ευθραυστοποίηση. Το υδρογόνο παράγεται είτε σε περιβάλλοντα όπου δεν υπάρχει οξυγόνο, ουδέτερα ή αλκαλικά μέσω της αναγωγής των μορίων του νερού:



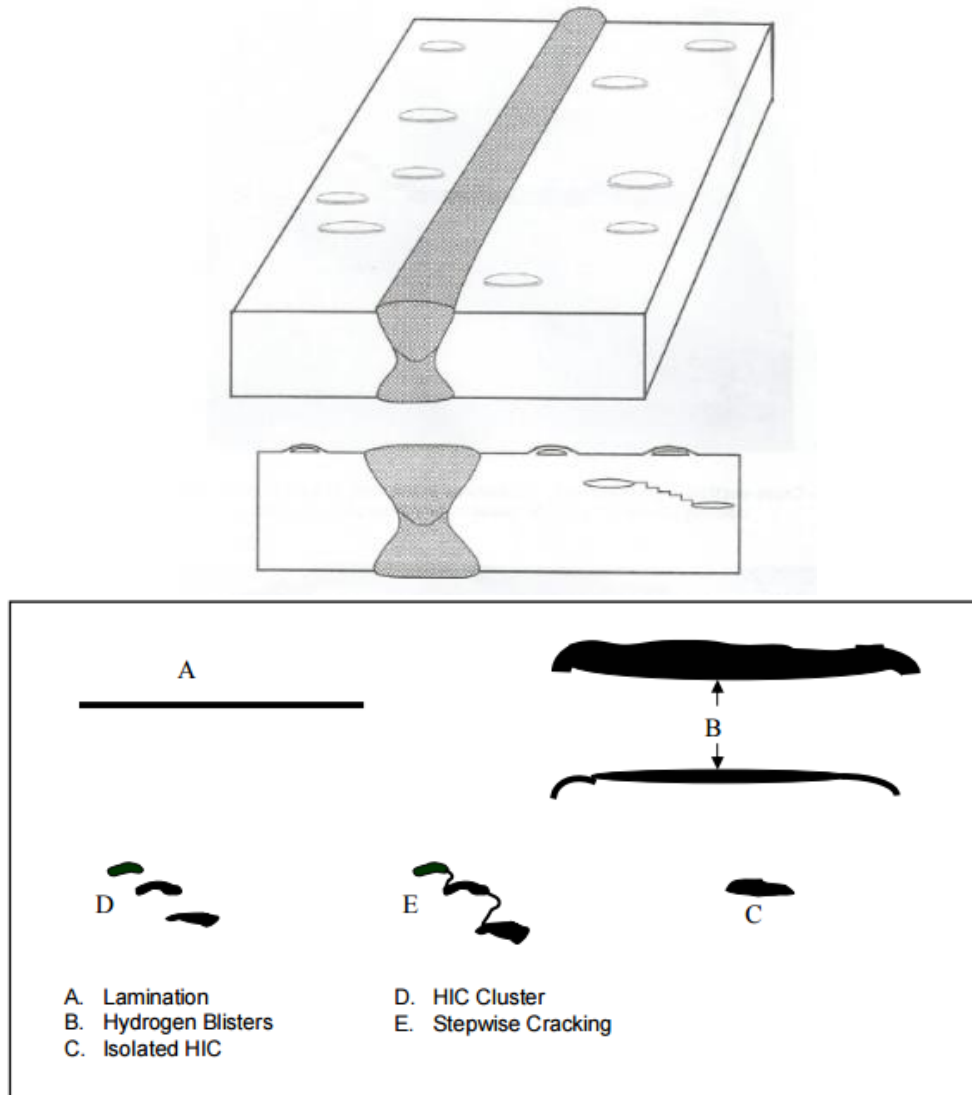
Είτε ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης των προϊόντων διάβρωσης ως εξής:







Οι φυσαλίδες υδρογόνου μπορούν να σχηματιστούν σε διαφορετικές αποστάσεις από την επιφάνεια του χάλυβα, στη μέση ενός δοκιμίου ή δίπλα σε κάποια συγκόλληση. Έχει υπολογιστεί πως το υδρογόνο αφού εισέλθει στο μέταλλο, μπορεί να εισχωρήσει σε βάθος που φτάνει τα 100μm. (5) Σε κάποιες περιπτώσεις, γειτονικές ή διπλανές φυσαλίδες που βρίσκονται σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές που τις συνδέουν. Οι ρωγμές που συνδέουν μεταξύ τους τις φυσαλίδες συχνά εμφανίζονται, με μορφή “σκαλοπατιών/κλίμακας” γι’ αυτό και το είδος αυτό αναφέρεται και ως “κλιμακωτή” ρηγμάτωση.



Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών Blistering, HIC και άλλων μηχανισμών λόγω υδρογόνου. (7), (8)

**Ρηγμάτωση λόγω του υδρογόνου προσανατολισμένη κατά την διεύθυνση της τάσης (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking-SOHIC):**

Το είδος αυτό, μοιάζει με το προηγούμενο, αλλά μπορεί να είναι πιο καταστροφική η ρηγμάτωση, που προκαλείται και εμφανίζεται με τη μορφή σειρών μικρών ρωγμών, οι οποίες βρίσκονται η μια δίπλα στην άλλη. Το αποτέλεσμα είναι μια ρωγμή κατά το πάχος του υλικού κάθετη στην επιφάνεια και καθοδηγείται από υψηλά επίπεδα τάσεων παραμενουσών ή εφαρμοζόμενων. Συνήθως εμφανίζονται στο μέταλλο βάσης, δίπλα στις θερμικά επηρεασμένες ζώνες της συγκόλλησης, όπου ξεκινούν συνήθως από άλλες ρωγμές ή άλλα ελαττώματα, όπως ρωγμές που προκύπτουν από την παρουσία σουλφιδίων και τάσεων ή από τον προηγούμενο μηχανισμό (ρηγμάτωση λόγω έκλυσης υδρογόνου) .

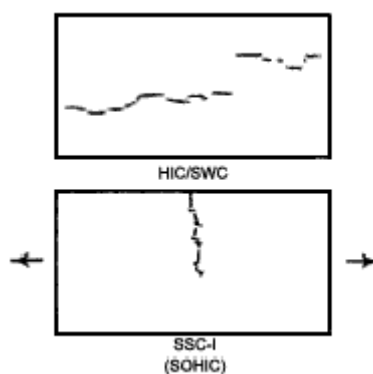
Στους χάλυβες, το φαινόμενο παρατηρείται κυρίως σε ανθρακούχους, που περιέχουν μαγγάνιο. Οι απαραίτητες συνθήκες εμφάνισης αυτού είναι:

- Ένα περιβάλλον που μπορεί να “προμηθεύει” τον χάλυβα με υδρογόνο.
- Υψηλά επίπεδα τάσεων.

Σύμφωνα με έρευνα που διεξήχθη για την ευαισθησία των σωληνώσεων και των δοχείων υψηλής πίεσης, θεωρείται πως για την εμφάνιση του SOHIC είναι απαραίτητη η εμφάνιση μιας μικρής ρωγμής λόγω του μηχανισμού HIC. Αφού ξεκινήσει η πρώτη ρωγμή, λόγω διάχυσης υδρογόνου εντός του πλέγματος του μετάλλου, οι άκρες της είναι πλέον εκτεθειμένες στις τάσεις που ασκούνται τόσο λόγω της ροής του νερού όσο και της πίεσης, που ασκεί το υδρογόνο μέσα σε αυτήν. Όσο αυξάνεται η τάση του νερού, η περιοχή άσκησης της μέγιστης διατμητικής τάσης μετακινείται από την άκρη της ρωγμής στο εσωτερικό της έως και λίγο έξω από αυτήν κατά τον άξονα του πάχους του σωλήνα. Έτσι, το υδρογόνο συνεχίζει να διαχέεται στο υλικό και η ρωγμή εξαπλώνεται. Οι μικρές ρωγμές, που προκαλούνται, εμφανίζονται συνήθως κάθετα στο πάχος του σωλήνα (**Εικόνα 11**) και μειώνουν κατά πολύ τη λειτουργικότητα του, καθώς μειώνεται σημαντικά το μέγιστο φορτίο, που μπορεί να αντέξει πριν επέλθει ρωγμή. (48)



Εικόνα 11. Μορφολογία μηχανισμού SOHIC



Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμών HIC και SOHIC. (7)

**Ρηγμάτωση λόγω εργοδιάβρωσης σουλφιδίων (Sulfide Stress Corrosion Cracking –SCC):**

Το είδος αυτό ορίζεται ως ρηγμάτωση μετάλλου υπό τον συνδυασμό δράσης εφελκυστικών τάσεων και της διάβρωσης, παρουσία νερού και H<sub>2</sub>S. Είναι είδος εργοδιάβρωσης λόγω της παρουσίας υδρογόνου ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ατομικού υδρογόνου που παράγεται από διάβρωση σουλφιδίων στην επιφάνεια μετάλλου.

Το είδος αυτό της ρηγμάτωσης μπορεί να ξεκινήσει από την επιφάνεια των χαλύβων σε ζώνες υψηλής σκληρότητας στις θερμικά επηρεασμένες ζώνες των συγκολλήσεων. Οι θερμικές κατεργασίες μετά την συγκόλληση είναι απαραίτητες για την μείωση της σκληρότητας και των παραμενουσών τάσεων σε αυτές που τις

καθιστούν επιρρεπείς στο φαινόμενο αυτό. Χάλυβες υψηλής σκληρότητας είναι επίσης επιρρεπείς αλλά οι εφαρμογές τους στα διυλιστήρια είναι περιορισμένες. Η χρήση προθέρμανσης βοηθάει στον περιορισμό προβλημάτων σκληρότητας.

Τα υλικά που επηρεάζονται από τα παραπάνω είναι οι κοινοί ανθρακούχοι και οι ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες. Σύμφωνα με έρευνες, η ρηγμάτωση αυτή είναι πιο πιθανό να παρατηρηθεί σε χάλυβες με φερριτοπερλιτικές δομές. (4)

#### Σημαντικές Παράμετροι:

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν και διαφοροποιούν τους παραπάνω μηχανισμούς είναι οι περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, ποσοστό H<sub>2</sub>S, ακαθαρσίες, θερμοκρασία), οι ιδιότητες των υλικών (σκληρότητα, μικροδομή, αντοχή) και τα επίπεδα εφελκυστικών τάσεων.

Όλοι οι μηχανισμοί σχετίζονται με την απορρόφηση και τη διάχυση υδρογόνου στους χάλυβες.

#### **A)pH**

Έχει βρεθεί πως η απορρόφηση και η διάχυση υδρογόνου είναι ελάχιστες σε pH=7 και αυξάνουν τόσο σε υψηλότερα όσο και σε χαμηλότερα pH. Έχει παρατηρηθεί επίσης, πως οι παραπάνω μηχανισμοί επιταχύνονται από :

- ✓ την παρουσία νερού στην υγρή φάση
- ✓ την συγκέντρωση διαλυμένου H<sub>2</sub>S μεγαλύτερη των 50ppm στο νερό
- ✓ το νερό με pH μικρότερο του 4 και κάποια μικρή συγκέντρωση H<sub>2</sub>S
- ✓ το νερό με pH μεγαλύτερο του 7.6, 20ppm διαλυμένου υδροκυανίου και κάποια ποσότητα H<sub>2</sub>S.
- ✓ την μερική πίεση του H<sub>2</sub>S στην αέρια φάση μεγαλύτερη από 0.0003MPa (0.05psi).

#### **B)H<sub>2</sub>S:**

Η διάχυση του υδρογόνου αυξάνεται όσο αυξάνεται η μερική πίεση του H<sub>2</sub>S λόγω της ταυτόχρονης αύξησης της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>S στο νερό. Η συγκέντρωση των 50ppm H<sub>2</sub>S στο νερό έχει οριστεί αυθαίρετα ως η κρίσιμη συγκέντρωση για την οποία αρχίζουν να εμφανίζονται τα προβλήματα. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η ρηγμάτωση εμφανίστηκε για χαμηλότερες συγκεντρώσεις ή και σε άλλες συνθήκες όπου η παρουσία υγρού H<sub>2</sub>S δεν ήταν αναμενόμενη. Έχει βρεθεί

επίσης, πως συγκέντρωση ίση με 1wppm H<sub>2</sub>S είναι αρκετή για να οδηγήσει σε απορρόφηση υδρογόνου από τον χάλυβα. (49)

### **Γ)Θερμοκρασία:**

Η εμφάνιση φυσαλίδων (Blistering) και η ρηγμάτωση, λόγω παρουσίας υδρογόνου έχει παρατηρηθεί πως εμφανίζονται μεταξύ της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και των 150°C ή και περισσότερων βαθμών °C. Το φαινόμενο SCC μπορεί να συμβεί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που φτάνουν περίπου τους 82°C.

### **Δ)Σκληρότητα:**

Η σκληρότητα του υλικού επηρεάζει κυρίως τον μηχανισμό του SCC. Οι χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα που χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια πρέπει να ελέγχονται ώστε η σκληρότητα των συγκολλήσεων να παραμένει μικρότερη των 200HB.

Οι φυσαλίδες υδρογόνου και οι μηχανισμοί ρηγμάτωσης HIC και SOHIC που αναφέρθηκαν δεν σχετίζονται με την σκληρότητα των χαλύβων.

### **Ε)Παραγωγή Χάλυβα**

Η εμφάνιση των φυσαλίδων υδρογόνου (Blistering) αλλά και οι μηχανισμοί ρηγμάτωσης HIC και SOHIC επηρεάζονται κυρίως από την παρουσία εγκλεισμάτων και ασυνεχειών που μπορούν να προκύψουν και κατά την παραγωγή του χάλυβα, καθώς μπορούν να αποτελέσουν σημεία συσσώρευσης του υδρογόνου μέσω της διάχυσης αυτού.

Ελέγχοντας την καθαρότητα του χάλυβα και τις κατεργασίες μπορεί να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα εμφάνισης φυσαλίδων υδρογόνου (Blistering) αλλά και ρωγμών μέσω του μηχανισμού ρηγμάτωσης λόγω έκλυσης υδρογόνου (HIC). Ωστόσο, τα παραπάνω δεν επαρκούν για την αποφυγή της εμφάνισης του μηχανισμού ρηγμάτωσης SOHIC.

Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να παρατηρηθούν σε όλες τις μονάδες των διυλιστηρίων όπου βρίσκεται υγρό H<sub>2</sub>S ενώ τα δισουλφίδια και κυανιούχα που συναντώνται σε ορισμένες μονάδες αυξάνουν και αυτά την πιθανότητα εμφάνισης των μηχανισμών αυτών.

Για την ανίχνευση των μηχανισμών αυτών αλλά και την αποφυγή τους χρειάζεται να παρακολουθείται η παραγωγική διαδικασία και οι συνθήκες αυτής από τους μηχανικούς παραγωγής, υλικών και διάβρωσης ώστε να γνωρίζουν ποιες περιοχές

είναι πιο επιρρεπείς στην εμφάνιση τους. Σημαντικό είναι επίσης, να λαμβάνονται δείγματα του νερού ώστε να μπορεί να προβλεφθεί η επίδρασή του στα υλικά των μονάδων. Η επιθεώρηση του υγρού  $H_2S$  γενικά επικεντρώνεται στις ραφές της συγκόλλησης και επειδή τα αποτελέσματα αυτού στις μονάδες των διυλιστηρίων μπορεί να είναι καταστροφικά, τα διυλιστήρια διαθέτουν συνήθως διαδικασίες για την επιθεώρηση των μονάδων ανάλογα με την επικινδυνότητα κάθε μονάδας ή εξοπλισμού.

Για την ανίχνευση των ρηγματώσεων χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι όπως τα μαγνητικά σωματίδια, δεισδυτικά υγρά, φθορίζουσες ουσίες και ραδιογραφία.

▪ **Εργοδιάβρωση ανθρακικών αλάτων (Carbonate Stress Corrosion Cracking)**

Ο μηχανισμός αυτός ρηγμάτωσης, περιγράφει την εμφάνιση επιφανειακών ρωγμών, που παρατηρούνται δίπλα στις συγκολλήσεις των ανθρακούχων χάλυβων, υπό την επίδραση εφελκυστικών τάσεων και διάβρωσης σε συστήματα που περιέχουν ανθρακικά συστατικά. Τα υλικά που επηρεάζονται περισσότερο είναι οι ανθρακούχοι χάλυβες και οι ελαφρά κραματωμένοι.

Οι κρίσιμοι παράγοντες που συμβάλλουν στην εμφάνιση ρωγμών, λόγω του συγκεκριμένου μηχανισμού είναι:

- Τα επίπεδα τάσης και η χημική σύσταση του νερού. Γενικά ο μηχανισμός μπορεί να λάβει χώρα και για χαμηλά επίπεδα τάσης, αλλά συνήθως εμφανίζεται στις συγκολλήσεις ή άλλες περιοχές, που διαμορφώθηκαν εν ψυχρώ και στις οποίες δεν απομακρύνθηκαν σωστά οι τάσεις.
- Η πιθανότητα εμφάνισης ρωγμών αυξάνεται με αύξηση του pH και της συγκέντρωσης ανθρακικών ιόντων ( $CO_3^{2-}$ ). Οι ρωγμές παρατηρούνται υπό τις εξής συνθήκες:
  - στους ανθρακούχου χάλυβες που δεν έχει γίνει εκτόνωση των παραμενουσών τάσεων.
  - για  $pH > 9$  και συγκέντρωση  $CO_3^{2-} > 100ppm$
  - για  $8 < pH < 9$  και συγκέντρωση  $CO_3^{2-} > 400ppm$
- Όταν ο εξοπλισμός/σωληνώσεις περιέχει νερό με συγκέντρωση μεγαλύτερη ή ίση με  $50ppm H_2S$ , με  $pH \geq 7.6$  θεωρείται ιδιαίτερα επιρρεπής σε ρηγμάτωση μέσω του μηχανισμού αυτού.

Οι ρωγμές εμφανίζονται συνήθως παράλληλα στις συγκολλήσεις, στο μέταλλο βάσης. Συχνά όμως, η μορφολογία χαρακτηρίζεται ως ένας "ιστός αράχνης" πολλών

μικρών ρωγμών, οι οποίες ξεκινούν από ατέλειες των συγκολλήσεων ή συνδέονται με αυτές, καθώς δρουν ως τοπικοί ενισχυτές των τάσεων. Οι ρωγμές του μηχανισμού αυτού μοιάζουν με εκείνες των μηχανισμών ρηγμάτωσης HIC και SOHIC, ωστόσο εμφανίζονται συνήθως πιο μακριά από τα σημεία των συγκολλήσεων και αποτελούνται από περισσότερες παράλληλες ρωγμές, που κινούνται περικρυσταλλικά.

- **Εργοδιάβρωση υδρογόνου-υδροφθορίου (Hydrogen Stress Cracking-HF)**

Η εργοδιάβρωση αυτού του είδους είναι ένα είδος ρηγμάτωσης που μπορεί να ξεκινήσει από την επιφάνεια ενός ελαφρά κραματωμένου χάλυβα υψηλής αντοχής ή ενός ανθρακούχου χάλυβα με τοπικές ζώνες αυξημένης σκληρότητας στο μέταλλο συγκόλλησης και την θερμικά επηρεασμένη ζώνη αυτής, ως αποτέλεσμα της έκθεσης τους σε υδατικά περιβάλλοντα που περιέχουν υδροφθορικό οξύ. Τα υλικά που επηρεάζονται περισσότερο είναι οι ανθρακούχοι και οι ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες.

Οι παράγοντες που καθορίζουν την εμφάνιση της εργοδιάβρωσης αυτής είναι η σκληρότητα, η αντοχή και οι τάσεις των χάλυβων. Όσο μεγαλύτερη είναι η σκληρότητα του χάλυβα τόσο πιο επιρρεπής είναι σε αυτήν. Συγκεκριμένα, επίπεδα σκληρότητας μεγαλύτερα των Rockwell C 22, καθιστούν τον χάλυβα ιδιαίτερα επιρρεπή. Η εμφάνιση των ρωγμών μπορεί να είναι είτε άμεση, λίγες ώρες μετά την έκθεση του υλικού στο περιβάλλον υδροφθορικού οξέος, είτε να καθυστερήσει αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να παρατηρηθεί κάποια αλλαγή στην επιφάνεια του υλικού.

Σε όλες τις σωληνώσεις και τον εξοπλισμό των διυλιστηρίων που εκτίθενται σε υδροφθορικό οξύ, οποιασδήποτε συγκέντρωσης και με σκληρότητα μεγαλύτερη της κρίσιμης τιμής που προαναφέρθηκε, μπορεί να παρατηρηθεί εργοδιάβρωση υδρογόνου και το είδος της ρηγμάτωσης που προκαλεί μπορεί να επιβεβαιωθεί μόνο μέσω μεταλλογραφικής παρατήρησης. Οι ρωγμές αυτές εμφανίζονται περικρυσταλλικά.

Άλλοι μηχανισμοί:

- **“Επίθεση” υδρογόνου υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature Hydrogen Attack-HTHA)**

Η επίθεση υδρογόνου υψηλής θερμοκρασίας είναι αποτέλεσμα της έκθεσης σε υδρογόνο και σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Το υδρογόνο αντιδρά με τα

καρβίδια του χάλυβα και σχηματίζει μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το οποίο δεν μπορεί να διαχυθεί μέσα στον χάλυβα. Η απώλεια των καρβιδίων έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής του υλικού. Η πίεση του μεθανίου αυξάνεται, σχηματίζοντας φουσαλίδες ή κοιλότητες αλλά και ρωγμές οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε θραύση. Αστοχία μπορεί να επέλθει όταν οι ρωγμές μειώσουν σημαντικά το μέγιστο επιτρεπτό φορτίο του εξοπλισμού που δέχεται την πίεση.

Τα υλικά που επηρεάζονται από τον παραπάνω μηχανισμό, κατά σειρά αυξανόμενης αντοχής έχουν ως εξής: ανθρακούχος χάλυβας, C-0.5Mo, Mn-0.5Mo, 1Cr-0.5Mo, 1.25Cr-0.5Mo, 2.25Cr-1Mo, 2.25Cr-1Mo-V, 3Cr-1Mo, 5Cr-0.5Mo και παρόμοιους χάλυβες με μικρές διαφορές στην χημική τους σύσταση.

Για συγκεκριμένο υλικό, ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται από την θερμοκρασία, την μερική πίεση του υδρογόνου, τον χρόνο και τις τάσεις. Πριν την εμφάνισή αυτού, προηγείται ένα χρονικό διάστημα κατά το οποίο δεν παρατηρούνται αλλαγές στο υλικό μέσω των συνηθισμένων τεχνικών επιθεώρησης.

Όλος ο εξοπλισμός του διυλιστηρίου που εκτίθενται σε συνθήκες ύπαρξης υδρογόνου και υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών είναι επιρρεπής στον μηχανισμό αυτόν.

Ο εντοπισμός του μηχανισμού μπορεί να γίνει μέσω μεταλλογραφικής παρατήρησης του υλικού που αστοχεί. Επιπλέον, η αντίδραση του υδρογόνου με τον άνθρακα μπορεί να οδηγήσει σε απανθράκωση του χάλυβα. Εάν η διάχυση του άνθρακα στην επιφάνεια είναι περιορισμένη, τότε μπορεί να παρατηρηθεί εσωτερική απανθράκωση, σχηματισμός μεθανίου και ρηγμάτωση. Στα αρχικά στάδια του μηχανισμού, μπορούν να παρατηρηθούν φουσαλίδες και κοιλότητες σε δείγματα του υλικού μέσω μικροσκοπίου σάρωσης. Οι ρωγμές εμφανίζονται περικρυσταλλικά, δίπλα σε περλιτικές περιοχές στους ανθρακούχους χάλυβες.

#### ▪ Σχηματισμός Υδριδίου του τιτανίου (Titanium Hydriding)

Το φαινόμενο του σχηματισμού υδριδίου του τιτανίου είναι ένα μεταλλουργικό φαινόμενο στο οποίο το υδρογόνο διαχέεται εντός του τιτανίου και αντιδρά προς τον σχηματισμό μιας εύθραυστης φάσης υδριδίου. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη απώλεια της ολκιμότητας του υλικού χωρίς να υπάρχει κάποια ένδειξη διάβρωσης ή κάποια μείωση του πάχους του υλικού. Τα υλικά που επηρεάζονται είναι μόνο τα κράματα του τιτανίου.



Οι παράγοντες που επηρεάζουν το παραπάνω φαινόμενο είναι η θερμοκρασία του μετάλλου, η χημική σύσταση του κράματος και η χημεία των υπαρχόντων διαλυμάτων. Συνήθως, το φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 74°C και για pH μικρότερο του 3 ή μεγαλύτερο του 8 με υψηλή περιεκτικότητα σε H<sub>2</sub>S. Η ευθραυστοποίηση του υλικού ξεκινά μετά από κάποιο χρονικό διάστημα καθώς το υδρογόνο απορροφάται από το εξάρτημα και αντιδρά με το τιτάνιο προς σχηματισμό του υδριδίου. Το βάθος και το εύρος του σχηματισμού των υδριδίων συνεχίζει να αυξάνεται έως ότου επιτευχθεί η πλήρης απώλεια της ολκιμότητας. Η διαλυτότητα του υδρογόνου στο καθαρό τιτάνιο είναι περιορισμένη και όταν αυτή ξεπεραστεί, επέρχεται ο σχηματισμός του υδριδίου.

Το φαινόμενο του σχηματισμού των υδριδίων τιτανίου μπορεί να παρατηρηθεί σε όλο τον εξοπλισμό των διυλιστηρίων που λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 74°C. Ο σχηματισμός υδριδίων μπορεί να συμβεί και σε συνθήκες ύπαρξης υδρογόνου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 177°C, ειδικά εν απουσία υγρασίας και οξυγόνου.

Ο σχηματισμός των υδριδίων τιτανίου αποτελεί μεταλλουργική αλλαγή, η οποία μπορεί να επιβεβαιωθεί μόνο μέσω μεταλλουργικών τεχνικών ή μηχανικών δοκιμών. Οι εναλλάκτες θερμότητας που καθίστανται εύθραστοι μέσω του φαινομένου, μοιάζουν άθικτοι έως ότου απομακρυνθούν από την εγκατάσταση προς επιθεώρηση, όπου συνήθως σπάνε. Επιπλέον, μια γρήγορη δοκιμή ανίχνευσης του μηχανισμού μπορεί να αποτελέσει η δοκιμή κάμψης ή κρούσης όπου τα δοκίμια που ευθραυστοποιούνται από το φαινόμενο ρηγματώνονται ή θρυμματίζονται μετά την δοκιμή.

## Κεφάλαιο 3:Εναλλάκτες Θερμότητας

### 3.1.Περιγραφή λειτουργίας

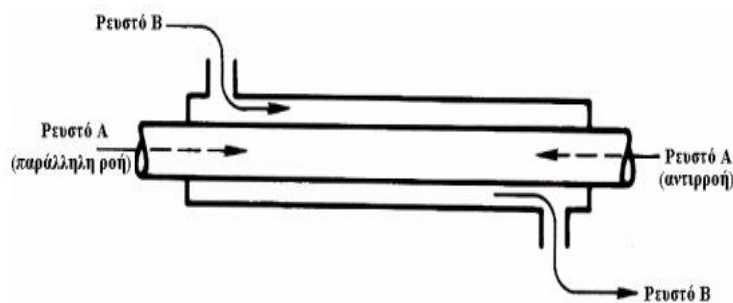
Οι εναλλάκτες θερμότητας είναι συσκευές, με τις οποίες επιτυγχάνεται η μεταφορά ενέργειας από ένα ρευστό υψηλής θερμοκρασίας σε ένα άλλο ρευστό χαμηλότερης θερμοκρασίας. Οι συσκευές αυτές βρίσκουν πολλές εφαρμογές σε όλους τους βιομηχανικούς κλάδους, αλλά κυρίως στην χημική και μεταλλουργική βιομηχανία. Οι τυπικές εφαρμογές στους κλάδους αυτούς διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: (50)

- Ενεργειακά και οικονομικά αποδοτικοί τρόποι θέρμανσης (Heating)
- Ανάκτηση θερμότητας από θερμά ρεύματα (Heat Recovery)
- Αναγέννηση θερμότητας (Regenerative Heat Exchange)

Τις περισσότερες φορές, οι ροές των δύο ρευστών διαχωρίζονται μέσω ενός μη διαπερατού θερμοαγωγίμου διαχωριστικού τοιχώματος. Λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ των δυο ρευστών, υπάρχει ωθούσα δύναμη για μεταφορά ενέργειας υπό μορφή θερμότητας από το ρευστό υψηλής θερμοκρασίας προς το ρευστό χαμηλής θερμοκρασίας μέσω του διαχωριστικού τοιχώματος, που έχει ως άμεση συνέπεια την αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου του ψυχρού ρευστού και προφανώς της θερμοκρασίας του. Υπάρχουν και διατάξεις εναλλαγής ενέργειας όπου υπάρχει άμεση επαφή μεταξύ των δύο ρευστών. Οι εναλλάκτες θερμότητας αυτού του τύπου είναι γνωστοί “άμεσης επαφής” και περιέχουν είτε δύο πλήρως μη-αναμίξιμα ρευστά, είτε ένα μη-υγροποιήσιμο αέριο στις συνθήκες λειτουργίας της συσκευής που διέρχεται μέσω ενός ρευστού, είτε τέλος ατμό που διασπείρεται σε ψυχρό νερό.

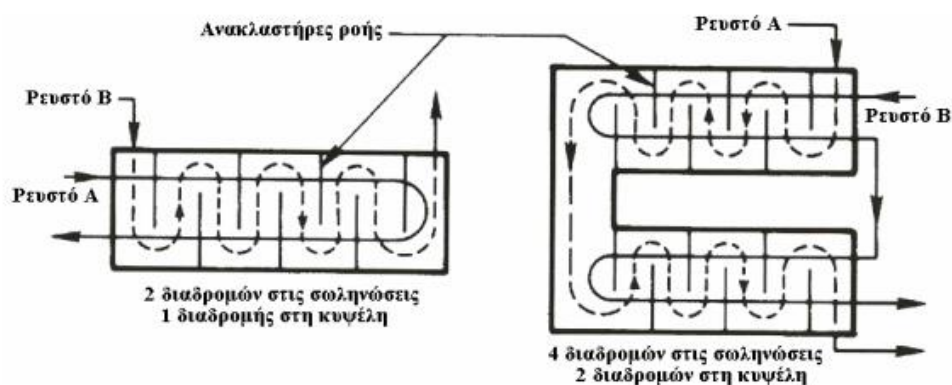
Οι εναλλάκτες θερμότητας με διαχωριστικό τοίχωμα μεταξύ των δυο ρευστών αποτελούν την πλειοψηφία των εμπορικών συσκευών εναλλαγής θερμότητας και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Απλοί εναλλάκτες θερμότητας παράλληλης ροής ή κατά αντιρροή (parallel flow or counter flow heat exchangers)



Εικόνα 13. Διάταξη απλού εναλλάκτη θερμότητας. (50)

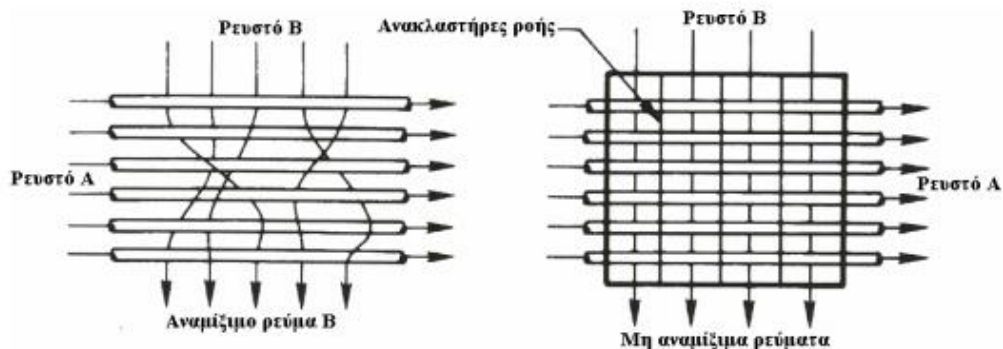
- Εναλλάκτες θερμότητας με κέλυφος και αυλούς (Shell and tube heat exchangers)



Εικόνα 14. Διατάξεις εναλλακτών με κυψέλη και σωληνώσεις. (50)

Οι περισσότεροι μεγάλης κλίμακας εναλλάκτες θερμότητας, που χρησιμοποιούνται στις διάφορες βιομηχανίες, ανήκουν στην παραπάνω κατηγορία λόγω του ιδιαίτερου σχεδιασμού τους (ροή ρευστού Β εγκάρσια προς τις σωληνώσεις), ο οποίος εξασφαλίζει υψηλή απόδοση εναλλαγής θερμότητας μεταξύ των δύο ρευστών. Είναι κατάλληλοι για μονοφασικές και διφασικές εφαρμογές (βραστήρες- συμπυκνωτές) και κατασκευάζονται σε μεγάλη ποικιλία μεγεθών (επιφάνεια από 10 έως 1000 m<sup>2</sup>) ενώ εμφανίζουν ευελιξία στον καθορισμό της πτώσης πίεσης από την πλευρά του κελύφους. Τέλος, η κατασκευή τους είναι στιβαρή και είναι οι πλέον προτυποποιημένοι εναλλάκτες, γεγονός, που διευκολύνει τον σχεδιαστή μηχανικό στην επιλογή και διαστασιολόγησή τους. (51)

- Εναλλάκτες θερμότητας εγκάρσιας ροής (Cross-flow heat exchangers)



Εικόνα 15. Διάταξη εναλλάκτη εγκάρσιας ροής. (50)

### 3.2. Οι εναλλάκτες θερμότητας στα διυλιστήρια

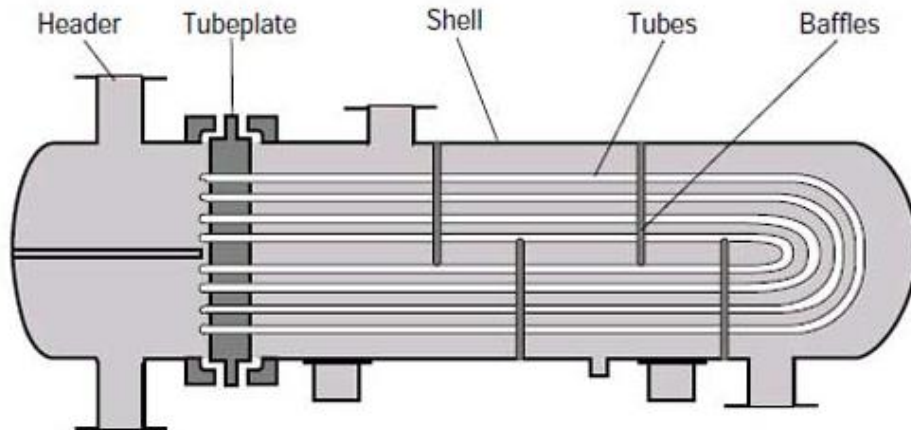
Οι εναλλάκτες θερμότητας χρησιμοποιούνται ευρέως στα διυλιστήρια καθώς προθερμαίνουν την πρώτη ύλη στους πύργους απόσταξης και σε άλλες διεργασίες του διυλιστηρίου. Οι εναλλάκτες χρησιμοποιούν είτε ατμό είτε θερμούς υδρογονάνθρακες, που μεταφέρονται από κάποιο άλλο τμήμα της διεργασίας για παροχή θερμότητας.

Ο πιο συνηθισμένος τύπος εναλλάκτη θερμότητας που χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια, σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 35-40%, είναι αυτός με κέλυφος και σωληνώσεις που αναφέρθηκε νωρίτερα. Η αυξημένη χρήση αυτών, οφείλεται στην γερή κατασκευή τους, την εύκολη συντήρηση αλλά και τις πιθανές αναβαθμίσεις που μπορούν να δεχθούν. (52)

Τύποι εναλλακτών που συναντώνται στις εγκαταστάσεις διυλιστηρίων: (53)

#### 1. Εναλλάκτης θερμότητας με σωλήνα τύπου U (U-TUBE Heat Exchanger)

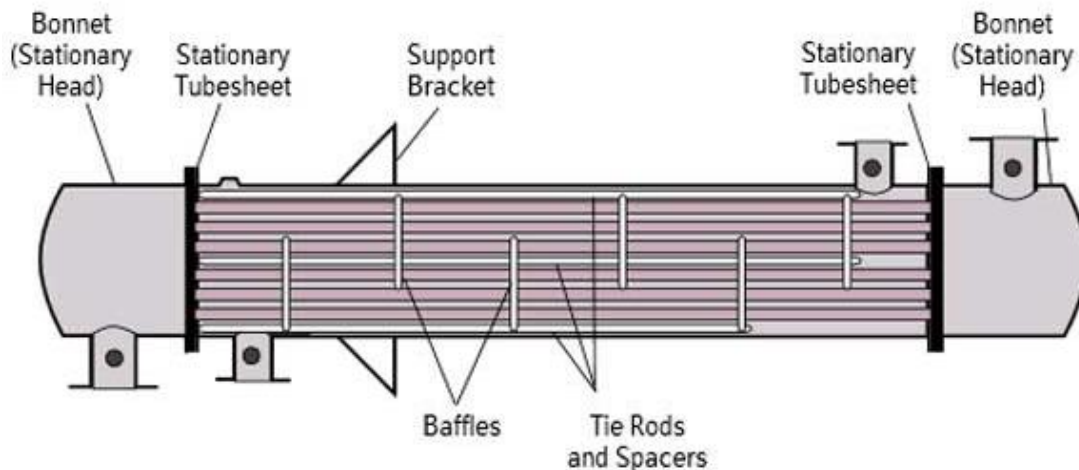
Οι εναλλάκτες αυτού του τύπου δεν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα καθώς σε περίπτωση διαρροής ή άλλων δοκιμών οι σωλήνες δεν είναι εύκολο να καθαριστούν και να επιθεωρηθούν. Συναντώνται συνήθως στις μονάδες απόσταξης του αργού πετρελαίου για την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του αργού και του ατμού μέσης πίεσης.



Εικόνα 16. Σχηματική αναπαράσταση του εναλλάκτη θερμότητας με σωλήνα τύπου U. (54)

### 2. Εναλλάκτης θερμότητας σταθερής αυλοφόρου πλάκας (Fixed Tube Sheet Heat Exchanger)

Ο τύπος αυτός εναλλάκτης είναι ο πιο οικονομικός συγκριτικά με τους υπόλοιπους εναλλάκτες που χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια κι αυτό εξαιτίας του απλού μηχανισμού λειτουργίας του ενώ οι δοκιμές και οι επιδιορθώσεις του πραγματοποιούνται με ευκολία.

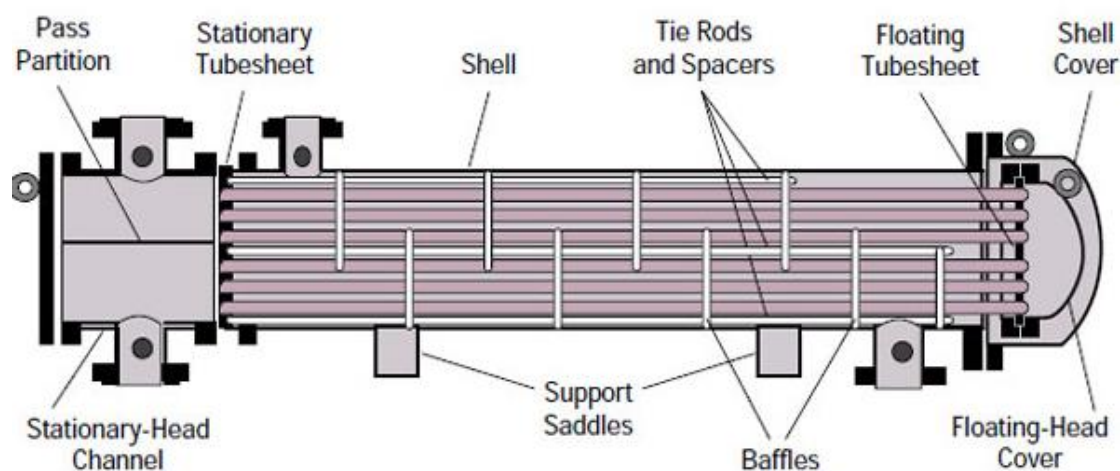


Εικόνα 17. Σχηματική αναπαράσταση του εναλλάκτη θερμότητας τύπου "Fixed Tube Sheet". (54)

### 3. Εναλλάκτης θερμότητας αιωρούμενης κεφαλής (Floating Head Heat Exchanger)

Ο εναλλάκτης αυτός είναι ο πιο αποτελεσματικός τύπος εναλλάκτης από αυτούς, που χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια. Σε μια από τις άκρες του διαθέτει αιωρούμενη

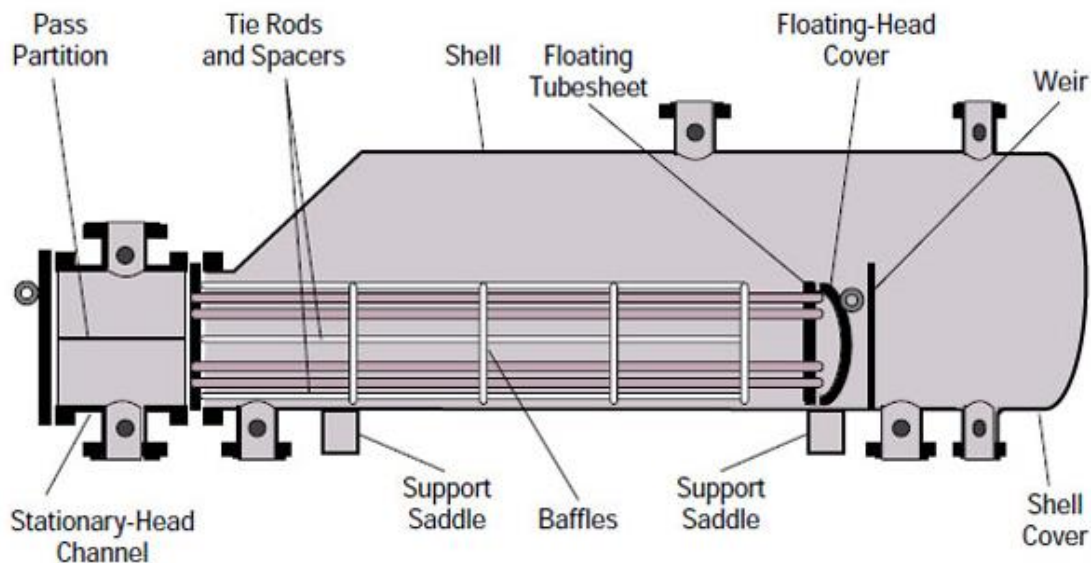
κεφαλή, η οποία συμβάλλει στην καλύτερη μεταφορά θερμότητας μεταξύ των ρευστών. Η θερμότητα που αιωρείται επιτρέπει την ελεύθερη διαστολή και συστολή. Επιπλέον, στον τύπο αυτό εναλλάκτη πραγματοποιούνται εύκολα ο καθαρισμό αλλά και οι δοκιμές που έχουν ως σκοπό την βελτίωση της απόδοσής του. Συνήθως, χρησιμοποιείται στην μονάδα απόσταξης του αργού πετρελαίου για την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του αργού και της νάφθας όπου θερμαίνεται το αργό.



**Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση εναλλάκτη θερμότητας αιωρούμενης κεφαλής. (54)**

#### **4. Εναλλάκτης θερμότητας τύπου χύτρας (Kettle Type Heat Exchanger)**

Ο τύπος αυτός αποτελεί ειδικό τύπο εναλλάκτη, ο οποίος διαθέτει ένα ειδικά σχεδιασμένο κέλυφος που προσφέρει χώρο επέκτασης στον εναλλάκτη, χρησιμοποιείται όταν τα ρευστά που χρησιμοποιούνται αποτελούνται από αέρια υψηλής πίεσης. Έχει την ικανότητα να διαχειρίζεται διαφορετικά φορτία και συναντάται στα διυλιστήρια στις μονάδες απόσταξης του αργού για την ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ της νάφθας και του ντίζελ.



Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση εναλλάκτη θερμότητας τύπου χύτρας. (54)

### 3.3. Οι αστοχίες των εναλλακτών θερμότητας

- Μηχανική αστοχία

Οτιδήποτε δεν είναι σε θέση να εκτελέσει την επιθυμητή λειτουργία του εμπίπτει στην κατηγορία των αστοχιών. Παραδείγματα της κατηγορίας αυτής αποτελούν η εμφάνιση διαρροής στο σημείο σύνδεσης δυο σωλήνων, η χαλάρωση του περιβλήματος στα σημεία σύνδεσης των σωλήνων, η διάβρωση τύπου «erosion» στην είσοδο των σωλήνων, στην εξωτερική επιφάνεια και στα εσωτερικά και εξωτερικά ακροφύσια. Την επιδιόρθωση των παραπάνω, ακολουθούν συνήθως οι διαδικασίες συντήρησης ή η αναβάθμιση της μεταλλουργίας του εξοπλισμού.

- Διαρροή σωλήνα: οι διαρροές που εμφανίζουν οι σωλήνες των εναλλακτών μπορούν να διορθωθούν είτε με απομόνωση των προβληματικών σωλήνων είτε με αντικατάσταση αυτών.
- Αστοχία του μεταλλικού φύλλου σύνδεσης δυο σωλήνων: Συνήθως εμφανίζονται διαρροές στο σημείο σύνδεσης του μεταλλικού φύλλου και των σωλήνων. Η επισκευή πραγματοποιείται είτε τοποθετώντας νέο φύλλο είτε αντικαθιστώντας τον παλιό σωλήνα με νέο.
- Αστοχία των περιβλημάτων, που χρησιμοποιούνται ως μονωτικό διάφορων συνδέσεων. Στην περίπτωση αυτή, το περίβλημα αντικαθίσταται με νέο

χρησιμοποιώντας κατάλληλες τεχνικές ώστε να τοποθετηθεί σωστά και να είναι όσο πιο σφικτό γίνεται γύρω από την εκάστοτε σύνδεση.

- Αστοχία του κελύφους του εναλλάκτη: Η αστοχία επέρχεται, κυρίως, ως αποτέλεσμα της διάβρωσης της εσωτερικής επιφάνειας του κελύφους, συνήθως λόγω της ροής του ρευστού εντός αυτού. Για την επισκευή του, είτε αφαιρείται το κομμάτι που εμφάνισε την αστοχία και αντικαθίσταται με άλλο (window cutting) είτε γίνεται επικάλυψη της επιφάνειας, ώστε να αποτρέπεται η διάβρωση .



## Κεφάλαιο 4: Νερό, Νιτρίξελ και Διάβρωση

### 4.1. Το νερό και η χημεία του

Το νερό διαλύει τις περισσότερες ενώσεις από οποιοδήποτε άλλο υγρό, κυρίως ιοντικές και πολικές μοριακές ενώσεις.

Τα κυριότερα διαλυτά άλατα στο νερό είναι:

- Τα νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ )
- Τα χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα
- Τα θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
- Τα οξικά
- Όλα τα άλατα του νατρίου ( $\text{Na}^+$ ), καλίου ( $\text{K}^+$ ), αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ )

Τα κυριότερα αδιάλυτα άλατα είναι:

- Τα ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), τα φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) και τα πυριτικά ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) εκτός από αυτά των αλκαλίων ( $\text{Na}^+, \text{K}^+$ ) και του αμμωνίου.
- Τα θειούχα ( $\text{S}^{2-}$ ) εκτός από αυτά των αλκαλίων ( $\text{Na}_2\text{S}, \text{K}_2\text{S}$ ), των αλκαλικών γαιών ( $\text{MgS}, \text{CaS}, \text{BaS}$ ) και του αμμωνίου ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ).
- Αδιάλυτα είναι επίσης, τα υδροξείδια εκτός από αυτά των αλκαλίων ( $\text{LiOH}, \text{NaOH}, \text{KOH}$ ), του αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) και του βορίου ( $\text{BaOH}$ ). Λίγο διαλυτά είναι τα  $\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Sr}(\text{OH})_2$ .

Γενικά, τα φυσικά νερά μπορεί να περιέχουν αιωρούμενα και διαλυμένα ανόργανα και οργανικά στερεά καθώς και μικροοργανισμούς. Αυτά μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικές πηγές είτε από τη διάθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Η χημική σύσταση των φυσικών νερών, οφείλεται στις αντιδράσεις του νερού με τα πετρώματα της γης με τα οποία έρχεται σε επαφή, στην αποσάθρωση πετρωμάτων και στην έκπλυση εδαφών και ιζημάτων. Επίσης, η χημική σύσταση τροποποιείται με τη βοήθεια βιολογικών μεταβολισμών και επηρεάζεται από τον υδρολογικό κύκλο.

Το νερό, που βρίσκεται στη φύση περιέχει μέσα του σε κατάσταση διάλυσης μια σειρά από χημικά στοιχεία και ενώσεις, που το διαφοροποιούν από το καθαρό νερό. Τα στοιχεία αυτά, φτάνουν στο νερό από την ατμόσφαιρα ( $\text{O}_2, \text{CO}_2$ ), από το στερεό φλοιό (διάσπαση χημικών ενώσεων των ορυκτών και των πετρωμάτων) και από το ζωικό και φυτικό κόσμο της ατμόσφαιρας και της υδρόσφαιρας ( $\text{C}, \text{H}_2, \text{P}, \text{S}$ )

Το γλυκό νερό που βρίσκεται συνήθως στους ποταμούς και τις λίμνες περιέχει κατά σειρά συμμετοχής τα εξής ιόντα :  $\text{HCO}_3^-, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+$ . Τα ιόντα αυτά

αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος ενώ σε μικρότερη αναλογία περιέχει  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $S^{2-}$ , οργανική ύλη και άλλα ιόντα κατά περίπτωση. Το  $CO_2$ , αποτελεί το δεύτερο σε σημασία αέριο που είναι διαλυμένο στο νερό και προέρχεται είτε από την αναπνοή και τον μεταβολισμό του οργανικού κόσμου είτε από την οξείδωση (καύση) της οργανικής ύλης. Επιπλέον, το  $CO_2$  αντιδρά με το νερό ( $H_2O$ ) και σχηματίζει δικαυβονικό οξύ ( $H_2CO_3$ ), το οποίο στη συνέχεια διασπάται σε ιόντα  $HCO_3^-$  και  $H^+$ . (55)

Πιο αναλυτικά, τα στοιχεία που συναντώνται στα νερά είναι (56):

- Χλωριούχα ( $Cl^-$ )

Τα ιόντα χλωρίου και οι ενώσεις αυτών είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση ως άλατα νατρίου, καλίου και ασβεστίου. Προέρχονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων, όμως μπορούν και να προκύψουν από τη χρήση λιπασμάτων, από λύματα και βιομηχανικά απόβλητα ή τη διεύδυση θαλασσινού νερού σε παράκτιες περιοχές.

- Φθοριούχα ( $F^-$ )

Τα ιόντα φθορίου και οι ενώσεις αυτού, συναντώνται στο νερό ως φθοριούχα άλατα, τα οποία προέρχονται από ηφαιστειογενή πετρώματα. Εμφανίζεται συχνότερα στα υπόγεια νερά παρά στα επιφανειακά. Σε νερά που δεν περιέχουν φθόριο γίνεται φθορίωση με προσθήκη φθοριούχων και φθοριοπυριτικών ενώσεων .

- Θειικά ( $SO_4^{2-}$ )

Τα θειικά ιόντα αποτελούν συστατικά πολλών ορυκτών και υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στα φυσικά νερά. Τα θειικά άλατα νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 700mg/l δίνουν στο πόσιμο νερό δυσάρεστη γεύση ενώ γενικά τα θειικά άλατα οδηγούν σε διάβρωση των σωληνώσεων.

- Νάτριο ( $Na$ )

Άλατα νατρίου συναντώνται σε όλες τις τροφές και το πόσιμο νερό. Λόγω της αφθονίας του στη φύση περιέχεται σε όλα τα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1 έως 500mg/l.

- Αμμώνιο ( $NH_4^+$ )

Η αμμωνία βρίσκεται κυρίως σε υπόγεια νερά. Τα πόσιμα νερά που περιέχουν ίχνη αμμωνίου ελέγχονται επισταμένα και συνήθως κρίνονται ακατάλληλα. Επίσης, συμβάλλει στον σχηματισμό νιτρωδών στα συστήματα ύδρευσης.

- Νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ )

Τα νιτρικά ιόντα αποτελούν τμήμα του κύκλου του αζώτου στη φύση και επομένως υπάρχουν στα φυσικά νερά αλλά συνήθως σε χαμηλή συγκέντρωση. Αποτελούν το τελικό στάδιο οξειδωσης της αμμωνίας και η παρουσία τους στο νερό δείχνει παλαιά ρύπανση.

- Νιτρώδη ( $\text{NO}_2$ )

Τα νιτρώδη αποτελούν ενδιάμεσο στάδιο οξειδωσης της αμμωνίας και είναι ασταθή στο περιβάλλον. Η παρουσία τους στα νερά δείχνει πρόσφατη ρύπανση.

- Ασβέστιο (Ca)

Το ασβέστιο υπάρχει σε όλα τα φυσικά νερά καθώς προέρχεται από τη διάβρωση πετρωμάτων πλούσιων σε ασβέστιο (ασβεστόλιθος, δολομίτης, γύψος). Η συγκέντρωσή του συμβάλλει στη σκληρότητα του νερού ενώ μικρές συγκεντρώσεις αυτού μπορούν να δράσουν προστατευτικά στους μεταλλικούς σωλήνες, προστατεύοντάς τους από τη διάβρωση μέσω του σχηματισμού ενός στρώματος. Υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων ασβεστίου όμως με τη θέρμανση καθιζάνουν, σχηματίζοντας σκληρές επικαθίσεις σε λέβητες και σωληνώσεις. Το ασβέστιο εντοπίζεται συνήθως σε κάθε δείγμα νερού και τις περισσότερες φορές σε μεγαλύτερη αναλογία συγκριτικά με τα άλλα χημικά στοιχεία. Τέλος, ενώνεται με τα όξινα ανθρακικά και ανθρακικά ανιόντα στο νερό δίνοντας τα επικρατέστερα άλατα.

- Μαγνήσιο (Mg)

Το μαγνήσιο βρίσκεται άφθονο στη φύση (8<sup>ο</sup> σε σειρά) και είναι από τα πιο συνηθισμένα συστατικά των φυσικών νερών. Τα άλατα αυτού, μαζί με το ασβέστιο αποτελούν την ολική σκληρότητα του νερού και όταν θερμανθούν σχηματίζουν επικαθίσεις στις σωληνώσεις και τους λέβητες.

- Σίδηρος (Fe)

Οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στο φυσικό νερό δεν ξεπερνούν το 0.3mg/l. Υπάρχει κυρίως στα υπόγεια νερά που διέρχονται από πετρώματα πλούσια σε άλατα σιδήρου. Μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στους αγωγούς διανομής νερού.

- Μαγγάνιο (Mn)

Οι υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου στο νερό προκαλούν δυσάρεστη γεύση ενώ μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα πλυντήρια. Διευκολύνει επίσης την ανάπτυξη μικροοργανισμών στα δίκτυα με αποτέλεσμα την αύξηση θολότητας, την δημιουργία οσμών και αποθέσεων.

- Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο ανήκει στα τοξικότερα μέταλλα και στη φύση το συναντάμε στα θειούχα ορυκτά με το μόλυβδο και τον ψευδάργυρο. Στα φυσικά νερά, βρίσκεται κυρίως στα ιζήματα των βυθών και σε αιωρούμενα σωματίδια. Η διαλυτότητά του στο νερό εξαρτάται από την σκληρότητα και το pH.

- Χαλκός (Cu)

Λόγω της διάβρωσης των χάλκινων σωληνώσεων που εξαρτάται από τη σκληρότητα, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο και τη θερμοκρασία του νερού, σημαντικές ποσότητες χαλκού διαλύονται στο πόσιμο νερό. Ο χαλκός προσδίδει χρώμα στο νερό.

- Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος αποτελεί ένα ιδιαίτερα οξικό μέταλλο και συναντάται στα φυσικά νερά σε συγκέντρωση έως 5μg/l.

- Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο συναντάται σε επιφανειακά ορυκτά. Υποκαθιστά τον σίδηρο σε σιδηρομαγνησιούχα πετρώματα ηφαιστειακής προέλευσης και τείνει να καθιζάνει μαζί με οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου.

- Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο υπάρχει στο φλοιό της γης και εμφανίζεται σαν τρισθενές και εξασθενές χρώμιο. Στο νερό βρίσκονται κυρίως άλατα του εξασθενούς χρωμίου

επειδή είναι ευδιάλυτα, ενώ σπάνια υπάρχει σαν τρισθενές γιατί οι ενώσεις του είναι αδιάλυτες και καθιζάνουν. Η μέση συγκέντρωση στα φυσικά νερά είναι 0.5-2mg/l. Συχνά προστίθενται χρωμικές ενώσεις στα νερά ψύξης για τον έλεγχο της διάβρωσης.

#### **4.2.Η χρήση του νερού στα διυλιστήρια και τα προβλήματα που προκαλεί .**

Τα διυλιστήρια αποτελούν μια από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες, που χρησιμοποιούν σημαντικά ποσοστά νερού, καθώς το αξιοποιούν για θέρμανση, ψύξη και άλλες διεργασίες σε διάφορες μονάδες. Το νερό αυτό, αντλείται από διάφορες πηγές και το επεξεργάζονται κατάλληλα ανάλογα με τον προορισμό και την χρήση του. Για κάποια ύδατα μπορεί να μην απαιτείται καμία επεξεργασία ενώ για κάποια άλλα απαιτείται μια εκτεταμένη μονάδα, όπου πραγματοποιούνται καθαρισμός, μείωση σκληρότητας του και φιλτράρισμα .

Μετά την αρχική επεξεργασία, το νερό χωρίζεται συνήθως σε διάφορες ροές για χρήση σε όλες τις εγκαταστάσεις του διυλιστηρίου. Στις περισσότερες μονάδες, το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως είναι στους πύργους ψύξης, με μικρή ή καθόλου περαιτέρω επεξεργασία. Ωστόσο, ένα εκτεταμένο σύστημα επεξεργασίας είναι απαραίτητο για την παραγωγή του νερού υψηλής ποιότητας που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία του λέβητα (boiler feed water). Η επεξεργασία του νερού αυτού αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους σωστής λειτουργίας του λέβητα.

Υπολογίζεται πως περίπου το 80-85% του νερού στα διυλιστήρια χρησιμοποιείται από τα συστήματα ψύξης . Τα συστήματα αυτά μπορεί να είναι ανοιχτά ή κλειστά συστήματα ψύξης. Τα σημαντικότερα προβλήματα των συστημάτων αυτών αποτελούν:

- **Η διάβρωση:** Αποτελεί συνδυασμό των χαρακτηριστικών του νερού και του μετάλλου του συστήματος. Προκαλεί πρόωρη αστοχία των μετάλλων ενώ οι επικαθίσεις των προϊόντων της διάβρωσης οδηγεί σε μείωση της μεταφοράς θερμότητας αλλά και του ρυθμού ροής της.
- **Επιφανειακά επιστρώματα αλάτων (scale):** προκαλούνται από την καθίζηση χημικών ενώσεων, οι οποίες είναι αδιάλυτες σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως συμβαίνει με το ανθρακικό ασβέστιο. Οι επικαθίσεις αυτές εμποδίζουν την μεταφορά θερμότητας και μειώνουν τη ροή της.

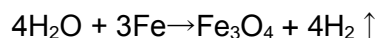
- **Αποθέσεις στερεών σωματιδίων (fouling):** είναι το αποτέλεσμα της καθίζησης των αιωρούμενων στερεών, του σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης αλλά και της ανάπτυξης μικροβιακών μαζών. Έχει τα ίδια αποτελέσματα με το προηγούμενο πρόβλημα, που εμφανίζεται στα συστήματα ψύξης, αλλά επιπλέον μπορεί να οδηγήσει και σε διάβρωση κάτω από τις επικαθίσεις (under deposit corrosion).

Γενικά, οι επικαθίσεις αποτελούν συνηθισμένο πρόβλημα στους εξοπλισμούς που διαβρέχονται με νερό και κυρίως στους εναλλάκτες θερμότητας, καθώς οι συνθήκες ισορροπίας του συστήματος στις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το νερό, επηρεάζονται από εξωτερικές δυνάμεις, όπως είναι η θερμότητα και μεταβάλλονται συνεχώς. Κάθε χημικό στοιχείο μέσα στο νερό έχει μια καθορισμένη διαλυτότητα και καθιζάνει όταν αυτή ξεπεραστεί. Εάν το νερό βρίσκεται σε επαφή με κάποια ζεστή επιφάνεια και η διαλυτότητα του χημικού στοιχείου είναι μικρότερη σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, τότε θα καθιζάνει και θα οδηγήσει στο σχηματισμό επικαθίσεων στην επιφάνεια. Τα πιο συχνά συστατικά που βρίσκονται στις επικαθίσεις των εναλλακτών και των λεβήτων είναι το φωσφορικό ασβέστιο, το ανθρακικό ασβέστιο (σε χαμηλές πιέσεις), το υδροξείδιο του μαγνησίου, το θειούχο μαγνήσιο, διάφορες μορφές οξειδίων του σιδήρου, θείο που απορροφάται στα διάφορα κατακρημνίσματα που αναφέρθηκαν καθώς και αλούμινα. Ορισμένες φορές μπορεί να βρεθεί και τιτάνιο σε μικρά ποσοστά.

Η διάβρωση αποτελεί το δεύτερο σημαντικότερο πρόβλημα που εμφανίζεται στους λέβητες και τους εναλλάκτες θερμότητας που συνδέονται με αυτούς. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι η υποβάθμιση του χάλυβα από το οξυγόνο. Αυτή παρατηρείται σε διάφορα συστήματα, τα οποία τροφοδοτούνται με νερό και όπου συναντάται οξυγόνο. Το οξυγόνο είναι διαβρωτικό ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, καθώς συμμετέχει στον σχηματισμό διαφορικών κελιών κάτω από τις επικαθίσεις των μεταλλικών επιφανειών, οι οποίες καθίστανται άνοδοι συγκριτικά με τις καθαρές γειτονικές περιοχές. Γενικά, η υποβάθμιση λόγω του οξυγόνου είναι εντονότερη σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλά pH. Κάποια χημικά που προστίθενται κατά την επεξεργασία του νερού είναι ικανά, εάν δεν εφαρμοστούν σωστά, να προκαλέσουν διάβρωση σε διάφορες σωληνώσεις, βαλβίδες αλλά και το εσωτερικό των λεβήτων (Boilers).

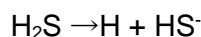
Αν και η απομάκρυνση του οξυγόνου από το νερό που προέρχεται από τους λέβητες (boiler feed water) είναι το πιο σημαντικό στάδιο για τον έλεγχο της διάβρωσης, (52)

δεν αποκλείει την πιθανότητα εμφάνισής της. Για παράδειγμα, ο χάλυβας μπορεί σε υψηλές θερμοκρασίες να διαβρωθεί λόγω της παρουσίας ατμού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή, είναι πιθανό να παρατηρηθεί στους λέβητες ή άλλες σωληνώσεις, όπου οι επιφάνειες αυτών καλύπτονται με ατμό ενώ η περιορισμένη ροή νερού προκαλεί υπερθέρμανση. Από την παραπάνω αντίδραση, παράγεται αέριο υδρογόνο επομένως πρέπει να χρησιμοποιούνται κατάλληλες συσκευές ανίχνευσης αυτού στις διάφορες ροές (probes) καθώς το υδρογόνο προκαλεί στα μέταλλα σοβαρά προβλήματα.

Σοβαρά προβλήματα διάβρωσης στα διυλιστήρια, λόγω της παρουσίας τους στα νερά που χρησιμοποιούνται, μπορούν να προκαλέσουν εκτός από το οξυγόνο, το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Το υδρόθειο, ιονίζεται στο νερό και παράγεται ασθενές οξύ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Επιπλέον, όπου είναι παρόν το υδρόθειο, σχηματίζονται σουλφίδια του σιδήρου τα οποία καθιζάνουν. Οι επικαθίσεις αυτές, είναι καθοδικές ως προς το μέταλλο βάσης και οδηγούν συχνά στην εμφάνιση διάβρωσης τύπου pitting κάτω από αυτές. Σε συνθήκες όπου συνυπάρχει το οξυγόνο με κάποια σουλφίδια η διάβρωση μπορεί να είναι ανεξέλεγκτη ενώ όταν αναμειχθεί το διοξείδιο του άνθρακα με το υδρόθειο η διάβρωση είναι ιδιαίτερα έντονη. Λόγω των παραπάνω, όπου συναντάται υδρόθειο είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται κατάλληλοι αναστολείς διάβρωσης, οι οποίοι οδηγούν στον σχηματισμό προστατευτικού στρώματος, ώστε να αποφεύγεται η τοπική διάβρωση.

Για να αποφεύγονται τα παραπάνω προβλήματα, απαιτείται κατάλληλη επεξεργασία του νερού ψύξης. Κάθε σύστημα ψύξης αποτελείται από διαφορετικό συνδυασμό εξοπλισμού, χημικής σύστασης του νερού, ρυπαντών και εμφανίζει τις δικές του ιδιαιτερότητες ως προς την λειτουργία και επομένως απαιτείται διαφορετική επεξεργασία του νερού σε κάθε σύστημα. Επιπλέον, θα πρέπει να γίνεται επεξεργασία του νερού τόσο πριν εισέλθει στα διάφορα συστήματα, όσο και αφότου κυκλοφορήσει σε αυτά ενώ δεν πρέπει να αμελείται η δειγματοληψία νερού ανά τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να ελέγχεται η χημική του σύσταση και η συγκέντρωση των χημικών που χρησιμοποιούνται. (57)

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι σημαντικότερες μεταβλητές του νερού που πρέπει να ελέγχονται και οι επιπτώσεις αυτών.

**Πίνακας 1. Οι σημαντικότερες μεταβλητές του νερού με τις αντίστοιχες επιπτώσεις τους στην ποιότητα του .**

Μεταβλητές	Επιπτώσεις
Ca, Mg	Καθορίζει την τάση σχηματισμού επικαθίσεων στο νερό.
Ολική αλκαλικότητα, pH, T	Καθορίζει τις συγκεντρώσεις ανθρακικών και διττανθρακικών και την διαλυτότητα του ανθρακικού ασβεστίου, καθώς πρέπει να παραμένουν εντός συγκεκριμένων ορίων ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός επικαθίσεων.
SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Πρέπει να ελέγχεται για να αποτρέπεται ο σχηματισμός επικαθίσεων σουλφιδίων, θειικών αλάτων αλλά και γύψου.
Αιωρούμενα στερεά	Οδηγούν σε επικαθίσεις και απαιτούνται διασπορές. Όταν η ποσότητα των στερεών είναι υπερβολική απαιτείται η τοποθέτηση φίλτρων.
Ρυπαντές: Υδρογονάνθρακες, γλυκόλες, NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Προκαλούν αστοχίες και αύξηση των μικροοργανισμών, υψηλές απαιτήσεις χλωρίου και χημικής επεξεργασίας κατακρήμνισης.

#### 4.3. Έλεγχος της διάβρωσης και των επικαθίσεων στα συστήματα ψύξης

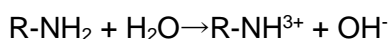
Η διάβρωση στα κλειστά συστήματα ψύξης ελέγχεται μέσω της χρήσης οργανικών ή ανόργανων αναστολέων της διάβρωσης, γνωστά ως "inhibitors". Οι τέσσερις (4) σημαντικότεροι ανόργανοι αναστολείς είναι το χρώμιο, ο ψευδάργυρος, το ορθοφωσφορικό και το πολυφωσφορικό οξύ. Συμπληρώματα μικρότερης σημασίας αποτελούν ο μόλυβδος, το νιτρικό και το νιτρώδες άλας, διάφορες οργανικές ενώσεις του αζώτου, το θείο και άλλα φυσικά οργανικά. Οι οργανικοί αναστολείς της διάβρωσης περιλαμβάνουν τις οργανικές ενώσεις του φωσφόρου, συγκεκριμένα συνθετικά πολυμερή, οργανικές ενώσεις του αζώτου, διάφορες αμίνες καθώς και καρβοξυλικά οξέα με μεγάλες αλυσίδες άνθρακα. (58)



Οι αναστολείς της διάβρωσης χρησιμοποιούνται κυρίως στα εξής: (59)

- Στα συστήματα ψύξης ,όπου χρησιμοποιείται νερό με σχεδόν ουδέτερο pH (5 έως 9).
- Κατά την χρήση όξινων διαλυμάτων για την απομάκρυνση σκουριάς και άλλων επικαθίσεων από τα μέταλλα κατά την παραγωγή μεταλλικών εξαρτημάτων και σε άλλες κατασκευές ή για τον καθαρισμό εξοπλισμού στα πλαίσια της συντήρησής του.
- Στην πρωτογενή και την δευτερογενή παραγωγή αργού πετρελαίου και τις μετέπειτα διαδικασίες της διύλισης.

Η βασική παράμετρος που πρέπει να ελέγχεται κατά την επεξεργασία του νερού είναι το pH, το οποίο πρέπει να παραμένει σταθερό μεταξύ 7.5 και 9.0 καθώς μειώνεται έτσι η φυσική διαβρωτική τάση του νερού. Η εμπειρία όμως των ειδικών, έχει αποδείξει πως αν και το αυξημένο pH καθιστά το νερό λιγότερο διαβρωτικό, η μείωση αυτή δεν είναι επαρκής να προστατεύσει όλα τα συστήματα χάλυβα και ειδικά τους εναλλάκτες θερμότητας που κατασκευάζονται από χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα , από τους οποίους διέρχονται ροές υψηλής θερμότητας ή ροές με χαμηλές ταχύτητες. Επομένως, απαιτείται ένα σύνολο οργανικών αναστολέων ώστε να ελέγχονται κατάλληλα η διάβρωση και οι επικαθίσεις. Τα σύνολα αυτά, περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις του φωσφόρου, συνθετικά πολυμερή και αρωματικές αζόλες. Διαφορετικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας συνδυασμός οργανικών και ανόργανων αναστολέων, όπου οι οργανικές ενώσεις του φωσφόρου και τα πολυμερή συμπληρώνονται, όπου είναι εφικτό, από το χρώμιο ή τον ψευδάργυρο ώστε να μειωθεί το κόστος της επεξεργασίας. Συχνά, χρησιμοποιούνται και οι αμίνες, διαφορετικών ειδών του τύπου R-NH<sub>2</sub> οι οποίες προστίθενται σε ροές ατμού και συμπυκνωμένου νερού ώστε να εξουδετερώνουν την οξύτητα που προκαλείται από την παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα. Η υδρόλυσή τους γίνεται σύμφωνα με την εξής αντίδραση: (60)



Ο έλεγχος των επικαθίσεων είναι συνήθως πιο δύσκολος και απαιτητικός σε συνθήκες υψηλού pH. Το νερό μπορεί να περιέχει διαλυμένα στερεά, οργανικό υλικό και αιωρούμενα στερεά και όλα αυτά μπορούν να συμβάλλουν στον σχηματισμό εναποθέσεων. Η επιλογή κατάλληλου διασπορέα βασίζεται στην ανάλυση των εκάστοτε επικαθίσεων και μπορεί να είναι είτε συνθετικά πολυμερή είτε άλλες επιφανειακά ενεργές ουσίες. Ωστόσο, αφού σχηματιστούν οι επικαθίσεις η χρήση

οποιοδήποτε διασπορέα σταματά να είναι αποτελεσματική επομένως πρέπει να αποτρέπεται εξ' αρχής ο σχηματισμός τους. (57)

#### 4.4. Προέλευση και σύσταση του ντίζελ.

Το πετρέλαιο, από το οποίο προέρχεται το ντίζελ, είναι ένα περίπλοκο μείγμα υδρογονανθράκων με μικρές ποσότητες οργανικών ενώσεων, που περιέχουν θείο, οξυγόνο, άζωτο και σε κάποιες περιπτώσεις άλλα ίχνη μετάλλων όπως βανάδιο, νικέλιο, σίδηρο και χαλκό. Η σύστασή του όμως, δεν είναι σταθερή αλλά μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την τοποθεσία του, την ηλικία του, το βάθος εξόρυξής του και άλλους παράγοντες. Τα συστατικά του κυμαίνονται συνήθως στα όρια που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 2. Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του αργού πετρελαίου.**

Συστατικό	Όρια
Άνθρακας	83-87 %
Υδρογόνο	10-14 %
Άζωτο	0.1-2%
Οξυγόνο	0.05-1.5 %
Θείο	0.05-6 %
Μέταλλα (Ni, V, κλπ)	<1000ppm

Αρχικά, το πετρέλαιο βρίσκεται εγκλωβισμένο σε μικρές λίμνες, ανάμεσα σε αδιαπέραστα στρώματα μέσα στη γη μαζί με αέριους υδρογονάνθρακες και αλμυρό νερό. Τις περισσότερες φορές είναι κορεσμένο σε αέριους υδρογονάνθρακες ενώ περιέχει επίσης διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) και He.

Το θείο υπάρχει σε όλους τους τύπους πετρελαίου και τις πιο πολλές φορές βρίσκεται ενωμένο με χημικούς δεσμούς στις ενώσεις του άνθρακα και όχι σε στοιχειακή μορφή. Οι θειούχες ενώσεις στο πετρέλαιο και τα προϊόντα του έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση της βενζίνης, όπου όταν συναντάται το θείο, οδηγεί σε διάβρωση των μηχανών και στην παραγωγή εκπομπών θείου στην ατμόσφαιρα.

Μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται γενικά στο πετρέλαιο και πρέπει να απομακρύνονται κατά την κατεργασία του. Σε μεγαλύτερα ποσοστά βρίσκονται τα ιχνοστοιχεία

βανάδιο και νικέλιο αλλά στις περιπτώσεις προσμίξεων μπορεί να περιέχονται και νάτριο (Na), ασβέστιο (Ca) και μαγνήσιο (Mg).

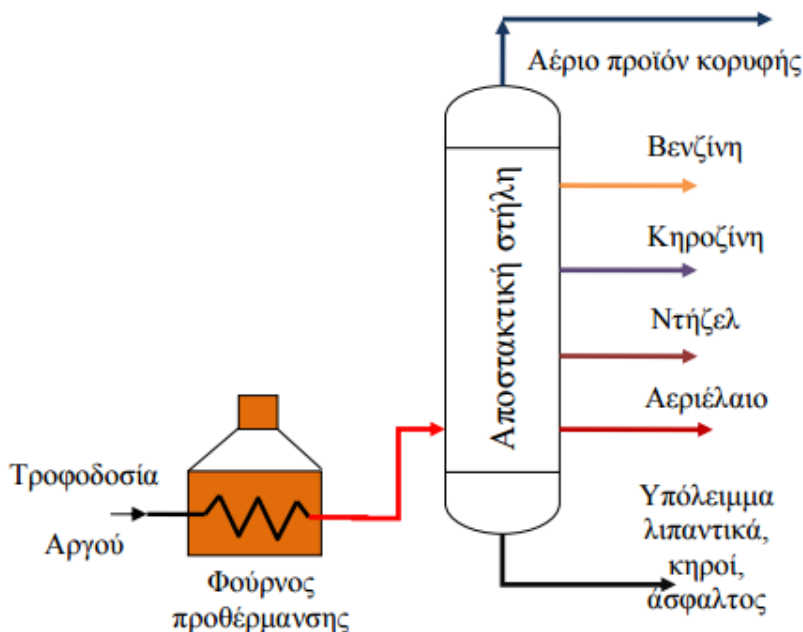
Μια από τις πιο βασικές προσμίξεις του πετρελαίου που προορίζεται για τα διυλιστήρια είναι το νερό (με μορφή γαλακτώματος νερού σε λάδι), το οποίο περιέχει διαλυμένα άλατα μετάλλων (Mg, Fe, Na), όπως χλωριούχο νάτριο (NaCl), χλωριούχο μαγνήσιο ( $MgCl_2$ ), κ.α. Η ύπαρξη αυτή του νερού στο πετρέλαιο προκαλεί διάφορα προβλήματα, όπως είναι οι επικαθίσεις, κυρίως στους σωλήνες των θερμοαντλητών και των εναλλακτών θερμότητας, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε έμφραξη των σωλήνων και σε απελευθέρωση υδροχλωρίου (HCl) από την υδρόλυση παρουσία υγρασίας των χλωριούχων αλάτων που αναφέρθηκαν, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται σοβαρά προβλήματα διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών και να αυξάνεται το κόστος της διύλισης. Για τους παραπάνω λόγους, η περιεκτικότητα σε νερό δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.5vol% (61) και τα άλατα τα 2mg/L ενώ η απομάκρυνσή του επιτυγχάνεται κυρίως στο σημείο εξόρυξης και όχι κατά την διύλιση του.

Ο διαχωρισμός του πετρελαίου σε κλάσματα διαφορετικού μοριακού βάρους επιτυγχάνεται μέσω της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση, η οποία βασίζεται στο διαφορετικό σημείο ζέσης κάθε κλάσματος. Τα προϊόντα της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου διαχωρίζονται με βάση τη πτητικότητα τους σε αέρια, ελαφρά κλάσματα και υπόλειμμα απόσταξης (**Εικόνα 20**). Πιο συγκεκριμένα, παράγονται:

- **Αέρια Προϊόντα:** Κυρίως μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο και οι αντίστοιχες ολεφίνες. Το  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στο διυλιστήριο αλλά, επίσης, το πρώτο για την παρασκευή  $H_2$  με πυρολυτική διάσπαση ενώ το δεύτερο για την παραγωγή αιθυλενίου. Το προπάνιο και βουτάνιο υγροποιούνται με συμπίεση και διατίθενται στην αγορά ως υγραέριο (LPG, Liquefied Petroleum Gas). Το προπάνιο, επίσης, χρησιμοποιείται ως καύσιμο ενώ το βουτάνιο ως πρώτη ύλη στην αλκυλίωση και, κυρίως, ως συστατικό της βενζίνης (βελτίωση τάσης ατμών).
- **Ελαφρά κλάσματα (σ.ζ. 40-200°C) :** είναι γνωστά και ως νάφθα και χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης αυτοκινήτων και αεροπλάνων (κηροζίνη), αλλά και μιας σειράς άλλων πετροχημικών προϊόντων.
- **Μέσα κλάσματα (σ.ζ. 180-560°C) :** χρησιμοποιούνται, κυρίως, για τη θέρμανση των σπιτιών αλλά και ως καύσιμα ντιζελομηχανών (σ.ζ. 560° C) .Τα κλάσματα υψηλότερου σημείου ζέσης (300-560°C) χαρακτηρίζονται ως

αερίλαιο (Gasoil) και υποβάλλονται σε καταλυτική πυρόλυση για τη διάσπασή τους σε ελαφρά κλάσματα.

- **Υπόλειμμα απόσταξης (σ.ζ.>560°C)** : είναι γνωστό και ως “μαζούτ” και χρησιμοποιείται ως βιομηχανικό καύσιμο, σε πλοία ή υποβάλλεται σε απόσταξη υπό κενό για την παραγωγή ορυκτελαίων.



**Εικόνα 20. Κλασματική απόσταξη πετρελαίου και τα προϊόντα αυτής. (62)**

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το ντίζελ ανήκει στα μέσα κλάσματα που παράγονται από την κλασματική απόσταξη του πετρελαίου και ανάλογα με το σημείο ζέσεως του κάθε κλάσματος, είτε χρησιμοποιείται ως καύσιμο ντιζελομηχανών είτε διασπάται σε ελαφρύ ντίζελ, όπως θα δούμε παρακάτω, κατά την καταλυτική πυρόλυση.

Η καταλυτική πυρόλυση είναι η διεργασία εκείνη, κατά την οποία ένα κλάσμα υψηλού σημείου ζέσης θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο ζέσης του με σύγχρονη εφαρμογή κενού ή σε αδρανή ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα τα μεγάλα μόρια να διασπώνται και να δίνουν υγρά με σχετικά χαμηλό σημείο ζέσης και αέριους υδρογονάνθρακες (αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένια). Ταυτόχρονα, παράγεται και άνθρακας (κωκ) που εναποτίθεται στους πόρους του καταλύτη. Σε καταλυτική πυρόλυση υποβάλλονται τα μέσα κλάσματα της ατμοσφαιρικής απόσταξης του πετρελαίου (σ.ζ. 300-560°C).

Η καταλυτική πυρόλυση είναι πολύ σημαντική στην πετροχημική βιομηχανία. Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου και συνήθως, με τη μέθοδο αυτή παράγεται η μισή ποσότητα της συνολικής εμπορικής βενζίνης (το υπόλοιπο προέρχεται από τη μονάδα αναμόρφωσης και ισομερισμού). Οι επιμέρους αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται στη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης του αερίλαιου ή άλλων τροφοδοσιών στη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC), είναι πάρα πολλές, ενώ ορισμένα αρχικώς σχηματιζόμενα προϊόντα υφίστανται περαιτέρω δευτερεύουσες αντιδράσεις.

Τα κυριότερα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης είναι:

- **Το καύσιμο αέριο:** χρησιμοποιείται σαν καύσιμο και αποτελείται κυρίως, από μεθάνιο, αιθάνιο και αιθυλένιο.
- **Μίγμα προπανίου-προπυλενίου:** χρησιμοποιείται σαν συστατικό του υγραερίου.
- **Μίγμα βουτανίου, ισοβουτανίου και ισο-βουτυλενίου:** Το κ-βουτάνιο χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο στη βενζίνη για τη ρύθμιση της τάσης ατμών της ενώ το ισο-βουτάνιο αποτελεί πρώτη ύλη στη μονάδα αλκυλίωσης.
- **Βενζίνη:** περιέχει 25-35% αρωματικές ενώσεις, 22-30% ολεφίνες και 35-45% παραφινικές ενώσεις και έχει αριθμό οκτανίου 92-93. Το ρεύμα αυτό είτε χρησιμοποιείται ως έχει στην ανάμιξη για την παραγωγή του τελικού προϊόντος (βενζίνη) είτε διαχωρίζεται και αναμορφώνεται για την περαιτέρω αύξηση του αριθμού οκτανίου.
- **Ντίζελ Πυρόλυσης:** Έχει όρια απόσταξης από 400-900°C και, συνήθως, διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα το ελαφρύ (LCO) που χρησιμοποιείται σαν καύσιμο θέρμανσης και σαν τροφοδοσία της υδρογονοπυρόλυσης, και το βαρύ (HCO), το οποίο αποτελεί κύρια ρεύμα ανακύκλωσης
- **Υπόλειμμα:** Συνήθως, χρησιμοποιείται σαν συστατικό των βαριών καυσίμων (μαζούτ) και σαν καύσιμο ναυσιπλοΐας.

Κατά την καταλυτική πυρόλυση, όπως υποδηλώνει και το όνομά της, χρησιμοποιούνται καταλύτες, οι οποίοι είναι συνήθως αργιλοπυριτικές ενώσεις. Οι βιομηχανικοί καταλύτες, συνήθως, είναι 3-25% κρυσταλλικοί ζεόλιθοι ομοιόμορφα κατανεμημένοι σε μια άμορφη αργιλοπυριτική μήτρα. Επομένως, οι καταλύτες αυτοί περιέχουν σημαντικά ποσοστά αλουμινίου (Al) και πυριτίου (Si) που μπορούν να “μεταφερθούν” και στα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης. (62), (63)

## Μέρος Δεύτερο

## Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος

### 5.1. Περιγραφή του υλικού που μελετήθηκε.

Το υλικό που μελετήθηκε αποτελεί χάλυβα σωληνώσεων εργοστασίου επεξεργασίας αργού πετρελαίου ή αλλιώς διυλιστηρίου πετρελαίου. Συγκεκριμένα, ο χάλυβας χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωληνώσεων εναλλάκτη θερμότητας και ανήκει, βάσει προτύπων, στην κατηγορία ASTM A179. Η κατηγορία αυτή, περιλαμβάνει χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, η σύσταση και οι μηχανικές ιδιότητες των οποίων δίνονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 3. Χημική σύσταση του χάλυβα κατηγορίας ASTM A179.

Χημική σύσταση	C	Mn	P <sub>≤</sub>	S <sub>≤</sub>	Si <sub>≤</sub>
	0.06-0.18	0.27-0.63	0.035	0.035	0.25

Πίνακας 4. Μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα κατηγορίας ASTM A179.

Αντοχή σε εφελκυσμό, MPa	Όριο διαρροής, MPa	Επιμήκυνση, %	Σκληρότητα, HRB
325min	180min	35min	72max*

Όπου min: ελάχιστη και max: μέγιστη τιμή.

\*Η σκληρότητα 72HRB αντιστοιχεί περίπου σε 130HV.

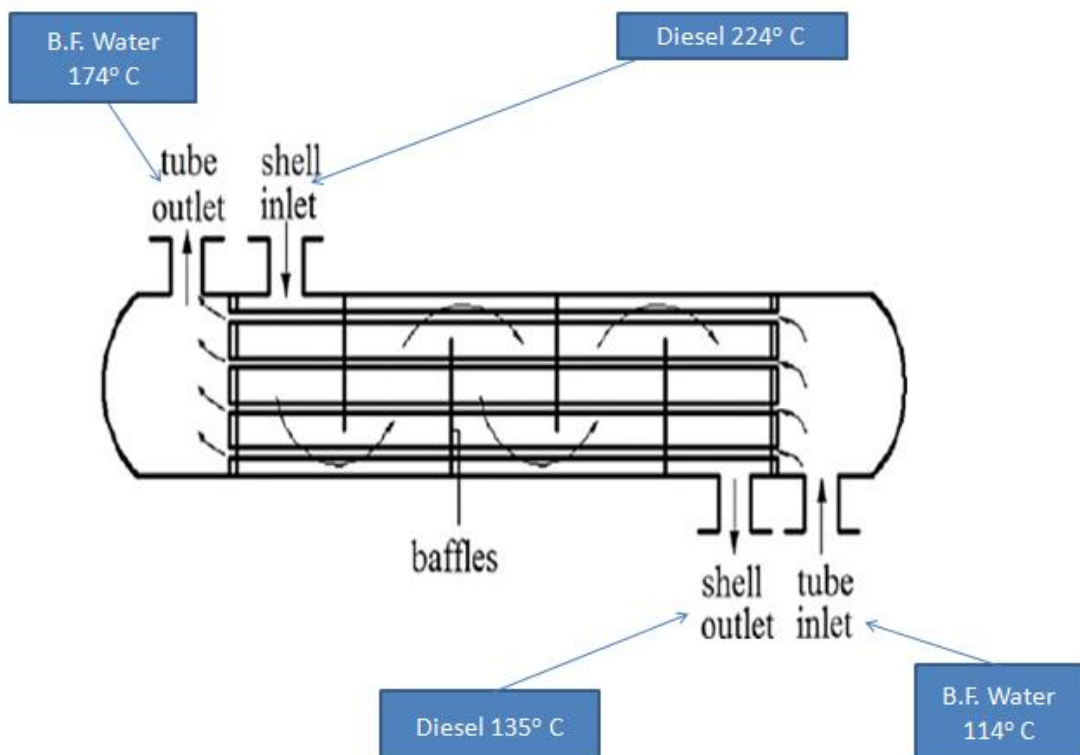
Τα τμήματα των σωλήνων, δόθηκαν από το διυλιστήριο της Motor Oil Hellas (Διυλιστήρια Κορίνθου), τα οποία φαίνονται στην **Εικόνα 21**.



Εικόνα 21. Τμήματα σωλήνων που δόθηκαν από την Motor Oil Hellas.

## 5.2. Περιγραφή της λειτουργίας του Εναλλάκτη Θερμότητας

Στην **Εικόνα 22** δίνεται η σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του εναλλάκτη θερμότητας της παρούσας μελέτης.



Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση του εναλλάκτη θερμότητας που μελετάται.



Το ντίζελ εισέρχεται όπως φαίνεται, στο κέλυφος του εναλλάκτη σε θερμοκρασία 224°C (shell inlet) και εξέρχεται μετά την εναλλαγή της θερμότητας στους 135°C (shell outlet). Η πίεση στο κέλυφος είναι 10kg/cm<sup>2</sup> ή 9.7atm. Το νερό, το οποίο ονομάζεται Boiler Feed Water (BFW) επειδή τροφοδοτείται από λέβητα, ρέει στο εσωτερικό των σωλήνων και εισέρχεται σε θερμοκρασία 114°C (tube inlet) και εξέρχεται στους 174°C (tube outlet) ενώ η πίεση του είναι 78-80kg/cm<sup>2</sup> ή 77.5atm περίπου. Επομένως, η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι 89°C για το ντίζελ και 60°C για το νερό.

Το ντίζελ του παραπάνω εναλλάκτη, προέρχεται από την καταλυτική πυρόλυση, που αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας, και αποτελεί το ελαφρύ ντίζελ (LCO) που χρησιμοποιείται σαν καύσιμο θέρμανσης και σαν τροφοδοσία της υδρογονοπυρόλυσης. Το νερό επεξεργάζεται με την προσθήκη αναστολέων διάβρωσης και δεσμευτικών οξυγόνου, καθώς όπως αναφέρθηκε νωρίτερα η απομάκρυνση του οξυγόνου αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο επεξεργασίας του νερού που προέρχεται από λέβητα (BFW), ώστε το οξυγόνο να μην συμμετέχει στον σχηματισμό καθοδικών αντιδράσεων που οδηγούν σε διάβρωση.

### **5.3. Προετοιμασία Δοκιμίων**

#### **5.3.1. Κοπή Δοκιμίων**

Η πρώτη κοπή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στον δισκοτόμο (**Εικόνα 23**). Ελήφθησαν αρχικά τέσσερα δοκίμια, ένα από κάθε σωλήνα, με σκοπό να μελετηθεί η μικροδομή τους στο μικροσκόπιο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Επιπλέον, κόπηκαν δυο δοκίμια από τις δυο άκρες κάθε σωλήνα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για την μελέτη τους μέσω περίθλασης ακτινών Χ αλλά και τις σκληρομετρήσεις του υλικού.



**Εικόνα 23. Δισκοτόμος, στον οποίο πραγματοποιήθηκε η πρώτη κοπή των δοκιμίων.**

Για τα τέσσερα δοκίμια που προορίζονταν για την μελέτη της μικροδομής, ακολούθησε και δεύτερη κοπή στον μικροτόμο (**Εικόνα 24**) ώστε να ληφθούν δυο δοκίμια από το καθένα, ένα παράλληλο στη διεύθυνση της ροής του σωλήνα και ένα κάθετο σε αυτήν. Πρόέκυψαν συνεπώς, 8 δοκίμια τα οποία ονομάστηκαν Α1,Α2,Β1,Β2,Γ1,Γ2,Δ1,Δ2. Ο συντελεστής 1 αντιστοιχεί στα δοκίμια που κόπηκαν σε διεύθυνση κάθετη στη ροή και ο συντελεστής 2 σε αυτά που κόπηκαν παράλληλα σε αυτή.



**Εικόνα 24.** Μικροτόμος, στον οποίο πραγματοποιήθηκε η δεύτερη κοπή των δοκιμίων.

### **5.3.2.Εγκιβωτισμός δοκιμίων**

Την κοπή των δοκιμίων ακολούθησε ο εγκιβωτισμός αυτών σε ρητίνη. Για το σκοπό αυτό, αρχικά έγινε επικάλυψη των τοιχωμάτων των καλουπιών με βαζελίνη για να μπορούν μετά την στερεοποίηση της ρητίνης να αφαιρεθούν πιο εύκολα. Για κάθε δοκίμιο, χρησιμοποιήσαμε 15ml ρητίνης και 9 σταγόνες σκληρυντικού (6 σταγόνες ανά 10 ml ρητίνης) της εταιρίας Met Prep Ltd, τα οποία αναδεύθηκαν αργά, ώστε να μην δημιουργηθούν φυσαλίδες κατά την στερεοποίηση, μέχρι το διάλυμα να γίνει από ροζ διαφανές. Στη συνέχεια, έγινε απόχυση του διαλύματος στα δοχεία που περιείχαν τα δοκίμια και παρέμειναν σε σταθερό σημείο μέχρι να στερεοποιηθεί η ρητίνη. Η ρητίνη και το σκληρυντικό παρουσιάζονται στην **Εικόνα 25**.



Εικόνα 25. Η ρητίνη και το σκληρυντικό που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον εγκιβωτισμό των δοκιμίων.

### 5.3.3. Λείανση των δοκιμίων

Αφού σκλήρυνε η ρητίνη και αφαιρέθηκαν τα εγκιβωτισμένα δοκίμια από τα δοχεία, προχωρήσαμε στην λείανση τους. Η λείανση έγινε σε μηχανή λείανσης τύπου Struers LaboPol-5 (Εικόνα 26). Χρησιμοποιήθηκαν 5 διαφορετικά λειαντικά φύλλα τριβής ,που τοποθετήθηκαν στο πλατό της μηχανής , κατασκευασμένα από καρβίδια του πυριτίου και συγκεκριμένα 220,400,800,1200 και 2000 κόκκων/τετραγωνική ίντσα. Πρώτο χρησιμοποιήθηκε το πιο σκληρό, (200κόκκων/ τετραγωνική ίντσα) και σταδιακά καταλήξαμε στο 2000.Οι στροφές του πλατό ήταν 300-350 το λεπτό και η λείανση σε κάθε χαρτί είχε διάρκεια 1-2 λεπτά . Μετά από κάθε λειαντικό φύλλο ακολούθησε καθαρισμός με νερό και βαμβάκι για να απομακρυνθούν τα καρβίδια του πυριτίου και τα οξείδια που πιθανόν δημιουργήθηκαν και διαβροχή με αιθανόλη (οινόπνευμα) και στέγνωμα σε ροή θερμού αέρα για να απομακρυνθεί όλο το νερό.



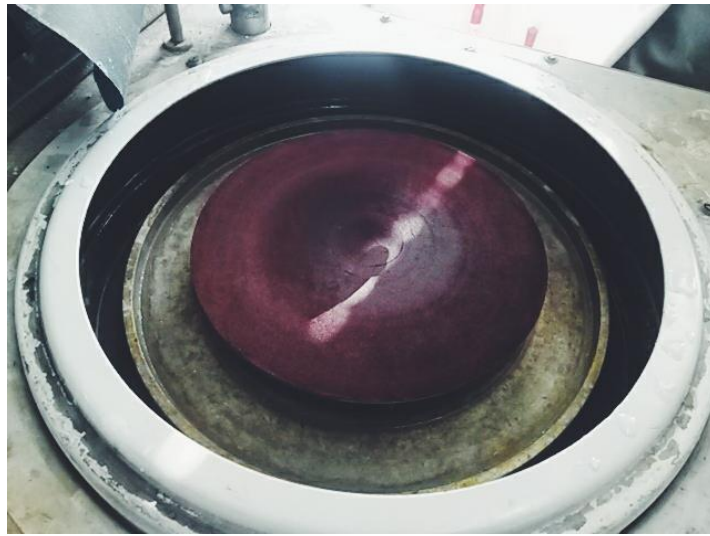
Εικόνα 26. Μηχάνημα StruersLaboPol-5 και το λειαντικό φύλλο στο πλατό.

#### 5.3.4. Στίλβωση δοκιμίων

Αφού ολοκληρώθηκε η λείανση ,πραγματοποιήθηκε η στίλβωση των δοκιμίων που προορίζονταν για της μελέτη της μικροδομής τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθώς τα υπόλοιπα δοκίμια δεν χρειαζόνταν περαιτέρω επεξεργασία για την μελέτη τους στο XRD και τις σκληρομετρήσεις.

Η στίλβωση, έγινε και πάλι στην μηχανή StruersLaboPol-5, αλλά αντί για διαφορετικά λειαντικά χαρτιά τοποθετήθηκε στο πλατό βελούδινος δίσκος στίλβωσης (**Εικόνα 27**). Στην αρχή της διαδικασίας, απλώθηκε στο πλατό μικρή ποσότητα

αδαμαντόπαστας της εταιρίας BUEHLER και ανά τακτά χρονικά διαστήματα προστίθετο ειδικό διάλυμα, ως λιπαντική ουσία, για να γίνεται ομοιόμορφη κατανομή της πάστας σε όλο το πλατό για καλύτερα αποτελέσματα. Πρώτα έγινε η στίλβωση των τριών δοκιμίων απλώνοντας στον βελούδινο δίσκο την κίτρινη αδαμαντόπαστα που αποτελείται από διαμάντια 6μm ενώ αφού ολοκληρώθηκε αυτή, έγινε δεύτερη στίλβωση με την αδαμαντόπαστα διαμαντιών 1μm, χρώματος μπλε (Εικόνα 28).



**Εικόνα 27.** Βελούδινος δίσκος στίλβωσης στο πλατό της μηχανής Struers LabPol-5.



**Εικόνα 28.** Αδαμαντόπαστες στίλβωσης BUEHLER 1μm (μπλε) και 6μm (κίτρινη).



**Εικόνα 29. Διάλυμα-Λιπαντική ουσία της BUEHLER για καλύτερη κατανομή της αδαμαντόπαστας σε όλη την επιφάνεια του πλατό.**

Τα δοκίμια μετά την στίλβωση φαίνονται στην **Εικόνα 30**:



**Εικόνα 30. Τα δοκίμια που μελετώνται μετά την στίλβωση.**

### 5.3.5. Χημική Προσβολή Δοκιμίων

Προκειμένου να μελετηθεί η μικροδομή των δοκιμίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, πραγματοποιήθηκε η χημική προσβολή αυτών. Τα διαλύματα, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Nital 1% και το Marshal's. Το Nital 1% χρησιμοποιείται κυρίως για την προσβολή των ορίων των κόκκων και γενικά όλη της επιφάνειας ενώ το Marshal's είναι ιδανικό για τις φερριτοπερλιτικές δομές καθώς προσβάλλει κυρίως τον περλίτη και βοηθά στην διάκρισή του από την υπόλοιπη μικροδομή. Παρακάτω δίνονται οι χρόνοι που χρειάστηκε για την προσβολή κάθε δοκιμίου (Πίνακας 5).

**Πίνακας 5. Χρόνοι Προσβολής των δοκιμίων στα διαλύματα Nital 1% και Marshal's.**

Δοκίμιο	A1	A2	B1	B2	Γ1	Γ2	Δ1	Δ2
Χρόνος Nital% (sec)	60	55	22	150	45	25	31	50
Χρόνος Marshal's (sec)	60	44	18	150	50	22	30	50

### 5.3.6. Απόξυση των προϊόντων διάβρωσης .

Προκειμένου να μελετηθούν τα προϊόντα της διάβρωσης στην εσωτερική και την εξωτερική πλευρά των σωλήνων, έγινε απόξυση σκόνης από το εσωτερικό και το εξωτερικό τμήμα αντίστοιχα. Η σκόνη που προέκυψε, τοποθετήθηκε σε κατάλληλο δειγματοφορέα και μελετήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD).

## 5.4. Μέθοδοι εξέτασης της μικροδομής.

### 5.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο (Light Optical Microscope)

Το οπτικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιήθηκε αμέσως μετά την χημική προσβολή προκειμένου να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα της προσβολής στην μικροδομή των δοκιμίων, έτσι ώστε να βεβαιωθούμε πως είναι επαρκής για την περαιτέρω μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Συγκεκριμένα, το οπτικό μικροσκόπιο, που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου **Olympus BX41M**.



#### 5.4.2. Περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction)

Το περιθλασίμετρο ακτινών X (X-ray Diffraction ή XRD) χρησιμοποιείται για να ανιχνευτούν φάσεις ή αλλιώς οι ενώσεις του υπό μελέτη υλικού, μέσω της κρυσταλλικής δομής του. Δείχνει δηλαδή, πως κατανέμονται τα χημικά στοιχεία της χημικής ανάλυσης σε ενώσεις και προϋποθέτει την ύπαρξη κρυσταλλικότητας στο υλικό.

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, όταν μια μονοχρωματική δέσμη ακτινών-X με μήκος κύματος  $\lambda$  προσπίπτει στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία  $\theta$ , πραγματοποιείται περίθλαση της δέσμης αν η διαδρομή των ακτινών που αντανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα με απόσταση  $d$ , είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος  $\lambda$ . Με μέτρηση των γωνιών περίθλασης, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις  $d$ .

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg ισχύει:

$$\lambda = 2d \times \sin \theta$$

Καταγράφοντας την γωνία περίθλασης ( $\theta$ ) και τον αντίστοιχο αριθμό ακτινών-X που ανιχνεύτηκαν σε αυτήν την γωνία, προκύπτει το φάσμα περίθλασης του υλικού. Το φάσμα συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων ενός μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητα κάθε φάσης στο υλικό.

Με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων-X μπορούν επίσης να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών όπως: Παραμένουσες τάσεις, μέγεθος κρυστάλλων και μικροτάσεις, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού.

Το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή ήταν το μοντέλο D8 focus της BRUKER, που βρίσκεται στη σχολή. Μέσω αυτού, έγινε μελέτη τόσο της σκόνης των δοκιμίων που προήλθε από την απόξυση της εσωτερικής και της εξωτερικής πλευράς των σωληνών όσο και των δοκιμίων.

### **5.4.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)-Μικροανάλυση (EDS)**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής ενός μεγάλου αριθμού υλικών. Χρησιμοποιώντας δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου που λειτουργεί σαν κάθοδος, αντί για φως, μπορούν να εξεταστούν αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η κυματική φύση των ηλεκτρονίων τους δίνει τη δυνατότητα να μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια, όπως ο κόκκος του υλικού, σε σχέση με τα φωτεινά κύματα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά και από την αλληλεπίδραση αυτών προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το υλικό. Τα άτομα αυτά των στοιχείων εκπέμπουν κυρίως δευτερογενή ηλεκτρόνια (SEI) και οπισθοσκεδαζόμενα (BES) καθώς και ακτίνες X ενώ η επιφάνεια του υλικού επηρεάζει την ένταση εκπομπής των ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτόν, το SEM μπορεί και μας δίνει πληροφορίες που σχετίζονται με την μορφολογία και την σύσταση της επιφάνειας. Δίνεται επίσης η δυνατότητα ημιποσοτικής ανάλυσης του υλικού εφαρμόζοντας σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη (EDS). Μέσω της μικροανάλυσης αυτής προκύπτει η χημική σύσταση της εκάστοτε περιοχής που μελετάται.

Για την μελέτη των δοκιμίων της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μοντέλου JEOL JSM-6380LV του εργαστηρίου της σχολής. Μέσω αυτού, έγινε παρατήρηση της μικροδομής των δοκιμίων ώστε να γίνει αναγνώριση της μικροδομής των δοκιμίων, των μηχανισμών διάβρωσης που εμφανίστηκαν στους σωλήνες αλλά και να μετρηθούν τα πάχη των οξειδίων στην εσωτερική και την εξωτερική πλευρά τους. Για όλα τα παραπάνω, ελήφθησαν μικρογραφίες τόσο δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) όσο και οπισθοσκεδαζόμενων (BES). Τέλος, πραγματοποιήθηκε και ημιποσοτική ανάλυση μέσω του EDS ώστε να επιβεβαιωθεί η σύσταση του υλικού αλλά και να γίνουν γνωστά η σύσταση των οξειδίων στις δυο πλευρές των σωλήνων αλλά και άλλων φάσεων εντός του υλικού.

## 5.5. Μέθοδοι μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων

### 5.5.1. Σκληρομέτρηση κατά Vickers

Η μέθοδος σκληρομέτρησης κατά Vickers χρησιμοποιεί σαν εντυπωτή αδαμαντοπυραμίδα τετραγωνικής βάσης και γωνία κορυφής 136°. Τα φορτία που εφαρμόζονται ξεκινούν από μερικά p και φθάνουν τις μερικές εκατοντάδες kp. Με τη διείσδυση της πυραμίδας μέσα στο υλικό δημιουργείται ένα κωνικό αποτύπωμα στην ιδανικότερη περίπτωση αν και τις περισσότερες φορές το αποτύπωμα που δημιουργείται έχει σχήμα ρόμβου και αυτό οφείλεται στην μικροσκοπική ανισοτροπία του υλικού. Η τιμή της σκληρότητας υπολογίζεται μαθηματικά από τον τύπο:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Όπου P: η δύναμη που ασκείται σε Kp

d : ο μέσος όρος των διαγωνίων του αποτυπώματος (mm), δηλαδή  $\frac{d_1+d_2}{2}$

Ωστόσο, έχουν δημιουργηθεί κατάλληλοι πίνακες μέσω των οποίων γνωρίζοντας την τιμή του d προκύπτει και η τιμή της σκληρότητας.

Η σκληρομέτρηση πραγματοποιήθηκε σε μηχανήμα “**Karl-FRANK GMBH “ 9,8-2450N** του εργαστηρίου της σχολής και το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί σε 98N. Υπολογίστηκαν οι τιμές των διαγωνίων d1,d2 καθώς και ο μέσος όρος τους d και προέκυψαν, βάσει πίνακα, οι σκληρότητες.

## Μέρος Τρίτο

## Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα

### 6.1. Αποτελέσματα αναλύσεων χημείου Motor Oil Hellas

Προκειμένου να γίνει σωστή μελέτη των σωλήνων του εναλλάκτη ήταν απαραίτητο να ληφθούν ακριβείς πληροφορίες σχετικά με την επεξεργασία του νερού που ρέει εντός του εναλλάκτη θερμότητας που εξετάζεται στην παρούσα εργασία καθώς και την σύσταση του ντίζελ που ρέει έξω από τους σωλήνες.

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής, δόθηκαν από την Motor Oil Hellas οι αναλύσεις που πραγματοποιούνται στο χημείο της εταιρίας για το ποσοστό του νερού και του θείου που περιέχονται στο ντίζελ, καθώς όπως προκύπτει και από τους διάφορους μηχανισμούς της διάβρωσης αποτελούν κρίσιμους παράγοντες αυτής (διάβρωση λόγω της παρουσίας υδρόθειου, διάβρωση σε υδάτινα περιβάλλοντα, υποβάθμιση υδρογόνου κ.α). Επίσης, δόθηκαν στοιχεία για την επεξεργασία του νερού και την προσθήκη των αναστολέων διάβρωσης σε αυτό.

#### Ανάλυση Ντίζελ:

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6), δίνονται οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ντίζελ για διάφορες ημερομηνίες ώστε να ληφθεί μια γενική εικόνα των μετρήσεων.

**Πίνακας 6. Αναλύσεις χημείου Motor Oil Hellas για την περιεκτικότητα νερού και θείου στο ντίζελ.**

Ημερομηνία	Περιεκτικότητα σε νερό (Water Content) *	Περιεκτικότητα σε θείο (Sulphur Content) % κ.β. **
1.1.2015	1610 A	1.0400 R
2.1.2015	1750 A	1.000 R
4.1.2015	-	1.090 R
5.1.2015	1480 A	0.9400 R
6.1.2015	1745 A	0.6000 R
23.1.2015	1545 A	0.5700 R
24.1.2015	1640 A	-
25.1.2015	1600 A	0.6200 R
26.1.2015	1500 A	-
27.1.2015	1580 A	-
30.1.2015	1920 A	0.5400 R
26.6.2015	1600A	1.200 R
28.6.2015	1480A	0.6800 R
29.6.2015	1525 A	-
3.7.2015	950 A	0.8300 R
4.7.2015	980 A	-

<b>5.7.2015</b>	-	<b>0.6000 R</b>
<b>24.7.2015 (5:49)</b>	<b>3200 R</b>	<b>0.7000 R</b>
<b>24.7.2015 (7:16)</b>	<b>4200 R</b>	-
<b>24.7.2015 (9:40)</b>	<b>3970 R</b>	-
<b>25.7.2015 (4:53)</b>	<b>1550 A</b>	-
<b>25.7.2015 (20:52)</b>	<b>1720 A</b>	-
<b>26.7.2015</b>	<b>920 A</b>	<b>0.7600 R</b>
<b>27.7.2015</b>	<b>1680 A</b>	<b>0.6200 R</b>
<b>28.7.2015</b>	<b>1660 A</b>	-
<b>22.1.2016</b>	-	<b>1.06 R</b>
<b>22.1.2016</b>	<b>1550 A</b>	<b>0.7700 R</b>

\*Οι τιμές της περιεκτικότητας σε νερού πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 0 και 2000 για να θεωρούνται αποδεκτά (Accepted) αλλιώς θεωρούνται μη αποδεκτά (Rejected).

\*\*Οι τιμές της περιεκτικότητας του θείου πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 0 και 0.04 % κ.β. για να θεωρούνται αποδεκτά (Accepted) αλλιώς θεωρούνται μη αποδεκτά (Rejected).

Με το σύμβολο A συμβολίζονται οι αποδεκτές τιμές ενώ με R οι μη αποδεκτές.

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, η περιεκτικότητα του νερού στο ντίζελ βρίσκεται γενικά εντός των αποδεκτών ορίων και μόνο μια ημερομηνία, συγκεκριμένα στις 24.7.2016 η μέτρηση δεν ήταν αποδεκτή και γι' αυτό πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μετρήσεις την ίδια ημέρα, ώστε να επιβεβαιωθούν οι μετρήσεις.

Σύμφωνα με το ιστορικό της εγκατάστασης, η τελευταία διαρροή στους σωλήνες που μελετώνται, εμφανίστηκε τον Ιούλιο του 2015. Επομένως, η μέτρηση που αναφέρθηκε στις 24 Ιουλίου του 2015, όπου η περιεκτικότητα του νερού είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με τις υπόλοιπες μέρες, δείχνει πιθανόν πως υπήρξε διαρροή και το νερό του εσωτερικού του σωλήνα εισήλθε εντός του ντίζελ, στο κέλυφος του εναλλάκτη.

Αντίθετα, η περιεκτικότητα του θείου σύμφωνα με τις μετρήσεις υπολογίζεται συνεχώς πάνω από τα επιτρεπτά όρια. Επομένως, αυτό υποδηλώνει πως το ντίζελ είναι αρκετά πλούσιο σε θείο και σε συνδυασμό με το νερό που αναφέρθηκε προηγουμένως, θα σχηματίζει εύκολα το βλαβερό για την διάβρωση υδρόθειο (H<sub>2</sub>S).

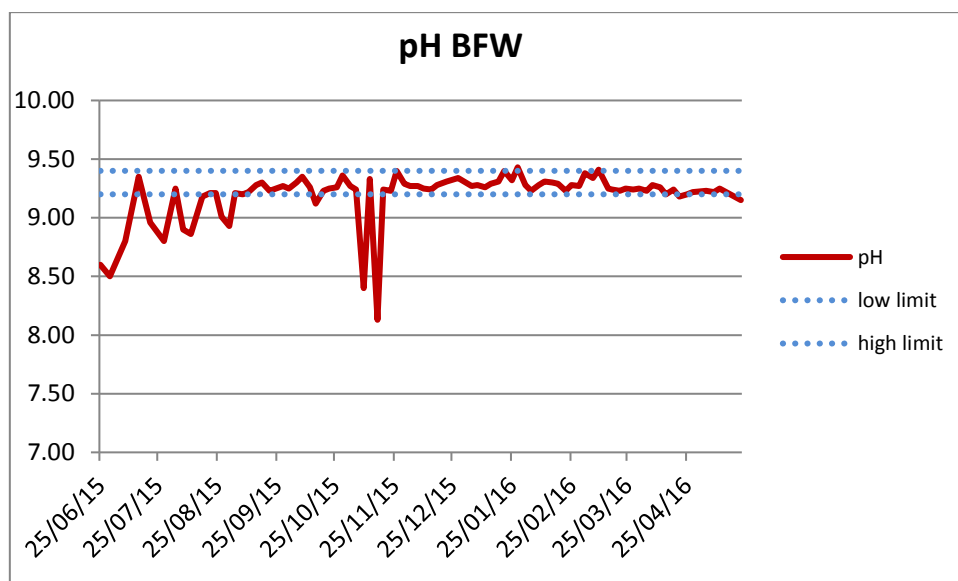
### Ανάλυση του νερού:

Κατά την επεξεργασία του νερού, χρησιμοποιούνται αναστολείς της διάβρωσης και δεσμευτικά οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα:

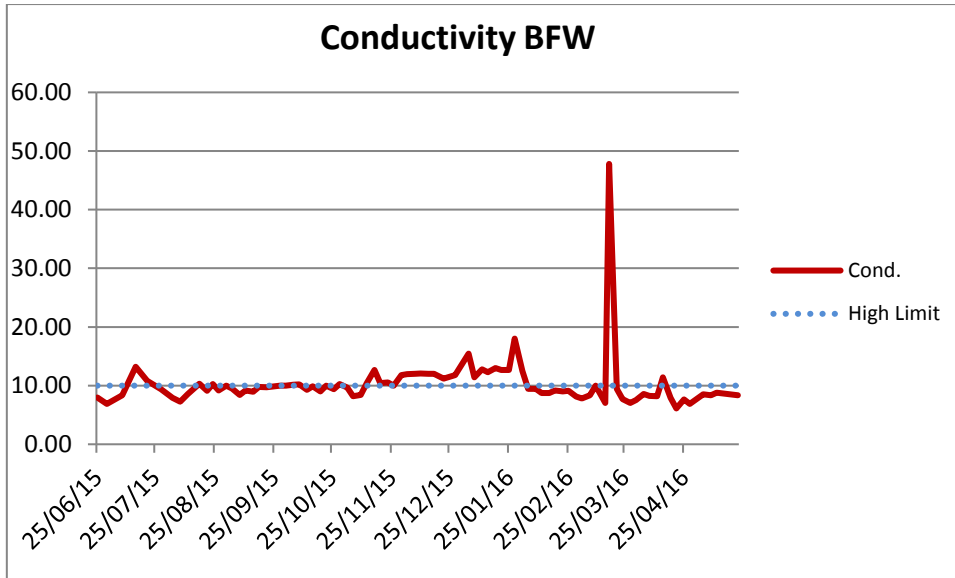
**Αναστολέας:** είναι γνωστός με τον κωδικό **EC1413A** και χρησιμοποιείται για την ρύθμιση του pH του νερού. Αποτελεί ένα υγρό, άχρωμο και άοσμο μείγμα, του οποίου τα συστατικά είναι η μονοαιθανολαμίνη και η μεθοξυπροπυλαμίνη. Πρόκειται δηλαδή για μείγμα αμινών.

**Δεσμευτικό οξυγόνου:** είναι γνωστό με τον κωδικό **Elimin-Ox** και χρησιμοποιείται για να δεσμεύει και να απομακρύνει το οξυγόνο από το νερό ώστε να μην συμμετέχει σε καθοδικές αντιδράσεις και επομένως να μην προκαλεί διάβρωση. Αποτελεί ένα υγρό, άχρωμο μείγμα και συστατικό του είναι το καρβουδραζίδιο, το οποίο αποτελείται από άνθρακα, άζωτο, οξυγόνο και υδρογόνο. Η συγκέντρωση του στο νερό πρέπει να είναι 5- <10 %.

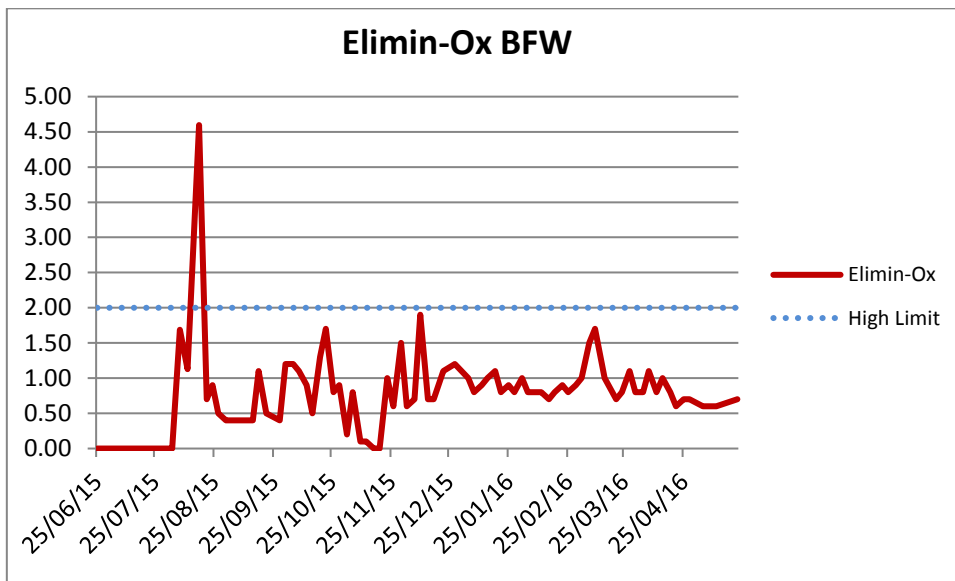
Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις του pH, της αγωγιμότητας και των συγκεντρώσεων του δεσμευτικού οξυγόνου, του σιδήρου καθώς και του οξειδίου του πυριτίου στο νερό.



**Εικόνα 31. Διάγραμμα του pH του νερού των σωλήνων.**

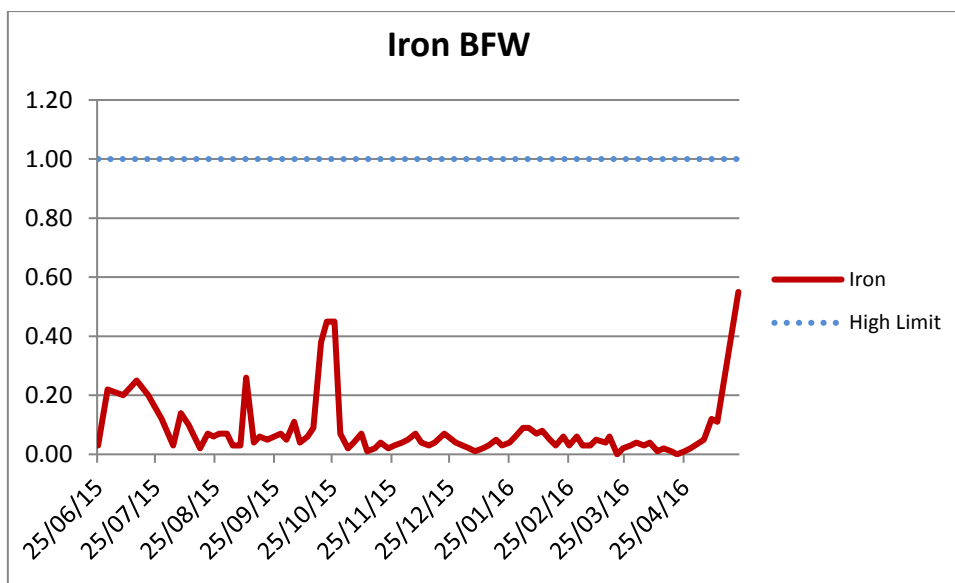


Εικόνα 32. Διάγραμμα της αγωγιμότητας του νερού των σωλήνων.

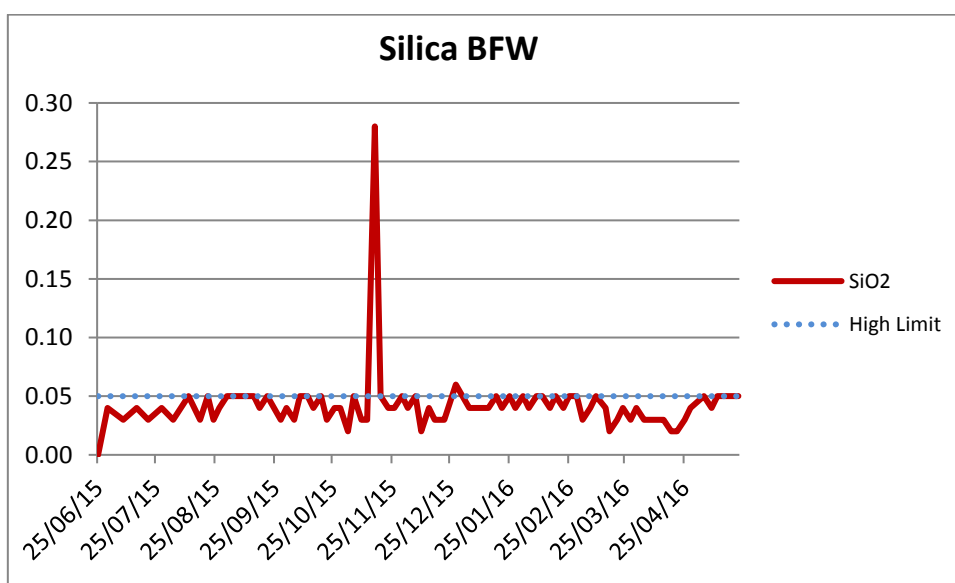


Εικόνα 33. Διάγραμμα της συγκέντρωσης του δεσμευτικού οξυγόνου που εισάγεται στο νερό.





Εικόνα 34.Διάγραμμα της συγκέντρωσης του σιδήρου στο νερό.



Εικόνα 35.Διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξειδίου του πυριτίου στο νερό.

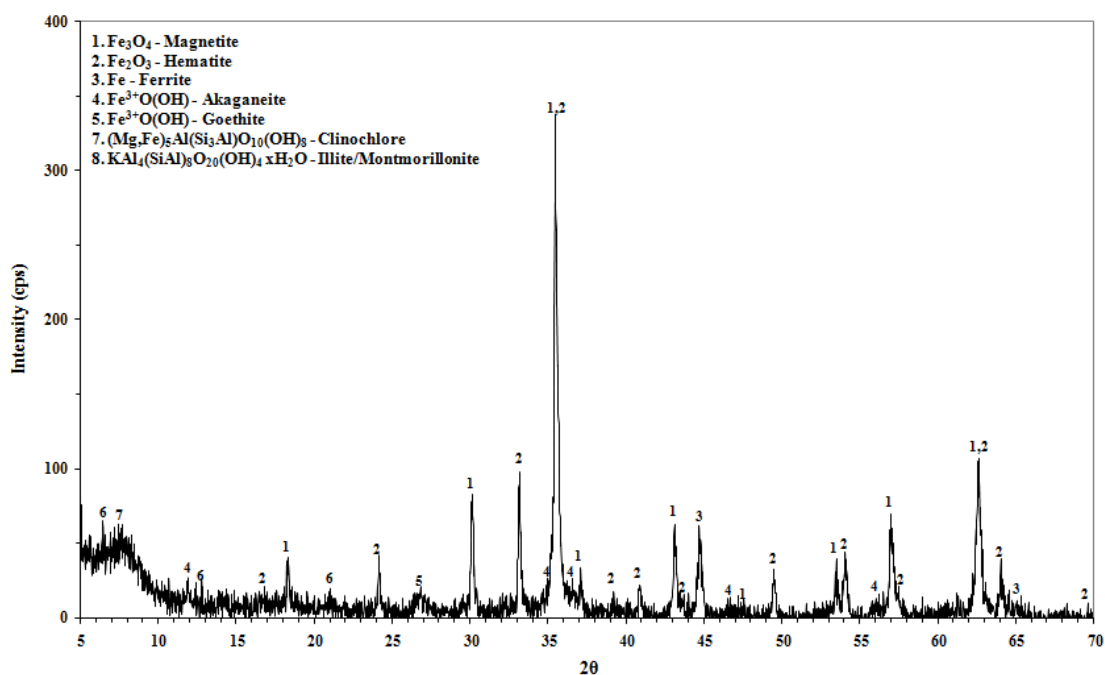
Όπως φαίνεται και από τα υπομνήματα, για κάθε διάγραμμα δίνεται με κόκκινη καμπύλη το διάγραμμα που προκύπτει από τις μετρήσεις ενώ με μπλε το ανώτατο ή κατώτερο επιτρεπτό όριο τιμών για την εκάστοτε μέτρηση.

Γενικά, φαίνεται πως οι μετρήσεις βρίσκονται εντός των ορίων αν και υπάρχουν σημεία σε κάποια διαγράμματα όπου εμφανίζεται μια υπέρβαση των ορίων. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα του pH, παρατηρείται πως οι τιμές του υπολογίστηκαν κάτω από το κατώτερο επιτρεπτό όριο τον Ιούλιο, τον Αύγουστο και τον Νοέμβρη του

2015 χωρίς όμως να κυμαίνονται εκτός του εύρους 7.5 έως 9 που θεωρείται η βασική παράμετρος ελέγχου του νερού. Στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του δεσμευτικού οξυγόνου παρατηρείται μια μόνο υπέρβαση του ανώτερου επιτρεπτού ορίου στα μέσα περίπου του Αυγούστου του 2015. Στο διάγραμμα της αγωγιμότητας μικρές υπερβάσεις του ανώτερου ορίου παρατηρούνται τον Ιούλιο του 2015 και τον Ιανουάριο του 2016 ενώ η μεγαλύτερη απόκλιση τον Μάρτιο του 2016. Τέλος, στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξειδίου του πυριτίου, η μοναδική υπέρβαση του ανώτερου ορίου φαίνεται πως έγινε τον Νοέμβρη του 2015.

## 6.2. Περιθλαση ακτινών Χ.

Το διάγραμμα που προέκυψε από την μελέτη των δοκιμών στο περιθλασίμετρο ακτινών Χ, ήταν κοινό για όλα τα δοκίμια καθώς είναι κατασκευασμένα από το ίδιο υλικό και χρησιμοποιούνται στο ίδιο περιβάλλον. Το διάγραμμα αυτό δίνεται παρακάτω (**Εικόνα 36**):

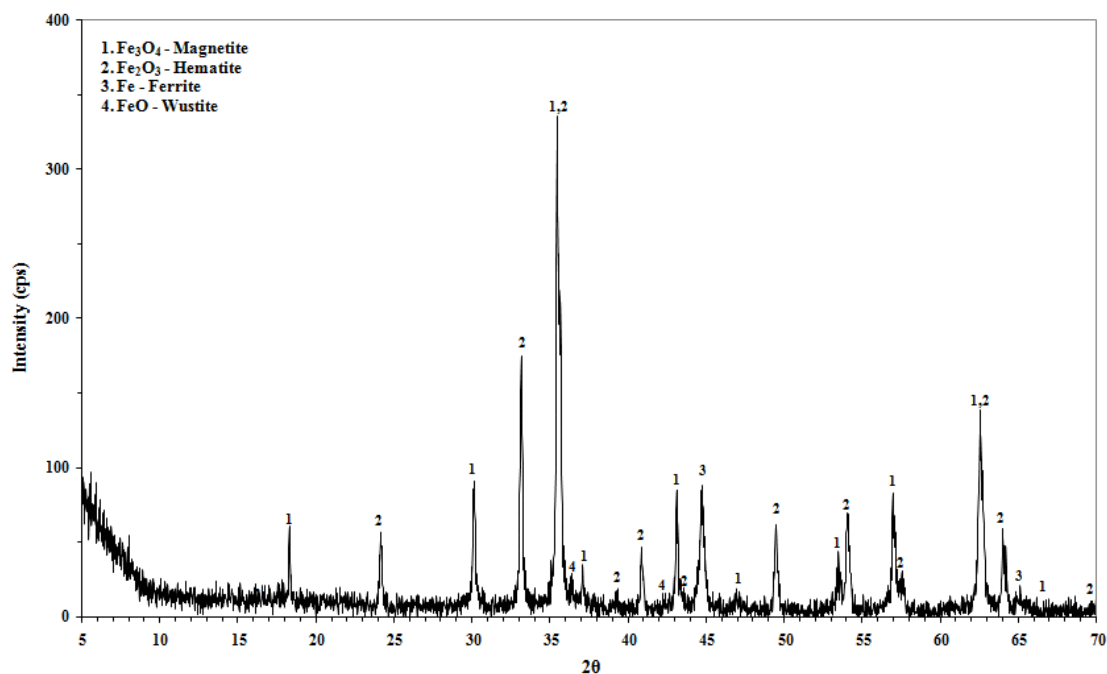


**Εικόνα 36. Διάγραμμα XRD για την σκόνη της εσωτερικής πλευράς των σωλήνων.**

Όπως παρατηρούμε, στην σκόνη που προήλθε από την εσωτερική πλευρά του σωλήνα, δηλαδή από την επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με το νερό, ανιχνεύτηκαν διάφορα οξείδια, ενυδατωμένα οξείδια (υδροξείδια) και άλλα αργιλικά συστατικά. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκαν κυρίως τα οξείδια του σιδήρου μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και

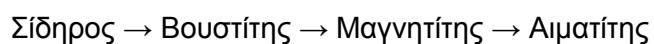
αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο καθαρός σίδηρος (φερρίτης), τα υδροξειδία με τύπο  $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$  δυο διαφορετικών δομών και τα αργιλικά συστατικά χλωρίτης ( $(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) και μοντμοριλλονίτης ( $\text{KAl}_4(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{XH}_2\text{O}$ ).

Φαίνεται λοιπόν, πως λόγω της παρουσίας του νερού κάποια από τα οξειδία ενυδατώνονται, χωρίς όμως η παρουσία τους να είναι έντονη, καθώς πιθανόν λόγω της κυκλοφορίας του νερού στον εναλλάκτη αυτά αποκολλούνται και απομακρύνονται από την επιφάνεια. Η παρουσία των αργιλικών συστατικών, θα πρέπει λογικά να αποδοθεί σε επικαθίσεις (λάσπη) οι οποίες περιέχονται στο νερό ψύξης καθώς σε αυτό περιέχεται πλήθος χημικών στοιχείων. Τέλος, τα οξειδία του σιδήρου είναι αποτέλεσμα της οξειδωσης του σιδήρου ενώ ο φερρίτης οφείλεται στην παρουσία ρινισμάτων, τα οποία κατέληξαν στο προς ανάλυση δείγμα κατά την διαδικασία απόξεσης της επιφάνειας της σωλήνας.



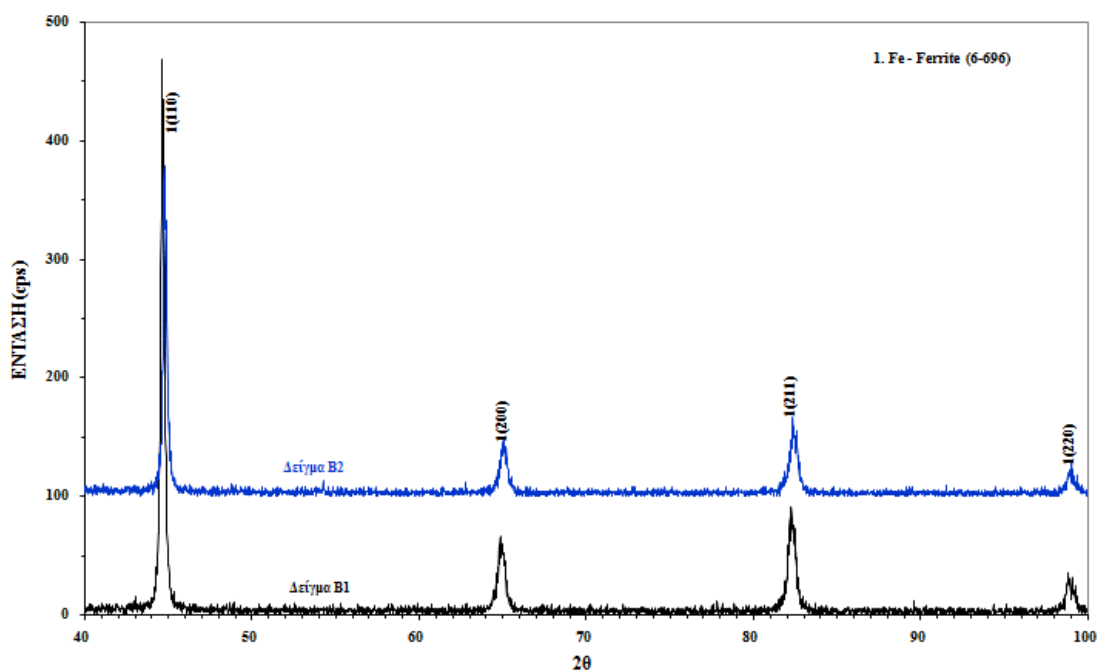
**Εικόνα 37. Διάγραμμα XRD για την σκόνη της εξωτερικής πλευράς του σωλήνα.**

Στην σκόνη των προϊόντων διάβρωσης που προήλθε από την εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα, εντοπίστηκαν μόνο τα οξειδία του σιδήρου μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και βουσίτης ( $\text{FeO}$ ) καθώς και φερρίτης, ο οποίος όμως πιθανόν οφείλεται στην παρουσία των ρινισμάτων του σωλήνα που αναφέρθηκε προηγουμένως. Η σειρά οξειδωσης του σιδήρου είναι η εξής:



Επομένως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες συναντάμε τον αιματίτη ενώ καθώς μειώνεται η θερμοκρασία τον μαγνητίτη. Συνεπώς, σε μια στρώση προϊόντων διάβρωσης που αποτελείται από οξειδία σιδήρου, η τελευταία στρώση θα αποτελεί τον αιματίτη ενώ τον αμέσως επόμενο τον μαγνητίτη. Η μικρή περιεκτικότητα σε βουσίτη πιθανόν οφείλεται στο γεγονός πως δεν είναι σταθερός σε θερμοκρασίες μικρότερες των 560°C και οξειδώνεται γρήγορα σε μαγνητίτη.

Το διάγραμμα που προέκυψε από την μελέτη του υλικού του σωλήνα στο XRD δίνεται παρακάτω (**Εικόνα 38**).



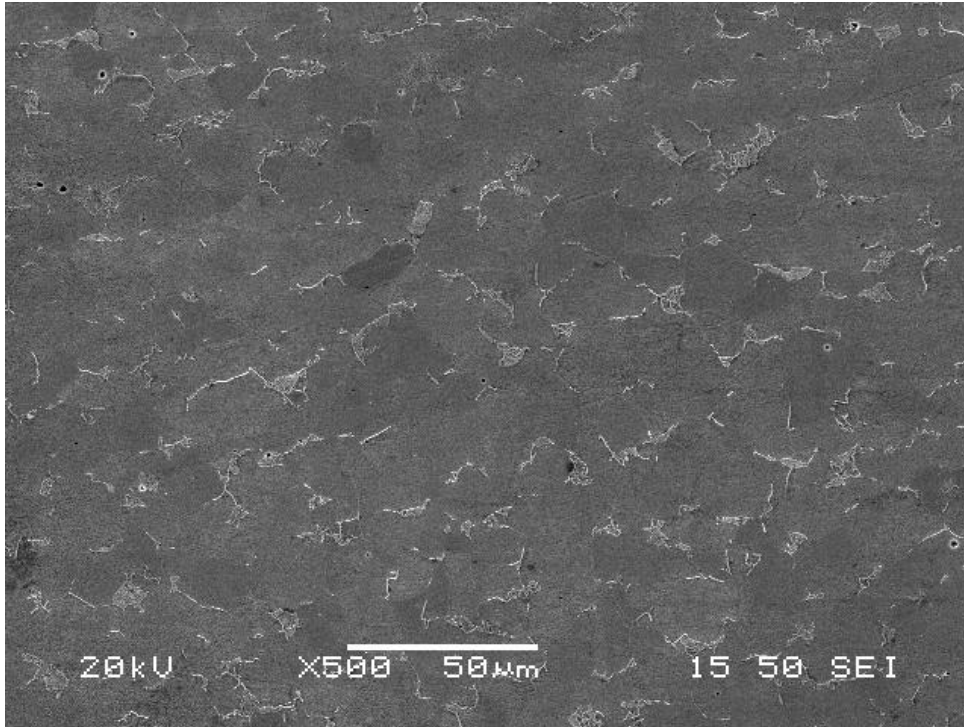
**Εικόνα 38. Διάγραμμα XRD που προέκυψε για το υλικό του σωλήνα.**

Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, το υλικό αποτελείται αποκλειστικά από φερρίτη. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σύμφωνα με την χημική σύσταση του υλικού και το διάγραμμα σιδήρου άνθρακα (Fe-C), η μικροδομή του υλικού είναι φερριτοπερλιτική. Το XRD, δεν έχει την ικανότητα να ανιχνεύσει στο παραπάνω διάγραμμα τον σεμεντίτη ( $Fe_3C$ ), συστατικό του περλίτη, καθώς το ποσοστό του είναι αρκετά μικρό εντός της μικροδομής.

### 6.3. Εξέταση της μικροδομής.

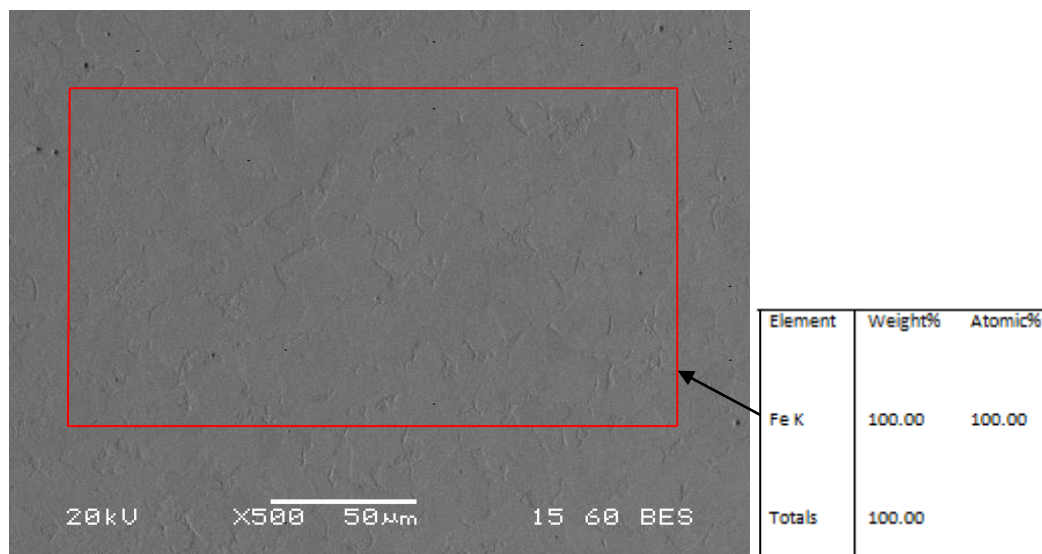
#### Δοκίμιο A1

Όπως παρατηρούμε στην εικόνα , η δομή του δοκιμίου A1 είναι φερριτοπερλιτική (**Εικόνα 39**). Συγκεκριμένα, οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στον περλίτη ενώ οι πιο σκούρες τον φερρίτη. Το μέγεθος των κόκκων είναι περίπου 15μm.



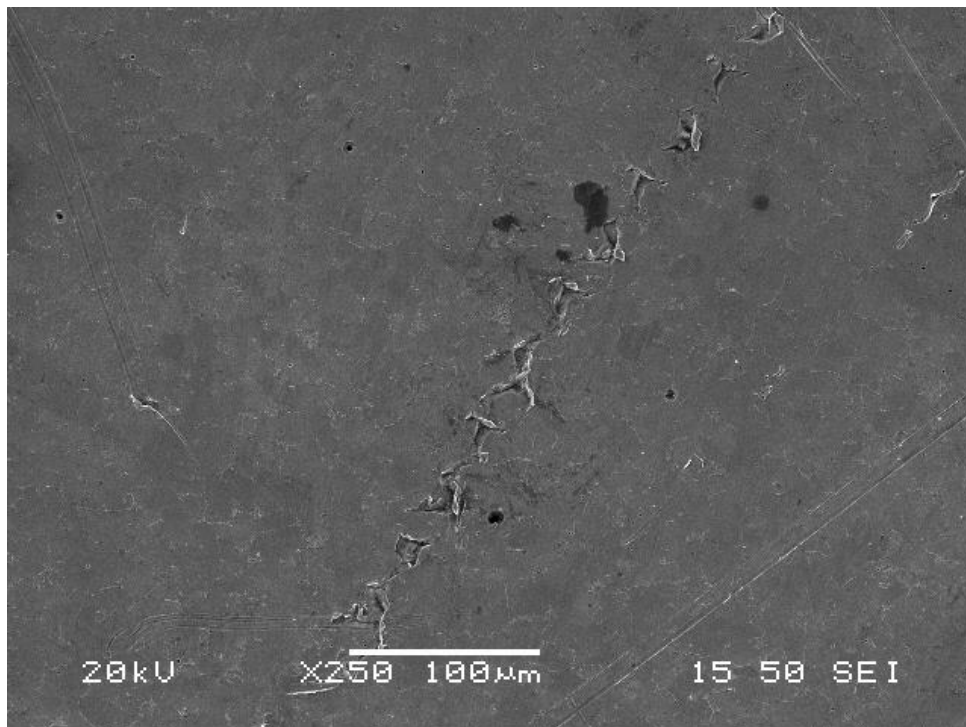
**Εικόνα 39.Μικροδομή δοκιμίου A1, σε μεγέθυνση ×500 (SEI).**

Η στοιχειακή ανάλυση μέσω του EDS στην ευρύτερη περιοχή δίνεται παρακάτω:

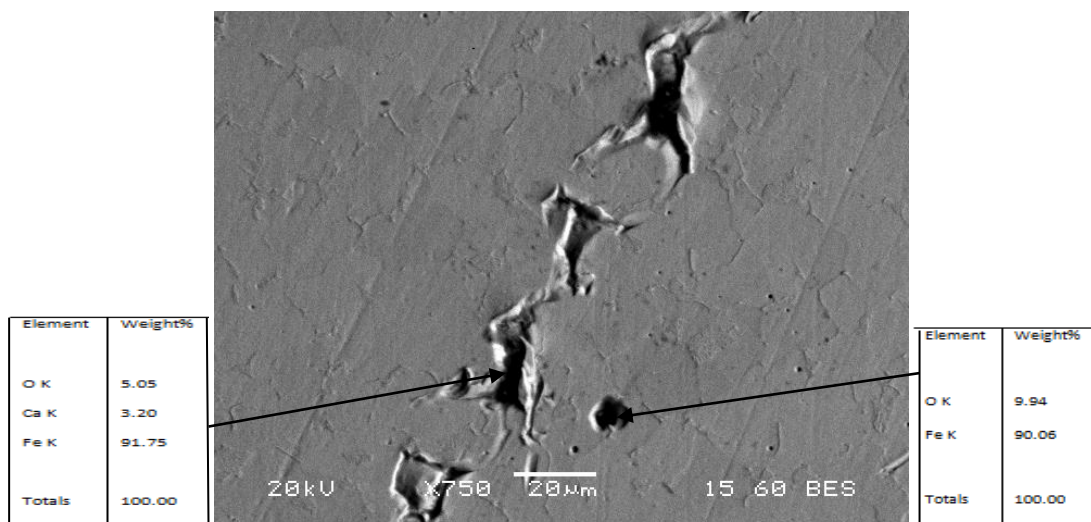


Όπως παρατηρούμε, ανιχνεύτηκε μόνο σίδηρος (100%). Το αποτέλεσμα θεωρείται λογικό καθώς ο χάλυβας που μελετάται είναι ελαφρά κραματωμένος και δεν ανιχνεύονται τα κραματικά στοιχεία σε τόσο μικρά ποσοστά.

Στο κέντρο περίπου το δοκιμίου και σε διαφορετικά σημεία κατά μήκος αυτού, εντοπίστηκε μια ιδιαίτερη μορφολογία, η οποία θυμίζει μικρές ρωγμές, η μια δίπλα στη άλλη. Οι ρωγμές αυτές, αναπτύσσονται κάθετα στο πάχος του δοκιμίου ενώ σε κάποιες περιοχές μοιάζουν να έχουν "σκάσει". Οι μορφολογίες αυτές φαίνονται στις παρακάτω εικόνες (**Εικόνα 40,41**).



**Εικόνα 40. Δοκίμιο A1, η μορφολογία που παρατηρήθηκε σε κεντρικό σημείο, σε μεγέθυνση  $\times 250$  (SEI).**



**Εικόνα 41. Δοκίμιο A1, η μορφολογία που παρατηρήθηκε σε μεγαλύτερη μεγέθυνση  $\times 750$  (BES).**

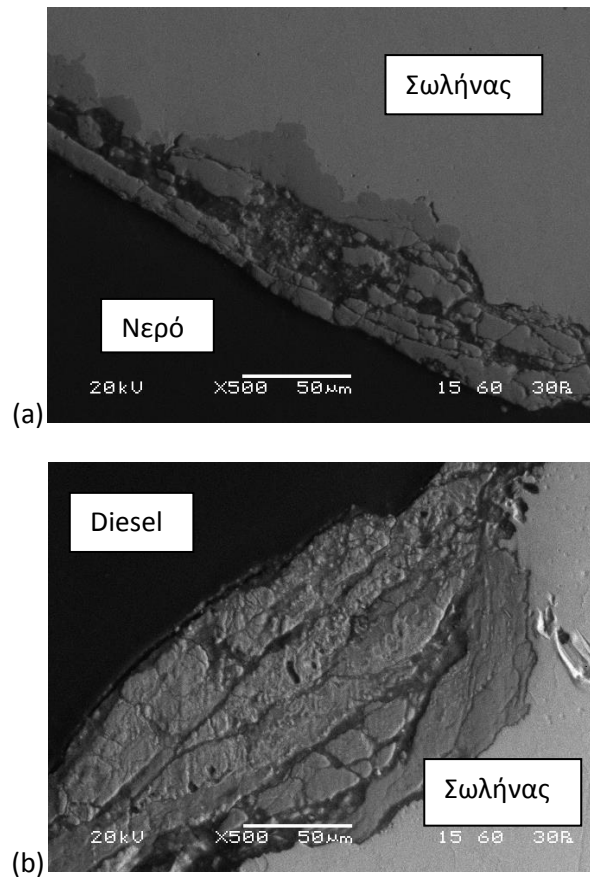
Η στοιχειακή ανάλυση, όπως φαίνεται παραπάνω εντόπισε στο εσωτερικό της ρωγμής, εκτός από σίδηρο (91.75%), οξυγόνο (5.05%) και ασβέστιο (3.20%). Επιπλέον, το σημείο δίπλα σε μια εκ των ρωγμών αποτελεί κάποιο οξειδίο του σιδήρου καθώς εντοπίστηκε σε αυτό σίδηρος (90.06%) και οξυγόνο (9.94%).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (48), η παραπάνω μορφολογία αντιστοιχεί στον μηχανισμό **“Ρηγμάτωση λόγω έκλυσης υδρογόνου προσανατολισμένη κατά την διεύθυνση της τάσης (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking-SOHIC)”**, που εμφανίζεται με τη μορφή σειρών μικρών ρωγμών, οι οποίες βρίσκονται η μια δίπλα στην άλλη και διαπερνούν το υλικό με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια, όπως στην περίπτωση μας.

#### Προϊόντα της διάβρωσης:<sup>2</sup>

Εσωτερική Πλευρά Σωλήνα-Πλευρά Νερού: Όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 42α**, στην πλευρά του νερού το οξείδιο μοιάζει να αποτελείται από διαφορετικές στρώσεις, άλλες πιο σκουρόχρωμες και άλλες πιο ανοιχτόχρωμες.

<sup>2</sup> Στα προϊόντα διάβρωσης περιλαμβάνονται σε όλα τα δοκίμια και οι πιθανές επικαθίσεις, ωστόσο καθώς δεν είναι εύκολος ο διαχωρισμός μεταξύ επικαθίσεων και προϊόντων διάβρωσης, θα αναφέρονται σε όλα τα δοκίμια μαζί, ως “Προϊόντα Διάβρωσης”.



**Εικόνα 42. Προϊόντα διάβρωσης του σωλήνα στην πλευρά του νερού (a) και στην πλευρά του diesel (b) σε μεγέθυνση  $\times 200$  (BES).**

Τα προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του σωλήνα που έρχεται σε επαφή με το ντίζελ εμφανίζουν διαφορετική μορφολογία (**Εικόνα 42β**). Συγκεκριμένα, οι στρώσεις των προϊόντων διάβρωσης μοιάζουν πιο συμπαγείς. Σύμφωνα με το XRD στην εξωτερική σκόνη, αποτελούνται μόνο από τα οξειδία του σιδήρου. Επομένως, σύμφωνα και με την σειρά οξειδωσης, το κατώτερο στρώμα οξειδίου που έρχεται σε επαφή με τον σωλήνα πιθανόν αποτελείται από μαγνητίτη ενώ προς την πλευρά του ντίζελ συναντάται ο αιματίτης.

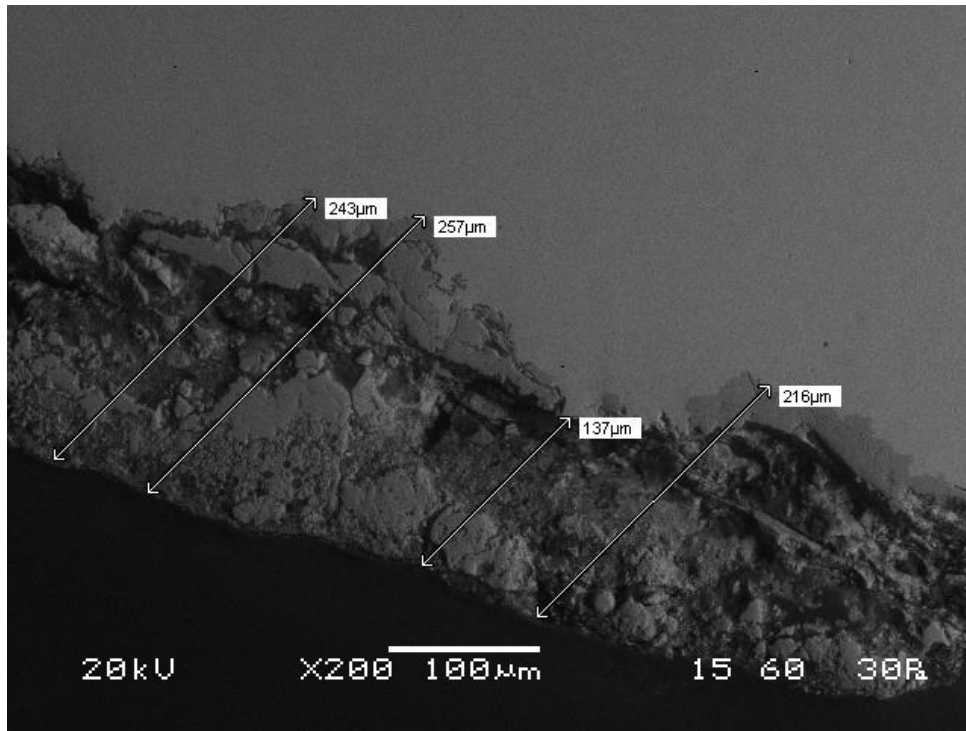
#### Πάχη προϊόντων διάβρωσης:

Τα πάχη των οξειδίων στην εσωτερική και την εξωτερική πλευρά του σωλήνα, μετρήθηκαν με τη βοήθεια του SEM.

Εσωτερική πλευρά-Πλευρά νερού: Στην πλευρά του νερού, τα πάχη των οξειδίων στο δοκίμιο A1 κυμαίνονται μεταξύ 43.4 και 262 $\mu\text{m}$ . Ενδεικτικά, δίνονται οι μετρήσεις

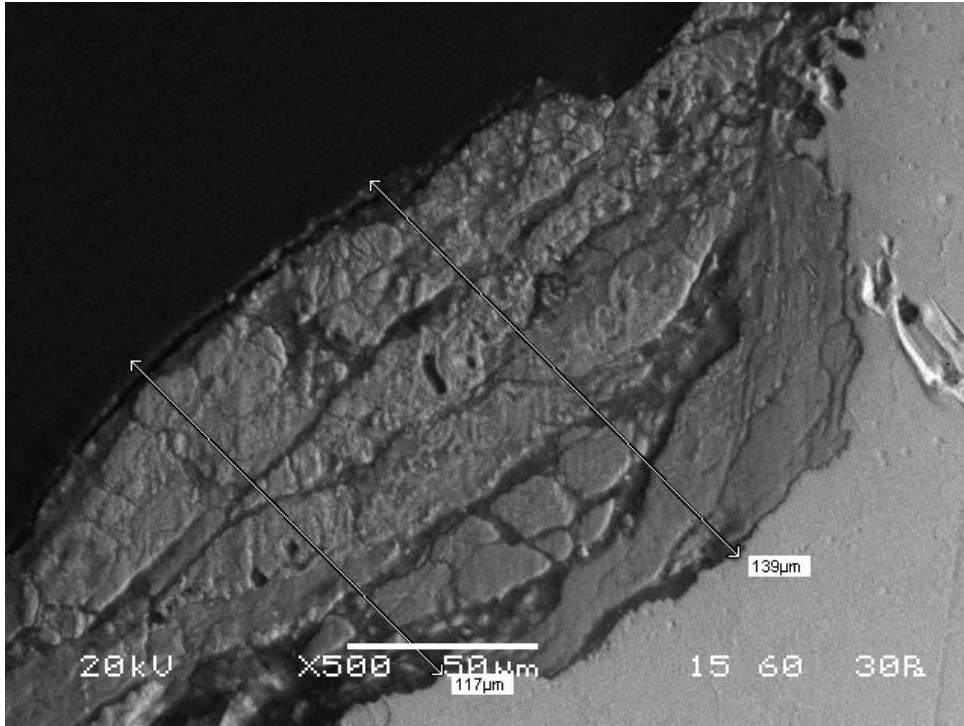


του μεγαλύτερου σε πάχος προϊόντος διάβρωσης που βρέθηκε στο δοκίμιο αυτό (Εικόνα 43).



**Εικόνα 43. Μετρήσεις πάχους προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού, σε μεγέθυνση  $\times 200$  (BES).**

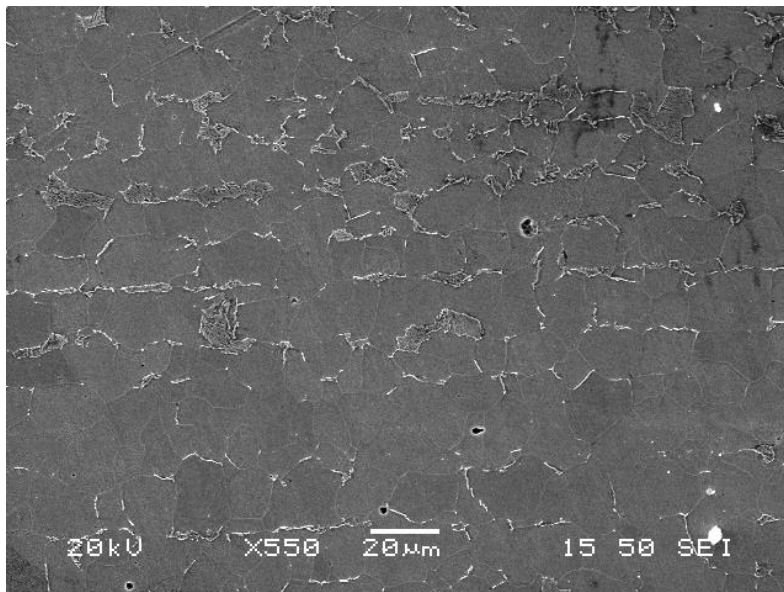
Εξωτερική Πλευρά-Πλευρά Diesel: Στην πλευρά του diesel, τα πάχη των οξειδίων στο δοκίμιο A1 κυμαίνονται μεταξύ 40.4 και 139 $\mu\text{m}$ . Ενδεικτικά δίνονται οι μετρήσεις του μεγαλύτερου σε πάχος προϊόντος διάβρωσης που βρέθηκε στην πλευρά αυτή (Εικόνα 44).



**Εικόνα 44.Μετρήσεις πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του dieles, σε μεγέθυνση ×500 (BES).**

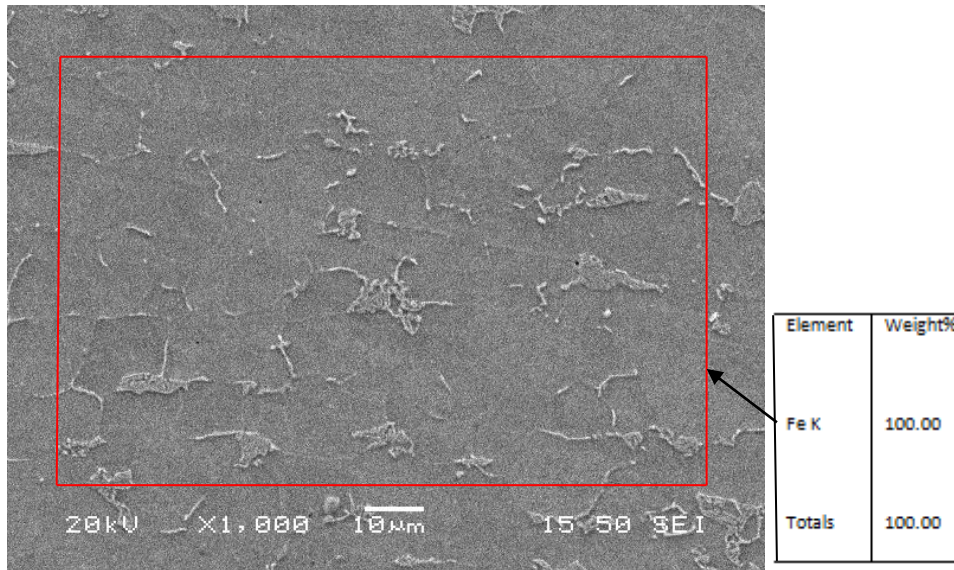
**Δοκίμιο A2:**

Παρακάτω φαίνεται η μικροδομή του δοκιμίου A2 στην ευρύτερη περιοχή (**Εικόνα 45**). Όπως παρατηρείται, είναι χαρακτηριστική φερριτοπερλιτική και ο περλίτη ξεχωρίζει ως η πιο ανοιχτόχρωμη φάση. Το μέγεθος του κόκκου είναι περίπου 15μm.



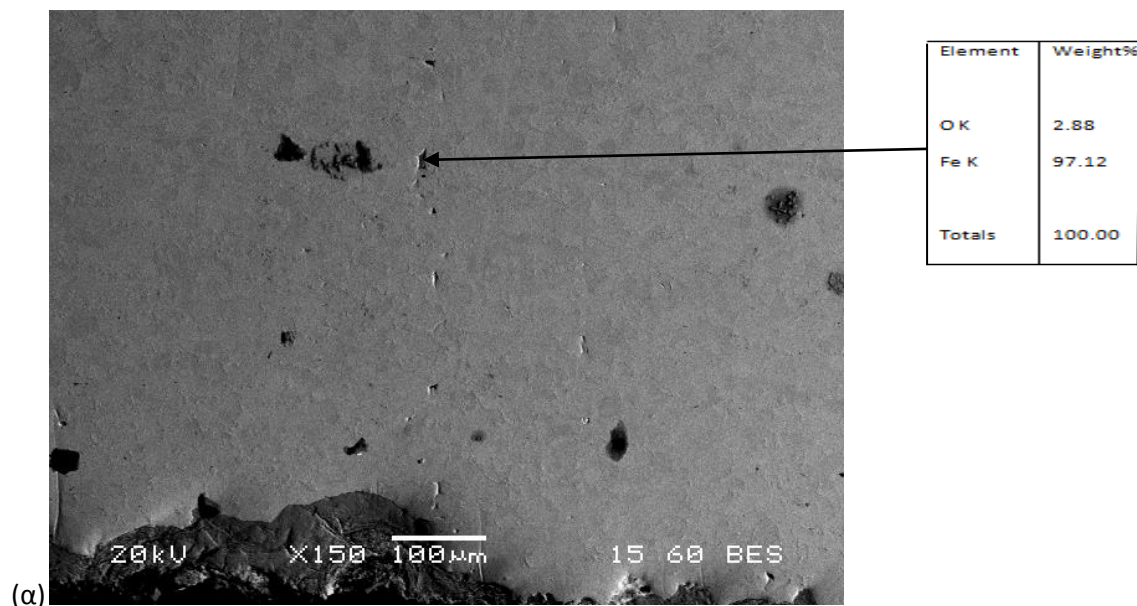
**Εικόνα 45.Μικροδομή δοκιμίου A2 στην ευρύτερη περιοχή (SEI).**

Η ημιποσοτική ανάλυση της ευρύτερης περιοχής επιβεβαιώνει την σύσταση του παρόντος χάλυβα καθώς και πάλι ανιχνεύεται μόνο σίδηρος (100% Fe) (**Εικόνα 46**).



**Εικόνα 46.** Ημιποσοτική ανάλυση της ευρύτερης περιοχής του δοκιμίου A2.

Σε δυο περιοχές, και οι δυο κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα, εντοπίστηκε μια μορφολογία παρόμοια με αυτήν που εντοπίστηκε στο δοκίμιο A1. Στην **Εικόνα 47α** παρατηρούμε πως η μορφολογία θυμίζει μικρές ρωγμές, η μια δίπλα στην άλλη οι οποίες όπως δεν διακρίνονται καθαρά ενώ φαίνεται πως φτάνουν έως και την εξωτερική επιφάνεια. Αντίθετα, στην **Εικόνα 47β**, οι ρωγμές είναι πιο έντονες, μπορούν να διακριθούν ευκολότερα και η απόσταση μεταξύ τους είναι πολύ μικρή.



(α)



**Εικόνα 47. Μορφολογία που εντοπίστηκε στο δοκίμιο A2, σε δυο περιοχές κοντά στην εξωτερική επιφάνεια, σε μεγέθυνση a)×150 b)×100 (BES).**

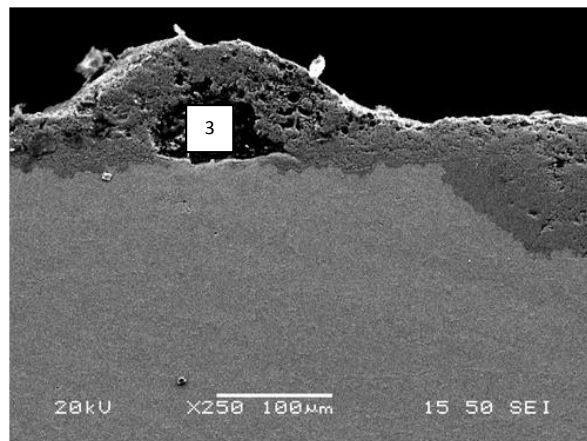
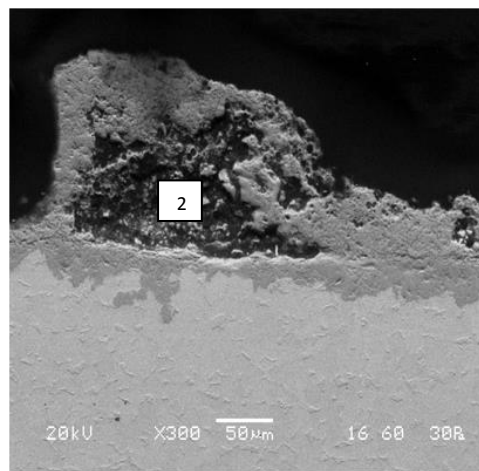
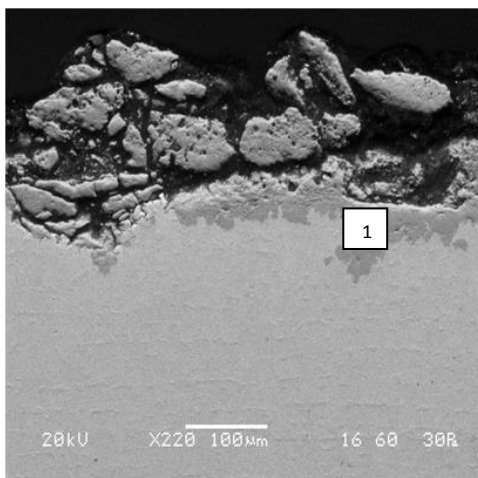
Δίπλα στις παραπάνω μορφολογίες που εντοπίστηκαν αλλά και στο υπόλοιπο υλικό διακρίνονται ορισμένες πιο σκούρες φάσεις. Η ημιποσοτική ανάλυση σε αυτές, έδειξε πως αποτελούνται από οξειδία του σιδήρου. Επιπλέον, η ανάλυση εντός των ρωγμών εντόπισε σε σημείο της ρωγμής της εικόνας 47α μόνο σίδηρο (97.12%) και οξυγόνο (2.88%) ενώ σε σημείο της ρωγμής της **Εικόνας 47β** εκτός του σιδήρου (90.57%) και του οξυγόνου (7.16%), εντοπίστηκε και ασβέστιο (2.26%).

#### Προϊόντα διάβρωσης:

Εσωτερική Πλευρά Σωλήνα-Πλευρά Νερού: Όπως παρατηρούμε στις παρακάτω εικόνες (**Εικόνα 48**) τα προϊόντα διάβρωσης που βρίσκονται στην πλευρά του νερού, εμφανίζουν διαφορετικές στρώσεις διαφορετικών χρωματικών αποχρώσεων. Η ημιποσοτική ανάλυση στην πιο ανοιχτόχρωμη περιοχή (σημείο 1) και στην πιο σκουρόχρωμη (σημείο 2) καθώς και σε μια ενδιάμεση θέση (σημείο 3), έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 7**. Όπως προκύπτει, στα σημεία 1 και 2, ανιχνεύεται μόνο σίδηρος και οξυγόνο, ωστόσο στο σημείο 1 το ποσοστό του οξυγόνου είναι αρκετά μεγαλύτερο, γεγονός που επιβεβαιώνει την διαφορετική σύστασή τους. Αντίθετα, στο σημείο 3 ανιχνεύονται εκτός του σιδήρου και του οξυγόνου, άλλα χημικά στοιχεία και συγκεκριμένα αλουμίνιο (Al), πυρίτιο (Si) και κάλιο (K). Η παρουσία των χημικών αυτών στοιχείων, υποδηλώνει την ύπαρξη αργιλοπυριτικών συστατικών τα οποία εντόπισε και το XRD, η οποία οφείλεται στα συστατικά του νερού.

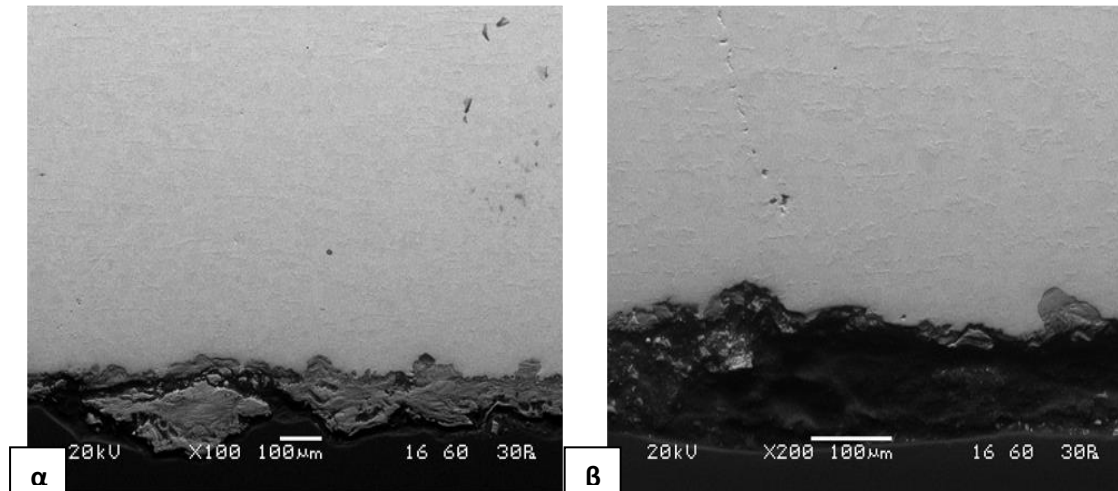
Πίνακας 7. Ημιοσοτικές αναλύσεις στα σημεία 1, 2 και 3 της εικόνας 48.

	Ποσοστό Fe (%)	Ποσοστό O <sub>2</sub> (%)	Ποσοστό Al (%)	Ποσοστό Si (%)	Ποσοστό K (%)
Σημείο 1	71.52	28.48	-	-	-
Σημείο 2	81.95	18.05	-	-	-
Σημείο 3	39.21	43.19	6.46	9.04	2.10



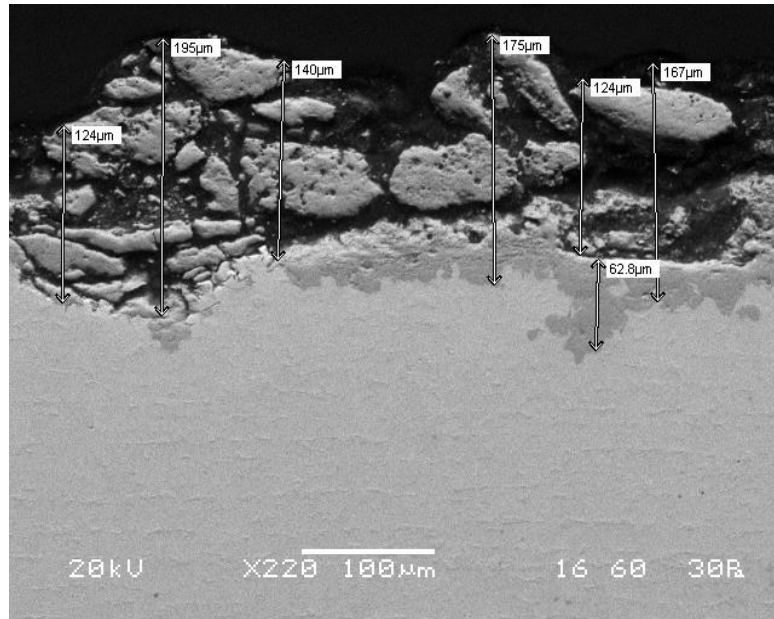
Εικόνα 48. Οξείδια στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση α)×220 και β)×300 (BES).

Εξωτερική Πλευρά Σωλήνα-Πλευρά Ντίζελ: Τα οξειδία του σιδήρου στην πλευρά του ντίζελ, φαίνονται παρακάτω (**Εικόνα 49**). Όπως παρατηρείται, μοιάζει να αποτελούνται από λιγότερες στρώσεις, συγκριτικά με τα οξειδία στην πλευρά του νερού, ενώ απουσιάζει η πιο ανοιχτόχρωμη στρώση. Επίσης, στην **Εικόνα 49β**, μοιάζει ορισμένα οξειδία να έχουν αποκολληθεί καθώς η περιοχή είναι πιο μαύρη και απουσιάζουν οι στρώσεις.

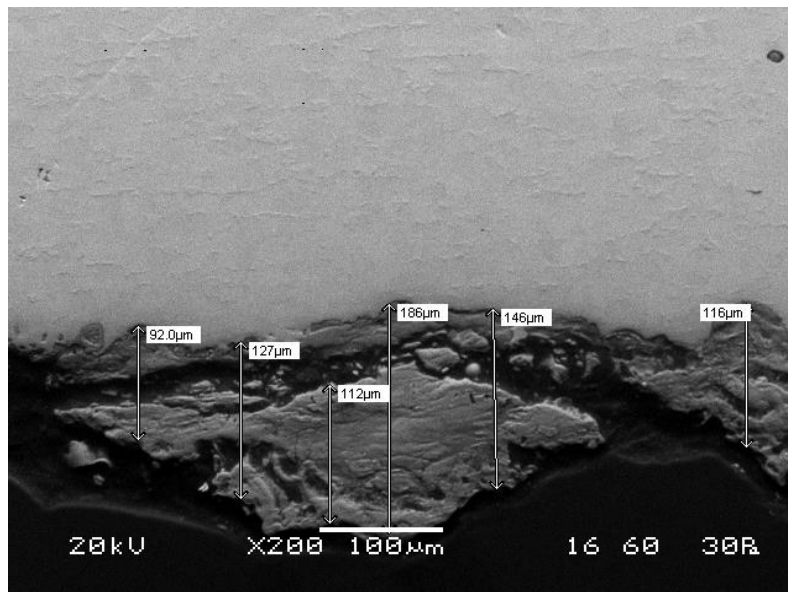


**Εικόνα 49. Οξειδία στην πλευρά του diesel σε διαφορετικά σημεία σε μεγέθυνση  $\times 100$  και  $\times 200$  (BES).**

Πάχη οξειδίων: Οι μετρήσεις των οξειδίων και των άλλων προϊόντων διάβρωσης στις δυο πλευρές δίνονται παρακάτω (**Εικόνες 50,51**). Στην πλευρά του νερού, τα πάχη κυμαίνονται μεταξύ 36 και 195 $\mu\text{m}$ , ενώ στην πλευρά του diesel μεταξύ 57 και 186 $\mu\text{m}$ . Επομένως, οι διαφορές στα πάχη μεταξύ των δυο πλευρών είναι πολύ μικρές.



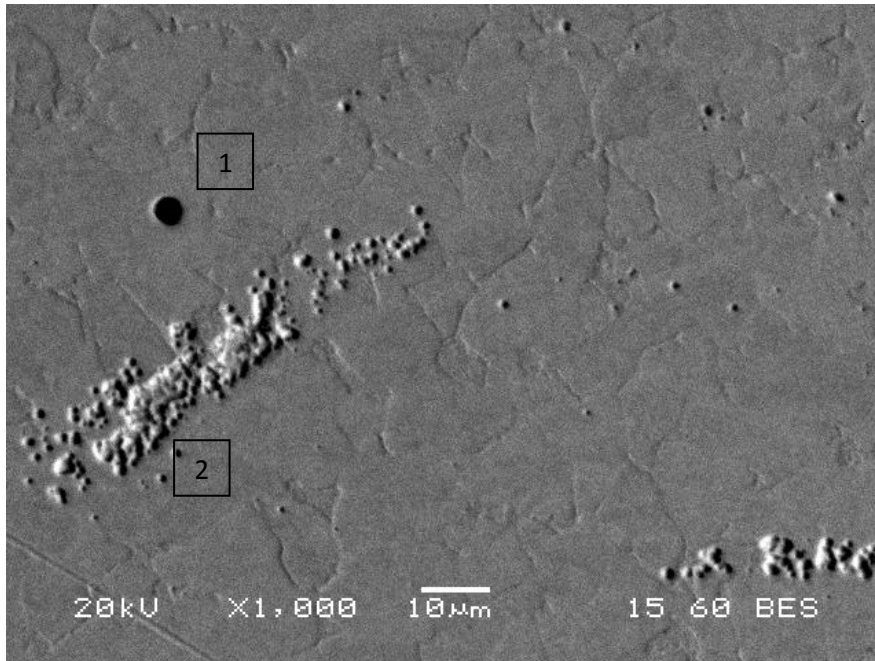
Εικόνα 50. Μέτρηση πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση  $\times 220$  (BES).



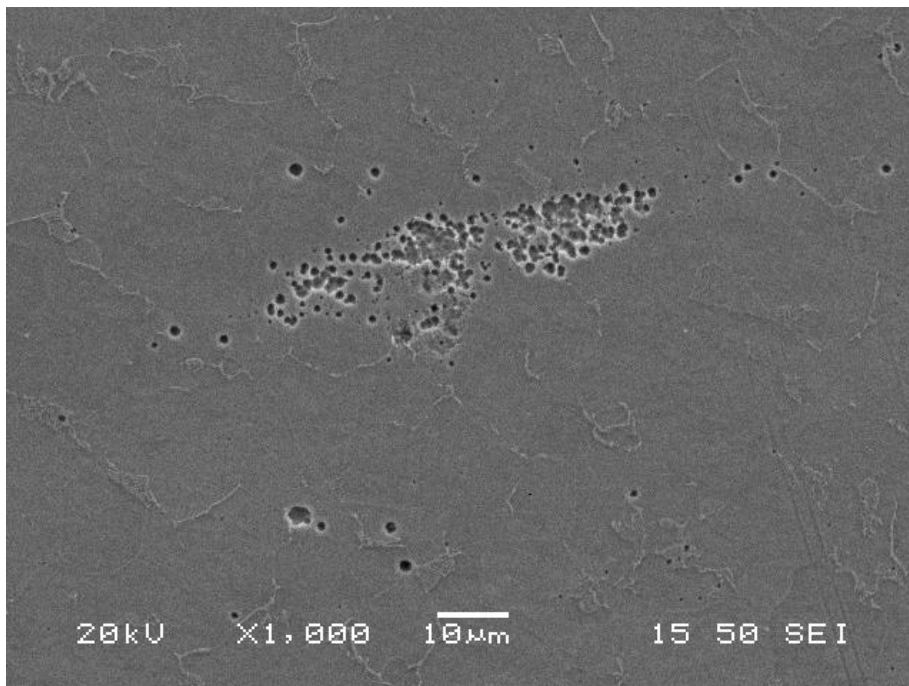
Εικόνα 51. Μέτρηση πάχους των οξειδίων στην πλευρά του diesel σε μεγέθυνση  $\times 200$  (BES).

### Δοκίμιο B1

Η δομή του B1, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 52**, είναι χαρακτηριστική φερριτοπερλιτική, ωστόσο εμφανίζεται και μια άλλη μορφολογία που θυμίζει μικρές σπές, συγκεντρωμένες ή μια δίπλα στην άλλη (**Εικόνες 52,53**). Η ημιποσοτική ανάλυση στα σημεία 1,2 δίνεται στον **Πίνακα 8**.



**Εικόνα 52. Μορφολογία που παρατηρήθηκε στο κέντρο της μικροδομής του δοκιμίου B1.**



**Εικόνα 53. Μορφολογία που εντοπίστηκε στο κέντρο του δοκιμίου B1.**

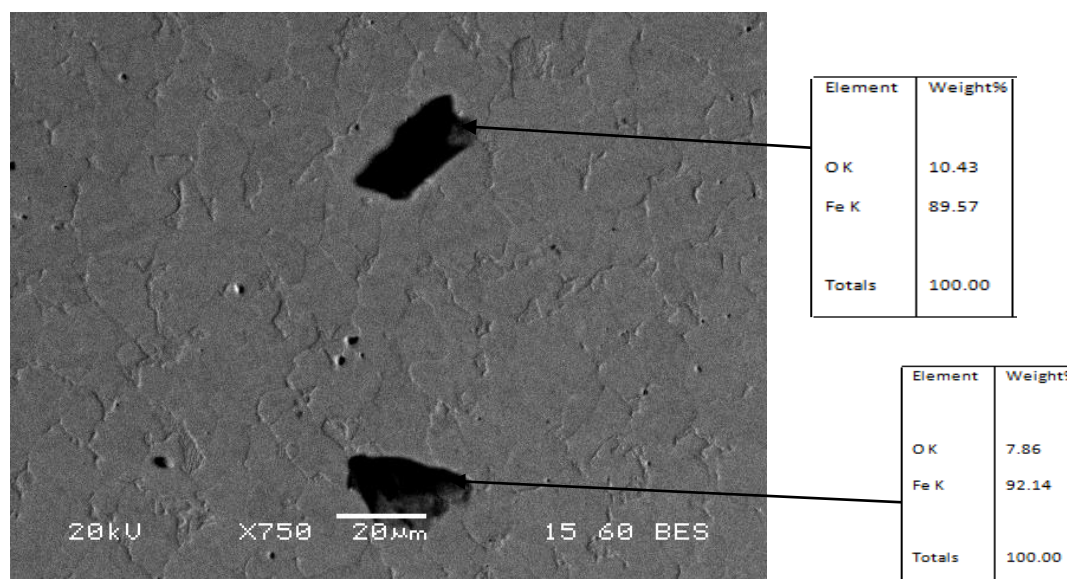


Πίνακας 8. Ημιποσοτικές αναλύσεις των σημείων 1 και 2 της εικόνας 52.

Σημείο	Ποσοστό Fe (%)	Ποσοστό O (%)
Σημείο 1	92.84	7.16
Σημείο 2	100	-

Η μορφολογία αυτή, σύμφωνα με την βιβλιογραφία (64) (65), είναι αποτέλεσμα της διάβρωσης με βελονισμούς ή οπές, γνωστή κυρίως με τον όρο "pitting". Στη διάβρωση αυτού του τύπου, οι οπές εμφανίζονται είτε διάσπαρτες στην επιφάνεια του υλικού είτε τόσο κοντά η μια στην άλλη που δίνουν την όψη μιας ενιαίας τραχιάς επιφάνειας. Στην παραπάνω εικόνα, παρατηρούνται τόσο μεμονωμένες όσο και ενωμένες μεταξύ τους οπές.

Ωστόσο, σε γειτονικές περιοχές, εντοπίστηκαν επίσης "ξένες" φάσεις, πιο σκουρόχρωμες (Εικόνα 54) οι οποίες θα μπορούσαν να έχουν συνεισφέρει στην τοπική ανομοιογένεια της περιοχής. Η ημιποσοτική ανάλυση αυτών φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 54 . "Ξένες" φάσεις που εντοπίστηκαν στην μικροδομή του δοκιμίου B1 και ημιποσοτικές αναλύσεις αυτών σε μεγέθυνση  $\times 750$  (SEI).

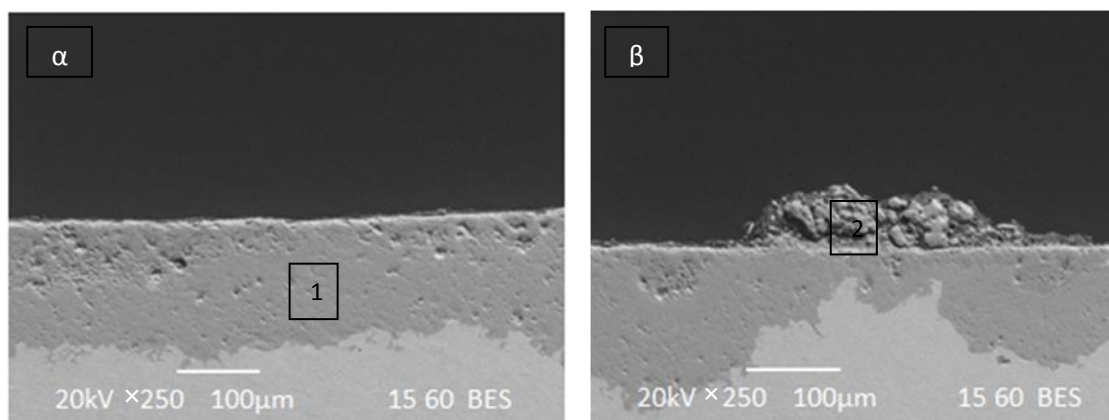
Προκύπτει λοιπόν, πως οι φάσεις αυτές αποτελούν οξειδία, τα οποία θα μπορούσαν να έχουν εισέλθει στην μικροδομή από τις δυο επιφάνειες στις οποίες ανιχνεύθηκαν, μέσω κάποιας ρωγμής σε κάποιο γειτονικό σημείο.

Προϊόντα διάβρωσης: Στην πλευρά του νερού, τα προϊόντα διάβρωσης σχημάτισαν σε κάποιες περιοχές προϊόντα διάβρωσης ομοιόμορφου πάχους και χρώματος, κατά μήκος της επιφάνειας (**Εικόνα 55α**), ενώ σε άλλες εμφανίστηκαν και πάλι σε διαφορετικές στρώσεις, διαφορετικών χρωμάτων (**Εικόνα 55β**). Η ημιποσοστική ανάλυση σε δυο σημεία (1,2) έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 9**.

**Πίνακας 9. Ημιποσοστική ανάλυση στα σημεία 1 και 2 της εικόνας 55.**

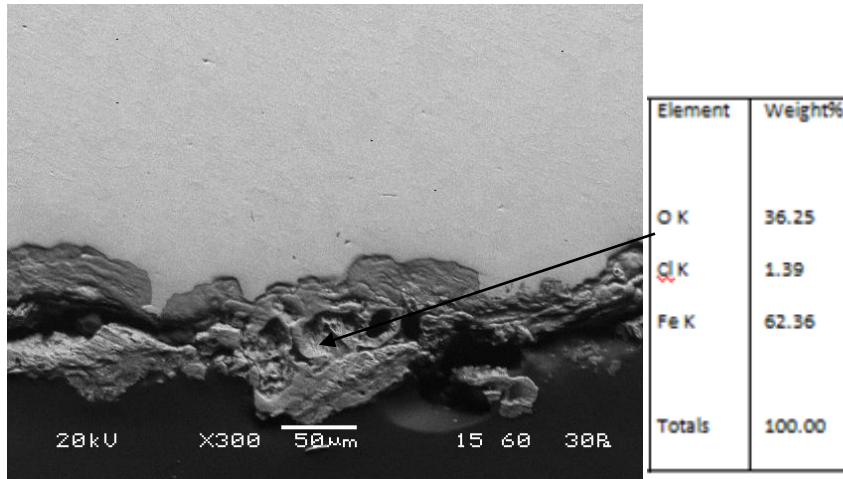
Σημείο	Ποσοστό Fe(%)	Ποσοστό O (%)
Σημείο 1	70.64	29.36
Σημείο 2	70.92	29.08

Όπως προκύπτει από τις αναλύσεις, ανιχνεύεται μόνο σίδηρος και οξυγόνο, σε ποσοστά περίπου 71% και 29% αντίστοιχα και δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη σύσταση μεταξύ των δυο σημείων.



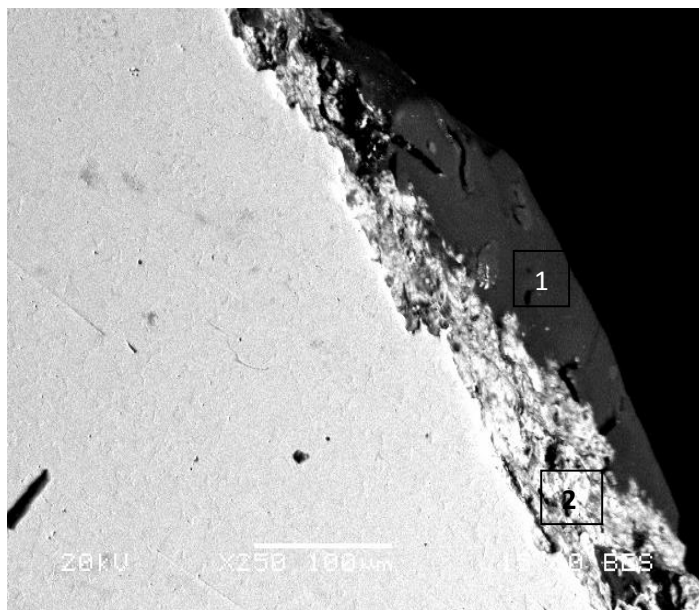
**Εικόνα 55. Προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του νερού στο δοκίμιο B1, α)ομοιόμορφου πάχους β) με διαφορετικές στρώσεις, σε μεγέθυνση ×250 (BES).**

Στην πλευρά του diesel, τα οξειδία ήταν πιο σκούρου χρώματος και οι στρώσεις που σχημάτισαν δεν είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτες μεταξύ τους. Εντός των οξειδίων, βρέθηκαν σημεία που μοιάζουν με μεγάλες οπές, πιθανόν λόγω της απομάκρυνσης οξειδίων λόγω της ροής του ρευστού, ενώ σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας εντοπίστηκε μια πιο σκουρόχρωμη στρώση στο σημείο επαφής των οξειδίων με το ντίζελ (**Εικόνα 56,57**).



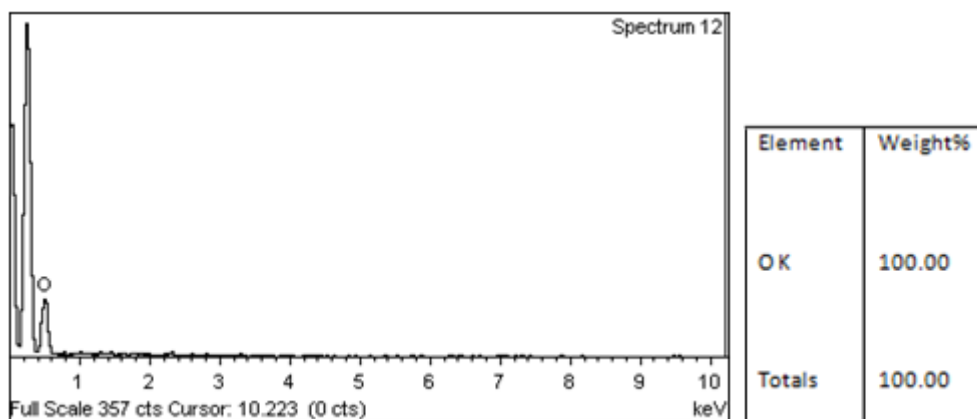
**Εικόνα 56. Οξειδία στην πλευρά του diesel, του δοκιμίου B1 σε μεγέθυνση x300 (BES).**

Σύμφωνα με την ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση που δίνεται παραπάνω, εκτός από τον σίδηρο και το οξυγόνο, στοιχεία αναμενόμενα αφού γνωρίζουμε πως έχουμε οξειδία, εντοπίστηκε και χλώριο σε ποσοστό 1.39%.



**Εικόνα 57. Οξειδία στην πλευρά του diesel στο δοκίμιο B1 και πιο σκουρόχρωμη στρώση στο πάνω μέρος, σε μεγέθυνση x250 (BES).**

Η ημιποσοτική ανάλυση στο σημείο 1, έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα όπου φαίνεται πως ανιχνεύθηκε μόνο οξυγόνο. Ωστόσο, στο διάγραμμα που προκύπτει κατά την ανάλυση μέσω του EDS, φαίνεται πως η καμπύλη του άνθρακα, αριστερά του οξυγόνου, είναι πολύ υψηλή. Γενικά, θεωρείται πως το EDS δεν έχει την ικανότητα να ανιχνεύσει τον άνθρακα, καθώς είναι ένα ιδιαίτερα ελαφρύ στοιχείο (Ατομικός αριθμός=12), ωστόσο η κλίση της καμπύλης θα μπορούσε να υποδηλώνει ένα υψηλό ποσοστό αυτού.



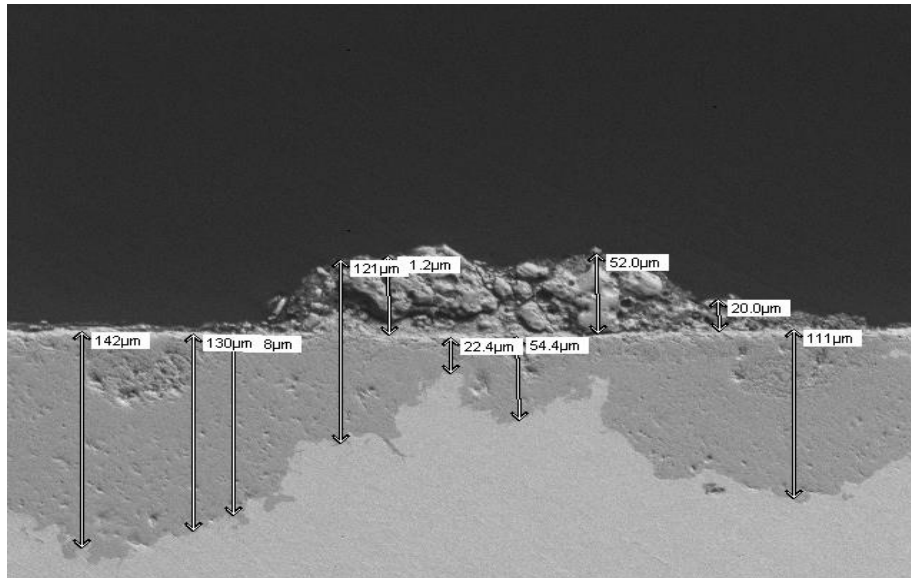
**Εικόνα 58. Διάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση του EDS στο σημείο 1 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής σε πίνακα (δεξιά).**

Η ημιποσοτική ανάλυση στο σημείο δυο, έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 10**. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, στο σημείο ανιχνεύτηκαν εκτός από σίδηρο και οξυγόνο, αναμενόμενα συστατικά των οξειδίων, τα εξής πρόσθετα στοιχεία: θείο, πυρίτιο και χλώριο.

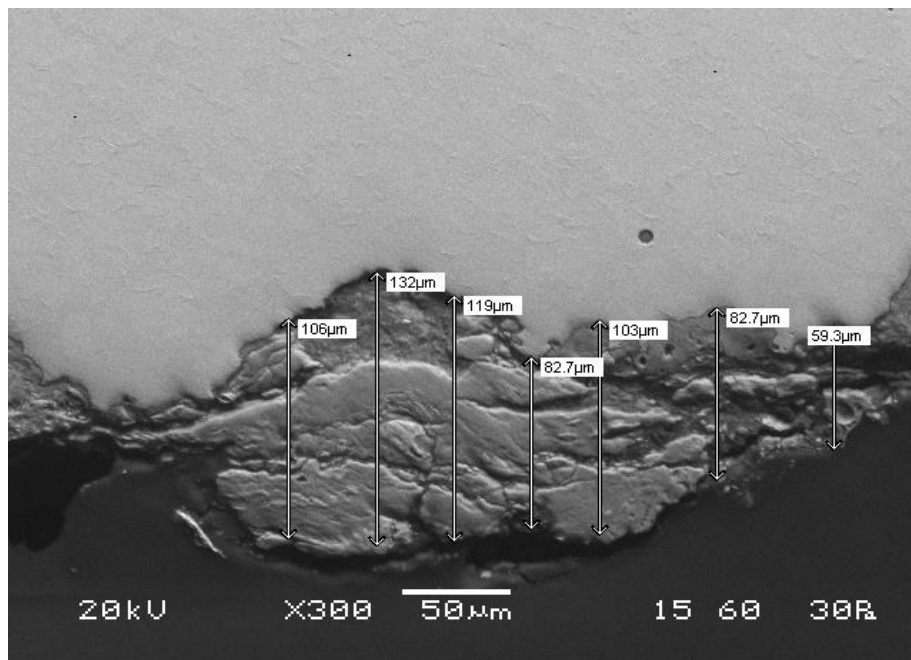
**Πίνακας 10. Ημιποσοτική ανάλυση του σημείου 2 της εικόνας 57.**

	Fe (%)	O (%)	S (%)	Si (%)	Cl (%)
<b>Σημείο 2</b>	68.03	29.24	0.93	0.74	1.16

Πάχη προϊόντων διάβρωσης: Οι μετρήσεις των διαφόρων προϊόντων διάβρωσης στις δυο επιφάνειες του σωλήνα έδωσαν τα εξής αποτελέσματα. Στην πλευρά του νερού, τα πάχη κυμαίνονται μεταξύ 67 και 142  $\mu\text{m}$  ενώ στην πλευρά του diesel, μεταξύ 35.3 και 132 $\mu\text{m}$ . Επομένως, στην πλευρά του diesel τα πάχη είναι πιο ανομοιόμορφα συγκριτικά με την εσωτερική πλευρά του σωλήνα, γεγονός που επιβεβαιώνει και τις παρατηρήσεις που έγιναν παραπάνω. Ενδεικτικά, δίνονται κάποιες μετρήσεις στις **Εικόνες 59,60**.



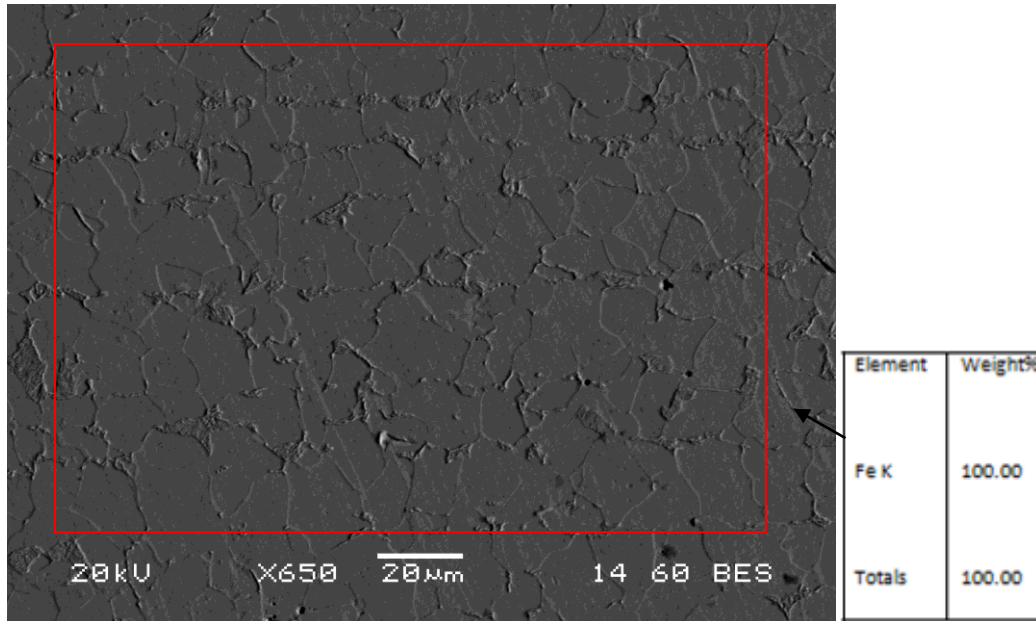
**Εικόνα 59. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού, μεγέθυνση  $\times 250$  (BES).**



**Εικόνα 60. Μέτρηση πάχους οξειδίων στην πλευρά του ντίζελ, μεγέθυνση  $\times 300$  (BES).**

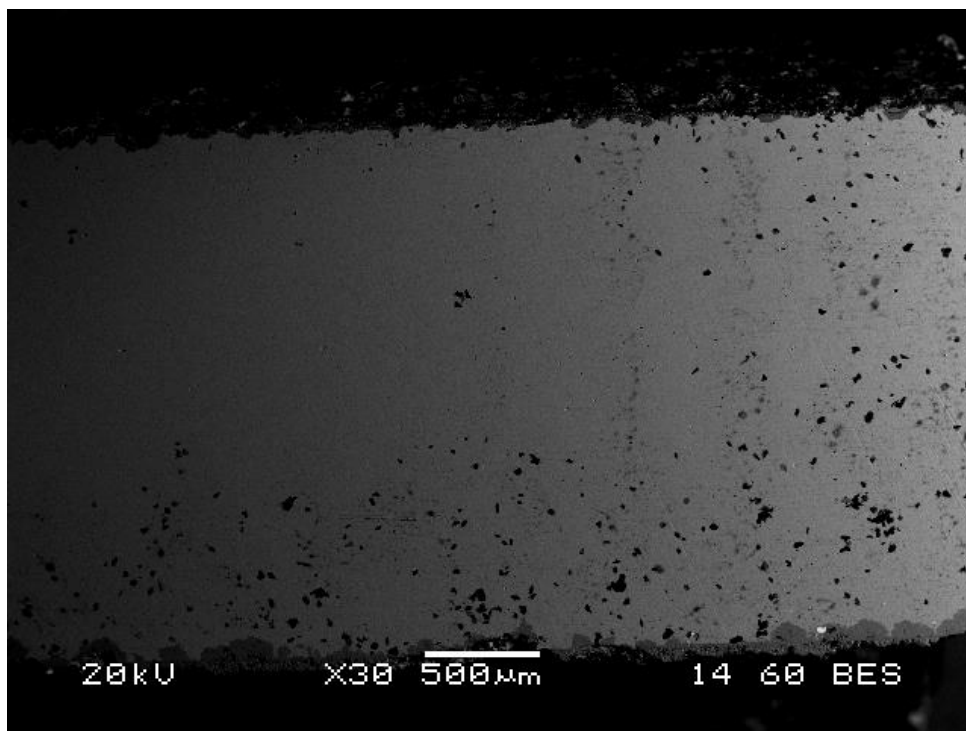
### **Δοκίμιο B2**

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 61**, το δοκίμιο B2 εμφανίζει χαρακτηριστική φερριτοπερλιτική δομή, το οποίο επιβεβαιώθηκε και μέσω της ημιποσοτικής ανάλυσης στην περιοχή, η οποία ανίχνευσε μόνο σίδηρο, σε ποσοστό 100% .



**Εικόνα 61. Μικροδομή δοκιμίου B2 και ημιοσοτική ανάλυση της περιοχής σε μεγέθυνση ×650 (BES).**

Από την παρατήρηση του υλικού σε μικρή μεγέθυνση (×30), όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 62**, φαίνεται πως υπάρχουν πολλές σκουρόχρωμες “ξένες” φάσεις, διεσπαρμένες κυρίως κοντά στα τοιχώματα του σωλήνα.



**Εικόνα 62. Σκουρόχρωμες “ξένες” φάσεις διεσπαρμένες στην μικροδομή του δοκιμίου B2 σε μεγέθυνση ×30 (BES).**

Η ημιποσοστική ανάλυση σε ορισμένες από αυτές τις φάσεις, δίνεται στον **Πίνακα 11**.

**Πίνακας 11. Ημιποσοστική ανάλυση των ορισμένων "ξένων" φάσεων που εντοπίστηκαν στην μικροδομή.**

	Fe (%)	O (%)	Na (%)	S (%)	Si (%)	Cl (%)	K (%)	Al (%)	Mg (%)	Ca (%)
Σημείο 1	<b>52.85</b>	<b>22.25</b>	<b>11.16</b>	<b>1.60</b>	-	<b>8.08</b>	<b>4.07</b>	-	-	-
Σημείο 2	<b>66.39</b>	<b>24.38</b>	<b>2.51</b>	-	<b>2.47</b>	<b>1.71</b>	-	-	<b>2.53</b>	-
Σημείο 3	<b>39.46</b>	<b>31.69</b>	<b>6.38</b>	<b>0.87</b>	<b>8.06</b>	<b>4.03</b>	<b>1.14</b>	<b>8.38</b>	-	-
Σημείο 4	<b>72.11</b>	<b>21.93</b>	<b>2.90</b>	-	-	<b>2.17</b>	<b>0.48</b>	-	-	<b>0.41</b>

Όπως προκύπτει από τις αναλύσεις στις "ξένες" φάσεις, σε αυτές περιέχονται τα χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στα προϊόντα της διάβρωσης στην πλευρά του νερού (Fe, O, Mg, Al, K, Si,) καθώς και το νάτριο (Na), το ασβέστιο (Ca) και το θείο (S).

Σε μια περιοχή προς το κέντρο του δοκιμίου, εντοπίστηκε μια ιδιαίτερη μορφολογία που φαίνεται στην εικόνα. Η μορφολογία αυτή, θυμίζει μικρές ρωγμές, οι οποίες όμως έχουν "ανοίξει" και το υλικό μοιάζει να έχει "σκάσει" και θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης υδρογόνου και συγκεκριμένα του "**Stress oriented hydrogen induced cracking**" που αναφέρθηκε προηγουμένως. Γύρω από αυτή, βρέθηκαν επίσης οπές διάσπαρτες στην επιφάνεια (**Εικόνα 63,64**).

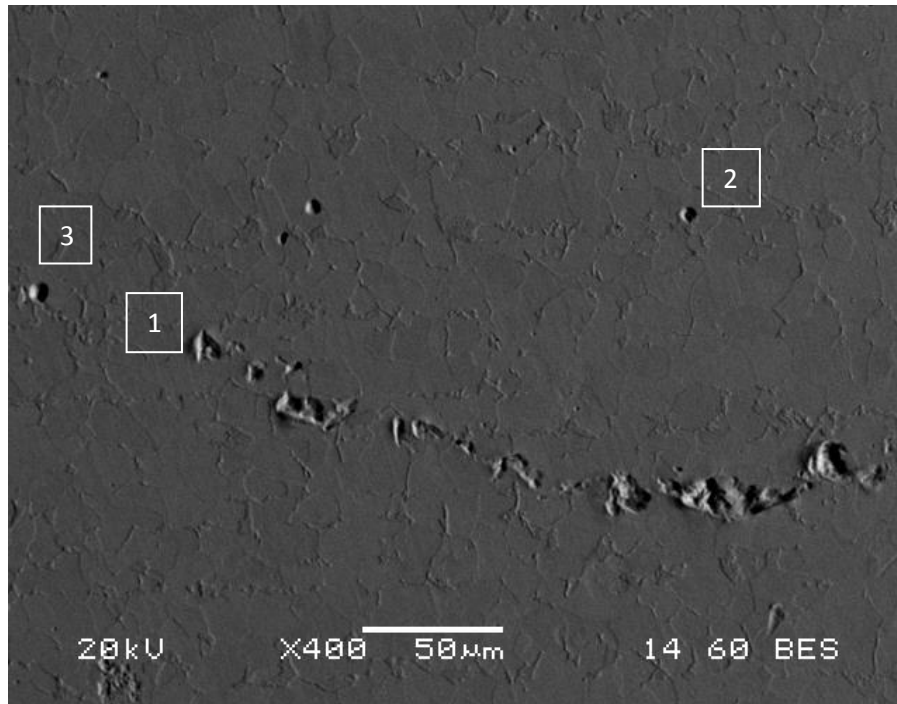
Η ημιποσοστική ανάλυση στο εσωτερικό των ρωγμών, δίνεται παρακάτω στον **Πίνακα 12**:

**Πίνακας 12. Ημιποσοστική ανάλυση σημείων 1,2 και 3 της εικόνας 63 .**

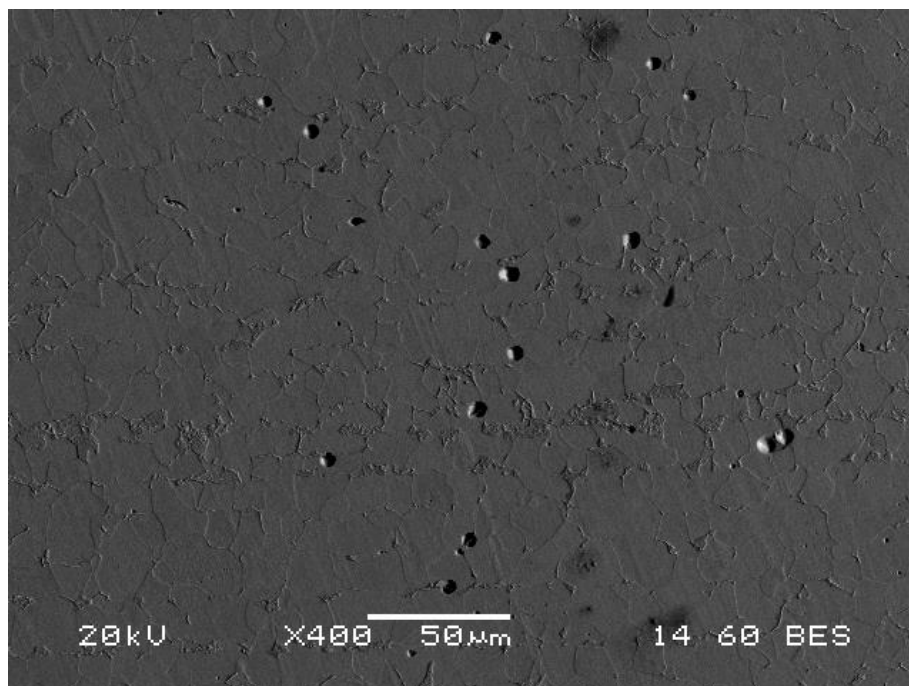
	Fe (%)	O (%)	Si (%)	Ti (%)	Mn (%)
Σημείο 1	<b>74.88</b>	<b>23.02</b>	<b>0.35</b>	<b>1.75</b>	-
Σημείο 2	<b>77.11</b>	<b>22.27</b>	-	-	<b>0.62</b>
Σημείο 3	<b>75.51</b>	<b>22.78</b>	-	<b>1.72</b>	-

Όπως παρατηρούμε, εντός των ρωγμών ανιχνεύτηκε εκτός του σιδήρου, οξυγόνο, τιτάνιο, πυρίτιο και μαγγάνιο. Η παρουσία του μαγγανίου θα μπορούσε να αποδοθεί

στην σύσταση του υλικού , το οποίο σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM περιέχει 0,27 έως 0,63% Mn.



**Εικόνα 63.Μορφολογία που εντοπίστηκε στο κέντρο του δοκιμίου B2, σε μεγέθυνση x400 (BES).**

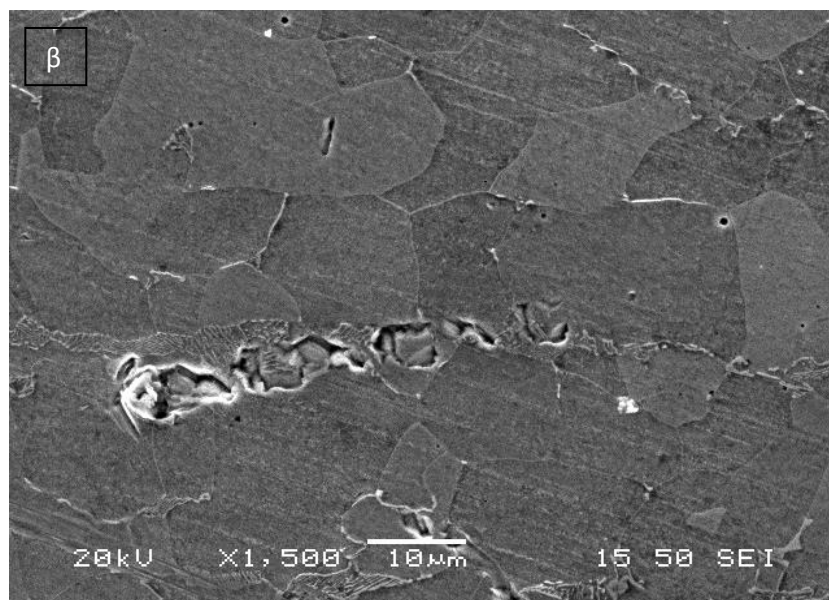
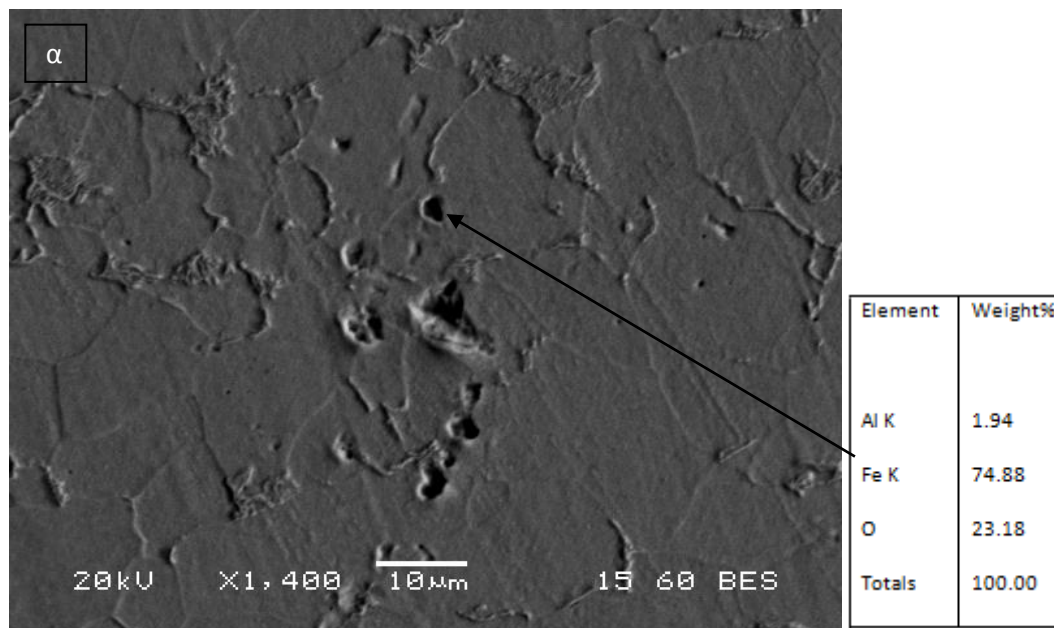


**Εικόνα 64. Οπές που βρέθηκα διάσπαρτες στην μικροδομή του B2 σε μεγέθυνση x400 (BES).**



Οι οπές της **Εικόνας 64**, αποτελούν ένδειξη διάβρωσης τύπου pitting, ή οποία προήλθε είτε λόγω της παρουσίας των επικαθίσεων, είτε λόγω της ανομοιογένειας της επιφάνειας.

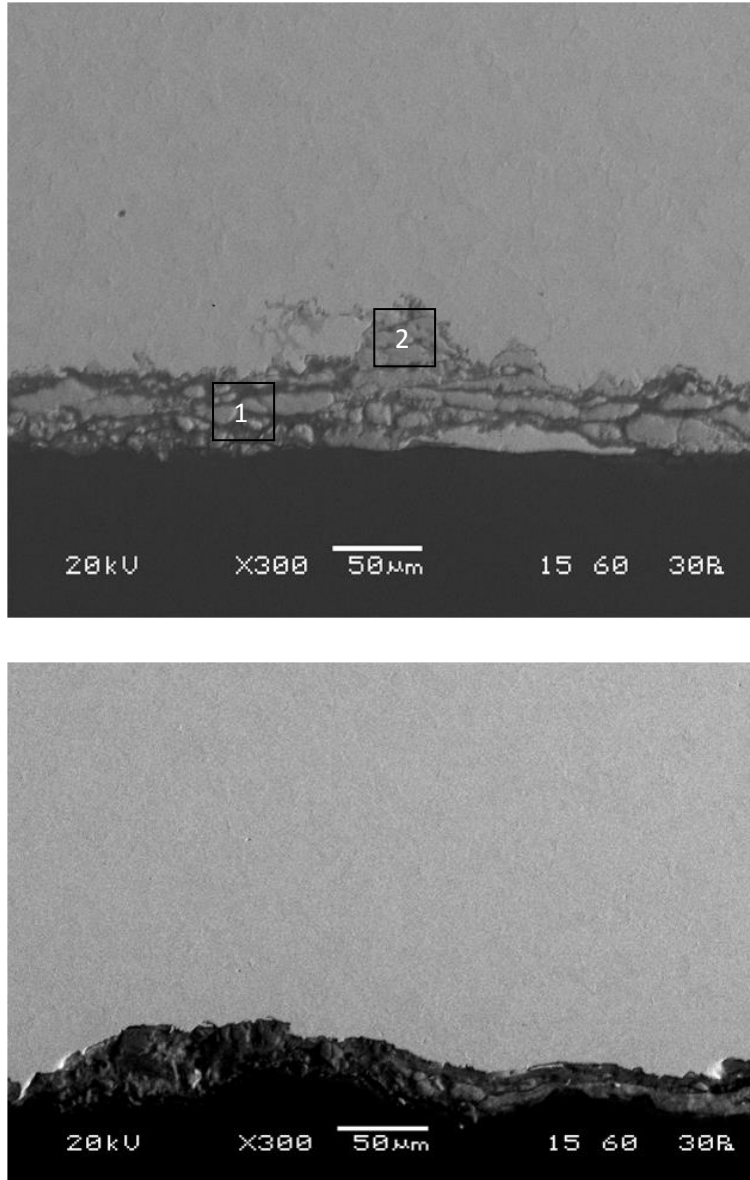
Σε άλλο σημείο του υλικού, εντοπίστηκε άλλη μορφολογία (**Εικόνες 65**), η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (9), αποτελεί περίπτωση εμφάνισης φυσαλίδων λόγω της παρουσίας του υδρογόνου. Η ημιποσοτική ανάλυση σε γειτονικό σημείο αυτής, εντόπισε αλουμίνιο εκτός σιδήρου και οξυγόνου, ισχυρή παγίδα υδρογόνου.



**Εικόνα 65. Μορφολογία που εντοπίζεται στο δοκίμιο B2 σε μεγέθυνση α)×1400, β) ×1500 ( BES).**

Προϊόντα διάβρωσης:

Εσωτερική Πλευρά-Πλευρά νερού: Στο δοκίμιο B2, τα προϊόντα της διάβρωσης σε αυτήν την πλευρά εμφανίζονται και πάλι σε στρώσεις διαφορετικών αποχρώσεων, αλλά τα πάχη τους είναι αρκετά μικρότερα όπως θα δούμε και παρακάτω (**Εικόνα 66**).

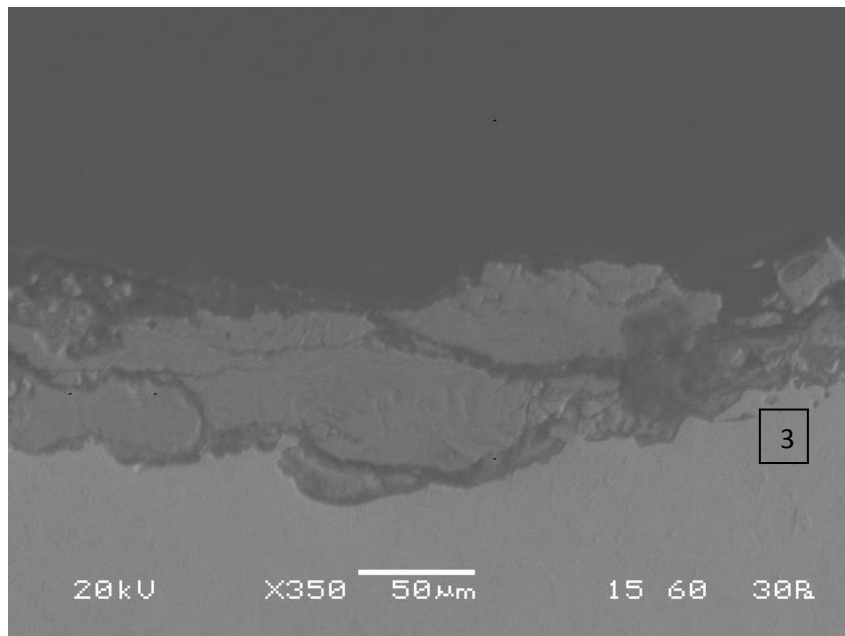
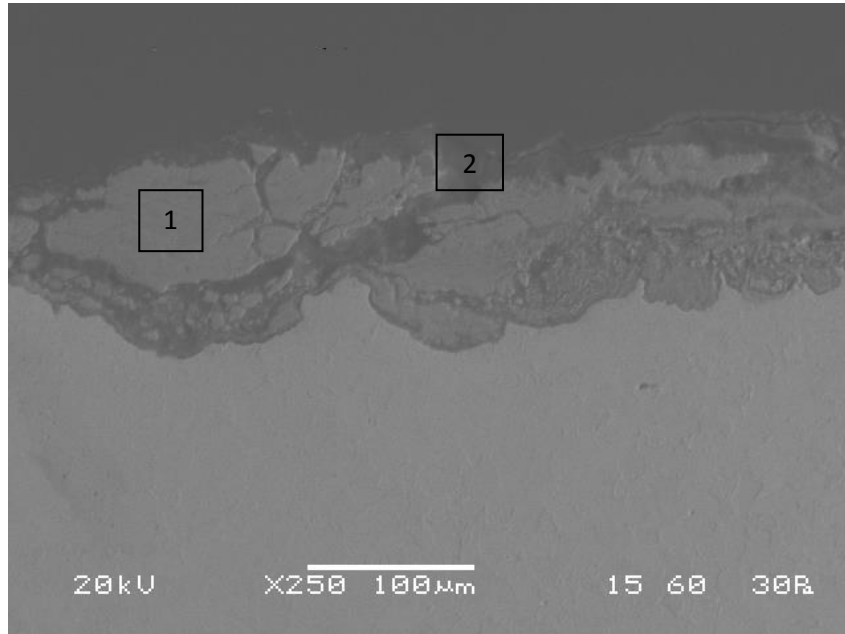


**Εικόνα 66. Προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση  $\times 300$  (BES).**

Η ημιποσοτική ανάλυση στα σημεία 1,2 εντόπισε μόνο σίδηρο και οξυγόνο. Στο σημείο 1 βρέθηκε 76.58% Fe και 23.42% O, ενώ στο σημείο 2, 72.09% Fe και 27.91% O. Επομένως, παρατηρούμε πως υπάρχει μια μικρή διαφορά στη σύσταση των δυο σημείων παρόλο που περιέχουν τα ίδια χημικά στοιχεία, γεγονός που

αποδεικνύει πως τα προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του νερού, αποτελούνται από διαφορετικά οξείδια και υδροξείδια ανά στρώση.

Εξωτερική πλευρά-Πλευρά του ντίτζελ: Στην πλευρά αυτή, τα οξείδια εμφανίζονται με λιγότερες στρώσεις και με μεγαλύτερα πάχη.



**Εικόνα 67. Τα οξείδια στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση α)×250 και β)×350 (BES).**

Η ημιποσοτική ανάλυση των σημείων 1, 2 και 3 της **Εικόνας 67** έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα (**Πίνακας 13**):

**Πίνακας 13. Ημιποσοτική ανάλυση στα σημεία 1,2 και 3 της εικόνας 67.**

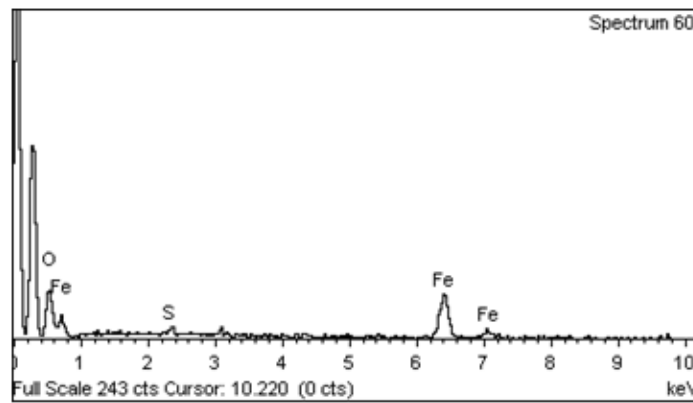
	Fe (%)	O (%)	Si (%)	Cl (%)	Ca (%)	S (%)	Mg (%)	Al (%)
Σημείο 1	68.22	30.58	0.32	0.88	-	-	-	-
Σημείο 2	72.28	22.83			1.90	2.99	-	-
Σημείο 3	40.15	28.41	-	-	-	-	10.83	20.61

Στο σημείο 1, εντοπίστηκαν εκτός του σιδήρου και του οξυγόνου λόγω της παρουσίας των οξειδίων (XRD), πυρίτιο και χλώριο σε σχετικά μικρά ποσοστά. Στο σημείο 2, που είναι το ανώτερο σημείο των οξειδίων, το οποίο ερχόταν σε άμεση επαφή με το ντίζελ κατά την λειτουργία του εναλλάκτη, εντοπίστηκε θείο και ασβέστιο σε σημαντικά ποσοστά. Το σημείο 3 αντιστοιχεί σε μια πιο σκουρόχρωμη περιοχή που εντοπίστηκε λίγο κάτω από το σημείο στο οποίο το οξείδιο έρχεται σε επαφή με το μέταλλο του σωλήνα. Σε αυτό ανιχνεύονται μεγάλα ποσοστά μαγνησίου και αλουμινίου εκτός του σιδήρου και του οξυγόνου.

Σε ορισμένα σημεία την εξωτερικής επιφάνειας, εντοπίστηκαν κάποιες σκουρόχρωμες μορφολογίες, με σχήμα κυκλικό, οι οποίες βρίσκονταν εντός των οξειδίων (**Εικόνα 69**). Η διάμετρος κυμαίνονταν μεταξύ 111 και 169μm. Η ημιποσοτική ανάλυση σε δυο σημεία του εσωτερικού τους έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 14**.

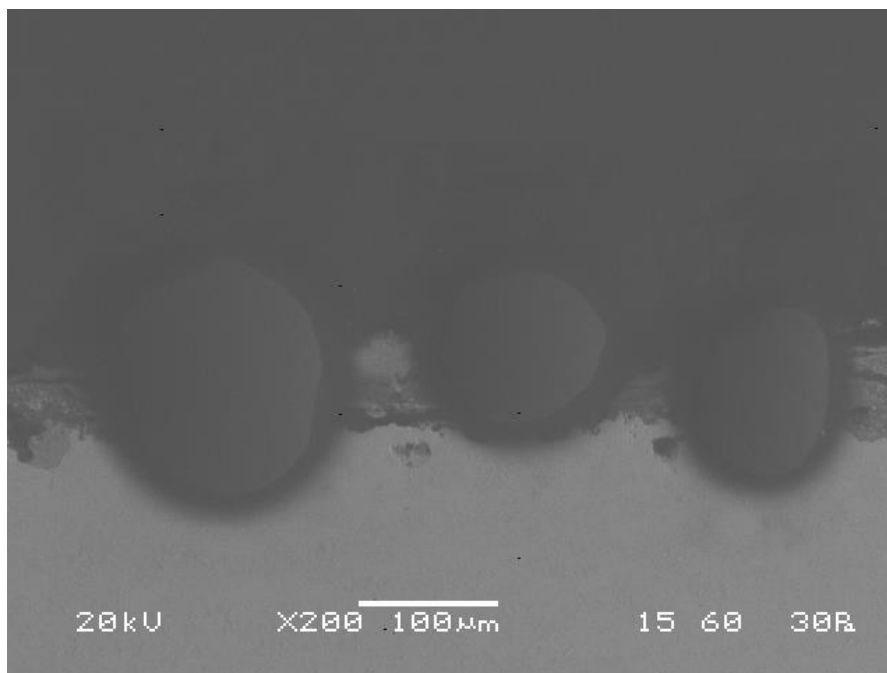
**Πίνακας 14. Ημιποσοτική ανάλυση εντός των μορφολογιών την εικόνας 69.**

	Fe (%)	O (%)	S (%)	Cl (%)
Σημείο 1	55.85	39.09	2.33	2.72
Σημείο 2	56.97	40.94	2.09	-



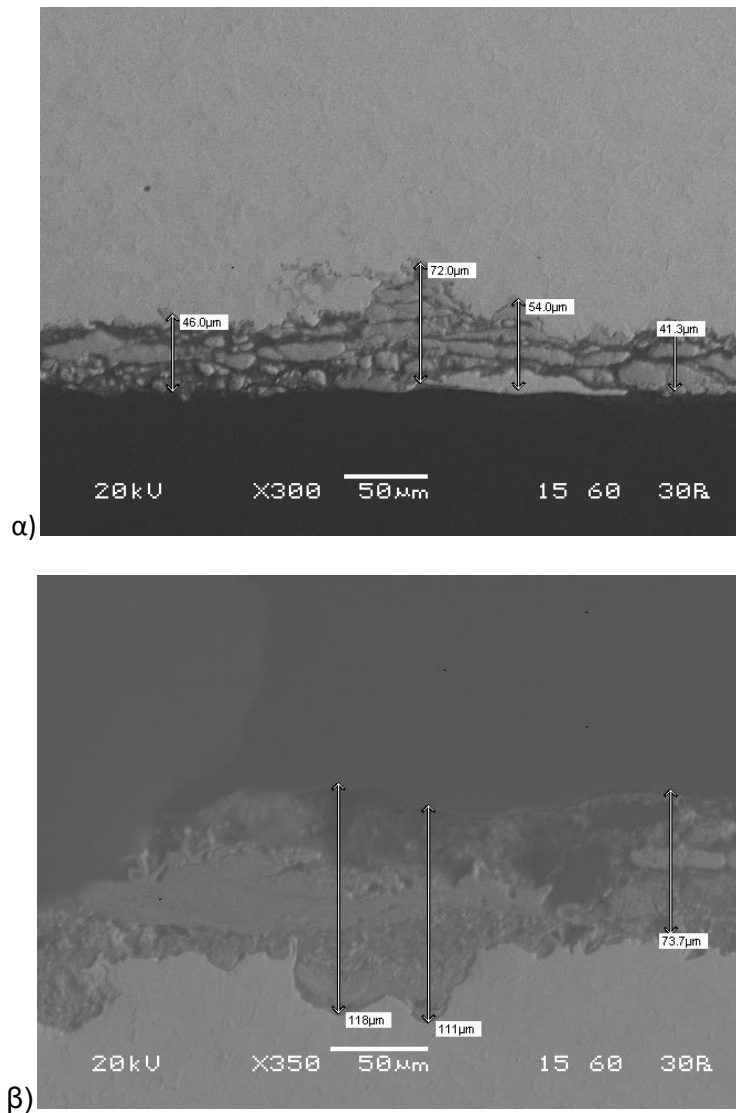
**Εικόνα 68. Διάγραμμα που προέκυψε εντός των κυκλικών μορφολογιών της εικόνας 69.**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, μέσα σε αυτές εντοπίζονται τα ίδια χημικά στοιχεία με τα οξειδία που μελετήθηκαν προηγουμένως. Ωστόσο, στο διάγραμμα (**Εικόνα 68**) που προέκυψε, μπορεί να παρατηρηθεί πως η καμπύλη του άνθρακα, δίπλα σε αυτήν του οξυγόνου φτάνει σε υψηλό σημείο, γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη άνθρακα σε σημαντικά ποσοστά, το οποίο δεν μπορεί να εντοπιστεί από το όργανο λόγω του βάρους του.



**Εικόνα 69. Μορφολογίες που εντοπίστηκαν στην πλευρά του ντίζελ (BES).**

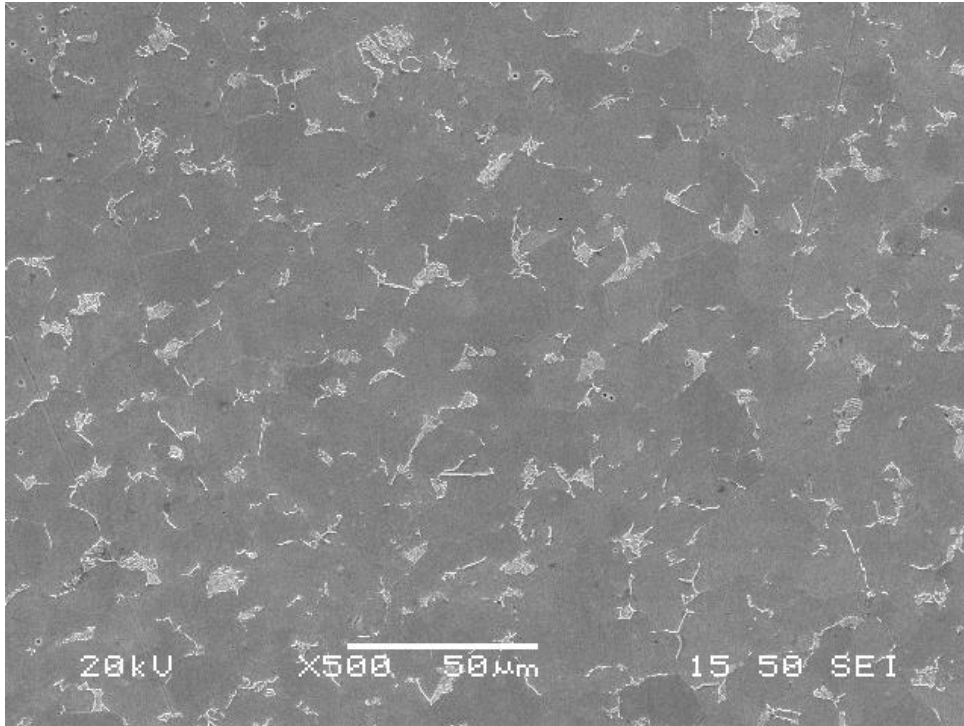
Πάχη των προϊόντων διάβρωσης: Το πάχος των προϊόντων της διάβρωσης στην πλευρά του νερού κυμαίνεται μεταξύ 22 και 72µm ενώ στην πλευρά του ντίζελ μεταξύ 39.2 και 118µm. Επομένως, το πάχος τους στην πλευρά του ντίζελ είναι σχεδόν διπλάσια από αυτό στην πλευρά του νερού.



**Εικόνα 70. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης α) στην εσωτερική και β) στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα (BES).**

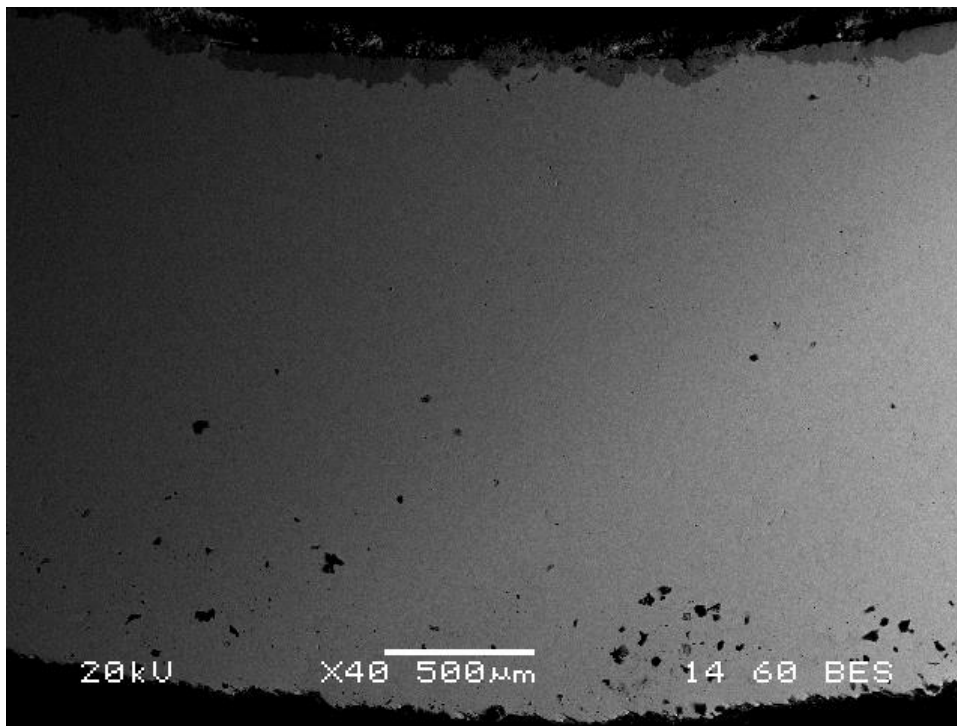
### Δοκίμιο Γ1

Όπως φαίνεται από την **Εικόνα 71**, η μικροδομή του δοκιμίου Γ1 είναι χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική, όπου οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στον περλίτη ενώ το μέγεθος των κόκκων είναι περίπου 15μm.



**Εικόνα 71. Χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική δομή Γ1 (SEI).**

Κοντά στην εξωτερική πλευρά του ντίζελ, παρατηρήθηκαν και πάλι σκουρόχρωμες "ξένες" φάσεις (Εικόνα 72), όπως και στο δοκίμιο B2.



**Εικόνα 72. Διάσπαρτες "ξένες" φάσεις στην μικροδομή του δοκιμίου Γ1.**

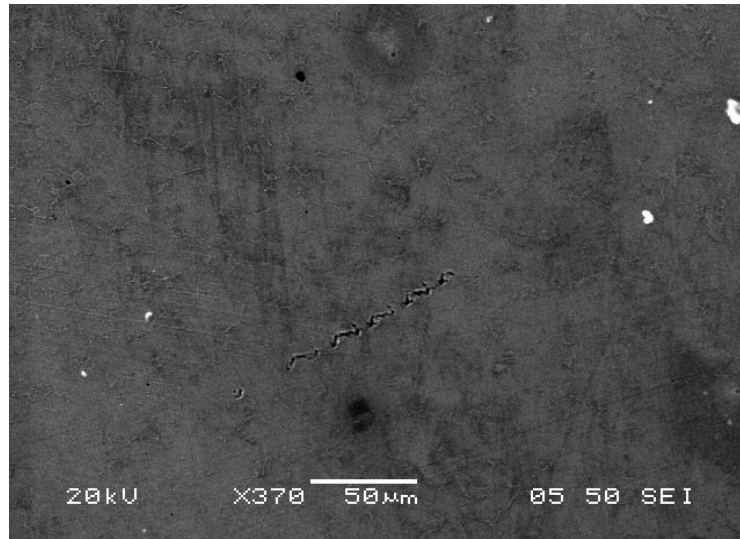
Η ημιποσοτική ανάλυση σε ορισμένες από αυτές, έδωσε τα αποτελέσματα του Πίνακα 15.

**Πίνακας 15. Ημιποσοτική ανάλυση σε ορισμένες από τις "ξένες" φάσεις που εντοπίστηκαν.**

	Fe (%)	O (%)	S (%)	Cl (%)	Mn (%)
Σημείο 1	<b>77.54</b>	<b>19.04</b>	<b>3.41</b>	-	-
Σημείο 2	-	<b>68.28</b>	<b>14.23</b>	<b>15.50</b>	<b>2.00</b>
Σημείο 2	<b>80.64</b>	<b>16.05</b>	<b>3.31</b>	-	-

Όπως προκύπτει, εκτός του σιδήρου του σωλήνα, οξυγόνο, θείο, χλώριο και μαγγάνιο. Τα στοιχεία αυτά, όπως είδαμε εντοπίζονται στα οξειδία και τις επικαθίσεις τόσο στην εσωτερική όσο και στην εξωτερική πλευρά.

Σε σημείο κοντά στο κέντρο του δοκιμίου εντοπίστηκε και χαρακτηριστική μορφολογία του "**Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking**", όπως παρουσιάστηκε στη βιβλιογραφία. (48) Στην **Εικόνα 73**, διακρίνονται οι μικρές ρωγμές, μια δίπλα στην άλλη να διαπερνούν τη μικροδομή του υλικού, κάθετα στην επιφάνεια.



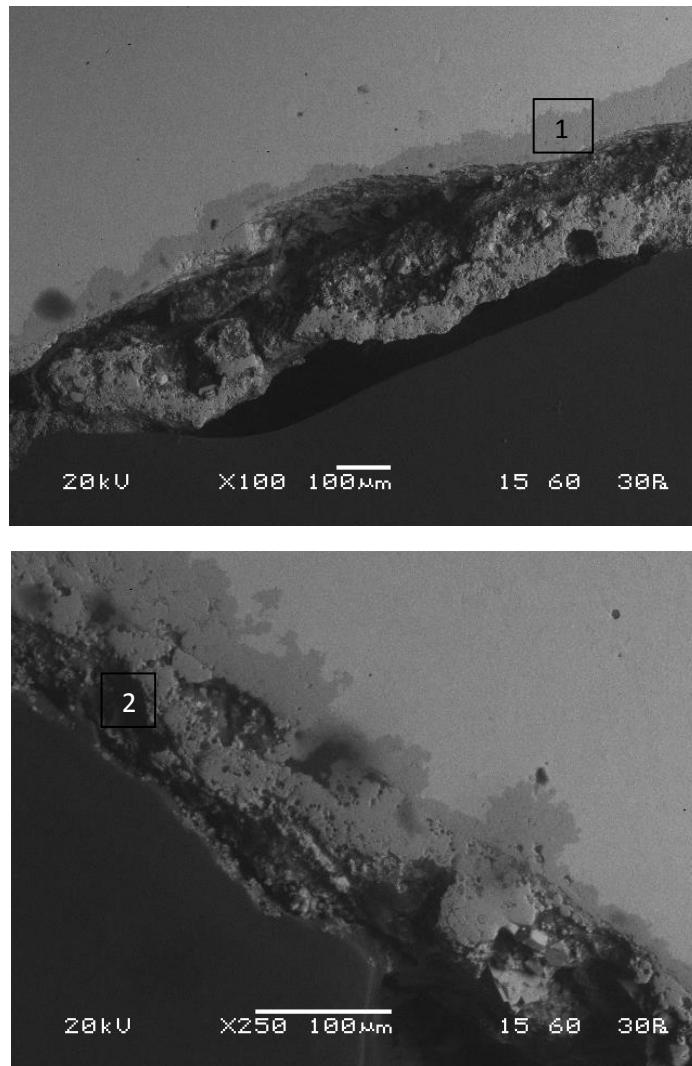
**Εικόνα 73. Μικρές ρωγμές, μια δίπλα στην άλλη στην μικροδομή του δοκιμίου Γ1, σε μεγέθυνση ×370 (SEI).**

#### Προϊόντα διάβρωσης:

Εσωτερική Επιφάνεια/Πλευρά Νερού: Τα προϊόντα της διάβρωσης στην πλευρά του νερού εμφανίζονται σε στρώσεις με διαφορετικές αποχρώσεις, όπως φαίνεται στην



**Εικόνα 74.**



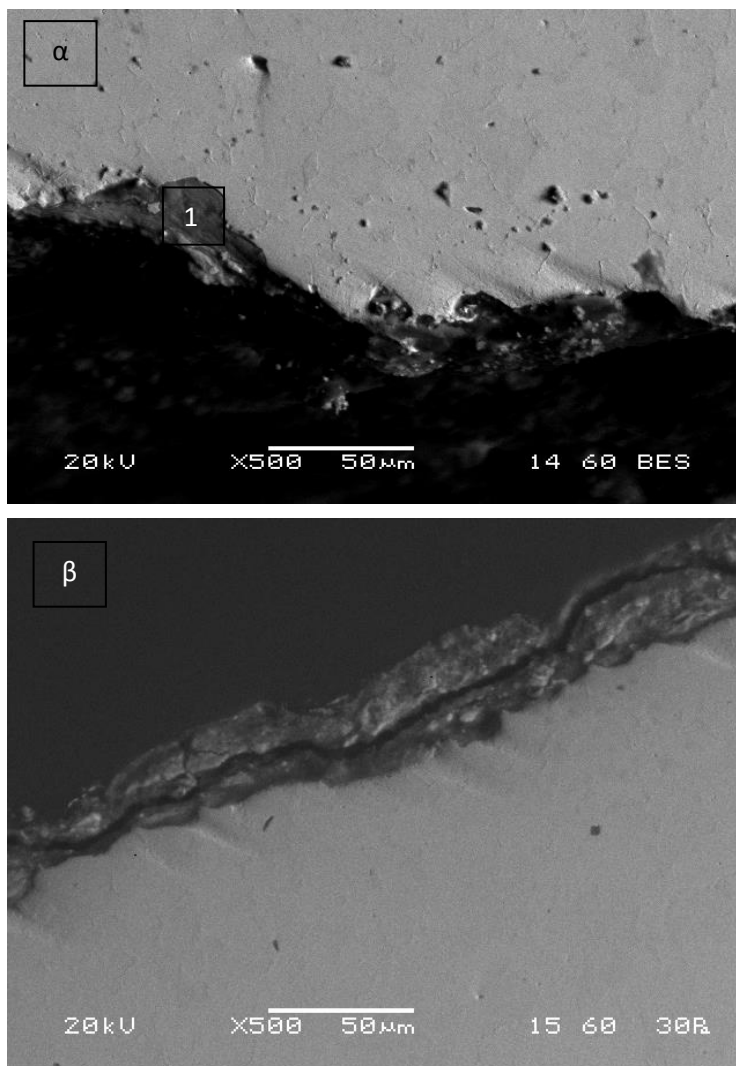
**Εικόνα 74. Τα προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του νερού σε μεγέθυνση  $\times 250$  (BES).**

Σύμφωνα με τις ημιποσοτικές αναλύσεις στα σημεία 1 και 2 της **Εικόνας 74** προέκυψε ο **Πίνακας 16**. Στα σημεία εντοπίζεται μόνο σίδηρος και οξυγόνο αλλά οι διαφορές στα ποσοστά τους υποδηλώνουν πως ανήκουν σε διαφορετικές στρώσεις των προϊόντων διάβρωσης.

**Πίνακας 16. Ημιποσοτικές αναλύσεις στα σημεία 1 και 2 της εικόνας 74.**

	Fe (%)	O (%)
Σημείο 1	69.07	30.93
Σημείο 2	59.27	40.73

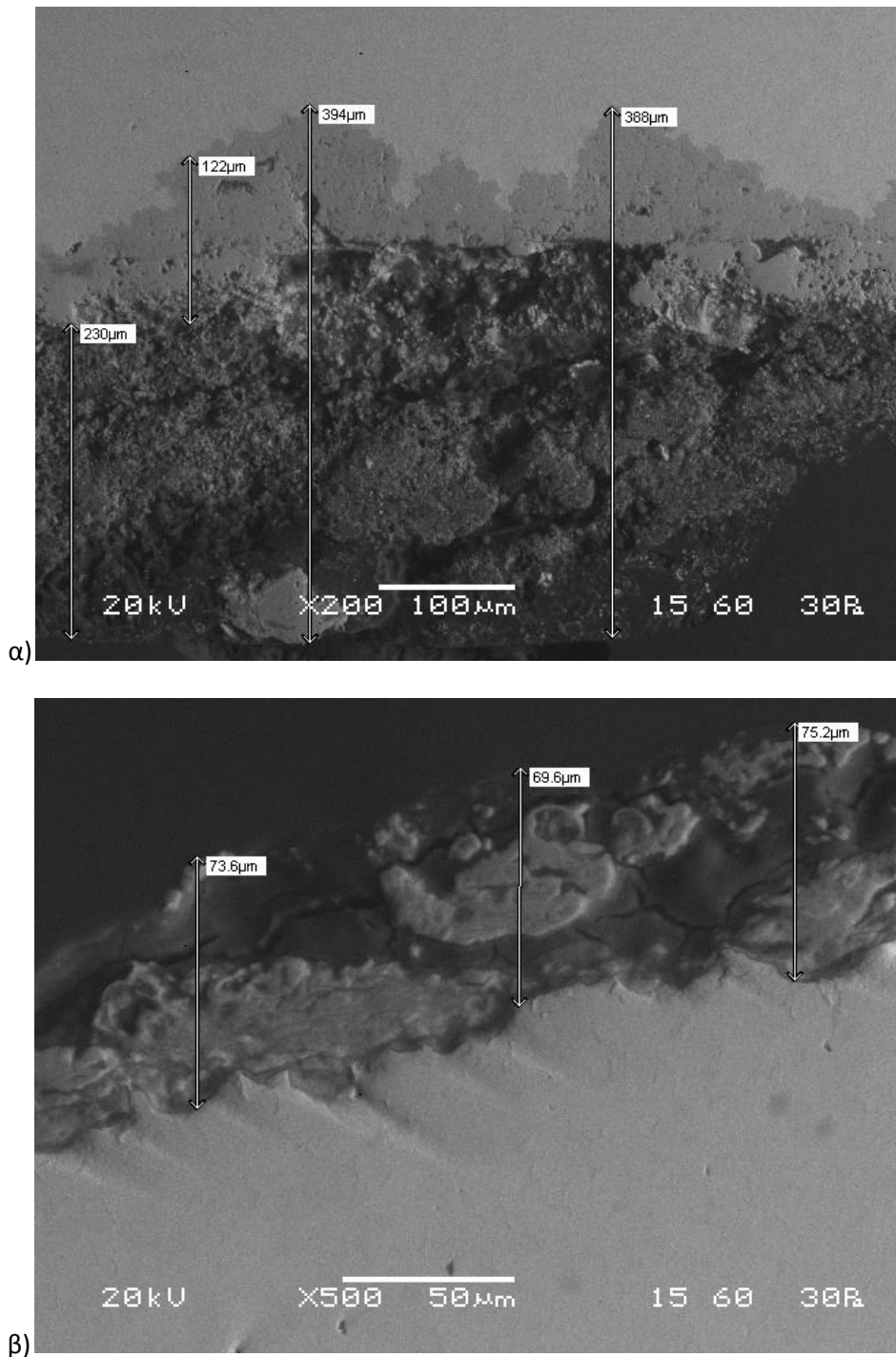
Εξωτερική πλευρά/Πλευρά ντίζελ: Σε αυτήν την πλευρά, τα προϊόντα τα οξειδία σχηματίζουν πιο λεπτές στρώσεις, ενώ σε κάποια σημεία εμφανίζονται κάποιες "σκιές" (**Εικόνα 75α**), οι οποίες πιθανόν αποτελούν ένδειξη παραμόρφωσης του σωλήνα κοντά στο τοίχωμα. Επίσης, στην **Εικόνα 75β**, διακρίνεται μια ρωγμή κατά μήκος του οξειδίου.



**Εικόνα 75. Τα οξειδία στην πλευρά του ντίζελ σε μεγέθυνση  $\times 500$  (BES).**

Η ημιποσοτική ανάλυση στο σημείο 1, της **Εικόνας 75α**, εντόπισε στο σημείο σίδηρο (62.36%), οξυγόνο (36.25) και χλώριο (1.39%).

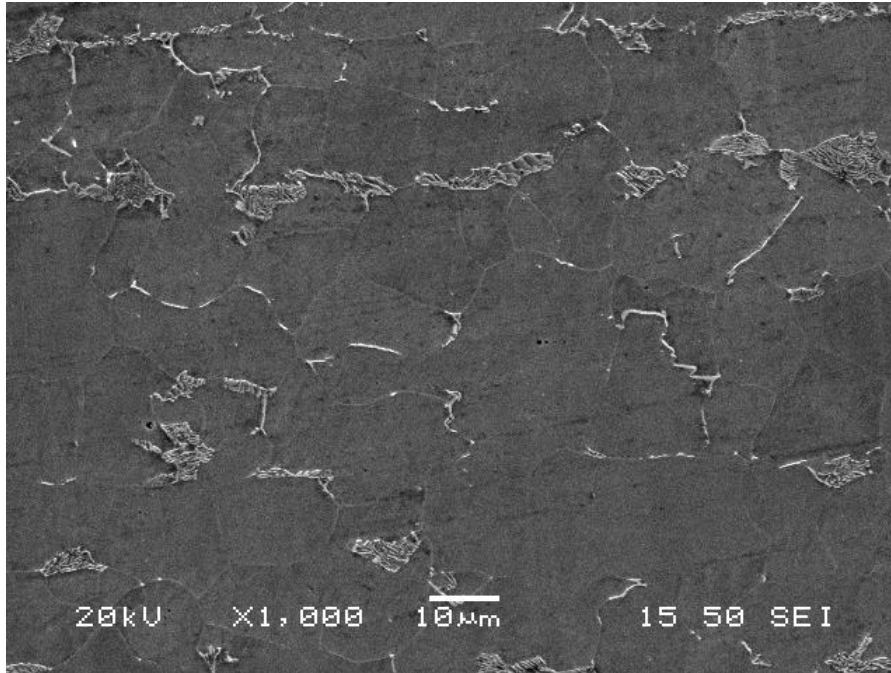
Πάχη προϊόντων διάβρωσης: Το πάχος των οξειδίων στην πλευρά του νερού σύμφωνα με τις μετρήσεις κυμαίνεται μεταξύ 156 και 394 $\mu\text{m}$  ενώ στην πλευρά του ντίζελ μεταξύ 33.2 και 75.2 $\mu\text{m}$ . Προκύπτει δηλαδή πως τα οξειδία στην πλευρά του νερού είναι πολύ μεγάλα.



**Εικόνα 76. Μετρήσεις πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά α) του νερού και β) του ντίζελ (BES).**

### **Δοκίμιο Γ2**

Η μικροδομή του δοκιμίου Γ2 φαίνεται στην **Εικόνα 77** και είναι χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική, όπου οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στον περλίτη και οι πιο σκουρόχρωμες στον φερρίτη. Το μέγεθος κόκκου είναι περίπου 15 $\mu$ m.



**Εικόνα 77. Φερριτο-περλιτική δομή του δοκιμίου Γ2 σε μεγέθυνση  $\times 1000$  (SEI).**

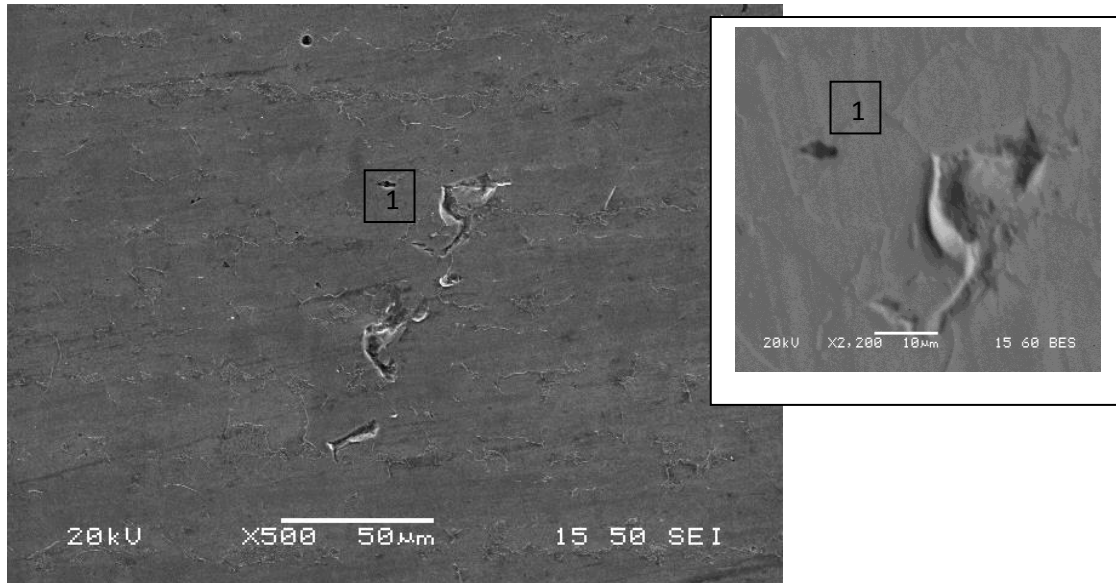
Σε διάφορα σημεία του της μικροδομής, εντοπίστηκαν μορφολογίες, όπως αυτές που φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.

Στην **Εικόνα 78**, στο υλικό φαίνεται να έχουν σχηματιστεί τρεις μικρές ρωγμές, η μια δίπλα στην άλλη, οι οποίες έχουν "σκάσει". Εντός των ρωγμών, εντοπίστηκε μόνο σίδηρος 100%. Ωστόσο, σε γειτονικό σημείο (Σημείο 1, **Εικόνα 78**) η ημιποσοστική ανάλυση έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 17**.

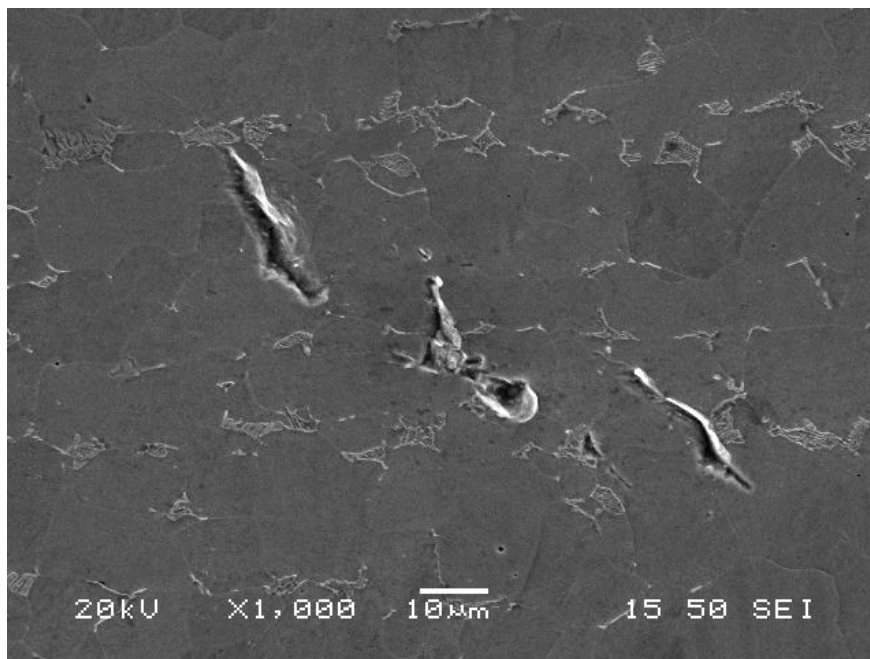
**Πίνακας 17. Ημιποσοστική ανάλυση στο σημείο 1 της εικόνας 78.**

	Fe (%)	Al (%)	Mg (%)
Σημείο 1	<b>94.84</b>	<b>3.33</b>	<b>1.82</b>

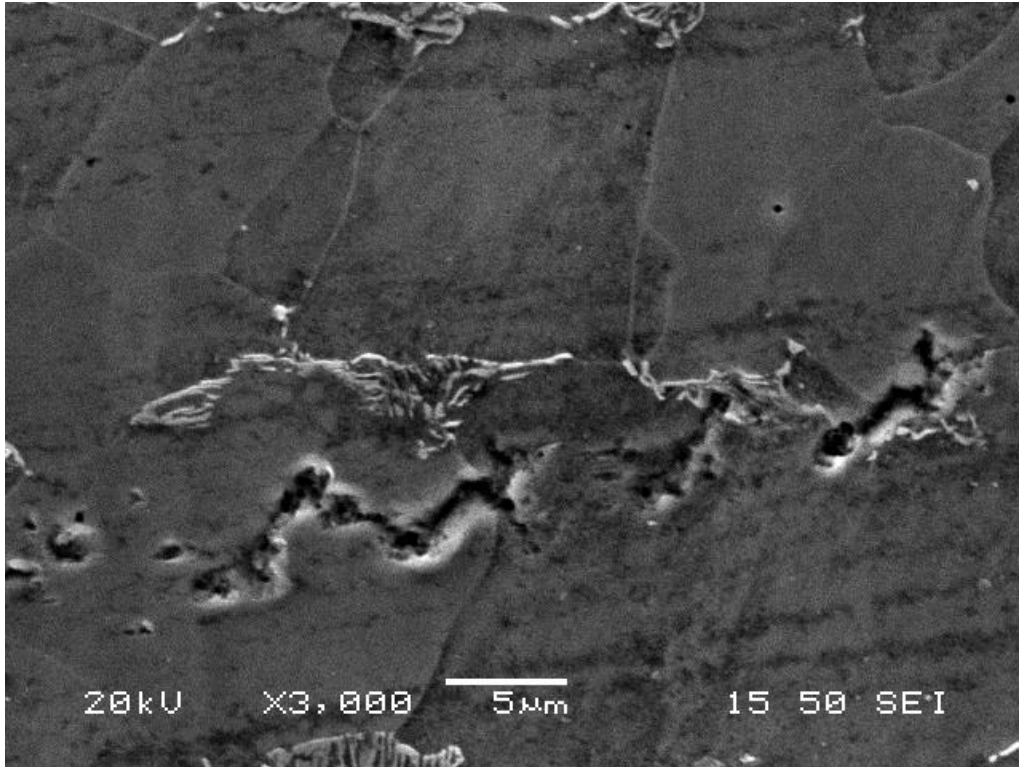
Στην παρούσα περίπτωση, το σημείο 1 θα μπορούσε να αποτελεί "**Isolated HIC**" που περιγράφει την τοπική θραύση του μετάλλου, το οποίο προέκυψε λόγω της παρουσίας των παραπάνω στοιχείων και της συσσώρευση υδρογόνου. Σε μικρή απόσταση από αυτά άλλωστε, εντοπίστηκε κι άλλη μορφολογία που θυμίζει "σύμπλεγμα" μικρών ρωγμών και αναφέρεται ως "**HIC cluster**" στην **Εικόνα 79**, η οποία και πάλι θα μπορούσε να προκύψει από τα παραπάνω.



**Εικόνα 78. Μορφολογία εντός της μικροδομής του δοκιμίου Γ2 ×500 (SEI) και μεγέθυνση του σημείο 1 (δεξιά).**



**Εικόνα 79. Μικρές ρωγμές η μια δίπλα στην άλλη στην μικροδομή του Γ2, σε μεγέθυνση ×1000 (SEI).**

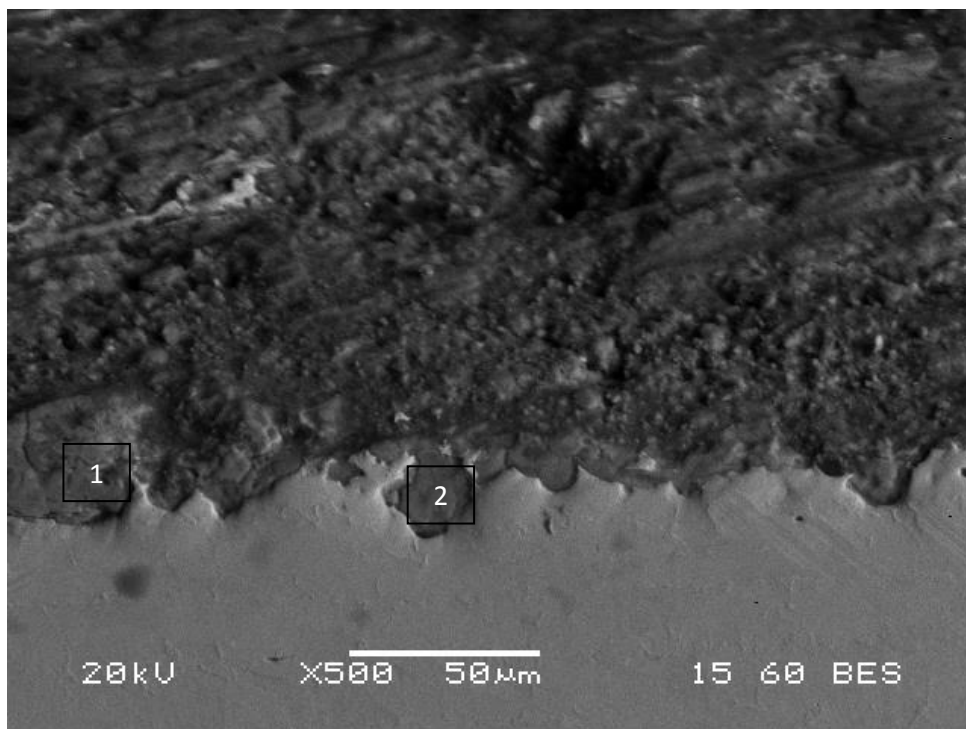


**Εικόνα 80.Μορφολογία εντός της μικροδομής του Γ2 σε μεγέθυνση ×3000 (SEI).**

Στην **Εικόνα 80**, θα μπορούσε να ειπωθεί πως φαίνονται μικρές ρωγμές, οι οποίες ενώνονται η μια με την άλλη. Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν για τη διάβρωση στα διυλιστήρια, θα λέγαμε πως η μορφολογία αυτή θα μπορούσε να αντιστοιχεί στο **“Stepwise Cracking”** ή αλλιώς **“κλιμακωτή ρηγμάτωση”** που παρατηρείται σε περιβάλλοντα που συναντάται υδρόθειο. Εντός των ρωγμών, η ημιποσοτική ανάλυση εντόπισε μόνο σίδηρο (100%).

Προϊόντα διάβρωσης:

Εσωτερική πλευρά-Πλευρά νερού: Τα προϊόντα της διάβρωσης στην πλευρά αυτή, δεν εμφανίζουν ευδιάκριτες στρώσεις, όπως συμβαίνει σε άλλα δοκίμια που μελετήθηκαν.



**Εικόνα 81. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση  $\times 500$  (BES).**

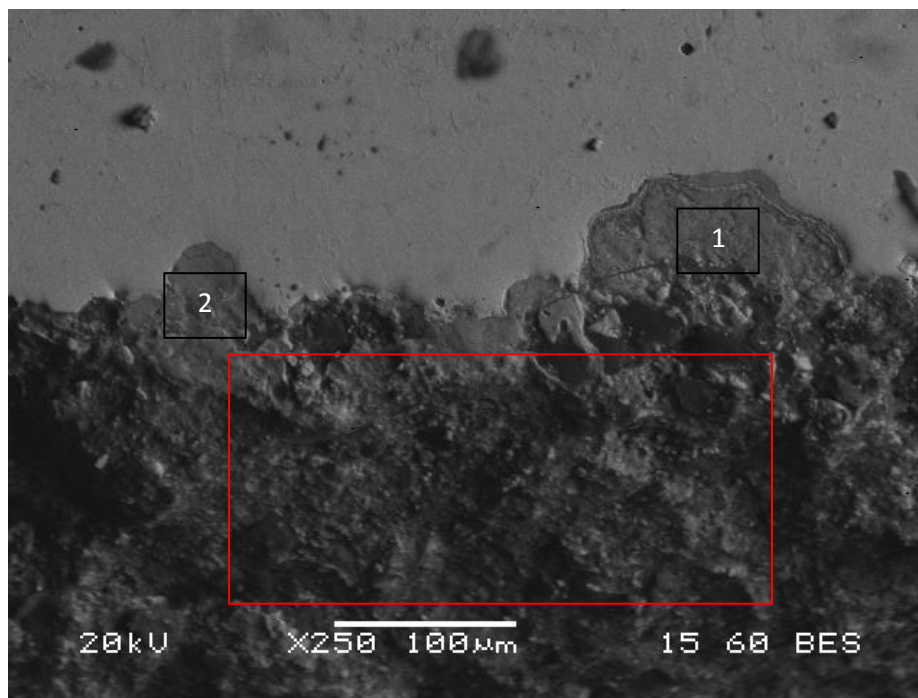
Οι ημιποσοτικές αναλύσεις στα σημεία 1, 2 της **Εικόνας 81**, έδωσαν τα παρακάτω αποτελέσματα (**Πίνακας 18**):

**Πίνακας 18. Ημιποσοτικές αναλύσεις των σημείων 1,2 της εικόνας 81.**

	Fe (%)	O (%)
Σημείο 1	69.96	30.04
Σημείο 2	70.57	29.43

Όπως προκύπτει, οι διαφορές στη χημική σύσταση μεταξύ των δυο σημείων είναι πολύ μικρές επομένως, στα δυο σημεία βρίσκεται το ίδιο είδος προϊόντων διάβρωσης, τα οποία είναι πιθανόν οξειδία. Επιπλέον, αφού η σύσταση είναι κοινή, σε αυτό το σημείο συναντώνται μόνο μια στρώση προϊόντων.

Εξωτερική πλευρά-Πλευρά ντίτζελ: Στην πλευρά αυτή, παρατηρούνται στρώσεις διαφορετικών αποχρώσεων στην περιοχή των οξειδίων ενώ “ξένες” και πιο σκουρόχρωμες φάσεις φαίνονται διάσπαρτες στη μικροδομή. Ημιποσοτικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο στην ευρύτερη περιοχή του οξειδίου όσο και σε συγκεκριμένα σημεία, τα οποία φαίνονται στην **Εικόνα 82**.



Εικόνα 82. Προϊόντα διάβρωσης στην πλευρά του ντίζελ.

Πίνακας 19. Ημιποσοτικές αναλύσεις στην ευρύτερη περιοχή και τα σημεία 1,2 της εικόνας 82.

	Fe (%)	O (%)	Cl (%)	S (%)	Si (%)	Ca (%)
Σημείο 1	72.14	25.10	2.76	-	-	-
Σημείο 2	33.71	44.29	2.00			
Ευρύτερη περιοχή	54.43	41.40	1.76	1.06	0.79	0.56

Όπως προκύπτει από τον **Πίνακα 19**, στα οξειδία στην πλευρά του ντίζελ, ανιχνεύονται εκτός από σίδηρο και οξυγόνο και άλλα συστατικά που συναντώνται ιδιαίτερα στο νερό, όπως το ασβέστιο, το χλώριο και το πυρίτιο, καθώς και άλλα που βρίσκονται στο ντίζελ, όπως το θείο.

Πραγματοποιήθηκαν όμως ημιποσοτικές αναλύσεις και σε κάποιες από τις "ξένες" ενώσεις, που φαίνονται διάσπαρτες δίπλα στο οξείδιο και εντός της μικροδομής του μετάλλου (**Πίνακας 20**).

Πίνακας 20. Ημιποσοτικές αναλύσεις σε ορισμένες από τις "ξένες" ενώσεις, διάσπαρτες δίπλα στα οξειδία του ντίζελ.

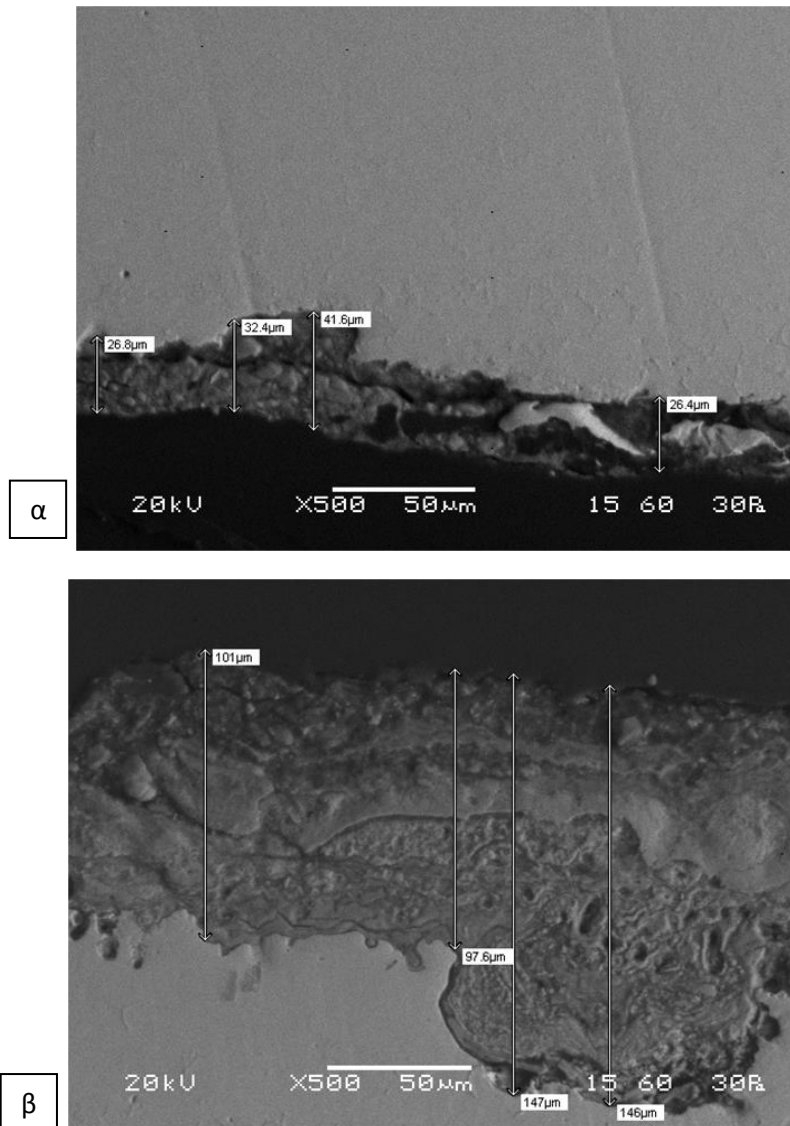
	Fe (%)	O (%)	S (%)	Cl (%)	Na (%)	K (%)
Σημείο 1	61.58	35.55	1.05	1.82	-	-



Σημείο 2	42.18	28.32	4.39	10.79	8.65	5.67
----------	-------	-------	------	-------	------	------

Στις ενώσεις αυτές ανιχνεύτηκαν εκτός του σιδήρου του χάλυβα, συστατικά χημικά στοιχεία των ενώσεων που ανίχνευσε το XRD στην σκόνη του εσωτερικού του σωλήνα και εντοπίζονται κυρίως στο νερό (Cl,K,Na,O) αλλά και το θείο που αποτελεί συστατικό κυρίως του ντίζελ.

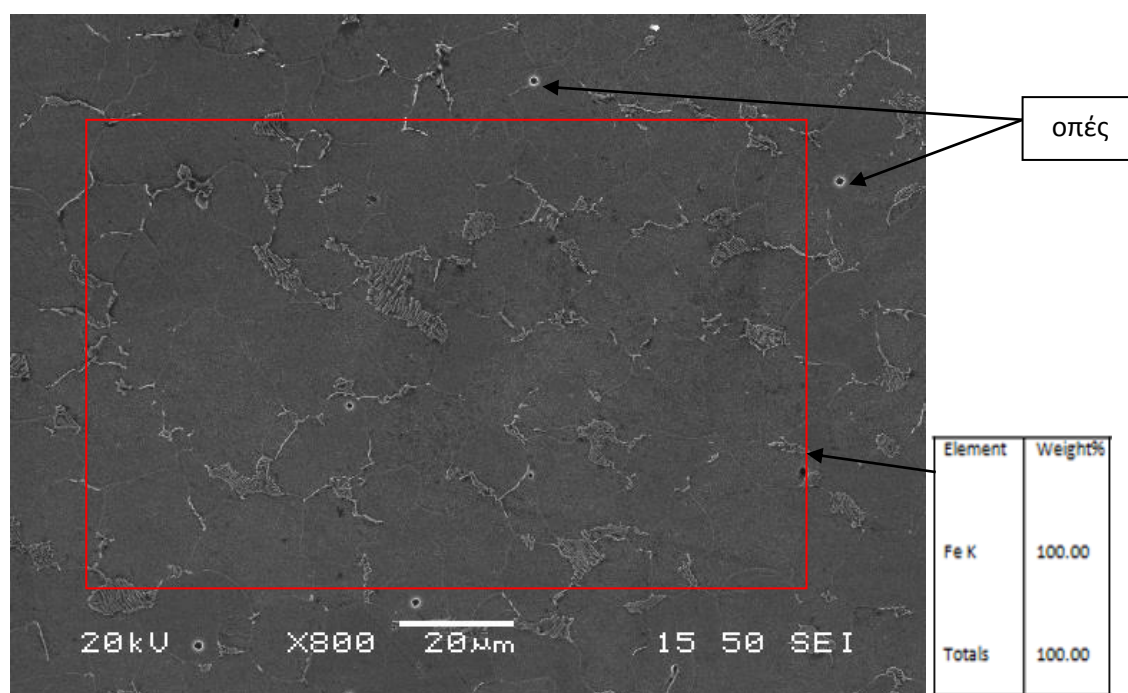
Πάχη προϊόντων διάβρωσης: Το πάχος των προϊόντων διάβρωσης στο εσωτερικό του σωλήνα κυμαίνεται μεταξύ 17 και 72  $\mu\text{m}$ , ενώ στην πλευρά του ντίζελ μεταξύ 46 και 147  $\mu\text{m}$  (**Εικόνα 83α,β**).



**Εικόνα 83. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά α) του νερού β) του ντίζελ.**

**Δοκίμιο Δ1**

Όπως φαίνεται από την **Εικόνα 84**, το δοκίμιο Δ1 έχει χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική δομή, όπου οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στον περλίτη και οι σκουρόχρωμες στον φερρίτη και το μέγεθος των κόκκων είναι περίπου 15μm. Η ημιποσοτική ανάλυση στην ευρύτερη περιοχή ανιχνεύει μόνο σίδηρο, επιβεβαιώνοντας την αρχική σύσταση του χάλυβα. Επίσης, διακρίνονται διάσπαρτες οπές σε κάποια σημεία της μικροδομής, οι οποίες υποδηλώνουν πως εμφανίζει διάβρωση με οπές ή αλλιώς "*pitting corrosion*".

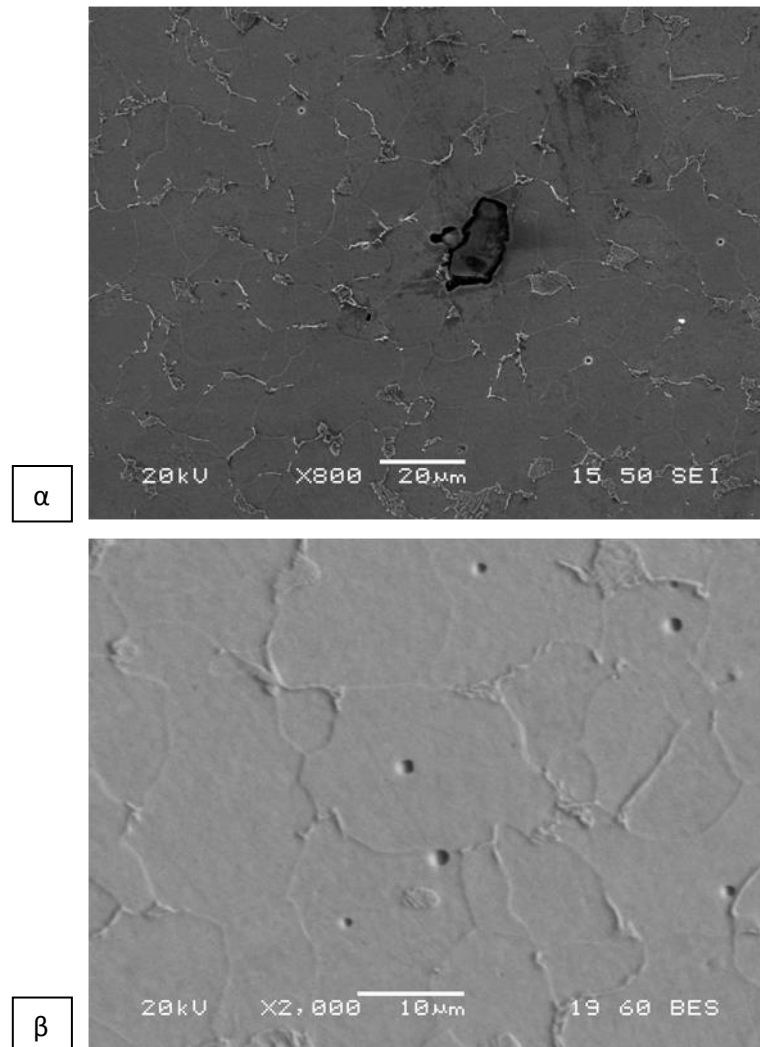


**Εικόνα 84.** Φερριτο-περλιτική μικροδομή του δοκιμίου Δ1, σε μεγέθυνση ×800 (SEI).

Σε άλλα σημεία της μικροδομής, παρατηρήθηκαν οι παρακάτω μορφολογίες (**Εικόνα 85**).

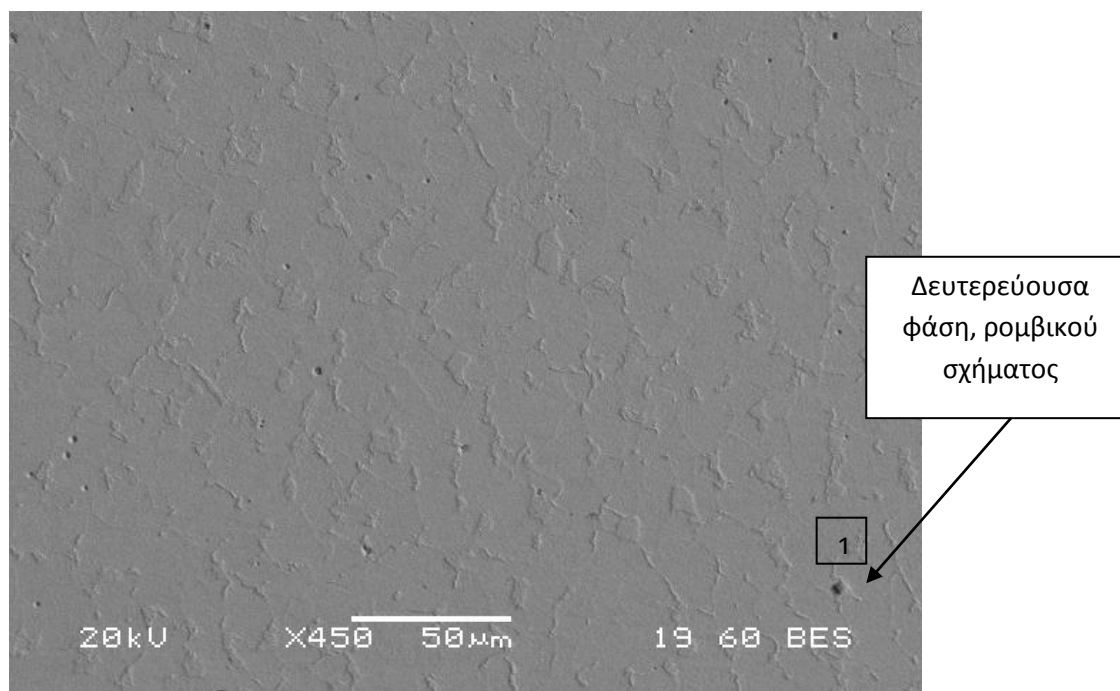
Στην πρώτη **Εικόνα 85α**, παρατηρείται μια μορφολογία που θυμίζει οπή, μήκους περίπου 20μm και πάχους 10μm η οποία φαίνεται να έχει μικρό βάθος και να είναι επιφανειακή. Η ημιποσοτική ανάλυση εντός αυτής, εντόπισε μόνο σίδηρο. Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί για την υποβάθμιση λόγω του υδρογόνου, θα μπορούσαμε να πούμε πως θυμίζει τοπική ρηγμάτωση λόγω της παρουσίας του υδρογόνου ("*Isolated HIC*"), φαινόμενο που συναντήσαμε και στο δοκίμιο Γ2.

Στην δεύτερη εικόνα, φαίνονται οι διάσπαρτες οπές που παρατηρήθηκαν και παραπάνω αλλά σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και υποδηλώνουν την ύπαρξη διάβρωσης τύπου “*pitting*”.



**Εικόνα 85. Μορφολογίες που συναντώνται στην μικροδομή του δοκιμίου Δ1.**

Σε άλλο σημείο της μικροδομής, και κοντά στις οπές που αναφέρθηκαν, εντοπίστηκε μια δευτερεύουσα φάση εντός του υλικού, της οποίας το σχήμα παραπέμπει σε ρόμβο και θυμίζει σουλφίδιο του σιδήρου (**Εικόνα 86**).



**Εικόνα 86.Μικροδομή δοκιμίου Δ1 όπου φαίνεται η δευτερεύουσα φάση ρομβικού σχήματος σε μεγέθυνση ×450 (BES).**

Η ημιποσοτική ανάλυση της φάσης αυτής, έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 21**.

**Πίνακας 21.Ημιποσοτική ανάλυση του σημείου 1 της εικόνας 86.**

	Fe (%)	O (%)	S(%)
Σημείο 1	<b>70.00</b>	<b>29.44</b>	<b>0.56</b>

Στην φάση αυτή λοιπόν, προκύπτει πως περιέχεται σίδηρος, οξυγόνο και μικρή ποσότητα θείου. Η περιεκτικότητα σε θείο δεν είναι μεγάλη συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν, αλλά θεωρείται σημαντική σε σχέση με την γενική περιεκτικότητά θείου στον χάλυβα αυτής της κατηγορίας, που δεν ξεπερνά το 0.035%. Το σχήμα της φάσης αυτής παραπέμπει σε σουλφίδιο του σιδήρου.

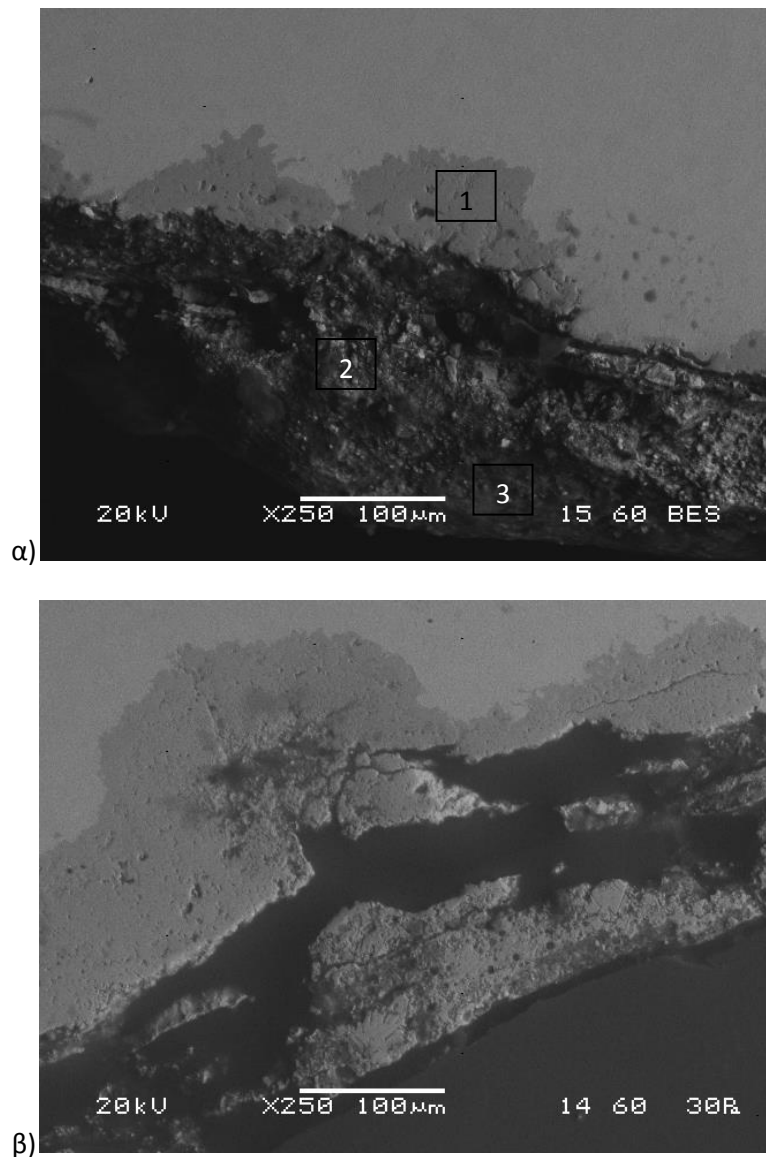
#### Προϊόντα διάβρωσης:

Εσωτερική πλευρά-Πλευρά του νερού: Στην πλευρά του νερού, τα προϊόντα διάβρωσης σχηματίζονται σε στρώσεις, διαφορετικών αποχρώσεων, όπως φαίνεται στις **Εικόνες 87α,β**. Η ημιποσοτική ανάλυση στα σημεία 1,2 και 3 έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 22**.

**Πίνακας 22. Ημιποσοτικές αναλύσεις των σημείων 1,2 και 3 της εικόνας 87.**

	Fe (%)	O (%)	S (%)	P (%)
Σημείο 1	<b>70.59</b>	<b>29.41</b>	-	-
Σημείο 2	<b>66.25</b>	<b>33.71</b>	-	-
Σημείο 3	<b>74.85</b>	<b>23.65</b>	<b>0.9</b>	<b>0.61</b>

Προκύπτει λοιπόν, πως οι χημικές συστάσεις διαφέρουν μεταξύ των τριών σημείων. Αυτό υποδεικνύει πως έχουμε διαφορετικές στρώσεις, διαφορετικών προϊόντων διάβρωσης, όπως άλλωστε έδειξαν και τα αποτελέσματα του XRD για τα προϊόντα της εσωτερικής πλευράς του σωλήνα.

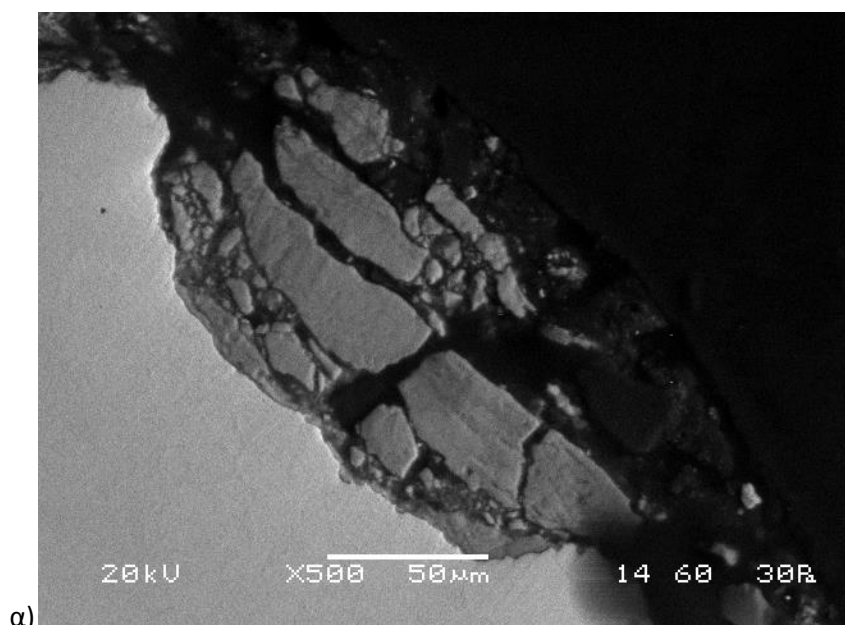


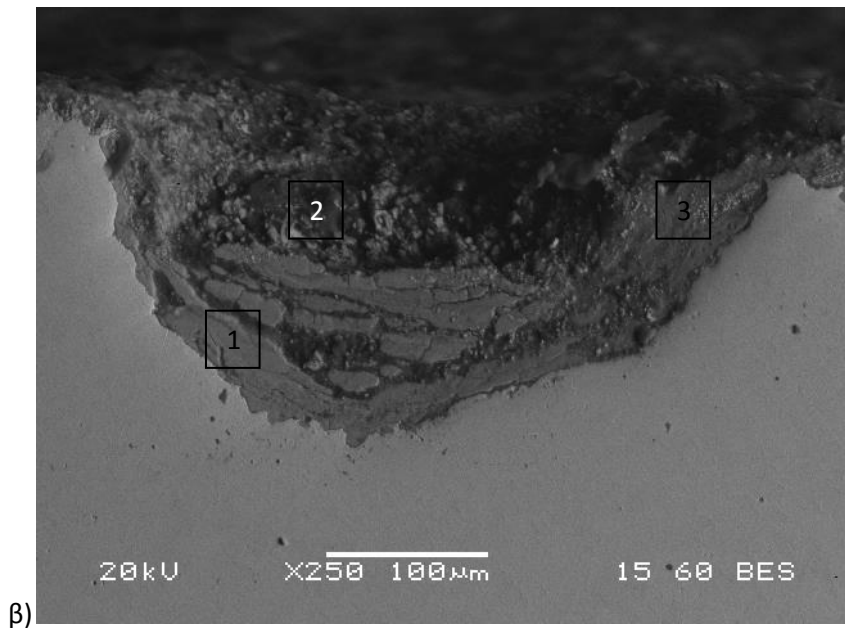
**Εικόνα 87. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα.**

Εξωτερική πλευρά σωλήνα-Πλευρά ροής του ντίζελ: Στην πλευρά αυτή του σωλήνα, τα οξειδία σχηματίζουν στρώσεις διαφορετικού χρώματος, πάχους και σύστασης. Σε κάποιες στρώσεις τα προϊόντα εμφανίζονται συμπαγή ενώ σε άλλες μοιάζουν να αποτελούνται από πολλά μικρά κομμάτια. Και στις δυο εικόνες ωστόσο, φαίνεται πως τα οξειδία έχουν αρκετά μεγάλο πάχος. Οι ημιποσοστικές αναλύσεις στα σημεία 1,2 και 3 της **Εικόνας 88β** έδωσαν τα αποτελέσματα του **Πίνακα 23**, από τα οποία παρατηρείται πως όσο προχωράμε προς την εξωτερική επιφάνεια των οξειδίων τόσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε σίδηρο, θείο και χλώριο ενώ παράλληλα μειώνεται η περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

**Πίνακας 23. Ημιποσοστικές αναλύσεις στα σημεία 1,2 και 3 της εικόνας 88β.**

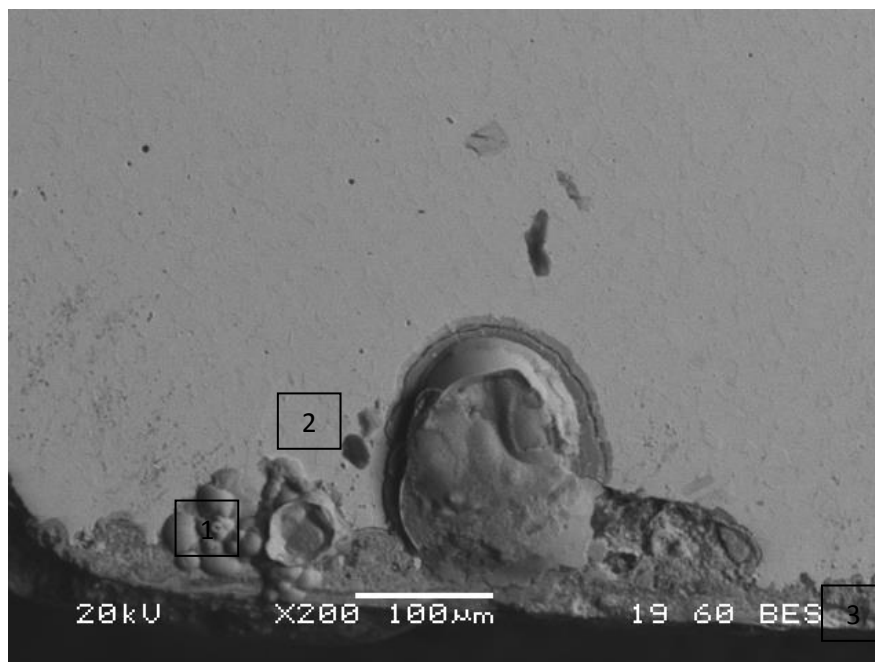
	Fe (%)	O (%)	S (%)	Cl (%)
Σημείο 1	<b>60.74</b>	<b>38.16</b>	<b>0.57</b>	<b>0.52</b>
Σημείο 2	<b>70.35</b>	<b>26.82</b>	<b>1.89</b>	<b>0.94</b>
Σημείο 3	<b>84.23</b>	<b>15.77</b>	-	-

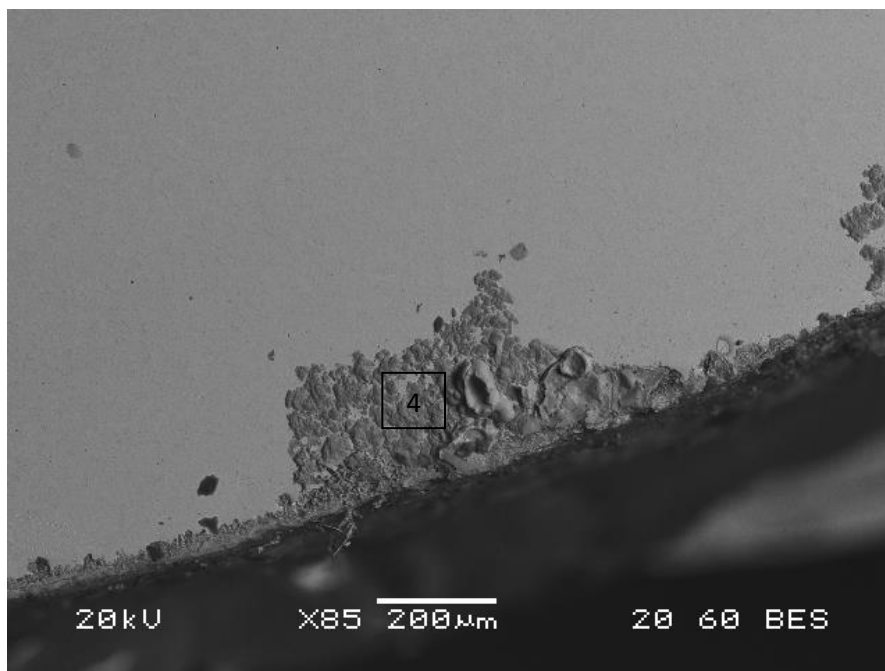




**Εικόνα 88. Τα οξειδία στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα του δοκιμίου Δ1.**

Μια μορφολογία που δεν είχε παρατηρηθεί στα δοκίμια που αναφέρθηκαν ως τώρα, βρέθηκε κοντά στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα (**Εικόνα 89**).





**Εικόνα 89.Μορφολογίες που συναντώνται κοντά στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα .**

Οι μορφολογίες αυτές θυμίζουν μικρές και μεγάλες φυσαλίδες, διαφορετικών μεγεθών και συγκεντρωμένων σε περιοχές. Οι ημιποσοτικές αναλύσεις σε ορισμένα σημεία αυτών, δίνονται στον **Πίνακα 24**.

**Πίνακας 24. Ημιποσοτικές αναλύσεις στα σημεία 1,2,3 και 4 της εικόνας 89.**

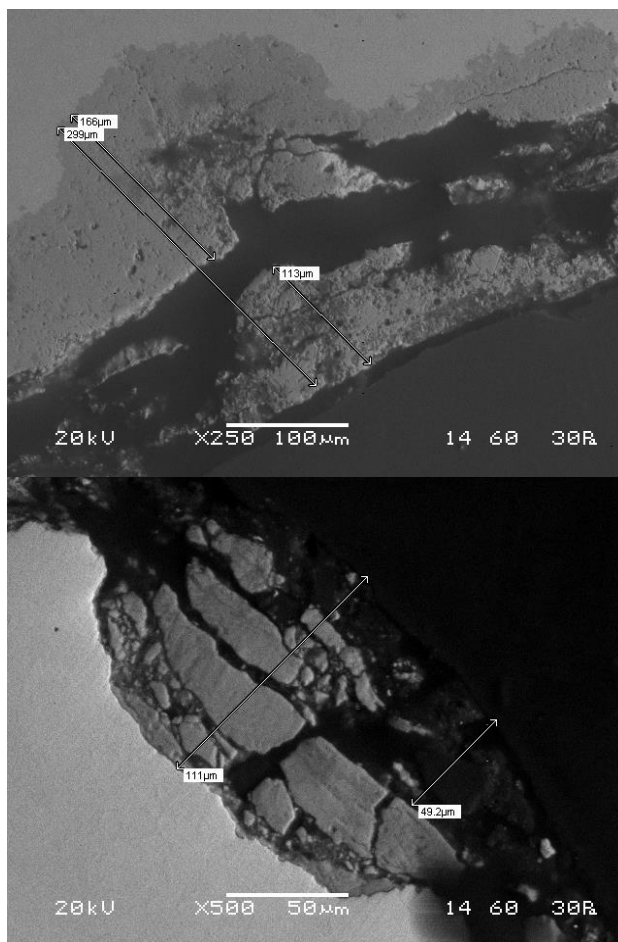
	Fe (%)	O (%)	Si (%)	S (%)	Cl (%)	Ti (%)	Ca (%)	P (%)
Σημείο 1	<b>52.55</b>	<b>45.35</b>	-	-	<b>2.10</b>	-	-	-
Σημείο 2	<b>63.27</b>	<b>27.72</b>	<b>1.34</b>	<b>2.69</b>	-	<b>2.98</b>	<b>2.00</b>	-
Σημείο 3	<b>60.52</b>	<b>37.78</b>	<b>0.70</b>	<b>0.54</b>	-	-	-	<b>0.46</b>
Σημείο 4	<b>69.81</b>	<b>26.47</b>	<b>0.55</b>	<b>0.47</b>	<b>2.70</b>	-	-	-

Προκύπτει λοιπόν, πως σε όλα τα σημεία ανιχνεύεται οξυγόνο και σίδηρος ενώ σε άλλα σημεία ανάλογα με τη θέση τους ανιχνεύονται επιπλέον πυρίτιο, θείο, χλώριο, τιτάνιο, ασβέστιο και φώσφορος. Τα πιο κοινά από αυτά είναι το πυρίτιο και το θείο ενώ ο ακολουθεί το χλώριο. Τέλος, σε μεμονωμένες περιπτώσεις ανιχνεύονται τιτάνιο, ασβέστιο και φώσφορος.

Πάχη προϊόντων διάβρωσης: Σύμφωνα με τις μετρήσεις, τα πάχη των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού κυμαίνονται μεταξύ 63.9 και 299µm ενώ στην πλευρά του ντίζελ μεταξύ 26.6 και 111µm. Επομένως, τα προϊόντα στην εσωτερική



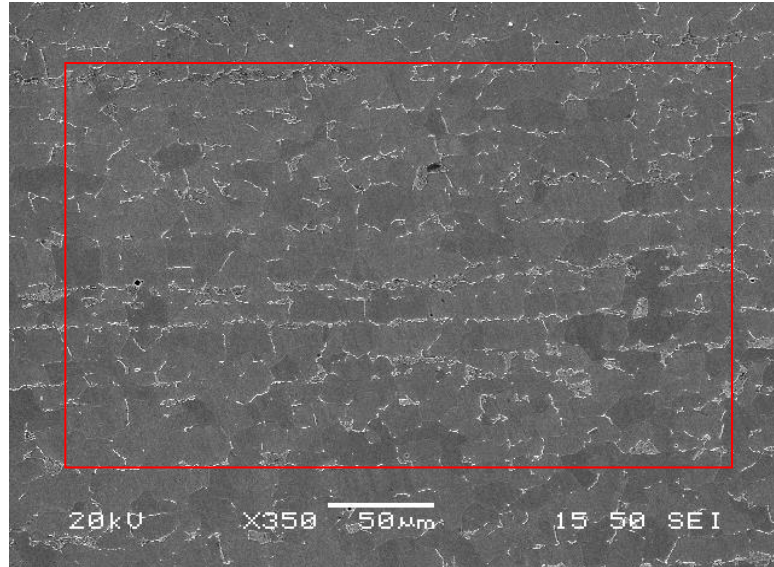
πλευρά είναι αρκετά μεγαλύτερα από αυτά της εξωτερικής. Ενδεικτικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν δίνονται στις παρακάτω εικόνες (**Εικόνα 90**).



**Εικόνα 90. Μετρήσεις του πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά  
α) του νερού β) του ντίζελ.**

### Δοκίμιο Δ2

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 91**, η μικροδομή του δοκιμίου Δ2 είναι χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική, όπου οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στον περλίτη ενώ οι υπόλοιπες και πιο σκουρόχρωμες στον φερρίτη. Οι κόκκοι είναι προσανατολισμένοι παράλληλα στη ροή του νερού και το μέγεθός τους είναι περίπου 20μm. Η ημιποσοτική ανάλυση στην ευρύτερη περιοχή, εντόπισε μόνο σίδηρο, γεγονός που επιβεβαιώνει τη σύσταση του ελαφρά κραματωμένου χάλυβα που μελετάται.

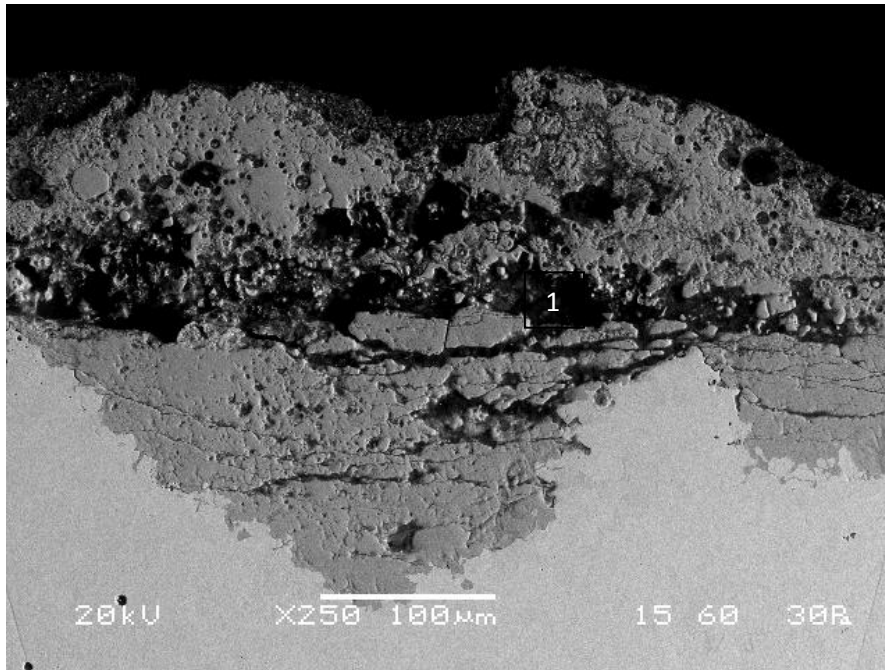


**Εικόνα 91. Χαρακτηριστική φερριτο-περλιτική δομή του δοκιμίου Δ2 σε μεγέθυνση ×350 (SEI).**

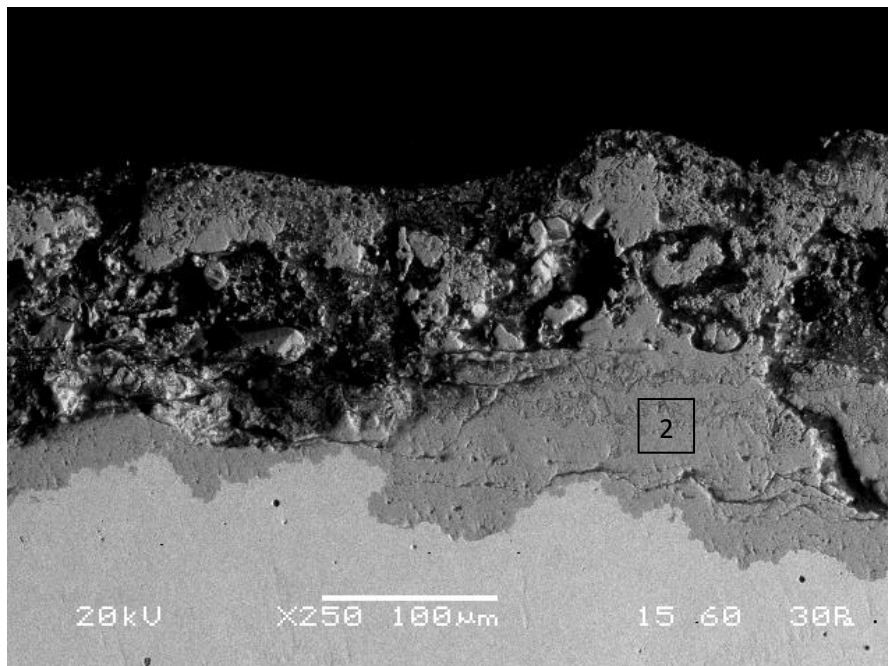
Εντός της υπόλοιπης μικροδομής δεν ανιχνεύτηκε καμία ασυνήθιστη μορφολογία, όπως αυτές που εντοπίστηκαν σε προηγούμενα δοκίμια.

Προϊόντα διάβρωσης:

Εσωτερική Πλευρά Σωλήνα-Πλευρά νερού: Στην πλευρά αυτή, τα προϊόντα της διάβρωσης έχουν σχηματιστεί σε στρώσεις διαφορετικών αποχρώσεων και πάχους. Σε κάποια σημεία εισέρχονται σε μεγαλύτερο βάθος εντός του τοιχώματος του σωλήνα και σε άλλα σε μικρότερο.



**Εικόνα 92. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση  $\times 250$  (BES).**



**Εικόνα 93. Προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση  $\times 250$  (BES).**

Η ημιποσοτική ανάλυση στα σημεία 1 και 2, εντός των προϊόντων διάβρωσης έδωσε τα αποτελέσματα του Πίνακα 25.

**Πίνακας 25. Ημιποσοτικές αναλύσεις στα σημεία 1 και 2 των εικόνων 92 και 93.**

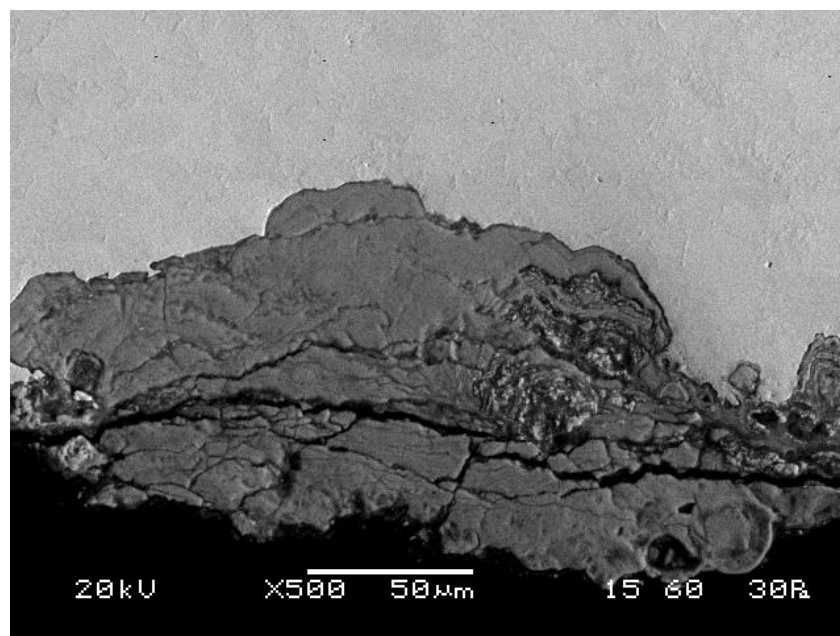
	Fe (%)	O (%)
Σημείο 1	<b>81.95</b>	<b>18.05</b>
Σημείο 2	<b>71.52</b>	<b>28.48</b>

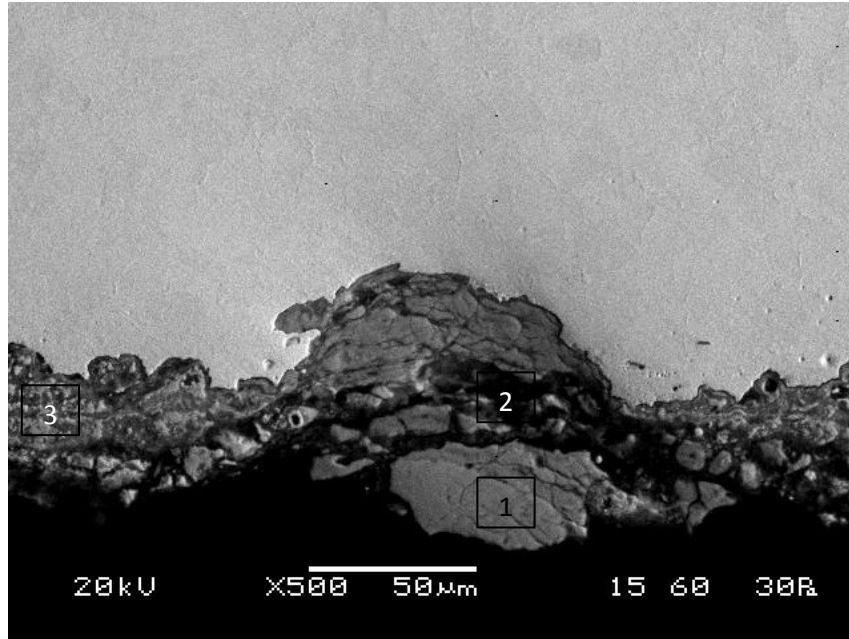
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, στο εσωτερικό των προϊόντων διάβρωσης (σημείο 1) ανιχνεύεται μικρότερο ποσοστό οξυγόνου αλλά μεγαλύτερο ποσοστό σιδήρου, συγκριτικά με το σημείο 2 που βρίσκεται κοντά στην επαφή των προϊόντων διάβρωσης με τον χάλυβα του σωλήνα.

Εξωτερική Πλευρά Σωλήνα-Πλευρά του ντίζελ: Στην πλευρά αυτή του σωλήνα, τα οξειδία έχουν σχηματιστεί και πάλι σε στρώσεις διαφορετικών αποχρώσεων ενώ εμφανίζονται στο εσωτερικό τους “γραμμές” που μοιάζουν με ρωγμές. Οι ημιποσοτικές αναλύσεις στα σημεία της **Εικόνας 94** έδωσε τα αποτελέσματα του **Πίνακα 26**.

**Πίνακας 26. Ημιποσοτικές αναλύσεις στα σημεία 1,2 και 3 της εικόνας 94.**

	Fe (%)	O (%)	Cl (%)	S (%)	Si (%)	Ca (%)
Σημείο 1	<b>58.20</b>	<b>40.93</b>	<b>0.86</b>	-	-	-
Σημείο 2	<b>71.76</b>	<b>23.54</b>	<b>1.10</b>	<b>0.72</b>	<b>1.05</b>	<b>1.83</b>
Σημείο 3	<b>71.00</b>	<b>27.87</b>	-	<b>1.12</b>	-	-

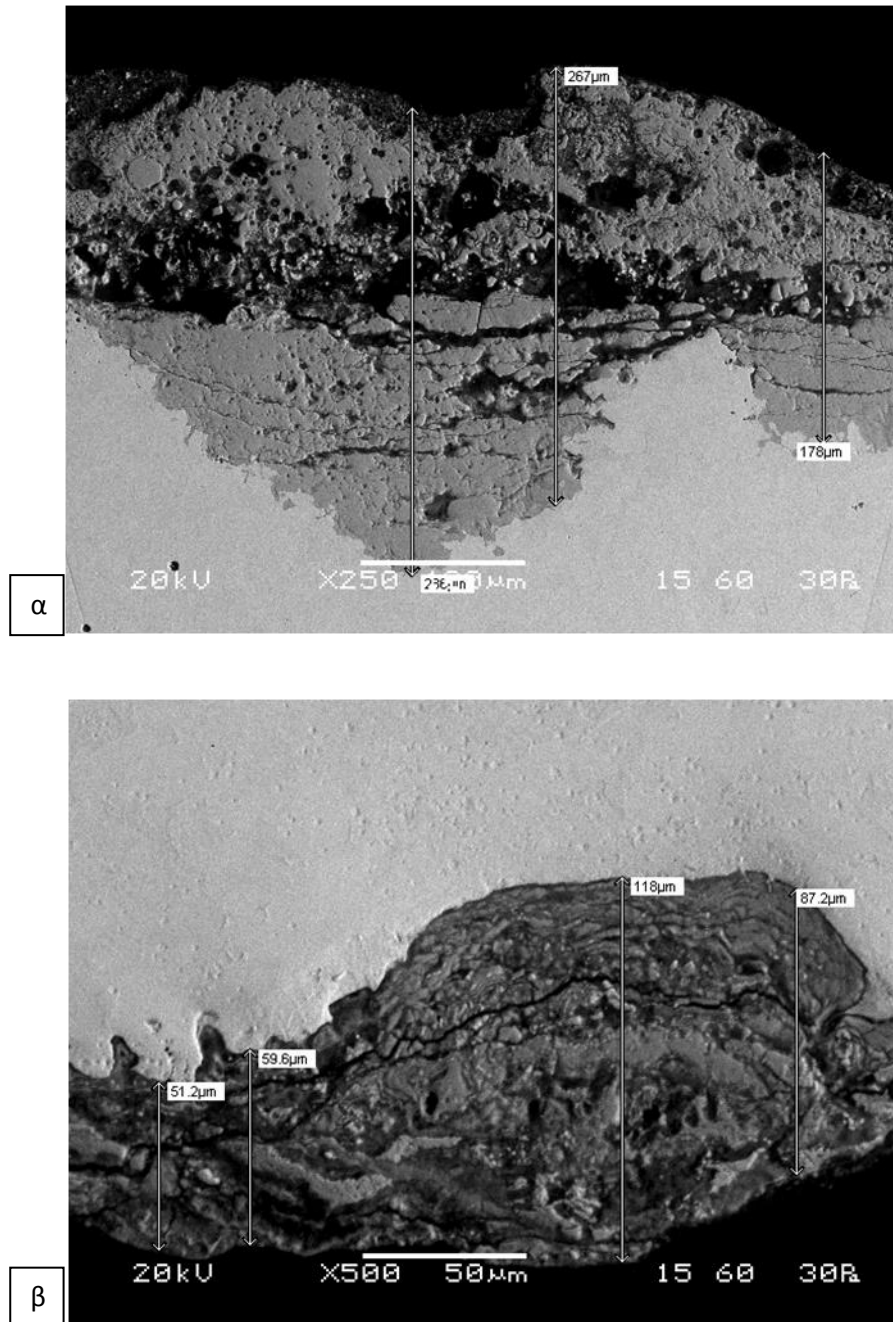




**Εικόνα 94. Προϊόντα διάβρωσης στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα σε μεγέθυνση x500 (BES).**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ημιποσοτικών αναλύσεων, στα προϊόντα της διάβρωσης εντοπίζονται σίδηρος, οξυγόνο, χλώριο ενώ θείο, πυρίτιο και ασβέστιο ανιχνεύονται μόνο στο σημείο 2, στο εσωτερικό του οξειδίου.

Πάχη προϊόντων διάβρωσης: Τα πάχη των προϊόντων της διάβρωσης στην πλευρά του νερού κυμαίνονται σύμφωνα με τις μετρήσεις μεταξύ 178 και 286µm ενώ στην πλευρά του ντίζελ μεταξύ 36.4 και 121µm. Επομένως, τα πάχη στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα είναι αρκετά μεγαλύτερα από αυτά της εξωτερικής πλευράς. Ενδεικτικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν δίνονται στις παρακάτω **Εικόνες 95α,β**.



Εικόνα 95.Ενδεικτικές μετρήσεις των προϊόντων διάβρωσης α)στην εσωτερική και β) στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα.

#### 6.4.Αποτελέσματα Σκληρομέτρησης

Οι σκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μηχάνημα ‘*Karl-FRANKGMBH* ‘ **9,8-2450N**’ του εργαστηρίου της σχολής και το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί σε 98N. Για κάθε δοκίμιο ελήφθησαν 10 μετρήσεις και υπολογίστηκαν οι τιμές των διαγωνίων d1,d2 καθώς και ο μέσος όρος τους d.Από αυτές προέκυψαν, βάσει πίνακα, οι σκληρότητες του κάθε δοκιμίου, οι οποίες δίνονται στον **Πίνακα 27**.

**Πίνακας 27. Αποτελέσματα Σκληρομέτρησης των Δοκιμίων.**

Δοκίμιο	Σκληρότητα (HV)
A1	128.57
A2	126.38
B1	131.15
B2	127.65
Γ1	130.43
Γ2	123.09
Δ1	127.83
Δ2	125.86

Το μέσο όρο της σκληρότητας όλως των δοκιμίων είναι **127.62 HV**. Όπως είχαμε αναφέρει στις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα κατηγορίας **ASTM A179**, η σκληρότητα του είναι περίπου **130HV**. Επομένως, η απόκλιση του αποτελέσματος της σκληρομέτρησης από την πρότυπη τιμή είναι εντός του στατιστικού σφάλματος της μέτρησης.

## Μέρος Τέταρτο

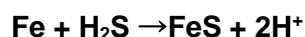


## Κεφάλαιο 7: Συζήτηση για τα αποτελέσματα

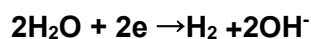
Όπως παρατηρήθηκε κατά την εξέταση των δοκιμίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), η μικροδομή όλων των δοκιμίων είναι **φερριτο-περλιτική** ενώ στην ευρύτερη περιοχή τους οι ημιποσοτικές αναλύσεις (EDS) ανίχνευσαν μόνο σίδηρο. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα, καθώς ο χάλυβας ως ελαφρά κραματωμένος περιέχει πολύ μικρά ποσοστά κραματικών στοιχείων και είναι δύσκολο να τα ανιχνεύσει το EDS κατά την ανάλυση μικρών περιοχών. Για το λόγο αυτό, ανιχνεύει μόνο το σίδηρο, που αποτελεί και το μεγαλύτερο ποσοστό του.

Στα πέντε (5) από τα οκτώ (8) δοκίμια και συγκεκριμένα στα **A1,A2,B2,Γ1,Γ2** που μελετήθηκαν, εντοπίστηκε μια ιδιαίτερη μορφολογία, στην οποία διακρίνονται μικρές ρωγμές, η μια δίπλα στην άλλη. Η ρωγμές αυτές, διαπερνούν τα τοιχώματα του σωλήνα, κάθετα στην διεύθυνση της ροής τους. Σε περιοχές εντός των ρωγμών ή σε γειτονικές αυτών περιοχές ανιχνεύτηκαν εκτός του σιδήρου του χάλυβα, διάφορα χημικά στοιχεία όπως **οξυγόνο (O)**, **ασβέστιο (Ca)**, **Τιτάνιο (Ti)**, **πυρίτιο (Si)** και **μαγγάνιο (Mn)**. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η παραπάνω μορφολογία αντιστοιχεί στον μηχανισμό **”Ρηγμάτωση λόγω έκλυσης υδρογόνου προσανατολισμένη κατά την διεύθυνση της τάση”** γνωστή κυρίως ως **“Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking-SOHIC”**, που εμφανίζεται με τη μορφή σειρών μικρών ρωγμών, οι οποίες βρίσκονται η μια δίπλα στην άλλη και διαπερνούν το υλικό με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια, όπως στην περίπτωση μας. Η ύπαρξη του ασβεστίου εντός της ρωγμής, πιθανόν να οφείλεται στο νερό που ρέει εντός του σωλήνα. Η παρουσία οξυγόνου και ασβεστίου εντός των ρωγμών, των οξειδίων του σιδήρου αλλά και των σουλφιδίων αυτού στις γειτονικές περιοχές, αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης δευτερευουσών φάσεων εντός του υλικού, οι οποίες σύμφωνα με έρευνες που αναφέρθηκαν νωρίτερα (47) (66) αποτελούν ιδανικές θέσεις συσσώρευσης υδρογόνου. Το πυρίτιο πιθανόν προήλθε από το νερό, όπως επιβεβαιώνει η παρουσία του στις επικαθίσεις της εσωτερικής επιφάνειας αλλά παρομοίως και το τιτάνιο καθώς σύμφωνα με αναλύσεις των αιωρούμενων στερεών σε δείγματα νερού (58) , εντοπίστηκε μεταξύ αυτών σε μικρά αλλά σημαντικά ποσοστά (2%). Το τιτάνιο αποτελεί την πιο ισχυρή παγίδα υδρογόνου. Επομένως, οι διάφορες δευτερεύουσες φάσεις εντός της μικροδομής (ξένες φάσεις, οξειδία, σουλφίδια), που σχηματίστηκαν από τα διάφορα συστατικά του νερού και του ντίζελ, έγιναν η αιτία συσσώρευσης υδρογόνου σε διάφορα σημεία και σε συνδυασμό με την τάση που δημιουργεί η ροή του νερού, οδήγησαν σε **ρηγμάτωση λόγω της παρουσίας του υδρογόνου (SOHIC)**.

Σε άλλα σημεία της μικροδομής, και συγκεκριμένα στα **δοκίμια B2,G2** και Δ1 παρατηρήθηκαν κι άλλες μορφολογίες οι οποίες παραπέμπουν σε μηχανισμούς υποβάθμισης του υλικού λόγω του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκαν τόσο μορφολογίες, που θυμίζουν φυσαλίδες (**Hydrogen Blistering**) όσο και τοπική ρηγμάτωση “**Isolated HIC**” και η λεγόμενη “**κλιμακωτή ρηγμάτωση**” γνωστή ως “**Stepwise cracking**”. Κοντά ή μέσα στις μορφολογίες αυτές, οι ημιποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις εντόπισαν εκτός του σιδήρου, **οξυγόνο (O)**, **αλουμίνιο (Al)** και **μαγνήσιο (Mg)**. Η ανίχνευση των παραπάνω στοιχείων υποδηλώνει και πάλι, πως έχουν σχηματιστεί δευτερεύουσες φάσεις ή εγκλείσματα εντός του υλικού. Όπως έχει αναφερθεί πολλές φορές ως τώρα στην παρούσα εργασία, το αλουμίνιο αλλά και όλα τα εγκλείσματα και οι δευτερεύουσες φάσεις εντός του υλικού, αποτελούν σημεία συσσώρευσης υδρογόνου. Επιπλέον, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, (8) στις εγκαταστάσεις των εργοστασίων πετρελαίου, η υποβάθμιση λόγω της παρουσίας του υδρογόνου μπορεί να εμφανιστεί τόσο ως μεμονωμένη οπή (**Isolated HIC**) όσο και με τη δημιουργία ρωγμών και φυσαλίδων (**Blistering, HIC, SOHIC**). Η συνένωση του ατομικού υδρογόνου, που συσσωρεύεται στα εγκλείσματα και τις δευτερεύουσες φάσεις αλλά και τις διεπιφάνειες εγκλεισμάτων και του μετάλλου όμως, οδηγεί στο σχηματισμό μοριακού και συνεπώς αέριου υδρογόνου. Η αέρια αυτή φάση εντός του πλέγματος οδηγεί σε εσωτερικές πιέσεις καθόσον το αέριο υδρογόνο δε μπορεί πλέον να συγκρατηθεί στο πλέγμα του σιδήρου. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία φυσαλίδων (**Blisters**) και επιφανειακές ρωγμές. Εάν οι γειτονικές ή διπλανές φυσαλίδες, που βρίσκονται σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους ενωθούν, δημιουργούν μεγαλύτερες ρωγμές. Οι ρωγμές αυτές, συχνά εμφανίζονται με μορφή “σκαλοπατιών/κλίμακας” γι’ αυτό και το φαινόμενο ονομάζεται “**κλιμακωτή ρηγμάτωση**” (**Stepwise Cracking**). Ο μηχανισμός αυτός, παρατηρείται έντονα στον εξοπλισμό διυλιστηρίων λόγω της έντονη παρουσίας του υδρόθειου (H<sub>2</sub>S) (9), που οφείλεται στην παρούσα περίπτωση στο ντίτζελ και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση:



Δεύτερη πηγή υδρογόνου, αποτελεί η αναγωγή του νερού, που συμβαίνει στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα, καθώς όπως έχει αναφερθεί, το νερό που ρέει εντός των σωλήνων επεξεργάζεται κατάλληλα, ώστε να μην υπάρχει ελεύθερο οξυγόνο και να μην οδηγεί σε καθοδική αντίδραση. Επομένως, η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Όπως αναφέρεται και σε έρευνα του Y.F.Cheng, οι σωληνώσεις από χάλυβα είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς σε ρηγματώσεις για τιμές pH κοντά στο 9, σε περιβάλλοντα, όπου χρησιμοποιείται νερό απαλλαγμένο από το οξυγόνο, όπως στην περίπτωση μας, και η κύρια πηγή του υδρογόνου είναι η αναγωγή του νερού που αναφέρθηκε προηγουμένως. (6)

Επομένως, στα περισσότερα δοκίμια υπήρξε ένδειξη εμφάνισης μηχανισμού αστοχίας, για το οποίο ευθύνεται το υδρογόνο που παράγεται λόγω της αναγωγής του νερού και την αντίδραση του σιδήρου με το υδρόθειο .

Στα δοκίμια **B1**, **B2** και **Δ1** εντοπίστηκαν οπές στην μικροδομή, άλλες μικρότερες και άλλες μεγαλύτερες, είτε διεσπαρμένες στην επιφάνεια είτε συγκεντρωμένες η μια δίπλα στην άλλη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, που αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας (31), (30), η μορφολογία αυτή είναι χαρακτηριστική της διάβρωσης με βελονισμούς ή οπές, γνωστή κυρίως ως **“Pitting”**. Στη διάβρωση αυτού του τύπου, οι οπές εμφανίζονται είτε διάσπαρτες στην επιφάνεια του υλικού είτε τόσο κοντά η μια στην άλλη που δίνουν την όψη μιας ενιαίας τραχιάς επιφάνειας. Μεταξύ των πιο συνηθισμένων αιτιών της διάβρωσης τύπου **“Pitting”** είναι οι τοπικές ανομοιογένειες στην επιφάνεια του μετάλλου, η γαλβανική διάβρωση λόγω κάποιας σχετικά απομακρυσμένης καθόδου και η δημιουργία κελιού συγκέντρωσης μεταλλικού ιόντος ή οξυγόνου κάτω από επικαθίσεις. Σύμφωνα με έρευνες (67), (68), (23), (69), έχει παρατηρηθεί πως στους ανθρακούχους χάλυβες, η εμφάνιση **“Pitting”** κυρίως προκύπτει λόγω της ετερογένειας του περλίτη, ο οποίος αποτελείται από φερρίτη και σεμεντίτη. Όμως, ο σεμεντίτης είναι πιο ευγενής από τον φερρίτη και επομένως, δημιουργεί ένα γαλβανικό κελί, στο οποίο ο σεμεντίτης καθίσταται κάθοδος, ενώ ο φερρίτης καθίσταται άνοδος και διαλυτοποιείται. Σε άλλες περιπτώσεις, η διάβρωση αυτού του τύπου μπορεί να είναι αποτέλεσμα της αγωγιμότητας των επικαθίσεων οξειδίων και υδροξειδίων που παρατηρούνται σε πολλά μέταλλα, όπως στην παρούσα περίπτωση. Τα οξείδια του σιδήρου θεωρούνται ηλεκτρικά αγωγίμα και συνεπώς οι εξωτερικές επιφάνειες αυτών μπορούν να δράσουν ως κάθοδοι για την αναγωγή του οξειδωτικού του εκάστοτε περιβάλλοντος, ενώ η περιοχή κάτω από τις επικαθίσεις καθίστανται άνοδοι λόγω του διαφορικού αερισμού (64). Ως αποτέλεσμα, στην περιοχή κάτω από τις επικαθίσεις δημιουργούνται οπές. Επικαθίσεις δημιουργούνται όμως και όπου είναι παρόν το υδρόθειο, καθώς σχηματίζονται σουλφίδια του σιδήρου, τα οποία καθιζάνουν, και είναι καθοδικές ως προς το μέταλλο βάσης οδηγώντας συχνά στην

εμφάνιση διάβρωσης τύπου **“Pitting”** κάτω από αυτές. Σε γειτονικές περιοχές, κοντά στις οπές που αναφέρθηκαν, εντοπίστηκαν επίσης “ξένες” φάσεις, οι οποίες περιείχαν πολλά χημικά στοιχεία μεταξύ των οποίων και το χλώριο και θα μπορούσαν να έχουν συνεισφέρει στην τοπική ανομοιογένεια της περιοχής συμβάλλοντας στον σχηματισμό γαλβανικού κελιού λόγω διαφορετικής χημικής σύστασης μεταξύ του μετάλλου και των ενώσεων αυτών. Το χλώριο είναι γνωστό πως καταστρέφει τα προστατευτικά οξειδία στην επιφάνεια των μετάλλων, όπως ο μαγνητίτης, και συγκεντρώνεται στις οπές, σε συνδυασμό με το υδρογόνο που παράγεται από την αναγωγή του νερού, συμβάλλοντας στον αυτοκαταλυόμενο μηχανισμό της διάβρωσης τύπου «pitting». (14) Τα πιθανά σουλφίδια του σιδήρου που εντοπίστηκαν, έχει αναφερθεί πως οδηγούν κι αυτά στον σχηματισμό ισχυρά ανοδικών σημείων και σε συνδυασμό με άλλες καθοδικές αντιδράσεις σε διάβρωση τύπου **“Pitting”**. (65), (70)

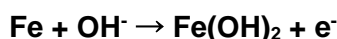
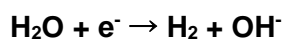
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε κάποια δοκίμια παρατηρήθηκαν πιο σκουρόχρωμες, “ξένες” για το υλικό φάσεις, οι οποίες ήταν διάσπαρτες στην μικροδομή των δοκιμίων. Οι ημιποσοτικές αναλύσεις στις φάσεις αυτές, έδειξαν πως περιέχουν πλήθος χημικών στοιχείων όπως : **Fe, O, Na, S, Si, Cl, K, Al, Mg, Ca, Mn, Ti, P**. Όλα αυτά τα στοιχεία, περιέχονται είτε στο νερό, είτε στο ντίζελ, ενώ σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD, εντοπίζονται και στις επικαθίσεις στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα. Αυτό, πιθανόν να υποδηλώνει πως κομμάτια των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης, δηλαδή των επικαθίσεων, εισήλθαν στην μικροδομή μέσω κάποιας ρωγμής ή οπής, μαζί με το νάτριο, το ασβέστιο, το τιτάνιο αλλά και το θείο, που αποτελούν συστατικά όλων των φυσικών νερών και συχνά και του ντίζελ. Η ρωγμή ή η οπή που θα μπορούσε να έχει οδηγήσει στην εξάπλωση των ‘ξένων’ φάσεων εντός της μικροδομής, θα προήλθε μέσω κάποιου από τους μηχανισμούς ρηγμάτωσης, που εντοπίστηκαν λόγω της παρουσίας του υδρογόνου ή λόγω κάποιας οπής ως αποτέλεσμα της διάβρωσης τύπου **“Pitting”** λόγω των επικαθίσεων στο εσωτερικό του σωλήνα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, πως στο δοκίμιο A2 οι δυο ρωγμές που εντοπίστηκαν, έφταναν πολύ κοντά στο εξωτερικό τοίχωμα του σωλήνα γεγονός που αποτελεί ένδειξη της ρηγμάτωσης που μπορούν να επιφέρουν.

#### **Προϊόντα διάβρωσης:**

**Εσωτερική πλευρά σωλήνων:** Τα προϊόντα διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά των σωλήνων σύμφωνα με τα δοκίμια που μελετήθηκαν, εμφανίζονται σε στρώσεις διαφορετικών χρωματικών αποχρώσεων, άλλες πιο ανοιχτόχρωμες και άλλες πιο

σκουρόχρωμες. Σύμφωνα με έρευνες (24), (71), (35) έχει παρατηρηθεί πως τα προϊόντα της διάβρωσης που έρχονται σε άμεση επαφή με τον σωλήνα αποτελούνται από τα υδροξειδία που εντοπίστηκαν στη σκόνη σύμφωνα με το XRD (Akaganeite, Goethite) και από μαγνητίτη ενώ προς την εξωτερική πλευρά συναντάμε τον αιματίτη και διάφορα άλλα συστατικά. Τα υδροξειδία συναντώνται μόνο στην εσωτερική στρώση ενώ το ποσοστό του μαγνητίτη είναι μέγιστο στην εσωτερική στρώση και μειώνεται όσο προχωράμε προς την εξωτερική με ανάλογη αύξηση του αιματίτη. Επομένως, η πιο ανοιχτόχρωμη στρώση αντιστοιχεί στα υδροξειδία, η αμέσως επόμενη στον μαγνητίτη ενώ η τελευταία προς τη μεριά του υγρού στον αιματίτη. Τα υδροξειδία όμως, δεν μπορούν να αναγνωρισθούν μέσω του EDS, αφού το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ στοιχείο (ατομικός αριθμός 1) και δεν ανιχνεύεται.

Οι αντιδράσεις που οδήγησαν στον σχηματισμό των υδροξειδίων και του μαγνητίτη δίνονται παρακάτω:



Η τρίτη αντίδραση προκύπτει λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των υδροξειδίων της προηγούμενης αντίδρασης. Γενικά, τα υδροξειδία που εντοπίστηκαν στην πλευρά του νερού μπορούν να συμβάλλουν στην “παθητικοποίηση” του χάλυβα και συνεπώς στην προστασία του (61) όπως και ο μαγνητίτης, ο οποίος εμφανίζει ισχυρή πρόσφυση στο στρώμα των υδροξειδίων. Συνήθως, τα εσωτερικά στρώματα των οξειδίων, προς την επιφάνεια του σωλήνα, είναι πιο λεπτοκρυσταλλικά και εμφανίζουν μικρότερο πορώδες ενώ τα εξωτερικά στρώματα εμφανίζουν πιο μεγάλους κρυστάλλους και μεγαλύτερο πορώδες. (71)

Σε ορισμένα δοκίμια, οι ημιποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις σε περιοχές των προϊόντων διάβρωσης ανίχνευαν, εκτός του σιδήρου (Fe), οξυγόνο (O), πυρίτιο (Si) και κάλιο (K), θείο (S) και φώσφορο. Η παρουσία των χημικών αυτών στοιχείων, υποδηλώνει την ύπαρξη αργιλοπυριτικών συστατικών στο εσωτερικό του σωλήνα, τα οποία εντόπισε και το XRD, ως αποτέλεσμα της καθίζησης των χημικών στοιχείων του νερού, λόγω της μείωσης της διαλυτότητας τους κατά την εναλλαγή της θερμότητας. Τα χημικά στοιχεία, που δεν εντοπίστηκαν από το XRD (θείο, φώσφορος), και αποτελούν επίσης συστατικά του νερού, θα δημιουργήσαν κι αυτά επικαθίσεις λόγω της μεταβολής της διαλυτότητάς τους με τη θερμοκρασία αλλά

πιθανόν παρασύρθηκαν από την ροή του νερού και δεν εντοπίστηκαν κατά την μελέτη με το XRD. Το πάχος στην πλευρά αυτή υπολογίστηκε μεταξύ 17και 394μm. Οι δύο μεγαλύτερες τιμές πάχους των προϊόντων διάβρωσης (299μm, 394μm) είναι ιδιαίτερα μεγάλες, καθώς το πάχος του σωλήνα είναι 2108μm, δηλαδή έχουν καλύψει το 15% και το 20% (299/2018, 394/2108) του πάχους του σωλήνα αντίστοιχα.

**Εξωτερική πλευρά σωλήνα:** Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD, τα προϊόντα της διάβρωσης στην εξωτερική πλευρά του σωλήνα αποτελούνται μόνο από οξειδία του σιδήρου (αιματίτης, μαγνητίτης, βουσιτίτης). Τα οξειδία αυτά, εμφανίζονται σε στρώσεις, διαφορετικών αποχρώσεων οι οποίες όμως είναι πιο “συμπαγείς” συγκριτικά με αυτές που παρατηρήθηκαν στην πλευρά του νερού, ενώ απουσιάζει και η πιο ανοιχτόχρωμη, η οποία σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω αποτελούν τα υδροξειδία. Επομένως, σύμφωνα και με την σειρά οξειδωσης, το κατώτερο στρώμα οξειδίου, που έρχεται σε επαφή με τον σωλήνα πιθανόν αποτελείται από μαγνητίτη ενώ προς την πλευρά του ντίζελ συναντάται ο αιματίτης. Οι ημιποσοτικές αναλύσεις σε διάφορα σημεία των οξειδίων, εντόπισε πλήθος χημικών στοιχείων εκτός του σιδήρου, όπως οξυγόνο, πυρίτιο, χλώριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και αλουμίνιο ενώ όσο προχωράμε προς την εξωτερική επιφάνεια των οξειδίων τόσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε σίδηρο, θείο και χλώριο ενώ παράλληλα μειώνεται η περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Οι μεταβολές αυτές πιθανόν σχετίζονται με την σειρά σχηματισμού των οξειδίων και την άμεση ή μη επαφή των οξειδίων με το ντίζελ. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας για τη σύσταση του ντίζελ, το αργό πετρέλαιο περιέχει σε όλους τους τύπους του θείο σε σημαντικό ποσοστό, ενώ υπάρχει πάντα και ένα ποσοστό νερού το οποίο περιέχει διάφορα άλατα μετάλλων όπως NaCl, MgCl<sub>2</sub> και πρέπει να απομακρύνεται. Όμως η απομάκρυνση του νερού δεν είναι ποτέ πλήρης και μέρος αυτού, συνεπώς και των αλάτων καταλήγουν και στα προϊόντα της διύλισης. Επιπλέον, δεδομένου ότι το ντίζελ της περίπτωσης μας είναι “ελαφρύ-LCO”, προέρχεται από την διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης, όπου χρησιμοποιούνται καταλύτες με βάση το αλουμίνιο και το πυρίτιο και συνεπώς εξηγούν την παρουσία των στοιχείων αυτών στα οξειδία του ντίζελ. (62)

Σε κάποια σημεία όμως και συγκεκριμένα στο σημείο επαφής των οξειδίων με το ντίζελ, εντοπίστηκε μια ιδιαίτερα σκουρόχρωμη στρώση. Όπως έχει αναφερθεί, το EDS δεν ανιχνεύει τα ελαφριά χημικά στοιχεία, όπως ο άνθρακας και το υδρογόνο, και επομένως η ακριβής ποσότητα αυτών δεν μπορεί να υπολογιστεί. Στα

διαγράμματα, ωστόσο, που προέκυψαν από την ημιποσοτική ανάλυση εντός αυτής, η καμπύλη του άνθρακα ή αλλιώς το "πικ" ήταν ιδιαίτερα έντονο υποδηλώνοντας πως περιέχεται σημαντική ποσότητα αυτού. Το αποτέλεσμα αυτό, θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία του ντίζελ, στο οποίο όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι μεγάλη. Επιπλέον, σύμφωνα με μια έρευνα που εξέτασε τη συμπεριφορά του χάλυβα χαμηλού άνθρακα σε περιβάλλον αργού πετρελαίου και άλλων προϊόντων αυτού, προέκυψε πως στην επιφάνεια του σωλήνα σχηματίζονται πάντα εκτός των οξειδίων, σουλφίδια του σιδήρου τα οποία συχνά καλύπτονται από άλλη στρώση οππάνθρακα ή αλλιώς κωκ. Όμως, ο χάλυβας χαμηλού άνθρακα, σε αντίθεση με άλλες κατηγορίες χαλύβων, απολεπίζεται (αυτοκαθαρίζεται) συνεχώς, λόγω των πιέσεων και της ροής του ρευστού, με αποτέλεσμα τα σουλφίδια του σιδήρου και το στρώμα άνθρακα συχνά να μην εντοπίζονται. (72) Επομένως, η στρώση αυτή, αποτελεί πιθανόν στρώση οππάνθρακα, η οποία στο σημείο δεν έτυχε να απομακρυνθεί από το ρευστό ντίζελ.

Στο **δοκίμιο B2**, εντοπίστηκαν κάποιες ιδιαίτερες μορφολογίες, με σκούρο χρώμα και κυκλικό σχήμα, οι οποίες διέκοπταν τις στρώσεις των οξειδίων. Οι ημιποσοτικές αναλύσεις εντός αυτών, ανίχνευσαν εκτός του σιδήρου που προέρχεται από τον χάλυβα, επιπλέον οξυγόνο, θείο και χλώριο, τα οποία αποτελούν συστατικά του ντίζελ. Ωστόσο, κατά την βιβλιογραφική αναζήτηση δεν βρέθηκαν πληροφορίες που να εξηγούν την παρουσία τους. Από τις ημιποσοτικές αναλύσεις όμως, και σε συνδυασμό με το κυκλικό σχήμα θα μπορούσε να προκύψει το συμπέρασμα, πως οι μορφολογίες αυτές αντιστοιχούν σε καρβίδια, που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του άνθρακα στο ντίζελ ή αποτελούν το υπόλειμμα, που προέκυψε από την καταλυτική πυρόλυση. Απαιτείται όμως περαιτέρω έρευνα για να εξηγηθεί το φαινόμενο.

Το πάχος των οξειδίων στην πλευρά του ντίζελ υπολογίστηκε μεταξύ 26.6 και 186 μm, δηλαδή είναι γενικά πιο λεπτά συγκριτικά με αυτά στην πλευρά του νερού. Σε κάποια σημεία, ορισμένα οξείδια έμοιαζε να έχουν αποκολληθεί ή εμφανίστηκαν ρωγμές που τα διαπερνούσαν γεγονός που οφείλεται στην ψαθυρότητα των οξειδίων και την ροή του ντίζελ που τα απομακρύνει. Κοντά στα οξείδια της πλευράς του ντίζελ εντοπίστηκαν σημεία όπου εμφανίζονταν "σκιές", οι οποίες πιθανόν αποτελούν ένδειξη παραμόρφωσης του σωλήνα κοντά στο τοίχωμα. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πως πλαστική παραμόρφωση μπορεί να παρατηρηθεί σε οποιοδήποτε κράμα σε περιοχές πολύ κοντά σε ρωγμές, λόγω των υψηλών τάσεων που δημιουργούνται. Επομένως, εάν επήλθε κάποια ρηγμάτωση στο υλικό, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, θα μπορούσε να έχει οδηγήσει σε παραμόρφωση τέτοιου

τύπου. (10) Επιπλέον, η ροή των ρευστών στις δυο πλευρές δημιουργεί επίσης ισχυρές τάσεις, οι οποίες σε συνδυασμό με την θερμοκρασία θα μπορούσε να παραμορφώσει τον χάλυβα και να θραύσει τα οξειδία, που είναι φαθυρά.

Εντός της μικροδομής του σωλήνα του **δοκιμίου Δ1**, αλλά κοντά στα οξειδία του ντίζελ, εντοπίστηκαν μορφολογίες, που θυμίζουν μικρές και μεγάλες φυσαλίδες, διαφορετικών μεγεθών και συγκεντρωμένων σε περιοχές. Οι στοιχειακές αναλύσεις εντός αυτών και σε γειτονικές περιοχές εντόπισαν σε όλα τα σημεία οξυγόνο και σίδηρο, ενώ σε άλλα ανάλογα με τη θέση τους ανιχνεύτηκαν επιπλέον πυρίτιο, θείο, χλώριο, τιτάνιο, ασβέστιο και φώσφορος. Τα πιο κοινά από αυτά ήταν το πυρίτιο και το θείο ενώ ο ακολουθούσε το χλώριο. Τέλος, σε μεμονωμένες περιπτώσεις ανιχνεύτηκαν τιτάνιο, ασβέστιο και φώσφορος. Επομένως, τα χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν προέρχονται τόσο από το νερό όσο και από το ντίζελ και σχημάτισαν δευτερεύουσες ενώσεις εντός του υλικού. Η μορφή φυσαλίδας οφείλεται πιθανόν στην έντονη παρουσία του υδρογόνου και του θείου στην πλευρά του ντίζελ, που οδηγούν στην παραγωγή ατομικού υδρογόνου, το οποίο συσσωρεύεται στις διεπιφάνειες ενώσεων και μετάλλου και σχηματίζει μοριακό, αέριο υδρογόνο. Το αέριο όμως αυτό, έχει μεγάλη πίεση και συχνά εκρήγνυται στην επιφάνεια σχηματίζοντας φυσαλίδες.

Όπως παρατηρήθηκε, σε πολλά δοκίμια υπήρξε μεγάλη διαφορά μεταξύ του πάχους των προϊόντων διάβρωσης στην εξωτερική και την εσωτερική πλευρά ενώ σε άλλα οι διαφορές ήταν ασήμαντες. Οι μεγάλες διαφορές οφείλονται ίσως σε κάποια διαφορά της θερμοκρασίας μεταξύ των δυο πλευρών, καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η διάβρωση αυξάνεται όπως έχει ειπωθεί και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας. Εντός του εναλλάκτη άλλωστε, η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά μήκος των σωληνών, καθώς γίνεται η ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ των δυο ρευστών με αποτέλεσμα σε κάποια σημεία η θερμοκρασία των δυο πλευρών να εμφανίζει διαφορές ικανές να οδηγήσουν σε σημαντικές διαφορές του πάχους των προϊόντων ενώ σε άλλες οι θερμοκρασίες εξισώνονται όπως και οι διαφορές στο πάχος.

Γενικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μέτρησης του πάχους των προϊόντων διάβρωσης, στην εσωτερική πλευρά του σωλήνα τα πάχη είναι λίγο μεγαλύτερα συγκριτικά με την εξωτερική πλευρά, ενώ φαίνεται πως η διεύθυνση ροής των ρευστών ως προς την κοπή των δοκιμίων (παράλληλα και κάθετα στη ροή) δεν επηρεάζει ούτε τα πάχη, ούτε τους μηχανισμούς αστοχίας που εντοπίστηκαν.

Τέλος, οι σκληρομετρήσεις των δοκιμίων έδειξαν πως η σκληρότητα του σωλήνα είναι **127.62 HV**. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές της κατηγορίας του χάλυβα, η αρχική



σκληρότητα του είναι περίπου 130HV. Επομένως, δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή της σκληρότητας των σωλήνων, το οποίο σημαίνει πως η διάβρωση δεν επηρέασε τις μηχανικές γενικά ιδιότητες του υλικού. Ωστόσο, εάν επήλθε ρηγμάτωση του σωλήνα σε κάποιο σημείο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι μηχανικές ιδιότητες κοντά σε εκείνο και συγκεκριμένα η σκληρότητα αυτού θα ήταν αυξημένη, (73) αλλά αυτό δεν μπορεί να είναι γνωστό, καθώς εξ' αρχής δεν γνωρίζαμε το ακριβές σημείο της αστοχίας.

## Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα

- Σε τρία δοκίμια παρατηρούνται εντός της μικροδομής τους κάποιες σκουρόχρωμες, "ξένες" ως προς το υλικό φάσεις και σε αυτές ανιχνεύονται διάφορα χημικά στοιχεία. Μεταξύ αυτών βρίσκονται και τα συστατικά των αργιλοπυριτικών ενώσεων που εντόπισε το XRD στο εσωτερικό του σωλήνα. Οι ενώσεις αυτές βρέθηκαν εντός της μικροδομής, πιθανόν ως αποτέλεσμα κάποιας ρωγμής ή σπής, που οδήγησε τμήματα των προϊόντων διάβρωσης στο εσωτερικό του υλικού.

Σε όλα τα δοκίμια εκτός από το Δ2, παρατηρήθηκε κάποια μορφολογία που αποδίδεται στην παρουσία του υδρογόνου εντός της μικροδομής. Σε γειτονικά σημεία των παραπάνω μορφολογιών ή εντός αυτών εντοπίστηκαν χημικά στοιχεία, τα οποία σύμφωνα με μελέτες αποτελούν συσσωρευτές ή αλλιώς "παγίδες" υδρογόνου, όπως το τιτάνιο (Ti) και το αλουμίνιο (Al). Εντοπίστηκαν όμως και άλλα, που συμμετέχουν στον σχηματισμό δευτερευουσών φάσεων εντός του υλικού, δημιουργώντας έτσι διεπιφάνειες με το μέταλλο οι οποίες αποτελούν κι αυτές σημεία παγίδευσης του υδρογόνου. Δευτερεύουσες φάσεις μπορούν να θεωρηθούν και οι "ξένες" ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, εντείνοντας τα προβλήματα λόγω του υδρογόνου. Η συνένωση του ατομικού οδηγεί στο σχηματισμό μοριακού και συνεπώς αέριου υδρογόνου εντός του πλέγματος, η οποία δημιουργεί εσωτερικές πιέσεις και οδηγεί στην δημιουργία φυσαλίδων (Blisters) και ρωγμών.

Συγκεκριμένα εντοπίστηκαν οι εξής μηχανισμοί:

- i. Ρηγμάτωση λόγω της παρουσίας υδρογόνου (Hydrogen Induced Cracking-HIC)

- ii. Ρηγμάτωση λόγω της παρουσίας υδρογόνου προσανατολισμένη κατά τη διεύθυνση της τάσης (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking- SOHIC)
  - iii. “Κλιμακωτή” ρηγμάτωση (Stepwise Cracking),
  - iv. Φυσαλίδες λόγω της παρουσίας Υδρογόνου (Hydrogen Induced Blistering)
  - v. Μεμονωμένη ρηγμάτωση λόγω υδρογόνου (Isolated HIC)
  - vi. Σύμπλεγμα ρωγμών λόγω υδρογόνου (Hydrogen Cluster)
- Σε κάποια δοκίμια εντοπίστηκαν και διάσπαρτες οπές, οι οποίες παραπέμπουν σε διάβρωση με βελονισμούς ή οπές, γνωστή κυρίως ως “Pitting”. Οι οπές αυτές εμφανίστηκαν είτε ως αποτέλεσμα των επικαθίσεων στην επιφάνεια και των δύο πλευρών του σωλήνα πιθανόν λόγω της πληθώρας χημικών στοιχείων τα οποία καθιζάνουν όταν αλλάξει η διαλυτότητα τους εξαιτίας της μεταφοράς θερμότητας (αργιλοπυριτικά συστατικά, σουλφίδια του σιδήρου), είτε λόγω της ανομοιογένειας εντός της μικροδομής, η οποία δημιουργείται από τις “ξένες” φάσεις ή την ίδια την φερριτο-περλιτική δομή. Τα πάχη στην εσωτερική πλευρά εμφανίζονται λίγο μεγαλύτερα από αυτά στην εξωτερική πλευρά ενώ η διεύθυνση της ροής ως προς τον τρόπο κοπής των δοκιμίων δεν προκύπτει πως έχει επηρεάσει τα προϊόντα της διάβρωσης και τους μηχανισμούς αστοχίας.
  - Στα οξειδία της εξωτερικής πλευράς του σωλήνα εντοπίστηκαν σημαντικά ποσοστά οξυγόνου, θείου, πυριτίου, μαγνησίου και αλουμινίου. Για την παρουσία τους ευθύνονται το αργό πετρέλαιο από το οποίο προέρχεται το ντίζελ και περιέχει διαλυμένα άλατα και νερό καθώς και οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την καταλυτική πυρόλυση, για να παραχθεί το “ελαφρύ ντίζελ-LCO” και οι οποίοι περιέχουν πυρίτιο και αλουμίνιο.
  - Σε σημεία κοντά στα οξειδία της πλευράς του ντίζελ παρατηρήθηκαν “σκιές” που θυμίζουν κυματισμούς και υποδηλώνουν την παραμόρφωση του σωλήνα ως αποτέλεσμα της μεταβολής των θερμοκρασιών κατά την εναλλαγή θερμότητας σε συνδυασμό με την ροή ρευστών στις δυο πλευρές των σωλήνων.
  - Το πάχος των προϊόντων διάβρωσης στην πλευρά του νερού καλύπτει έως και το 20% του πάχους του και σε συνδυασμό με τα οξειδία στην πλευρά του ντίζελ αποτελούν σημαντικό μέρος του χάλυβα. Ως φαθυρές δομές μειώνουν την αντοχή του σωλήνα και το καθιστούν επιρρεπές σε αστοχία. Τα πάχη ωστόσο των προϊόντων διέφεραν ανάλογα με το δοκίμιο πιθανόν λόγω της διαφορετικής θερμοκρασίας στην οποία εκτίθετο κάθε τμήμα των σωλήνων

που μελετήθηκαν, ως αποτέλεσμα της εναλλαγής θερμότητας που λαμβάνει χώρα στον εναλλάκτη.

- Όλα τα προϊόντα της διάβρωσης και στις δυο πλευρές σχηματίζονται σε στρώσεις, διαφορετικών αποχρώσεων ενώ σε μερικά εμφανίζονται ρωγμές στο εσωτερικό τους, οι οποίες αποτελούν ένδειξη της ψαθυρότητάς τους. Σε συνδυασμό με την ροή των ρευστών και τις πιέσεις αυτών, σε ορισμένα σημεία τα προϊόντα διάβρωσης αποκολλήθηκαν.

## Κεφάλαιο 9: Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- 1) Μελέτη των ποσοστών υδρογόνου (H) και θείου (S) που συνυπάρχουν στο ντίζελ αλλά και των αλάτων που καταλήγουν σε αυτό λόγω της παρουσίας του νερού στο αργό πετρέλαιο καθώς και των συγκεντρώσεων οξυγόνου (O), θείου (S) και χλωρίου (Cl) στο νερό για την αποφυγή των μηχανισμών διάβρωσης που εντοπίστηκαν.
- 2) Επανελέγχος της μεθόδου επεξεργασίας του νερού λόγω των υψηλών ποσοστών οξυγόνου (O) που ανιχνεύθηκαν.
- 3) Επανεξέταση του υλικού που χρησιμοποιείται στον εξοπλισμό του διυλιστηρίου λόγω της έντονης παρουσίας του υδρογόνου.
- 4) Έρευνα των ποσοστών αλουμινίου (Al) και πυριτίου (Si) που καταλήγουν στο ντίζελ λόγω καταλυτικής πυρόλυσης και καθιζάνουν λόγω της αύξησης των θερμοκρασιών, οδηγώντας στον σχηματισμό επικαθίσεων στην εξωτερική πλευρά των σωλήνων.

## Βιβλιογραφία

1. **Σκουληκίδης, Θ.Ν.** Διάβρωση και Προστασία. *Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία*. Αθήνα : s.n., 1985.
2. **Γ.Μπάτης.** *Η διάβρωση των μετάλλων*. Αθήνα : s.n., 2004.
3. **Βλάχου, Σωτήρης Π.** Διδακτορική Διατριβή, Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση. Αθήνα : Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, 1991.
4. **Rogério Augusto Carneiro, Rajindra Clement Ratnapuli, Vanessa de Freitas Cunha Lins.** *The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking*. 2003.
5. **Jarmila Woodtli, Rolf Kieselbach.** *Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*. 1999.
6. **.F.Cheng.** *Fundamentals of hydrogen evolution reduction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines*. 2006.
7. **American Petroleum Institute.** *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*. 2003.
8. **Dr Roelf Mostert, William R Sharp.** *Low Temperature Hydrogen Damage Assessment in the Gas and Refining Industries*. Bahrain, Manama : s.n., 2005.
9. **A.Jones, Denny.** Blistering. *Principles and Prevention of Corrosion*.
10. **Fontana, Mars G.** Stress Corrosion Cracking. *Corrosion Engineering*. s.l. : McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS, 1988.
11. **Srdjan, Nesic.** Key Issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines -A review. *Corrosion Science*. 2007.
12. **J. Capelle, I. Dmytrakh , G. Pluvinage.** *Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength*. 2009.
13. **W, Hanneken John.** *Hydrogen in metals and other materials. A comprehensive reference to books, bibliographies, workshops and conferences*. 1999.
14. **Xu Xiu-qing, Bai Zhen-quan, Feng Yao-rong, Ma Qiu-rong, Zhao Wen-zhen.** *The influence of temperature on the corrosion resistance of 10# carbon steel for refinery heat exchanger tubes*. 2013.
15. **A.Usman, A. Nusair Khan.** *Failure analysis of heat exchanger tubes*. 2006.
16. **Mubeccel Ergun, Ahmet Yasar Turan.** Pitting Potential and Protection Potential of Carbon Steel for Chloride Ion and the Effectiveness of Different Inhibiting Anions. *Corrosion Science*. 1991, Τόμ. 32.

17. **Shugen Xu, Chong Wang, Weiqiang Wang.** *Failure Analysis of Stress Corrosion Cracking in heat exchanger tubes during start-up operation.* 2015.
18. **U. Klein, A. Zunkel, A. Eberle.** *Breakdown of heat exchangers due to erosion corrosion and fretting caused by inappropriate operating conditions.* 2014.
19. **K. Bremhorst, J.C.S.LAI.** *The role of flow characteristics in corrosion-erosion of tube inlets in the inlet channel of shell and tube heat exchangers.* 1978.
20. **Karabelas, Anastasios J.** *Sclae formation in tubular heat exchangers-research priorities.* 2002.
21. **B. George, S.B. Haven.** *The Design of Steam Boilers and Pressure Vessels.* 1915.
22. **American Society of Metals (ASM International).** *Corrosion Characteristics of Structural Materials-Carbon Steels. Corrosion-Understanding the Basics.* 2000.
23. **D.A. Lopez, W.H. Schreinerb, S.R. de Sanchez, S.N. Simison.** *The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization.* 2002.
24. **I. Chatteraj, A. Joarder, A.K.Bhattachamishra, D.K.Bhattacharya, R.N.Ghosh.** *Crevice Attack of a Boiler Steam Drum.* 1996.
25. **A.H.S.Bueno E.D. Moreira, J.A.C.P. Gomes.** *Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel.* 2013.
26. **Liuyan Zhang, Aibin Ma, Jinghua Jiang , Xiaohua Jie.** *Effect of processing methods on microhardness and acid corrosion behavior of low-carbon steel.* 2014.
27. **Meuronen, Vesa.** *Erosion durability of steels in steam boiler heat exchanger tubes.* 2000.
28. **I. Chatteraj, Swapan K. Das, B. Ravikumar, D.K.Bhattacharya.** *Corrosive degradation and failure of vertical furnace wall tubes of a boiler.* 1997.
29. **Xian-bo, Wei Yan, Wei Wang, Lian-yu Zhao, Yi-yin Shan, Ke Yang.** *Effect of Microstructure on Hydrogen Induced Cracking Behavior of a High Deformability Pipeline Steel. Journal of Iron and Steel Research , International.* 2015.
- 30 *Γενική Μεταλλογνωσία II, Τα κράματα* Αθήνα 1993
31. *Βιομηχανικά Κράματα . s.l. : Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.*
32. *Το διάγραμμα Fe-C. s.l. : Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.*
33. **American Society of Metals (ASM).** *The effects of corrosion. CORROSION-Understanding the basics.* 2000.
34. **W.C.Luu, J.K. Wu.** *The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels. Corrosion Science.* 1996.
35. **Θ.Σκουληκίδης, Π.Βασιλείου.** *Διάβρωση και Προστασία Υλικών.* Αθήνα : s.n., 1994.

36. **(ICMCF), International Congress on Marine Corrosion and Fouling.**
37. **Σκουλικίδης Θ., Βασιλείου Π.** Οι επιπτώσεις της διάβρωσης. *Διάβρωση και προστασία υλικών*. Αθήνα : s.n., 2007.
38. **Χρήστος, Σοκουζούδης.** Μελέτη Διάβρωσης Χάλυβα σε διάλυμα Χλωριούχου Ασβεστίου. *Διπλωματική Εργασία*. Αθήνα : s.n., 2015.
39. **Αθανάσιος, Κανέλλος.** *Διάβρωση μετάλλων στην βιομηχανία τροφίμων*. 2005.
40. **Charles W.Davidson College of Engineering.** Charles W.Davidson College of Engineering, San Jose State University. [Ηλεκτρονικό] <http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/projects/srproject/srproj5.html>.
41. **Τσετσέκου, Αθηνά.** *Σημειώσεις Μαθήματος "Τεχνολογία Επιφανειών"*. Αθήνα : s.n., 2016.
42. **American Society of Metals (ASM International).** Forms of Corrosion: Recognition and prevention. *Corrosion-Understanding the Basics*. 2000.
43. **Jarmila Woodtli, Rolf Kieselbach.** *Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*. 1999.
44. **J.K.Norskov, F.Besenbacher.** *Theory of hydrogen interaction with metals*. 1986.
45. **S. Dey, A.K. Mandhyan, S.K. Sondhi, I. Chattoraj.** *Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media*. 2005.
46. **Houyi Ma, Xiaoliang Cheng, Guiqiu Li, Shenhao Chen, Zhenlan Quan, Shiyong Zhao, Lin Niu.** *The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions*. 1999.
47. **Xuechong Ren, Wuyang Chu, Jinxu Li, Yanjing Su, Lijie Qiao.** *The effects of inclusions and second phase particles on hydrogen-induced blistering in iron*. 2007.
48. **Pargeter, Richard J.** *Susceptibility to SOHIC for linepipe and pressure vessel steels-review of current knowledge*. 2007.
49. **Pengpeng Bai, Hui Zhao, Shuqi Zheng , Changfeng Chen.** *Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H<sub>2</sub>S environments*. 2014.
50. **Παπασιώπη, Νυμφοδώρα.** Εναλλάκτες Θερμότητας (Heat Exchangers). [Ηλεκτρονικό] 2015. <http://www.metal.ntua.gr/uploads/2263/enallaktes.pdf>.
51. **Μποντοζόγλου, Β.** Συσκευές Θερμικών Διεργασιών. Βόλος : Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, 2013. Τόμ. 1ος.
52. **Borut Zorc, Borut Kosec, Ladislav Kosec, Aleš Nagode.** *Analysis of hot water pipeline system leakage*. 2012.
53. **Nikhil Deepak Kundaney, Deepak Kumar Kushwaha.** *A Critical Review on Heat Exchangers used in Oil Refinery*. s.l. : Akshar Publications, 2015.

54. **TICO**. TICO- Heat Exchangers. [Ηλεκτρονικό] <http://www.ansonindustry.com/pressure-vessel/u-tube-heat-exchanger.html>.
55. **Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Ε.Μ.Π "Περιβάλλον και Ανάπτυξη"**. Δομή και ιδιότητες νερού. [Ηλεκτρονικό] [environ.survey.ntua.gr/files/presentation-water\\_2.ppt](http://environ.survey.ntua.gr/files/presentation-water_2.ppt).
56. **Χρυσικοπούλου, Στυλιανή**. *Η σκληρότητα ως ποιοτικό χαρακτηριστικό του πόσιμου νερού και η επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Η περίπτωση της Κέρκυρας*. 2010.
57. **NALCO**. *The NALCO Water Handbook, Second Edition*. 1988.
58. —. Deposit Identification. *The NALCO Water Handbook*. 1988.
59. **A.Jones, Denny**. Inhibitors. *Principles and Prevention of Corrosion* . 1996.
60. —. Water and Aqueous Solutions. *Principles and Prevention of Corrosion*. 1996.
61. **D.Han, R.J.Jiang, Y.F.Cheng**. *Mechanism of electrochemical corrosion of carbon steel under deoxygenated water drop and sand deposit*. 2013.
62. **Αχιλιάς Δημήτρης, Ελευθεριάδης Ιωάννης, Νικολαΐδης Νικόλαος**. Υγροί υδρογονάνθρακες. *Βιομηχανική Οργανική Χημεία*. σ.λ. : Εκδόσεις Κάλλιπος, 2015.
63. **Μότορ Όιλ (Ελλάς) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε.** *Παραγωγή Καυσίμων, Εκπαιδευτικά Εγχειρίδια, Τόμος 2ος*. Κόρινθος : σ.ν., 2005.
64. **Jones, Denny A**. Pitting Under Localised Deposits. *Principles and Prevention of Corrosion*. 1996.
65. **G.Wranglen**. *Pitting and sulfide inclusions in steel*. 1974.
66. **G.Domizzi, G.Anteri, J.Ovejero-Garcia**. *Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels*. 2000.
67. **M.N. Boucherit, D. Tebib**. *A study of carbon steels in basic pitting environments*. 2005.
68. **S.S.M. Tavares, J.M. Pardal, F.B. Mainier, H.R. da Igreja, E.S.Barbosa, C.R.Rodrigues, C.Barbosa, J.P.Pardal**. *Investigation of the failure in a pipe of produced water from oil separator due to internal localised corrosion*. 2015.
69. **L.Tau, S.L.I.Chan**. *Effects of ferrite/perlite alignment on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel*. 1996.
70. **G.Wranglen**. *Review article on the influence of sulfide inclusions on the corrodibility of Fe and steel*. 1969.
71. **Siti Machmudah, Rizka Zulhijan, Wahyudiono, Heru Setyawan, Hideki Kanda, Motonobu Goto**. *Magnetite thin film on mild steel formed by hydrothermal electrolysis for corrosion prevention*. 2014.

72. **Mike Hazelton, Tyler Stephenson, Justin Lepore, Velu Subramani, David Mitlin.** *Sulfide promoted chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types.* 2015.
73. **M.B.Djukic, V.Sijacki Zeravcic, G.M. Bakic, A.Sedmak, B.Rajcic.** *Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model.* 2014.
74. **American Society of Metals (ASM).** *ASM-Metals Handbook.*
75. Total Materia <http://www.totalmateria.com/articles/Art62.htm>
76. petroleum.co.uk. [Ηλεκτρονικό] <http://www.petroleum.co.uk/composition>.
77. **Radovic, Mark.** PennState College of Earth and Mineral Sciences. [Ηλεκτρονικό] <http://www.ems.psu.edu/~radovic/Chapter8.pdf>.
78. **N.G.Thompson, Y. Mark, D. Daniel.** *Cost of Corrosion and Corrosion Maintenance Strategies.* 2007.
79. **(ICMCF), International Congress on Marine Corrosion and Fouling.**
80. **Varenne Capital Partners, Sas.** Varenne Capital Partners-Stress Corrosion Cracking. [Ηλεκτρονικό]