



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Εργαστήριο Φυσικοχημείας

Διπλωματική Εργασία

**Μελέτη διάβρωσης χάλυβα με 9% νικέλιο για κρυογενικές
εφαρμογές σε θαλάσσιο υδατικό περιβάλλον**

Παναγιώτης Τίτας

Επιβλέπουσα διπλωματικής : Καθηγήτρια Π. Βασιλείου

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract	6
Εισαγωγή	7
A. Θεωρητικό Μέρος	9
1. Μεταλλικά Υλικά	9
1.1. Χάλυβας.....	11
1.2. Μικροδομή	11
1.2.1. Κρυογενικοί χάλυβες και εφαρμογές τους	13
1.2.2. Προδιαγραφές Κατασκευαστή.....	15
2. Διάβρωση	16
2.1. Θερμοδυναμική της διάβρωσης	16
2.2. Κινητική της διάβρωσης.....	17
2.3. Μορφές Διάβρωσης	19
2.4. Διάβρωση σε υδατικό διάλυμα.....	19
2.4.1. Διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον.....	20
2.5. Διάβρωση με βελονισμούς	20
2.5.1. Βελονισμός σε γυμνό μέταλλο.....	21
2.5.2. Βελονισμός σε μέταλλο με προστατευτικό/αντιδιαβρωτικό αστάρι	21
2.5.3. Διαδικασία Διάβρωσης με βελονισμό σε θαλάσσιο περιβάλλον.....	22
2.6. Μηχανισμός ανάπτυξης βελονισμών.....	23
2.7. Προϊόντα Διάβρωσης	25
2.8. Διάβρωση κρυογενικού χάλυβα σε 3,5% NaCl	25
2.9. Τρόποι αντιμετώπισης διάβρωσης από βελονισμούς.....	26
3. Δεξαμενές LNG	27
3.1. Τυπικός σχεδιασμός	27
3.2. Υδραυλικές Δοκιμές.....	28
3.3. Συνθήκες Υδραυλικής Δοκιμής.....	29
4. Ενοργανες Μέθοδοι Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού	30
4.1. Ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD).....	30
4.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συζευγμένο με φασματόμετρο ενεργειακή διασποράς ακτινών X (SEM/EDS).....	31
4.2.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	31
4.2.2. Φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X	33

B. Πειραματική Διαδικασία	34
5. Δοκίμια Και Δοκιμές	34
5.1. Προετοιμασία Δοκιμών	34
5.2. Εμβάπτιση σε λουτρό NaCl	35
5.2.1. Σκοπός της δοκιμής	35
5.2.2. Πειραματική διάταξη εμβάπτισης	35
5.2.3. Σχεδιασμός και εκτέλεση πειράματος	36
5.3. Χαρακτηρισμός των επιφανειών και των προϊόντων διάβρωσης	38
5.3.1. Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (XRD)	38
5.3.1.1 Σκοπός	38
5.3.1.2 Σχεδιασμός και εκτέλεση	38
5.3.1.3 Τύπος οργάνου	38
5.3.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συζευγμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ (SEM-EDS)	39
5.3.2.1 Σκοπός	39
5.3.2.2 Σχεδιασμός και εκτέλεση	39
5.3.2.3 Τύπος οργάνου	40
5.3.3. Προφιλόμετρο	41
5.3.3.1 Σκοπός	41
5.3.3.2 Σχεδιασμός και εκτέλεση	41
5.3.3.3 Τύπος Οργάνου	41
5.4. Οπτικό μικροσκόπιο	42
5.4.1. Σκοπός	42
5.4.2. Προετοιμασία δοκιμίων	42
5.4.3. Τύπος οργάνου	42
6. Αποτελέσματα και Σχολιασμος	43
6.1. Αποτελέσματα και σχολιασμός πειράματος εμβάπτισης	43
6.2. Αποτελέσματα και σχολιασμός της ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Χ (XRD) .	46
6.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ (SEM-EDS)	48
6.4. Σχολιασμός αποτελεσμάτων προφιλόμετρου	65
6.5. Οπτική παρατήρηση και συμπεράσματα	68
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	87

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας & Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το παρόν θέμα, που ανταποκρίνεται ακριβώς στα επιστημονικά μου ενδιαφέροντα. Σε κάθε φάση της διπλωματικής η βοήθεια και η καθοδήγησή της ήταν ουσιαστική τόσο σχετικά με την κατάστρωση και διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και στην επίλυση αποριών που προκύπταν.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Μιχάλη Δελαγραμμάτικα, του οποίου η καθημερινή συνεργασία ήταν καθοριστική για το αποτελέσματα της εργασίας αλλά και η επιμονή και υπομονή για την διεξαγωγή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε δεξαμενές αποθήκευσης LNG καθώς και σε σωλήνες μεταφοράς τους απαιτείται η μελέτη της διάβρωσης τους και της αντοχής κατά τις υδραυλικές δοκιμές καθώς και ο τρόπος της εξέλιξης του φαινομένου κατά την έκθεση τους σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η συμπεριφορά σε διάβρωση του πιο συνηθισμένου τύπου χάλυβα που χρησιμοποιείται για αυτές τις εφαρμογές, του χάλυβα με 9% σε νικέλιο και συγκεκριμένα της εταιρείας ArcelorMittal της κατηγορίας Cryelso 9Q. Αρχικά, αναλύεται συνοπτικά το φαινόμενο της διάβρωσης και οι μηχανισμοί της συγκεκριμένα ο πιο επικρατέστερος τρόπος διάβρωσης, αυτός του βελονισμού. Επιπλέον, αναφέρονται συνοπτικά η συμπεριφορά στη διάβρωση του συγκεκριμένου τύπου χάλυβα από προηγούμενες έρευνες. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι βασικές προδιαγραφές για την κατασκευή δεξαμενών αποθήκευσης LNG σε θαλάσσιο περιβάλλον. Τέλος, περιγράφονται οι βασικές αρχές των μεθόδων ανάλυσης που αξιοποιήθηκαν. Η βασική δοκιμή στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια του ελάσματος που εξετάζουμε είναι αυτή της εμβάπτισης σε λουτρό NaCl με σκοπό την προσομοίωση της υδραυλικής δοκιμής που υποβάλλεται η δεξαμενή. Για την ανάλυση της μεθόδου έγινε συσχέτιση της απώλειας μάζας των δοκιμίων με τον χρόνο έκθεσης του και υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης σε αυτές. Έγινε, χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης με την χρήση ενόργανων μεθόδων ανάλυσης, συγκριμένα με περίθλαση ακτινών X (XRD) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο συζευγμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS). Για το σκοπό αυτό αναλύθηκαν ελάσματα, διαβρωμένα και μη, απαξεμένα προϊόντα διάβρωσης καθώς και τα προϊόντα που βρίσκονταν μέσα στο υδατικό διάλυμα, είτε ως ιζήματα είτε διαλυτοποιημένα. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ανάγλυφου των επιφανειών επιλεγμένων δοκιμίων με οπτικό προφιλόμετρο, το οποίο έδωσε ποσοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας των δοκιμίων. Τέλος έγινε η οπτική παρατήρηση και σύγκριση σε σχέση με άλλες μεθόδους έκθεσης, σε δοκίμια από κομμάτι μετάλλου με συγκόλληση και προστατευτικό επίστρωμα, όπως η έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης για 15 μέρες και με εμβάπτιση για 30 μέρες.

ABSTRACT

Hydrostatic testing is crucial for the construction of LNG storage tanks. Due to the concept of 'green development', the LNG tank hydraulic test medium is being replaced by seawater. The aim of this thesis is to study the corrosion behavior of 9% Ni steel in a 3,5 wt. % NaCl solution used for the construction of LNG tanks and pipelines, especially this of Cryelso 9Q from the ARCELOR Mittal. In the beginning, corrosion phenomenon and mechanism are mentioned, especially this of pitting. Consequently, there is a description the behavior of these type of steel based in previous research. In addition, the operational and construction specification are mentioned. Lastly, there is a brief description of the basic principles for the used spectroscopy methods. The basic experimental method we used was the immersion in a NaCl solution, in order to simulate the condition of hydrostatic tests in Mediterranean Sea, with no protection layer for the steel. The corrosion rate of the samples was measured by the mass loss method after immersion in the NaCl solution for 63 days. Spectroscopy tests, such as SEM-EDS and XRD, were conducted to investigate the steel surface and the corrosion products. In addition, profilometer was used for the quantity analysis of the pits. Lastly, optical microscopy was used to compare the immersion results with those of a welding with protective layer which has been exposed to a more aggressive experimental method such as saltspray for 15 days and immersion for 30 days.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η απαίτηση για άμεσα αξιοποιήσιμες μορφές ενέργειας με τις δυνατόν μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις έχει στρέψει την διεθνή κοινότητα στο φυσικό αέριο. Κάθε χρόνο βρίσκονται καινούργιες πηγές φυσικού αερίου δίνοντας την δυνατότητα για μεγαλύτερη αξιοποίηση του αλλά και αντικατάστασης των περισσότερων ρυπογόνων μορφών ενέργειας, όπως το πετρέλαιο ή ο λιγνίτης, σε τομείς όπως αυτό της ναυτιλίας και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Εδώ δημιουργείται ένα βασικό πρόβλημα, το πρόβλημα της μεταφοράς και αποθήκευσης του. Το φυσικό αέριο για να μεταφερθεί πρέπει πρώτα να υγροποιηθεί (Liquefied Natural Gas-LNG) κοντά στους $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$, προκειμένου ο απαιτούμενος όγκος για την αποθήκευση και μεταφορά του να μειώνεται κοντά στις 600 φορές.

Όμως η ψύξη των μετάλλων και των κραμάτων τους στις κρυογενικές συνθήκες που απαιτούνται για την μεταφορά και αποθήκευση LNG, επηρεάζει τις μηχανικές τους ιδιότητες, όπως την ελατότητα τους και την αντοχή τους σε θραύση, δημιουργώντας έτσι κινδύνους τόσο για την ασφάλεια του ανθρώπου όσο και του περιβάλλοντος. Όλα αυτά οδηγούν στην ανάγκη για την δημιουργία κραμάτων ικανών να αντέχουν σ' αυτές τις απαιτήσεις. Η πιο διαδεδομένη, φθηνή και ικανή σε αντοχή λύση σε κράμα για τέτοιου τύπου κατασκευές είναι ο κρυογενικός χάλυβας. Ο χάλυβας είναι κράμα με σίδηρο και με μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα (μέχρι 2%). Για την αξιοποίηση του σε κρυογενικές κατασκευές, έχουν αναπτυχθεί οι σειρές κρυογενικού χάλυβα με 9% Ni.

Η χωρητικότητα των δεξαμενών που κατασκευάζονται για την αποθήκευση του LNG κυμαίνεται από 60000 έως 110000 m^3 (1), τέτοιου τύπου δεξαμενές είναι και αυτές στην νήσο Ρεβυθούσας όπου υπάρχουν τρεις δεξαμενές για αποθήκευση LNG σε κρυογενικές εφαρμογές. Προκειμένου να ελεγχθεί η μηχανική αντοχή των υλικών της κατασκευής, η αντοχή των θεμελίων της αλλά και οι πιθανές διαρροές που μπορεί να υπάρχουν, η δεξαμενή υποβάλλεται σε υδραυλικές δοκιμές. Για την υδραυλική δοκιμή αξιοποιούνται κοντινές πηγές υδάτων, συνήθως θαλάσσιων, και αποφεύγονται οι πηγές από λίμνες και ποτάμια καθώς δημιουργούν προβλήματα, όπως την μικροβιακή διάβρωση(2). Η διάρκεια πλήρωσης των δεξαμενών απο ύδατα δεν ξεπερνάει τις 30 μέρες, όμως σ' αυτό το χρονικό διάστημα η δεξαμενή θα εκτεθεί σε θαλασσινό νερό, το οποίο θεωρείται ένα από τα πιο επιθετικά περιβάλλοντα έκθεσης για μέταλλα ή κράματα.

Τα μέταλλα ή τα κράματά τους, όμως, διαβρώνονται πολύ πιο γρήγορα απ' ότι άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται σε δραστηριότητες κοντά σε θαλάσσια περιβάλλοντα ή σε κατασκευές, όπως τα πολυμερή ή τα κεραμικά υλικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μέταλλα για να χρησιμοποιηθούν οφείλουν να ανακτηθούν από τα αντίστοιχα μεταλλεύματα μέσω αναγωγικών διεργασιών και επομένως αναβαθμίζονται ενεργειακά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα να υποβαθμίζονται αυθόρμητα ώστε να επιστρέψουν στην αρχική οξειδωμένη τους μορφή.

Οι οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης παγκόσμια έχουν εκτιμηθεί ότι φτάνουν στο ύψος των 2,5 τρισεκατομμυρίων δολαρίων, που αντιστοιχεί στο 3,4% του παγκόσμιου ΑΕΠ (2013).(3)

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα μεταλλικά υλικά είναι ανόργανες ουσίες που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία και διακρίνονται από ένα σύνολο κοινών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων που οφείλονται κατά βάση στον μεταλλικό από τον οποίο συντίθενται. Αυτός παρατηρείται τόσο στα "καθαρά" μέταλλα όσο και στα κράματά τους. Ο μεταλλικός δεσμός, είναι ένας τύπος χημικού δεσμού μεταξύ των θετικά φορτισμένων ατόμων (μεταλλοκατιόντων) που δημιουργούν το μεταλλικό πλέγμα στο οποίο κινούνται ελεύθερα τα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία χωρίς να καταλαμβάνουν συγκεκριμένη θέση σχηματίζουν ένα νέφος.



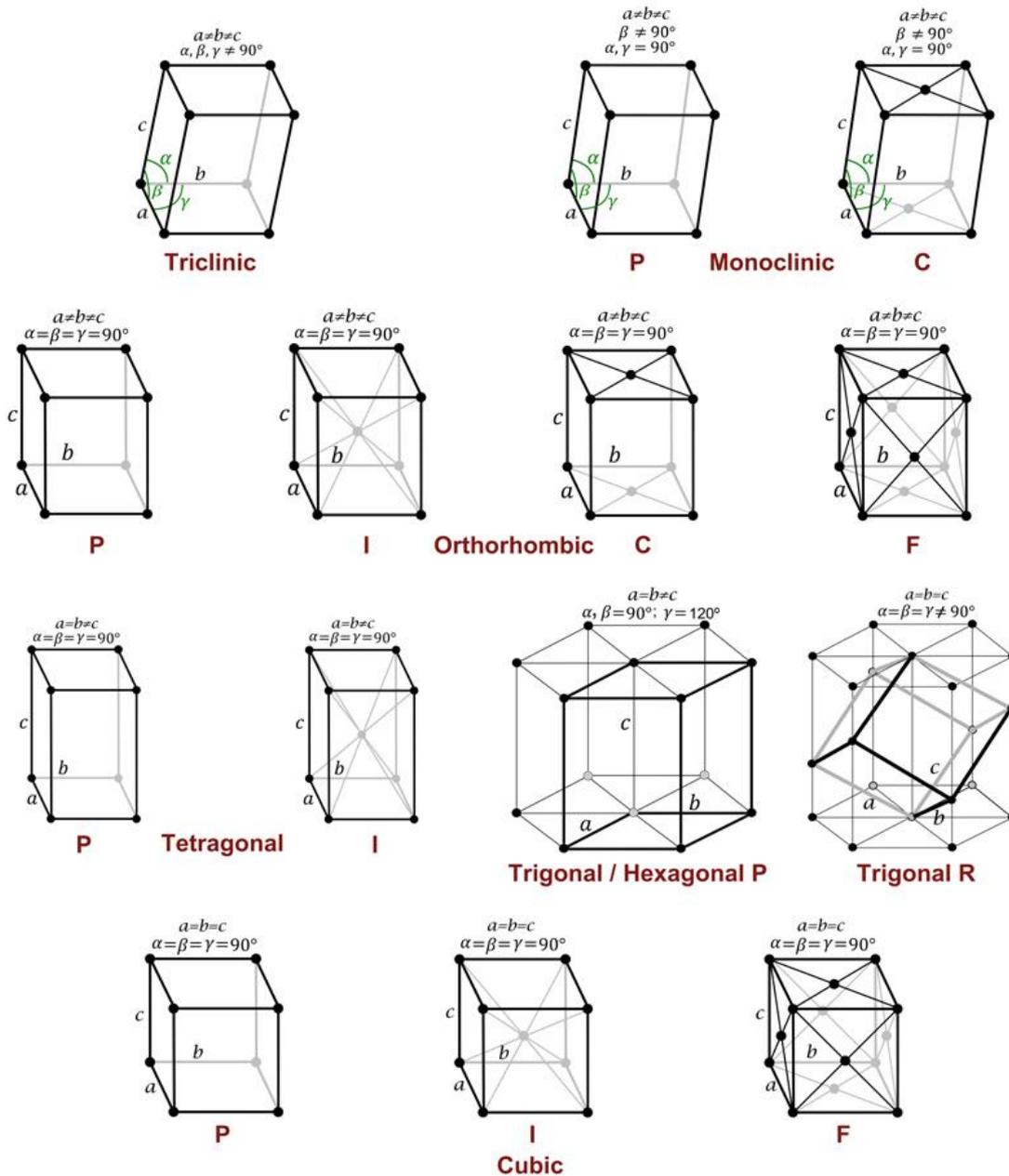
Εικόνα 1 : Μέταλλα και κράματα (4)

Η ιδιότητα της ελεύθερης μετακίνησης των ηλεκτρονίων σθένους μεταξύ των ατόμων προσδίδει στα μέταλλα τις παρακάτω κοινές ιδιότητες :

- Καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα
- Υψηλή ολκιμότητα
- Υψηλή πυκνότητα
- Μεταλλική λάμψη

Λόγω της διαφορετικής τοποθέτησης των ατόμων στην κυψελίδα υπάρχουν διαφορετικές γεωμετρίες και δημιουργούνται κρυσταλλικά πλέγματα διαφορετικής μορφής. Το σχήμα της μοναδιαίας κυψελίδας χαρακτηρίζεται από τα μήκη των

ακμών και τα σχετικά μήκη των ακμών αυτών. Τα κρυσταλλικά συστήματα είναι επτά και τα κρυσταλλικά πλέγματα, κατά Bravais, είναι δεκατέσσερα, όπως παρουσιάζονται παρακάτω. (2)



Εικόνα 2 : Κρυσταλλικά πλέγματα κατά Bravais (2)

Η πλειοψηφία των μετάλλων κρυσταλλώνεται σε τρεις κύριους τύπους κρυσταλλικής δομής κυβικό χωροκεντρωμένο bcc, κυβικό εδροκεντρωμένο fcc και μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό hcp. (2)

1.1. Χάλυβας

Χάλυβας ονομάζεται το κράμα σιδήρου με άνθρακα του οποίου η σύσταση ποικίλει από 0,02% έως το 2%. Στην καθαρή μορφή του ο σίδηρος είναι πολύ μαλακό και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, γι' αυτό η σκλήρυνση του πραγματοποιείται με την πρόσμειξη άνθρακα. Ο χάλυβας είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο κράμα στις κατασκευές, στην ναυπηγική και στην βιομηχανία. Οι βασικοί λόγοι της διαδεδομένης χρήσης του είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής και επεξεργασίας του, η αφθονία των δυο βασικών του συστατικών και οι πολύ καλές του μηχανικές του ιδιότητες. (3)

1.2. Μικροδομή

Οι φυσικές ιδιότητες και συγκεκριμένα η μηχανική συμπεριφορά ενός υλικού εξαρτάται από την μικροδομή του. Στα μεταλλικά κράματα σιδήρου- άνθρακα η μικροδομή χαρακτηρίζεται από τον αριθμό των φάσεων, την αναλογία τους και τον τρόπο με τον οποίο αυτές είναι κατανομημένες. Οι βασικές φάσεις σιδήρου άνθρακα είναι :

α-Φερρίτης (bcc) : Πρόκειται για στερεό διάλυμα παρεμβολής άνθρακα στον α-σίδηρο. Η μέγιστη διαλυτότητα άνθρακα είναι από 0,01 έως 0,02% κ.β. με συνιστώμενη θερμοκρασία στους 723 °C. (4)

δ- Φερρίτης (bcc): Είναι το στερεό διάλυμα παρεμβολής άνθρακα σε δ- σίδηρο. Η μέγιστη διαλυτότητα του άνθρακα στο σίδηρο είναι 0,1% κ.β. στους 1492 °C. (4)

Σεμεντίτης (Fe₃C): Είναι σκληρή, ψαθυρή και σιδηρομαγνητική ένωση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Περιέχει 6,67% κ.β. άνθρακα. (4)

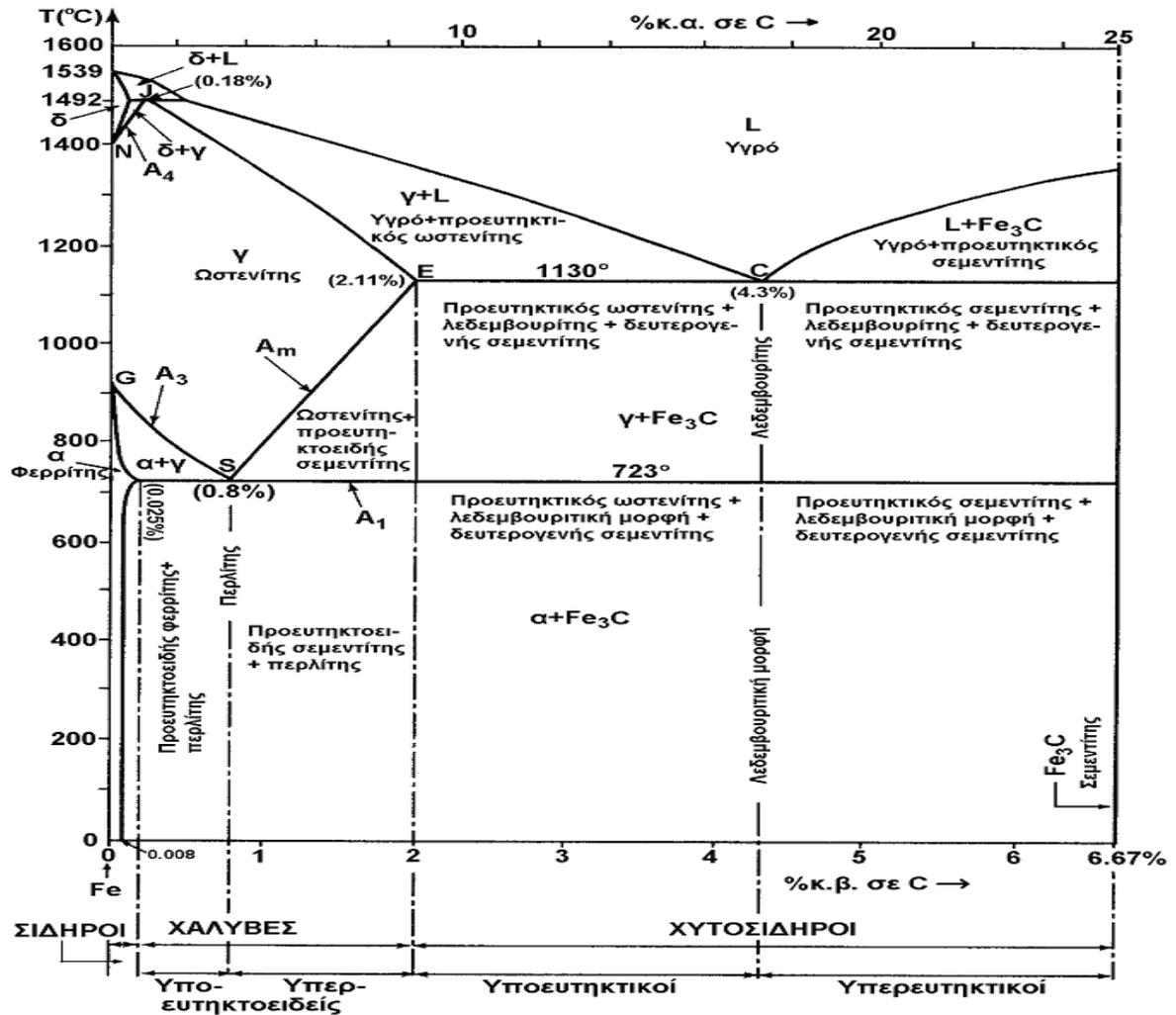
Περλίτης (α + Fe₃C) : Δεν αποτελεί φάση αλλά μίγμα φάσεων α και Fe₃C με σύσταση 88,5% α και 11,5% Fe₃C. (4)

Οι ειδικοί χάλυβες που αφορούν και το υπό μελέτη θέμα είναι οι :

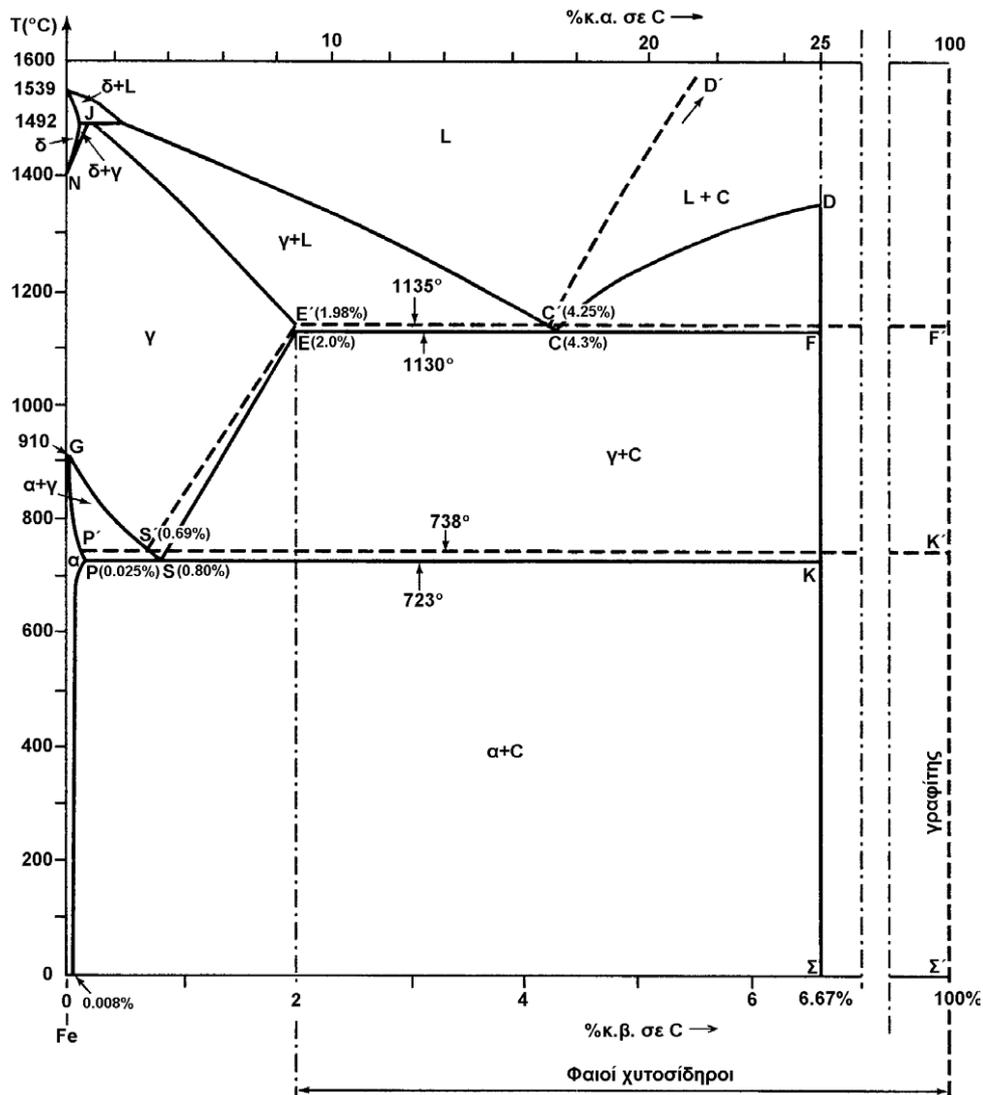
Ώστενιτική φάση: Γνωστή και ως γ-FE. Ο ωστενίτης σχηματίζεται απ' τις προϋπάρχουσες μικροδομές του κράματος περλίτη, φερρίτη, σφαιροποιημένου σεμντίτη και μαρτενσίτη. Η βασική δομή του ωστενίτη είναι fcc. (3)

Μαρτενσιτική φάση: Ο μαρτενσίτης συναντάται στους ανθρακούχους χάλυβες και σχηματίζεται κατά τη βαφή τους μετά από ωστενιτοποίηση (βαφή = ταχεία ψύξη). Είναι φάση εκτός ισορροπίας καθιστώντας τον χάλυβα σκληρό αλλά και ταυτόχρονα με υψηλή ευθραυστότητα. Με την θερμική κατεργασία της επαναφοράς, επιτυγχάνεται ο συμβιβασμός της αντοχής και της κατεργασιμότητας του υλικού. Κατά την ταχεία ψύξη, τα άτομα του άνθρακα δεν προλαβαίνουν να διαχυθούν σε

άλλες φάσεις, με αποτέλεσμα να εγκλωβίζονται στα κενά της δομής bcc. Έτσι η δομή που δημιουργείται είναι κυψελίδα bcc, ο μαρτενσίτης. (3)



Διάγραμμα 1: Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C (4)



Διάγραμμα 2 : Ευσταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-C(διακεκομμένες γραμμές) και μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-C (συνεχείς γραμμές) (4)

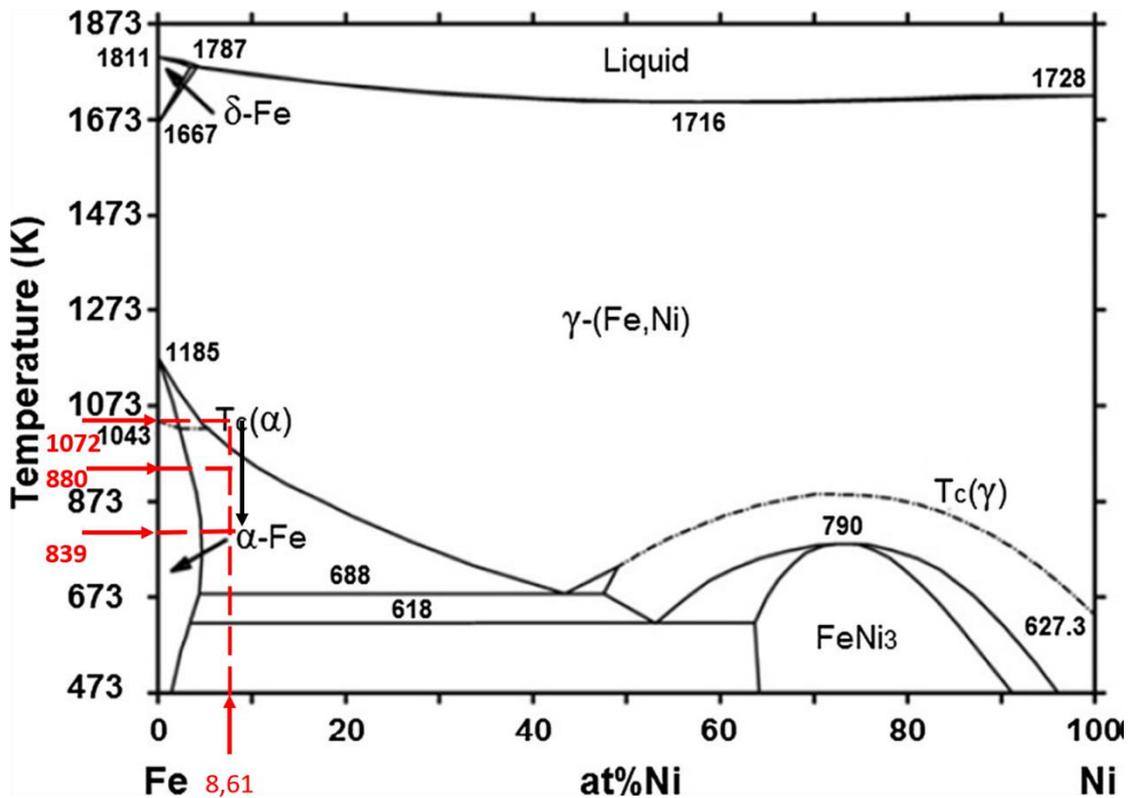
1.2.1. Κρυογενικοί χάλυβες και εφαρμογές τους

Στις κρυογενικές εφαρμογές το κράμα πρέπει να έχει υψηλή σκληρότητα, να παραμένει όλκιμο, να αντέχει στην ψαθυρή θραύση και να έχει υψηλά επίπεδα αντίστασης σε ρωγμές. Ο χάλυβας με 9% Νι είναι ο πιο διαδεδομένος για κρυογενικές εφαρμογές, δηλαδή για αποθήκευση και μεταφορά του LNG. Για τη διαχείριση LNG χρησιμοποιούνται και άλλα κράματα εκτός του χάλυβα με 9% Νι, με χαρακτηριστικότερα τον ανοξειδωτο χάλυβα της σειράς 304 και τα κράματα αλουμινίου της σειράς 5083 με Al-Mg.(8)

Σύμφωνα με την έκθεση της ArcelorMittal της κατηγορίας Cryelso 9Q για χάλυβα 9% Νι μετά την θερμική κατεργασία σε μια περιορισμένη περιοχή θερμοκρασίας είχε σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό και την διατήρηση της σταθερής ωστενιτικής

φάσης σε μικρή ποσότητα 5-15% και της μαρτενσιτικής. Η διατήρηση της σκληρότητας του σε χαμηλές θερμοκρασίες πιστεύεται ότι οφείλεται στην ωστενιτική μορφή που διαμορφώνεται κατά την διεργασία της σκλήρυνσής του. (5)

Το διάγραμμα φάσης του Fe-Ni είναι το εξής :



Διάγραμμα 3 : Διάγραμμα φάσης Fe-Ni (10)

Στον παρακάτω πίνακα παραπείθονται οι μέθοδοι της θερμικής κατεργασίας του χάλυβα ανάλογα με τον τύπο.

Πίνακας 1 : Θερμική Κατεργασία για Χάλυβα 9% Ni (5)

Double normalized and tempered (A3533)	899°C+788°C+ (566-607°C)
Quenched and tempered (A553)	802°C+ (566-607°C)

1.2.2. Προδιαγραφές Κατασκευαστή

Τα δοκίμια χάλυβα τα οποία εξετάστηκαν ήταν τύπου Cryelso 9Q με 9% Ni και με χημική σύσταση όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 2 : Χημική Σύσταση του μετάλλου που εξετάστηκε (%) (5)

	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
Cryelso 9Q UM 698989	0.034	0.568	0.003	0.0004	0.219	0.069	9.062	0.044	0.042

Τα δοκίμια είναι επικαλυμμένα με προστατευτικό επίστρωμα (αστάρι) πυριτικού φορέα με χαμηλή περιεκτικότητα ψευδαργύρου (SIGMAWELD MC MK3) πάχους $20 \pm 5\mu\text{m}$. (5)

2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου ή κράματος με το περιβάλλον που οδηγεί στην υποβάθμιση του ίδιου ή του περιβάλλοντος. Εδώ πρέπει να διευκρινιστεί ότι ως διάβρωση αναφέρεται η διεργασία- μηχανισμός που πραγματοποιείται απ' την αλληλεπίδραση μετάλλου-κράματος / περιβάλλοντος και όχι τα αποτελέσματα της διάβρωσης, όπως η αστοχία ή θραύση. (6)

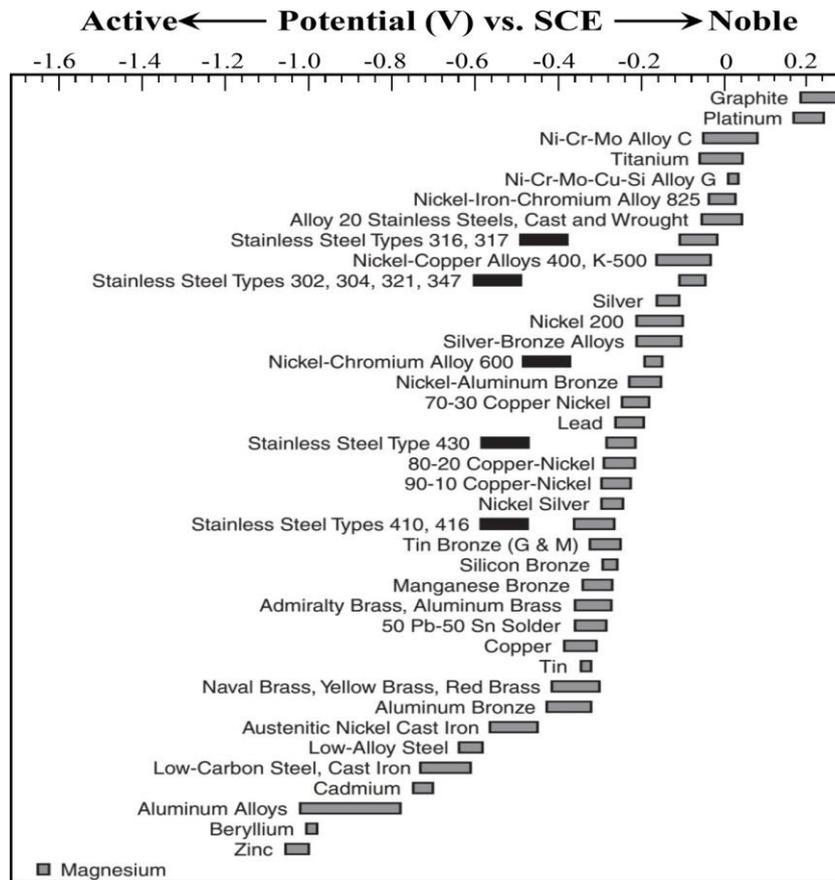
2.1 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Όπως αναφέρθηκε, τα μέταλλα κατά κανόνα βρίσκονται στη φύση σε θερμοδυναμικά 'σταθερή' μορφή ως μεταλλεύματα, δηλαδή σε οξειδωμένη μορφή (οξειδία, πυρίτες, αλογονίδια κ.α). Για να αξιοποιηθούν, ως μέταλλα, πρέπει να αναβαθμιστούν ενεργειακά χρησιμοποιώντας αναγωγικές επεξεργασίες. Επιπλέον και οι μηχανικές κατεργασίες μπορεί να αναβαθμίζουν ενεργειακά τα μέταλλα. Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω η μετατροπή αυτή είναι πράξη αντίστροφη από αυθόρμητη που απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Μέρος την ενέργειας μένει στα μέταλλα με την μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF) και μεγαλώνει η εσωτερική τους ενέργεια σύμφωνα με :

$$\Delta U = \Delta F + T * \Delta S$$

Εξίσωση 1 :B' Θερμοδυναμικός Νόμος

Έτσι σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο ,τα μέταλλα έχουν την τάση για αυθόρμητη διάβρωση, δηλαδή υποβάθμιση σε χαμηλότερα επίπεδα ενεργειακής στάθμης ώστε να επιστρέψουν, αν το επιτρέπει και το περιβάλλον, στην αρχική τους μορφή. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα τους.



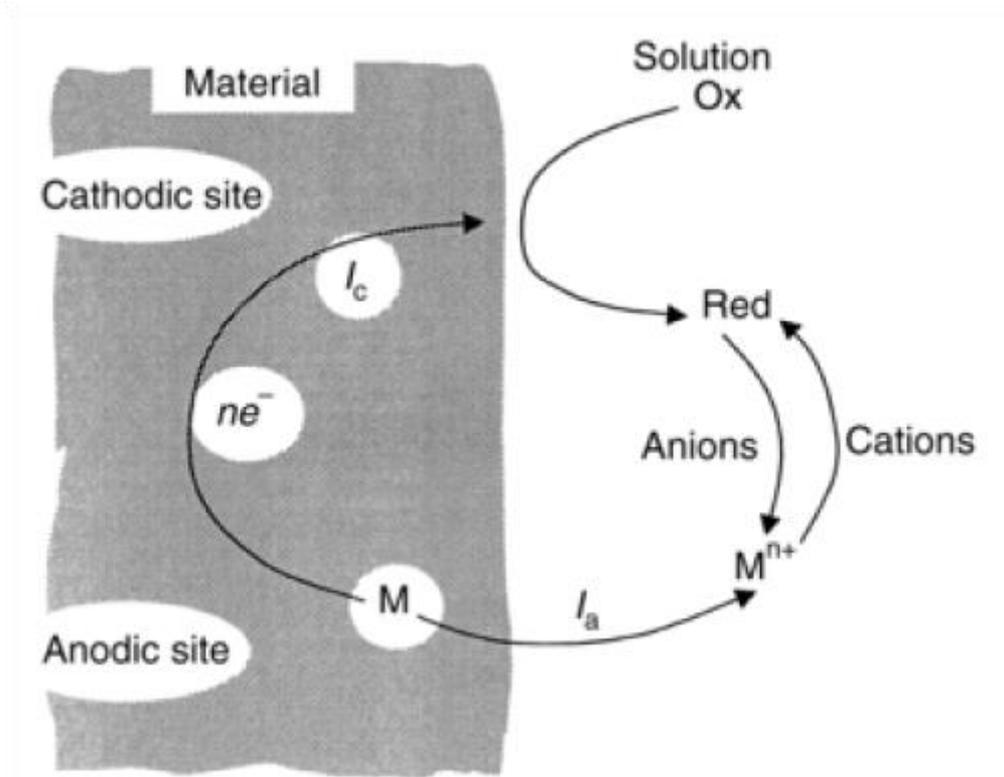
Εικόνα 3 : Ηλεκτροχημική σειρά μετάλλων σε θαλάσσιο περιβάλλον (12)

Συμπερασματικά, η θερμοδυναμική μας επιτρέπει την ποσοτικοποίηση και εξηγεί τα αίτια του φαινομένου της διάβρωσης. (6)

2.2. Κινητική της διάβρωσης

Όπως προαναφέρθηκε η θερμοδυναμική δεν είναι σε θέση να υπολογίσει το ρυθμό της διάβρωσης. Όταν δύο μέταλλα έρχονται σε αγώγιμη επαφή είναι δυνατό να δημιουργήσουν ένα δυναμικό, όπως συμβαίνει σε μια μπαταρία. Τα υλικά που βρίσκονται πιο χαμηλά στη γαλβανική σειρά, έχουν την τάση να δρουν ως άνοδοι και συνεπώς να διαβρώνονται, ενώ αυτά που βρίσκονται ψηλότερα υποστηρίζουν την καθοδική αντίδραση. Το ερώτημα στο οποίο απαντάει η κινητική της διάβρωσης είναι στο πόσο γρήγορα θα γίνει αυτή η διεργασία και συνεπώς πόσο γρήγορα θα διαβρωθεί η άνοδος.

Ο συνδυασμός ενός μετάλλου με το διαβρωτικό του περιβάλλον (υγρό, στερεό και αέριο) δημιουργεί ένα δυναμικό διάβρωσης (E_{cor}), το οποίο επηρεάζει την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής διάβρωσης.



Εικόνα 4 : Σχηματική απεικόνιση ρεύματος διάβρωσης

Κατά τη διεργασία αυτή, ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από την ανοδική αντίδραση και δεσμεύονται από την καθοδική οδηγεί σε ροή ρεύματος ίσου μέτρου και αντίθετου πρόσημου. Με τον τρόπο αυτό ορίζεται το ρεύμα διάβρωσης που ισούται με το ρεύμα στην άνοδο και την απόλυτη τιμή του ρεύματος στην άνοδο, δηλαδή:

$$I_{corr} = |I_c| = I_a$$

Εξίσωση 2 : Ρεύμα διάβρωσης

Το ρεύμα διάβρωσης συσχετίζεται με την ποσότητα του υλικού που υπέστη διάβρωση μέσω του νόμου του Faraday, ως εξής :

$$I_{cor} * t = \frac{n * F * w}{M}$$

Εξίσωση 3 : νόμος Faraday

Όπου:

I_{cor} : εκφρασμένο σε amps,

t : ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον σε sec,

nF : είναι ο αριθμός Coulomb (C) που απαιτούνται για τη μετατροπή ενός mol του εξεταζόμενου υλικού σε προϊόν διάβρωσης,

n : ο αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

F : η σταθερά Faraday (= 96,482C/mol)

M : το μοριακό βάρος του υλικού σε γραμμάρια και

w : η μάζα του διαβρωμένου υλικού σε γραμμάρια.

2.3. Μορφές Διάβρωσης

Η διάβρωση μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με το που εκδηλώνεται στην επιφάνεια του μετάλλου-κράματος σε ομοιόμορφη και τοπική . Ανάλογα με την μορφή των αποτελεσμάτων χωρίζεται στα εξής είδη (6), (13):

1. Γαλβανική (Galvanic)
2. Ομοιόμορφη (uniform)
3. Μηχανική (Erosion)
4. Χαραγής-Εσοχής (Crevice)
5. Βελονισμού (Pitting)
6. Σπηλαιώδης (Cavitation)
7. Αποκραμάτωσης (Dealloying)
8. Ψαθυροποίηση απο υδρογόνο
9. Περικρυσταλλική (Intergranular)
10. Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stresscorrosioncracking)
11. Επιλεκτική απόπλυση
12. Αποσαθρωτική
13. Fretting

2.4. Διάβρωση σε υδατικό διάλυμα

Τα μέταλλα ή τα κράματά τους όταν βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα υπάρχει διαφορά στον ρυθμό της διάβρωσης σε αντίθεση με τον αν βρίσκεται σε αέριο περιβάλλον. Αρχικά, υπάρχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα που σημαίνει μεγαλύτερη ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Επίσης, η αναλογία O_2 και N_2 είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη διάβρωση σε περισσότερα σημεία και συνεπώς αύξηση του δυναμικού διάβρωσης. Ιδιαίτερα, στα κράματα με Fe, όπως ο χάλυβας, αντί για οξείδιο του Fe δημιουργούνται συνήθως $Fe(OH)_2$ ή $FeOOH$, $Fe(OH)_3$ που προκύπτει από την υδρόλυση. Τέλος τα υδροξόνια (H_3O^+) που παράγονται απ' την υδρόλυση, ελαττώνουν το pH, αυξάνοντας την οξύτητα και την αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος, με συνέπεια την διάλυση των οξειδίων και των υδροξειδίων των μετάλλων που βρίσκονται πιο πάνω απ' το υδρογόνο στην ηλεκτροδιακή σειρά των μετάλλων. (6)

Η διάβρωση σε υδατικό διάλυμα είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία, όπου το μέταλλο-κράμα είναι ηλεκτρόδιο σε επαφή με ηλεκτρολύτη. Πρόκειται ουσιαστικά για χημική αντίδραση που συνοδεύεται από μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου είναι διεργασίες μεταξύ ηλεκτροδίων και είναι σύνηθες να καθορίζεται το δυναμικό τους. (6)

2.4.1. Διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον

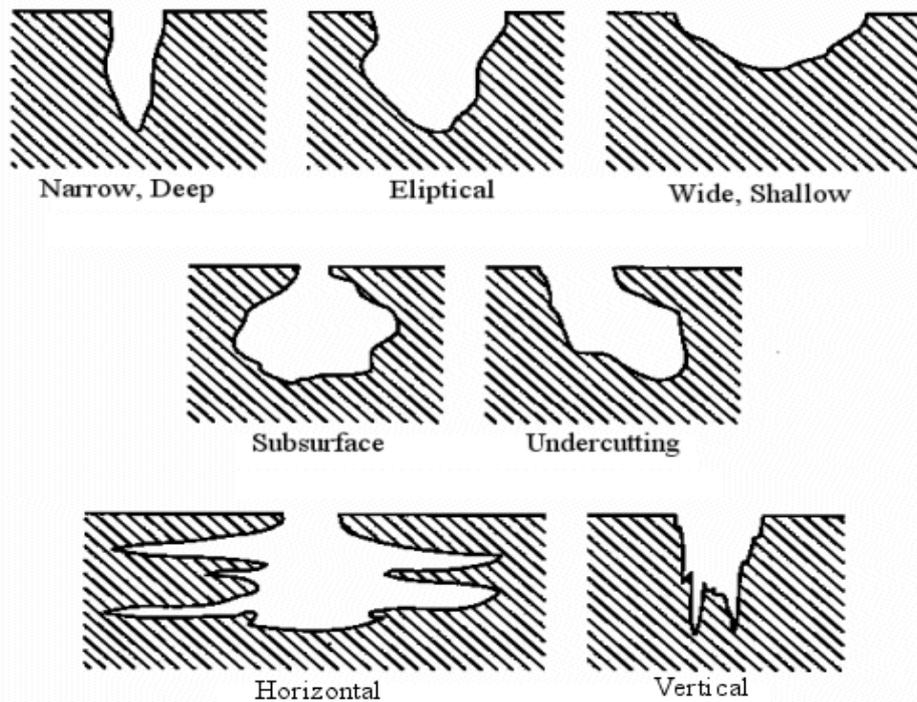
Απ' τα πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα για τα μέταλλα και τα κράματά τους είναι το θαλάσσιο. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες του θαλασσινού νερού, οι οποίες διατηρούνται σταθερές, είναι (6) :

- Η υψηλή περιεκτικότητα σε NaCl (περίπου 3,5%, για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου)
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Σχετικά υψηλή και σταθερή τιμή του pH
- Ύπαρξη βιολογικής ζωής όπως φύκια, στρείδια αλλά και μικροοργανισμών όπως βακτήρια
- Ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου, πολύ σημαντικό για την διάβρωση

2.5. Διάβρωση με βελονισμούς

Μια απ' τις πιο επικίνδυνες και συχνότερες μορφές διάβρωσης είναι η διάβρωση με βελονισμούς. Συχνά περιπτώσεις ομοιόμορφης διάβρωσης εξελίσσονται σε διάβρωση με βελονισμούς, επιπλέον αποτελεί και την πιο συνηθέστερη ιδιαίτερα αν η επιφάνεια του μετάλλου έχει πολλά ενεργά κέντρα.

Αυτός ο τύπος διάβρωσης παρατηρείται ιδιαίτερα σε όξινα περιβάλλοντα. Σε θαλάσσιο περιβάλλον όπου υπάρχουν H^+ και Cl^- ως προϊόντα της υδρόλυσης, παρατηρείται, κυρίως, στις οριζόντιες επιφάνειες του μετάλλου καθώς συγκρατούνται τα χλωριόντα και αναπτύσσεται κατά την διεύθυνση της βαρύτητας σχηματίζοντας τοπικά εσοχές με χαμηλό pH (κρατήρες, σπήλαια) πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου που προσχωρούν σε βάθος. Απαιτεί χρόνο πριν γίνουν ορατοί λόγω του μικρού μεγέθους τους, της επικάλυψης τους από τα προϊόντα της διάβρωσης αλλά και επειδή προχωράει με πολύ μικρή απώλεια υλικού μέχρι την εκδήλωση αστοχίας. Επιπρόσθετα είναι δύσκολο να μετρηθεί ποσοτικά η έκταση του βελονισμού.



Εικόνα 5 Μορφές Βελονισμού (14)

Έχει μεγάλη σημασία, για να εξεταστεί η πορεία της διάβρωσης με βελονισμούς, να ξέρουμε την μορφή της επιφάνειας του μετάλλου-κράματος το οποίο είναι εμβαπτισμένο μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η σημασία έγκειται στην κατανομή που θα έχουν οι δυναμικές γραμμές στα ενεργά κέντρα του, άρα και το δυναμικό της διάβρωσης στο καθένα. Επιπλέον, η ενεργειακή αναβάθμιση τοπικά οδηγεί και στην μεγαλύτερη ευκινησία των ιόντων του μετάλλου, άρα και στην αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης. (6)

2.5.1. Βελονισμός σε γυμνό μέταλλο

Σε ένα γυμνό μέταλλο η επιφάνεια του έχει μεγάλες αταξίες, οι οποίες μπορεί να είναι και επιφανειακές αλλά και ενδόκοκκες. Σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον, όπως αυτό του θαλάσσιου, το μέταλλο-κράμα διαλύεται από την αρχή ανοδικά. Στα σημεία αυτά τα ιόντα του μετάλλου οδεύουν γρήγορα προς στο διαβρωτικό περιβάλλον και δημιουργούν αταξίες στην δομή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ότι και μετά την εξάλειψη αυτών των ενεργών κέντρων η ταχύτητα της ανοδικής διάλυσης του μετάλλου-κράματος θα παραμένει μεγάλη. (6)

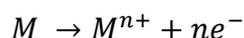
2.5.2. Βελονισμός σε μέταλλο με προστατευτικό/αντιδιαβρωτικό αστάρι

Σ' αυτήν την περίπτωση, η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος σε ενεργά κέντρα οδηγεί στην δημιουργία κενών μεταξύ της διεπιφάνειας του κράματος και του προστατευτικού επιστρώματος, αλλά και στην εμφάνιση υδροξειδίου του

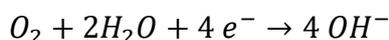
μετάλλου. Το υδροξείδιο υπονομεύει το επίστρωμα το οποίο οδηγεί στην αποκόλληση του και την εμφάνιση του μετάλλου το οποίο θα έρθει σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον.

2.5.3. Διαδικασία Διάβρωσης με βελονισμό σε θαλάσσιο περιβάλλον

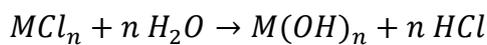
Η καταστροφή του προστατευτικού τμήματος στην επιφάνεια του μετάλλου λόγω της ανόδου είναι το πρώτο στάδιο του βελονισμού,



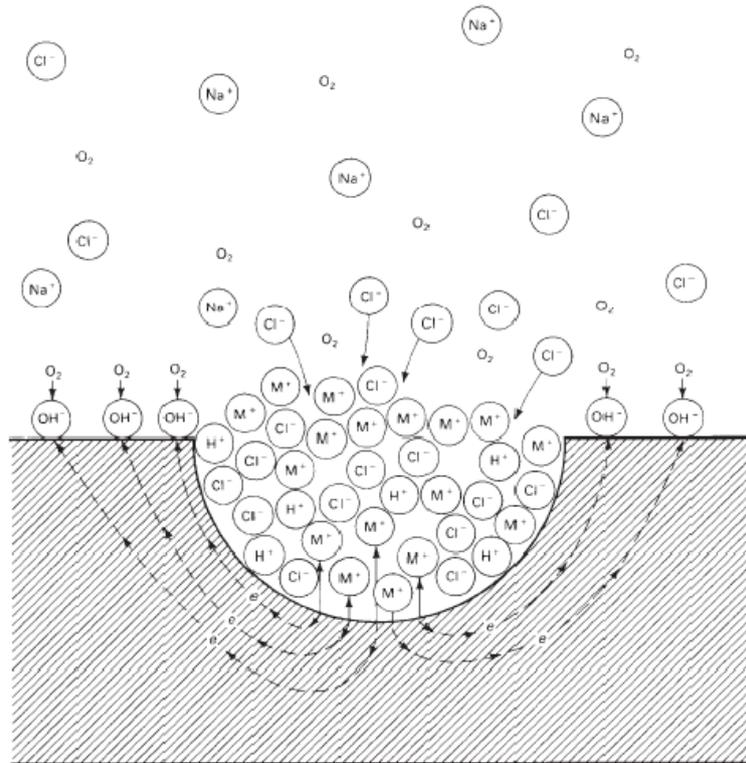
Ταυτόχρονα στην κάθοδο, δηλαδή στο διαβρωτικό περιβάλλον, λόγω του υψηλού pH της θάλασσας πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής με το διαλυμένο οξυγόνο, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση,



Η παραγωγή τοπικής περίσσειας θετικού φορτίου εξαναγκάζει την μετακίνηση των χρωριόντων για την διατήρηση της ηλεκτροδευτερότητας. Έτσι στην εσοχή παράγεται MCl υψηλής συγκέντρωσης που υδρολύεται και παράγεται υψηλή συγκέντρωση H⁺, σύμφωνα με την αντίδραση,



Το HCl διίσταται σε H⁺ και Cl⁻, δημιουργώντας όξινο περιβάλλον και μειώνοντας το pH κάνοντας πιο εκβιασμένη την διάβρωση από βελονισμούς. Επίσης η παρουσία HCl αυξάνει την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος(7).



Εικόνα 6 Μηχανισμός διάβρωσης με βελονισμούς σε θαλάσσιο περιβάλλον (16)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση με βελονισμούς μπορούν να ταξινομηθούν σε περιβαλλοντικούς, στην σύνθεση των κραμάτων, την θερμοκρασία και την επιφάνεια-μορφολογία του μετάλλου. Ο πιο κρίσιμος παράγοντας, ο οποίος δεν μπορεί να ελεγχθεί στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ο περιβαλλοντικός. Κάποιοι βασικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες είναι η συγκέντρωση των ανιόντων, όπως των Cl^- , ή το pH.

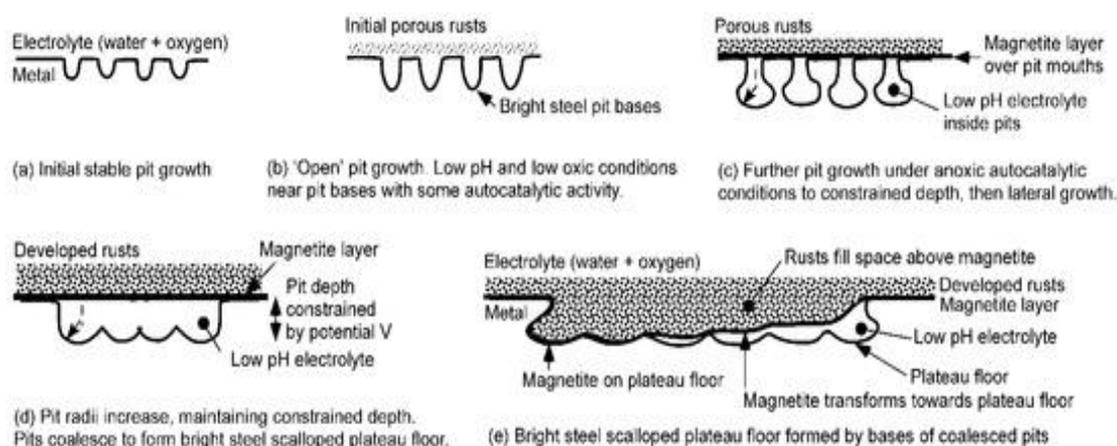
2.6. Μηχανισμός ανάπτυξης βελονισμών

Οι βελονισμοί ξεκινούν σε πολλαπλά σημεία της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος. Μόνο μερικοί απ' αυτούς γίνονται σταθεροί και αναπτύσσονται με τον χρόνο. Συνήθως θεωρείται ότι μόλις ένας βελονισμός αποκτά σταθερό ρυθμό ανάπτυξης, είναι απαραίτητο ένας μέρος της επιφάνειας του να είναι καλυμμένο ώστε να αποτρέπει τα περιεχόμενα του βελονισμού να έρχονται σε επαφή με το περιβάλλον και κατ' αυτό τον τρόπο να τον καθιστούν παθητικό. Για τους μαλακούς χάλυβες, αυτό συμβαίνει σχετικά γρήγορα και μόλις σταθεροποιηθεί ο ρυθμός, οι βελονισμοί παρουσιάζουν τοπικά προϊόντα διάβρωσης γύρω και από πάνω απ' την επιφάνεια τους. Αυτό οδηγεί στην ευρεία ανάπτυξη και επικάλυψη του από τα προϊόντα.

Καθώς ο βελονισμός αναπτύσσεται σε μέγεθος αποτρέπει την διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό του. Επιπρόσθετα τα προϊόντα διάβρωσης, ιδιαίτερα το στρώμα μαγνητίτη, καθυστερούν κι αυτά με την σειρά τους την διάχυση του. Έτσι στο εσωτερικό δημιουργείται περιβάλλον χωρίς οξυγόνο, επιτρέποντας συνθήκες για αυτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Όσο προχωράει η διάβρωση, τόσο αυξάνεται το μέγεθος των εξωτερικών προϊόντων διάβρωσης και συνολικά η διάχυση συμβαίνει ακόμα πιο δύσκολα.(17)

Όταν το βάθος του βελονισμού φτάσει στο μέγιστο του όριο, αυτός συνεχίζει να αναπτύσσεται πλευρικά από τα τοιχώματα του, δημιουργώντας μια ημισφαιρική περιοχή στα βαθύ του βελονισμού. Όταν τα προϊόντα διάβρωσης γίνονται πιο συμπαγή, παρέχουν ένα συμπαγές εμπόδιο μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού περιβάλλοντος επιτρέποντας ένα μεγάλο μέρος του όγκου του βελονισμού να βρίσκεται σε χαμηλό pH, με αποτέλεσμα η διάβρωση να προχωράει και στο πάνω μέρος του βελονισμού και να αυξάνει η ακτίνα του.

Η περαιτέρω ανάπτυξη της ακτίνας του βελονισμού κατά πλάτος σε συνδυασμό με γειτονικούς βελονισμούς δημιουργεί πλατώματα. Κατά την ανάπτυξη των πλατωμάτων, το στρώμα μαγνητίτη θα μετακινηθεί προς τα πλατώματα και το μέταλλο που βρίσκεται ενδιάμεσα θα διαλυθεί και ο ηλεκτρολύτης μέσα στον βελονισμό θα διαχυθεί στο περιβάλλον. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει πολύ πιο γρήγορα σε περιβάλλοντα πλούσια σε χλωριόντα, όπου ο σχηματισμός του πολύ διαλυτού χλωριούχου σιδήρου, $FeCl_2$, είναι πιθανός. Η σταδιακή μετακίνηση του στρώματος μαγνητίτη στα πλατώματα θεωρείται ότι είναι το αποτέλεσμα της συνεχόμενης παραγωγής μαγνητίτη, απ' την πλευρά του βελονισμού, και ταυτόχρονα της οξείδωσης του απ' την εξωτερική του πλευρά, όπου είναι περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο.(17)

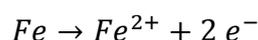


Εικόνα 7 : Σχηματική απεικόνιση της ανάπτυξης του βάθους βελονισμού (17)

2.7. Προϊόντα Διάβρωσης

Η κατηγοριοποίηση των προϊόντων της διάβρωσης στην επιφάνεια των μετάλλων-κραμάτων τους είναι απαραίτητη για την αποτελεσματικότερη ανάπτυξη και βελτίωση της αντίστασης των μετάλλων στην διάβρωση. Κάποια απ' τα βασικά προϊόντα διάβρωσης που παρατηρούνται σε θαλάσσια περιβάλλοντα είναι:

γ -FeOOH : Γνωστός και ως λεπιδοκροκίτης, παρουσιάζεται ιδιαίτερα σε θαλάσσια περιβάλλοντα όπου η υγρασία είναι μεγάλη. Η δημιουργία σκουριάς στον σίδηρο (Fe) είναι ηλεκτροχημική αντίδραση. Ο σίδηρος αρχικά οξειδώνεται,



Και λόγω της υδρόλυσης του νερού περιέχονται OH⁻ και πραγματοποιείται η αντίδραση,



Περαιτέρω οξείδωση δίνει FeOOH.

Ο λεπιδοκροκίτης είναι υπεύθυνος για την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης, επειδή είναι πορώδης και επιτρέπει σε διαβρωτικές ενώσεις (όπως SO₂ και NO₂) να διαπεράσουν με αποτέλεσμα την μείωση του pH του διαλύματος του ηλεκτρολύτη. Αυτές οι συνθήκες οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης του Fe³⁺ αυξάνοντας περαιτέρω την οξείδωση του Fe. (18)

α -FeOOH : Γνωστός και ως γκαιτίτης, βρίσκεται κι αυτός σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Τα Cl⁻ παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στην μεταμόρφωση του λεπιδοκροκίτη σε γκαιτίτη και μάλιστα την διευκολύνει σε συγκεκριμένη συγκέντρωση. (18)

Fe₃O₄ : Γνωστός και ως μαγνητίτης. Ο σχηματισμός του πραγματοποιείται όταν ο λεπιδοκροκίτης αντιδρά με το προϊόν οξείδωσης του σιδήρου Fe²⁺. Επίσης, ο σχηματισμός του πραγματοποιείται κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου/ κράματος και ευνοείται σε περιβάλλον με χαμηλή διαθεσιμότητα οξυγόνου.

Τα οξείδια του σιδήρου είναι πιο σταθερές ενώσεις σε σχέση με αυτές των υδροξειδίων, αυτό φαίνεται και στην απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια του μαγνητίτη (-117,13 kJ/mol) η οποία είναι πολύ μικρότερη σε σχέση μ' αυτήν των γ -FeOOH και του α -FeOOH. Γι' αυτόν το λόγο, ο μαγνητίτης θεωρείται ακίνδυνος όταν βρίσκεται στην σκουριά με αποτέλεσμα να αποτρέπει την περαιτέρω διάβρωση του μετάλλου/ κράματος. (6)

2.8. Διάβρωση κρυογενικού χάλυβα σε 3,5% NaCl

Όλες οι δεξαμενές που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση LNG υπόκεινται σε υδραυλική δοκιμή. Η υδραυλική δοκιμή είναι απαραίτητη διαδικασία για τον έλεγχο

της στατικής επάρκειας και σταθερότητας της κατασκευής, ενώ ακολουθείται και από πνευματική δοκιμή για τον έλεγχο της στεγανότητας. Ο πολύ μεγάλος όγκος νερού που απαιτείται για την υδραυλική δοκιμή, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι δεξαμενές LNG βρίσκονται συνήθως δίπλα στη θάλασσα, οδηγεί κατά κανόνα στην επιλογή της χρήσης θαλασσινού νερού για την υδραυλική δοκιμή. Η επιλογή αυτή βασίζεται τόσο σε οικονομικά, όσο και περιβαλλοντικά αίτια (αποφυγή σπατάλης πόσιμου νερού). Οι συνθήκες διεξαγωγής των υδραυλικών δοκιμών περιγράφονται αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο.

Όμως η χρήση θαλασσινού νερού εγείρει ζητήματα ανθεκτικότητας του υλικού ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η βιβλιογραφία γύρω απ' την μελέτη της συμπεριφοράς του κράματος σε αυτό το περιβάλλον είναι περιορισμένη. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι και η χρήση γλυκού νερού, ιδιαίτερα εάν προέρχεται από στάσιμα ύδατα (λίμνες, έλη) ενέχει σημαντικούς κινδύνους για διάβρωση εξαιτίας βιολογικών δράσεων.

Σύμφωνα με σχετική πρόσφατη μελέτη (7), η εμβάπτιση δοκιμίων χάλυβα με 9%Ni, για 30 μέρες σε θαλασσινό νερό περιεκτικότητας 3,5%NaCl, έδειξε ότι το εξωτερικό στρώμα ήταν επικαλυμμένο από προϊόντα διάβρωσης. Αυτό το στρώμα δεν ήταν συγκολλημένο στην επιφάνεια και μπορούσε να απομακρυνθεί με απλό ξέπλυμα. Συμπερασματικά τα προϊόντα της διάβρωσης δεν λειτουργούσαν προστατευτικά για το υπόστρωμα, δηλαδή την επιφάνεια του μετάλλου. Τα προϊόντα της διάβρωσης ήταν κυρίως από $\gamma\text{-FeOOH}$ (λεπιδοκροκίτης) και ίχνη από $\alpha\text{-FeOOH}$ (γκαικίτης) και Fe_3O_4 (μαγνητίτη).

Μετά την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης βρέθηκε η παρουσία λεπτού στρώματος, το οποίο κι αυτό μπορούσε να απομακρυνθεί. Αυτό το στρώμα είχε μεγάλη παρουσία Νικελίου, το οποίο οφείλεται στην παρουσία του στο κράμα. Η παρουσία του στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι επιζήμια για τον σίδηρο, επειδή ο σίδηρος είναι πιο ψηλά στην ηλεκτροχημική δραστηριότητα απ' ότι το νικέλιο με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός της διάβρωσης του σιδήρου στο μεταλλικό πλέγμα. Με αποτέλεσμα την διάλυση του σιδήρου απ' την επιφάνεια του κράματος.

2.9. Τρόποι αντιμετώπισης διάβρωσης από βελονισμούς

Κάποιες λύσεις που προτείνονται είναι (6):

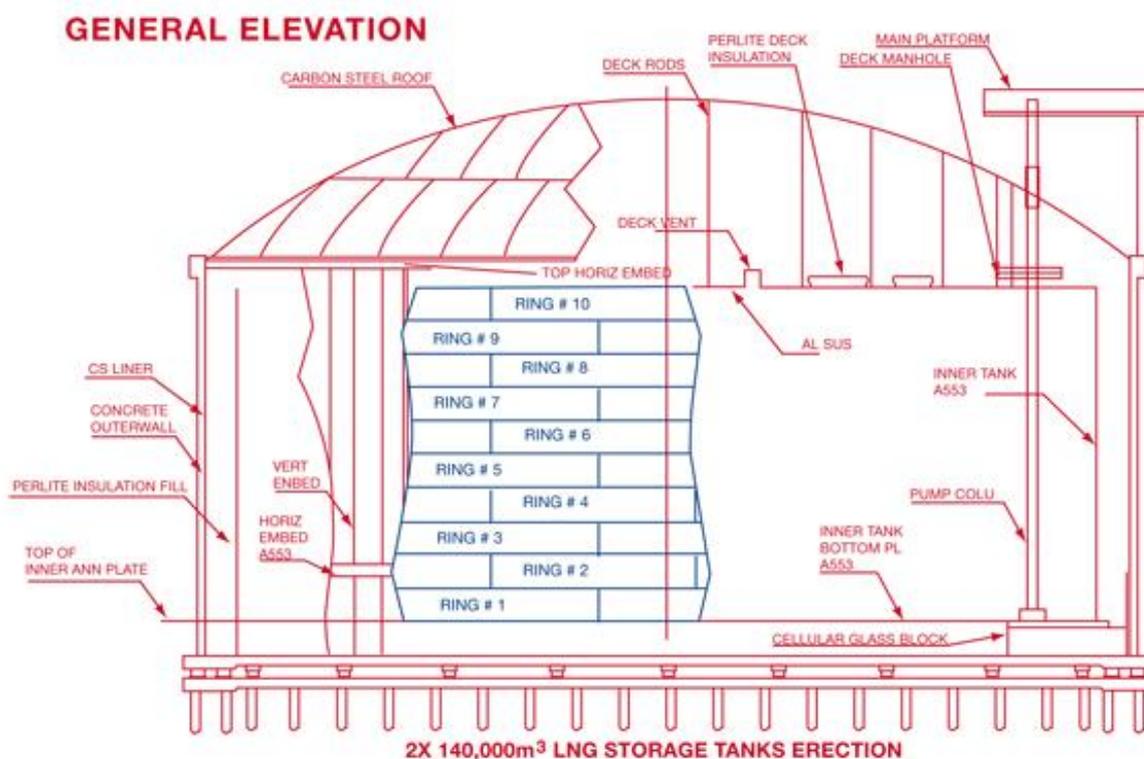
1. Αύξηση της περιεκτικότητας των κραμάτων σε Ni.
2. Ο καλύτερος σχεδιασμός των δεξαμενών ώστε να μην δημιουργούνται κοιλώματα .
3. Χρήση επιστρώματος πλούσιο σε Zn.
4. Λειτουργία του συστήματος στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία.

3. ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ LNG

3.1. Τυπικός σχεδιασμός

Οι δεξαμενές LNG έχουν συνήθως σχήμα κυλινδρικό ή σφαιρικό. Για τυπικές δεξαμενές ο όγκος τους κυμαίνεται από 50000 έως και 180000 m³ και οι τους είναι : διάμετρος από 80 έως 90 m, ύψος που ξεκινάει από τα 40 m και πάχος τοιχώματος στα 750 mm. (1)

Οι δεξαμενές LNG κατασκευάζονται με διπλό τοίχωμα, το οποίο σημαίνει ότι οι δεξαμενές αποτελούνται από ένα εσωτερικό κέλυφος κρυογενικού χάλυβα και ένα εξωτερικό κέλυφος τσιμέντου. Η διεπιφάνεια μεταξύ των δυο κελυφών αποτελείται από μονωτικό το οποίο συνήθως είναι περλίτης και στρώμα υαλοβάμβακα. Αυτή του τύπου η κατασκευή εξασφαλίζει ότι υγρό αέριο θα διατηρηθεί μέσα στο εξωτερικό κέλυφος σε περίπτωση ατυχήματος. Επιπλέον, η οροφή της δεξαμενής κατασκευάζεται από υλικό ικανό να απορροφάει διαρροές. Η οροφή και ο πυθμένας της δεξαμενής βοηθάνε στην προστασία της δεξαμενής από σεισμούς. Τέλος στο εσωτερικό υπάρχει "free-floating roof" από αλουμίνιο με σκοπό να διατηρεί σταθερή πίεση και να δίνει την δυνατότητα στο αέριο να διογκωθεί σε περίπτωση ατυχήματος.



Εικόνα 8 : Σχηματική απεικόνιση εσωτερικού δεξαμενής LNG (1)



Εικόνα 9 : Εγκατάσταση φυσικού αερίου στη Ρεβυθούσα (8)

3.2. Υδραυλικές Δοκιμές

Οι υδραυλικές δοκιμές σε δεξαμενές που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση, όπως LNG, γίνονται για τρεις λόγους. Ο πρώτος είναι για να εξεταστεί εάν υπάρχει διαρροή κατά την κατασκευή της δεξαμενής. Ο δεύτερος είναι για εξεταστούν οι μηχανικές αντοχές τους όταν είναι γεμάτες από ένα υγρό, ιδιαίτερα σε σημεία που μπορούν να θεωρηθούν ευάλωτα, όπως ο πυθμένας. Τέλος, γίνεται για να ελεγχθούν οι αντοχές στα θεμέλια των δεξαμενών. Όμως, οι δεξαμενές που εξετάζονται έχουν χωρητικότητα από 50000 μέχρι 180000 m³ χρειάζεται χρόνος για γεμίσουν. Αυτό εξαρτάται απ' την αντλία που χρησιμοποιείται. Ο συνηθισμένος χρόνος της υδραυλικής δοκιμής δεν ξεπερνά της 30 μέρες μέχρι την πλήρωση, ενώ ο χρόνος παραμονής με πλήρες φορτίου είναι 24 ώρες. (1)



Εικόνα 10 : Εσωτερικό δεξαμενής 3 LNG στην Ρεβυθούσα (9)

3.3. Συνθήκες Υδραυλικής Δοκιμής

Το υγρό που χρησιμοποιείται για τις υδραυλικές δοκιμές είναι συχνά θαλασσινό νερό. Η χρήση του έχει προτιμηθεί τόσο για οικονομικούς όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους. Τέτοιου τύπου εγκαταστάσεις βρίσκονται κατά κανόνα κοντά σε παραθαλάσσιες περιοχές όπου το θαλασσινό νερό είναι άφθονο, ενώ το γλυκό νερό είναι περιορισμένο αλλά και δύσκολο να το μεταφέρεται. Επίσης η χρήση γλυκού νερού, από λίμνες, έλη ή ποτάμια, δημιουργούν το πρόβλημα της ανάπτυξης μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα ανάπτυξης συνθηκών για μικροβιακή διάβρωση. (10)

Όμως, επειδή απαιτείται χρόνος για να γεμίσει μια δεξαμενή που υποβάλετε σε υδραυλική δοκιμή και το θαλασσινό νερό λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε NaCl(περίπου 3,5%) αποτελεί ένα απ' τα πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα για τα μέταλλα και τα κράματά τους, μπορεί να προκαλέσει διαβρώσεις στις δεξαμενές. Οι κύριες μορφές διαβρώσεων που παρατηρούνται απ' αυτό το περιβάλλον είναι η διάβρωση με βελονισμούς και η μικροβιακή διάβρωση. Η πιο ταχεία ανάπτυξη της μικροβιακής διάβρωσης εξαρτάται και απ' το θαλασσινό νερό που αξιοποιείται, δηλαδή απ' την περιεκτικότητά σε αλάτι αλλά και την θερμοκρασία του. (10)

Επιπλέον στο θαλασσινό νερό δεν μπορούμε να ελέγξουμε την υψηλή ηλεκτρική του αγωγιμότητα και την σχετικά ψηλή και σταθερή τιμή του pH. Αυτοί οι δύο παράγοντες σχετίζονται, καθώς η αύξηση του pH, δηλαδή η δημιουργία αλκαλικού περιβάλλοντος μεγαλώνει την ταχύτητα διάβρωσης αφού αυξάνει και την αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

4. ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

4.1. Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (X-ray diffraction- XRD) είναι μια φασματομετρική μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών και της αναγνώρισης μιας κρυσταλλικής χημικής ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν το δείγμα που εξετάζουμε. (11)

Η ανάλυση με XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών Χ, γνωστού μήκους λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Οι ακτίνες Χ παράγονται από μια καθοδική λυχνία, και με την χρήση κατάλληλου φίλτρου παράγεται ευθυγραμμισμένη μονοχρωματική ακτινοβολία και κατευθύνεται προς το δείγμα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ της προσπίπτουσας ακτίνας με το δείγμα παράγει περιθλώμενη ακτίνα όπου ικανοποιείται ο νόμος του Bragg :

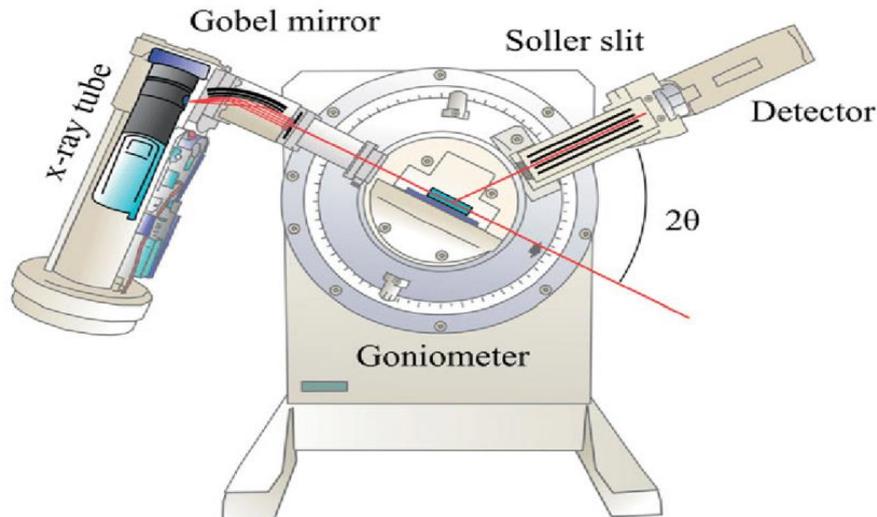
$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta$$

Εξίσωση 4: νόμος του Bragg

Ο νόμος του Bragg συσχετίζει το μήκος των κύματος (λ) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε σχέση με την γωνία της διάθλασης (θ) και τα κενά του πλέγματος (d). Αυτές οι περιθλώμενες ακτίνες Χ ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και καταμετρούνται. (11)

Τα προσδιορισθέντα δείναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων του εξεταζόμενου δείγματος. Επιπλέον η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι η ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ μπορεί να χρησιμοποιηθεί, υπό προϋποθέσεις και για ποσοτική ανάλυση

Οι συσκευές XRD αποτελούνται από τρία βασικά συστατικά μέρη : μια πηγή ακτινοβολίας ακτινών Χ, ένα γωνιόμετρο και από έναν ανιχνευτή ακτινών Χ. Οι ακτίνες Χ παράγονται απ' την θέρμανση του νήματος της καθοδικής λυχνίας το οποίο παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται και κατευθύνονται στον στόχο εφαρμόζοντας τάση, και τελικά προσπίπτουν με τα ηλεκτρόνια του προς εξέταση δείγματος. Η λυχνία συνήθως αποτελείται από νήμα βολφραμίου W. Ο ανιχνευτής είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως Scintillation counter (μετρητής σπινθήρων) και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλλιο.



Εικόνα 11 : Σχηματική διάταξη τυπικού οργάνου XRD (12)

4.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συζευγμένο με φασματομέτρο ενεργειακή διασποράς ακτινών X (SEM/EDS)

4.2.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope- SEM) χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για να παράγει ένα πλήθος σημάτων στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος. Τα σήματα αυτά που προκύπτουν απ' την αλληλεπίδραση με τα ηλεκτρόνια του δείγματος μας δίνει πληροφορίες για την μορφολογία της επιφάνειας και το είδος των ατόμων που το απαρτίζουν. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να συζευχθεί και με άλλους ειδικούς ανιχνευτές που προσδιορίζουν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του δοκιμίου (11)

Στις περισσότερες εφαρμογές, οι πληροφορίες συλλέγονται από ένα συγκεκριμένο τμήμα της επιφάνειας και μας δίνουν δισδιάστατες εικόνες του τμήματός, με πολύ ευρύ βάθος πεδίου και πολύ μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα σε σχέση με τα οπτικά μικροσκόπια.

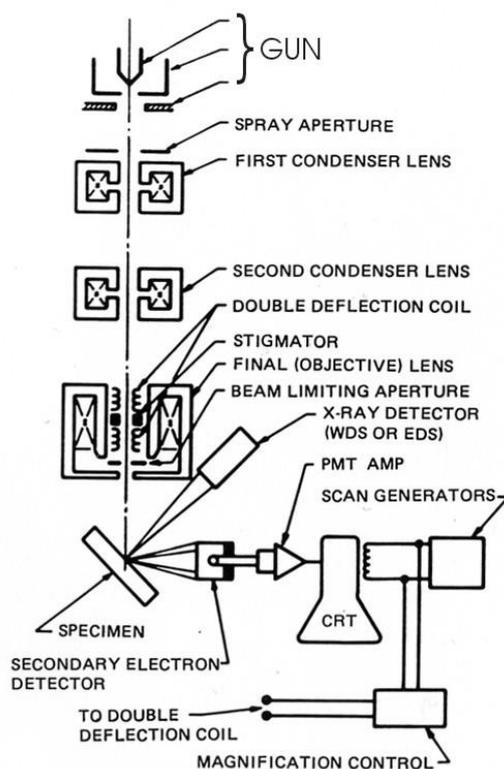
Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολήση του δείγματος από μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας, στη περιοχή των 10-30 eV (τυπικές τιμές για πηγή νήματος βολφραμίου). Κατά την πρόσπτωση τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν μ' αυτά του δείγματος, εναποθέτοντας την ενέργεια. Καθώς η ενέργεια εξαντλείται παράγονται διαφόρων μορφών σήματα. Τα εκπεμπόμενα σήματα περιλαμβάνουν δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary), οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, περιθλώμενα οπισκεδαζόμενα (diffracted backscattered) ηλεκτρόνια, ακτίνες X και θερμότητα. (11)

Τα δευτερογενή και οπισκεδαζόμενα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση των δειγμάτων. Συγκεκριμένα τα δευτερογενή χρησιμοποιούνται για την μορφολογία και την τοπογραφία τους και τα οπισκεδαζόμενα είναι χρήσιμα για την απεικόνιση των αντιθέσεων της σύστασης σε πολυφασικά δείγματα. Οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται για την ανάλυση της χημικής σύστασης του δείγματος (αναλυτικά στην περιγραφή του φασματογράφου ενεργειακής διασποράς), ενώ τα περιθλώμενα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια αναλύονται από ειδικού ανιχνευτές και προσφέρουν κρυσταλλογραφικά δεδομένα

Η βασική οργανολογία των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης περιλαμβάνει (11):

- Πηγή ηλεκτρονίων
- Μαγνητικούς φακούς
- Δειγματοφορέας
- Ανιχνευτές για όλα τα ενδιαφερόμενα σήματα (δευτερογενή ηλεκτρόνια, ακτίνων X)
- Μέσα απεικόνιση δεδομένων
- Θάλαμος κενού
- Σύστημα ψύξης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει σίγουρα ένα ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων.



Εικόνα 12 : Σχηματική απεικόνιση οργανολογίας SEM (13)

Το ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Ιδιαίτερη είναι η εφαρμογή του στην μελέτη της διάβρωσης, συγκεκριμένα χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των τύπων διάβρωσης, όπως επίσης και για την αποτελεσματικότητα των προστατευτικών επικαλυπτικών.

4.2.2. Φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X

Το φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X (Energy Dispersive X-ray Spectrometer- EDS) βασίζεται στην εκπομπή ακτινών X κατά την αλληλεπίδραση ενός δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Ένας ανιχνευτής ενεργειακής διασποράς χρησιμοποιείται με σκοπό τον διαχωρισμό των χαρακτηριστικών ενεργειών των ακτινών X των διαφορετικών στοιχείων. Το EDS χρησιμεύει για να βρει την χημική σύσταση στο τμήμα της επιφάνειας που εξετάζουμε.

Το φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X συνήθως είναι ενσωματωμένο σε ένα όργανο SEM. Το σύστημα EDS περιλαμβάνει έναν ευαίσθητο ανιχνευτή ακτινών X, ο οποίος συνήθως είναι κρύσταλλος πυριτίου με λίθιο (Si(Li)) ο οποίος έχει την δυνατότητα να λειτουργεί σε χαμηλή τάση για να βελτιωθεί η ευαισθησία του και αλλάζει την αντίσταση του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτινών X. Λόγω της θερμικής απώλειας ρεύματος χρησιμοποιείται υγρό άζωτο για ψύξη.

Το φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X συνδέεται σε πολλές εφαρμογές με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ως ανιχνευτής. Όμως υπάρχει ένας βασικός περιορισμός, ότι δεν μπορεί να ανιχνεύσει πολύ ελαφριά στοιχεία όπως υδρογόνο (H), ήλιο (He) και λίθιο (Li).

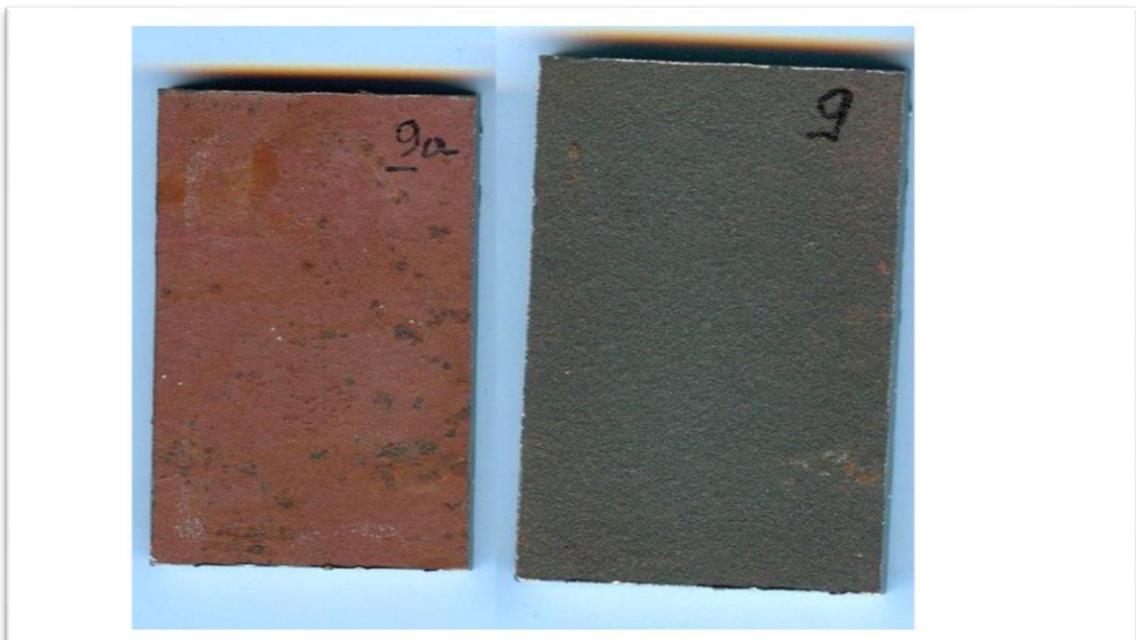
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5. ΔΟΚΙΜΙΑ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ

5.1. Προετοιμασία Δοκιμίων

Το φύλλο μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε ως δοκίμια ήταν κρυογενικός χάλυβας προερχόμενος από την παρτίδα που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή της δεξαμενή αποθήκευσης LNG στην Ρεβυθούσα, της εταιρείας ARCELOR- Mittal τύπου Cryelso 9Q. Είχε μείνει αποθηκευμένο για περίπου 2 χρόνια σε θαλάσσιο ατμοσφαιρικό περιβάλλον με συνέπεια να έχει τοπικά προσβληθεί τοπικά από βελονισμούς. Ομοιόμορφη διάβρωση δεν είχε αναπτυχθεί εξαιτίας της προσωρινής προστασίας με αστάρι ψευδαργύρου.

Στην συνέχεια έγινε κοπή του φύλλου σε 17 δοκίμια με ίδιο πάχος 5cm και διαφορετικές διαστάσεις μήκους, ύψους και επιφάνειας, συγκεκριμένα μήκος από 29,16mm μέχρι 38,16 mm , ύψος από 55,20mm μέχρι 76,14 mm και επιφάνεια από 1639,41mm² μέχρι 2798,70 mm². Η διαστασιολόγηση των δοκιμίων παρουσιάζεται αναλυτικά στο παράρτημα. Τέλος, έγινε απομάκρυνση του προστατευτικού επιστρώματος (αστάρι) με υαλοβολή και την χρήση υαλοσφαιρίδιων (glassbeads) 250-420 mesh. Με αποτέλεσμα να γίνει εμφανές το βάθος των βελονισμών από την προϋπάρχουσα διάβρωση του φύλλου μετάλλου.



Εικόνα 13 : Δοκίμιο πριν και μετά την απομάκρυνση του προστατευτικού επιστρώματος (αστάρι)

5.2. Εμβάπτιση σε λουτρό NaCl

5.2.1. Σκοπός της δοκιμής

Η εμβάπτιση γίνεται με σκοπό να εξεταστεί η πορεία της διάβρωσης του μετάλλου/κράματος όταν είναι εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον του θαλασσινού νερού, όπως συμβαίνει συχνά στη περίπτωση της υδραυλικής δοκιμής δεξαμενών LNG λόγω της γεινίασης τους στη θάλασσα και του πολύ μεγάλου όγκου νερού που απαιτείται για την δοκιμή. Το παρόν πείραμα δεν προσομοιάζει ακριβώς τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται η δεξαμενή αποθήκευσης LNG, καθώς η αναλογία μεταλλικής επιφάνειας και ηλεκτρολύτη στην παρούσα εργασία είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι σε μια υδραυλική δοκιμή. Ειδικά σε σχέση με την υδραυλική δοκιμή στις εγκαταστάσεις LNG στη Ρεβουθούσα υπάρχουν άλλες δύο σημαντικές διαφορές καθώς κατά τη διάρκεια της υδραυλικής δοκιμής το μεγαλύτερο ποσοστό της μεταλλικής επιφάνειας καλυπτόταν από αστάρι ψευδαργύρου, ενώ είχε επιβληθεί και ανοδική προστασία με θυσιαζόμενα ανόδια ψευδαργύρου. Επιπλέον διαφορές είναι και το γεγονός ότι στο παρόν πείραμα και οι δυο πλευρές των δοκιμών έρχονται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και ότι δεν έχουν εκτεθεί οι συγκολλήσεις και η θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ).

5.2.2. Πειραματική διάταξη εμβάπτισης

Το πρώτο βήμα είναι η παρασκευή 5 Ισδατικού διαλύματος NaCl περιεκτικότητας 3,5% w/νόση και η τυπική περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού στην ανατολική μεσόγειο, το οποίο τοποθετήθηκε σε υάλινο κρυσταλωτήριο. Στη συνέχεια 15 απ' τα 17 δοκίμια αναρτήθηκαν με την χρήση πολυμερούς νήματος στο κρυσταλωτήριο. Τέλος ρίξαμε το διάλυμα του NaCl ώστε να καλυφθούν τα δοκίμια και το σκεπάσαμε με διαφανή μεμβράνη για να υπάρχει η μικρότερη τον δυνατόν εξάτμιση του διαλύματος. Τα υπόλοιπα δύο δοκίμια αποθηκεύτηκαν για την εξέταση και σύγκριση τους με τα δοκίμια που εμβάπτιστηκαν.

Δόθηκε προσοχή ώστε οι κάτω επιφάνειες των δοκιμών να μην ακουμπούν στον πυθμένα του κρυσταλλωτηρίου, καθώς στον πυθμένα καθιζάνει ιλύς απ' τα προϊόντα της διάβρωσης και έχουμε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Αυτό δεν το επιθυμούμε γιατί είναι πολύ πιο διαβρωτικό περιβάλλον για τα δοκίμια και επιδίωξη του πειράματος είναι να δημιουργηθούν ομοιόμορφες συνθήκες έκθεσης όλων των επιφανειών για την καλύτερη μελέτη της εξέλιξης της διάβρωσης. Επιπλέον ένα τόσο παχύ στρώμα ιλύος το οποίο δεν σχηματίζεται στην πραγματικότητα στις δεξαμενές LNG καθώς η αναλογία μεταλλικής επιφάνειας και όγκου ηλεκτρολύτη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με το πείραμα. Η θερμοκρασία

του υδατικού διαλύματος διατηρήθηκε κοντά στους 18°Cσε όλη την διάρκεια της εμβάπτισης.



Εικόνα 14 : Διάταξη εμβάπτισης δοκιμίων

5.2.3. Σχεδιασμός και εκτέλεση πειράματος

Το πείραμα διήρκησε συνολικά 63 ημέρες για να μελετηθεί η πορεία εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης. Χρησιμοποιήθηκαν 15 απ' τα 17 δοκίμια, τα οποία και χωρίστηκαν σε ομάδες των 3. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα αφαιρούνται μια τριάδα δοκιμίων προκειμένου να μετρηθεί η απώλεια μάζας των δοκιμίων. Ο χρόνος αφαίρεσης των δοκιμίων ήταν στις 3, 8, 14, 29, 45 και 63 μέρες. Για την μέτρηση της απώλειας μάζας κατά τον πρώτο χρόνο (3 μέρες) αφαιρέθηκαν και ζυγίστηκαν τα δοκίμια 1,2 και 3 τα οποία επανατοποθετήθηκαν στο κρυσταλλωτήριο και χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση των 63 ημερών. Οι

απώλειες από εξάτμιση του υδατικού διαλύματος NaCl ελεγχόταν τακτικά και αναπληρώνονταν με απιονισμένο νερό όταν ήταν απαραίτητο, ώστε να διατηρηθεί σταθερή η στάθμη, η συγκέντρωση του άλατος αλλά και να αναπληρώνεται το διαλυμένο οξυγόνο στο διάλυμα.

Αμέσως μετά την αφαίρεση των δοκιμίων εκ πλένονταν με απιονισμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθούν τα υδατοδιαλυτά προϊόντων διάβρωσης καθώς και τα προϊόντα που δεν είχαν καλή πρόσφυση με την επιφάνεια των δοκιμίων. Στην συνέχεια, απομακρυνόταν η υγρασία με την χρήση διηθητικού χαρτιού και την έκθεση τους σε θερμό αέρα, ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση της καθαρής μάζας του δοκιμίου και να συγκριθεί σε σχέση με την αρχική μάζα τους, για την εύρεση της απώλειας.

Μετά τον χαρακτηρισμό των προϊόντων διάβρωσης που έμειναν στην επιφάνεια των δοκιμίων, με ενόργανες μεθόδους ανάλυσης (XRD και SEM-EDS) αυτά απομακρύνθηκαν με χρήση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος με αναστολέα διάβρωσης. Με τον τρόπο αυτό μετρήθηκε η συνολική απώλεια μάζας των δοκιμίων σε σχέση με την αρχική τους μάζα. Επίσης η απομάκρυνση αυτών των προϊόντων επέτρεψε την παρατήρηση της επιφάνειας και της ανάπτυξης των βελονισμών κατά την έκθεση. Η συσχέτιση της ανηγμένης ανά μονάδα επιφάνειας συνολικής απώλειας μάζας των δοκιμίων με τον χρόνο έκθεσης παρουσιάστηκε γραφικά και η μαθηματική έκφραση της καμπύλης διάβρωσης υπολογίστηκε με τη χρήση του λογισμικού TableCurve

Επιπλέον έγινε συλλογή της ιλύος από το κρυσταλωτήριο με την χρήση διήθησης υπό κενό. Μετά την διήθηση έγινε ήπια ξήρανση έως σταθερής μάζας των προϊόντων που συγκρατήθηκαν ως πλακούντας στο διηθητικό χαρτί σε πυριαντήριο στους 50 °C.

Το διήθημα που παραλήφθηκε, συγκεντρώθηκε και εξατμίσθηκε. Το στερεό υπόλειμμα ομογενοποιήθηκε με λειοτρίβηση εν υγρό με χρήση ακετόνης. Τόσο το υλικό του πλακούντα όσο και το στερεό υπόλειμμα του διηθήματος χαρακτηρίστηκαν με XRD και EDS.

5.3. Χαρακτηρισμός των επιφανειών και των προϊόντων διάβρωσης

5.3.1. Ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ (XRD)

5.3.1.1 Σκοπός

Ο σκοπός της ανάλυσης με XRDώστε να προσδιοριστούν τα κρυσταλλικά προϊόντα διάβρωσης που προϋπήρχαν στις επιφάνειες των δοκιμίων αλλά και τα προϊόντα που σχηματίστηκαν μετά την εμβάπτιση τους και παραμείνανε προσκολλημένα στην επιφάνειά τους. Επίσης, θέλαμε να προσδιορίσουμε τα κρυσταλλικά προϊόντα διάβρωσης της λύος που είχαν καταβυθιστεί στο διάλυμα. Τέλος έγινε ανάλυση και στο στερεό υπόλειμμα του διηθήματος που παραλάβαμε για να προσδιορίσουμε της ενώσεις στο διάλυμα που ήταν εμβαπτισμένα τα δοκίμια.

5.3.1.2 Σχεδιασμός και εκτέλεση

Για την ανάλυση των επιφανειών με XRD χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια 3 και 16. Το δοκίμιο 3 ήταν εκτεθειμένο σε εμβάπτιση για 63 μέρες, ενώ και το δοκίμιο 16 θεωρείται τυφλό (blank) γιατί δεν υποβλήθηκε σε εμβάπτιση. Για τη διεξαγωγή της μέτρησης αποκόπηκαν τμήματα των δοκιμίων σε κατάλληλες διαστάσεις για να εφαρμόζουν στον δειγματοφορέα. Μετά την αποκοπή των τμημάτων τα δοκίμια ζυγίστηκαν ξανά ώστε, στη συνέχεια, να είναι δυνατή η χρήση τους για τον υπολογισμό της απώλειας μάζας.

Για την ανάλυση των ιζημάτων του λουτρού έγινε διήθηση υπό κενό και στη συνέχεια ο πλακούντας ξηράθηκε έως σταθερής μάζας και λειοτριβήθηκε.

Επίσης αναλύθηκαν στο XRD προϊόντα διάβρωσης με χαλαρή πρόσφυση στα δοκίμια, του ίδιου ελάσματος που είχαν υποστεί στο παρελθόν δοκιμή αλατονέφωσης. Επιλέχθηκαν προϊόντα διάβρωσης από περιοχές του ελάσματος που είχε αφαιρεθεί το αστάρι πριν την έκθεση σε αλατονέφωση. Για την ανάλυσή τους έγινε λειοτρίβηση για να επιτευχθεί κατάλληλη κοκκομετρία και τυχαίος προσανατολισμός στους κρυσταλλίτες.

5.3.1.3 Τύπος οργάνου

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το AdvancedD8 της εταιρείας Bruker, εξοπλισμένο με κάθοδο CuΚάσε γεωμετρία Bragg-Brentanoθ-θ, και γραμμικό ανιχνευτή Lynxeye 1D, σε συνθήκες λειτουργίας 40kV - 40 mA και βήμα 0,03°/0,8 s.

Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω Η/Υ και η αξιολόγηση τους μέσω του λογισμικού EVA.



Εικόνα 15 : Όργανο XRD που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις (14)

5.3.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συζευγμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X (SEM-EDS)

5.3.2.1 Σκοπός

Ύστερα από την εμφάνιση για 63 μέρες σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% έπρεπε να προσδιοριστούν πληροφορίες σε σχέση με τη μορφολογία και την σύσταση των επιφανειών, ιδιαίτερα και στις περιοχές με βελονισμούς, των δοκιμίων και να συγκριθεί σε σχέση με αυτή των δοκιμίων που δεν υποβλήθηκαν σε εμφάνιση. Επίσης πραγματοποιήθηκε ποσοτική στοιχειακή ανάλυση με EDS στο στερεό υπόλειμμα του διηθήματος για την αναγνώριση των στοιχείων που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα που είναι εμφάνισιμα τα δοκίμια. Τέλος έγινε και στοιχειακή ανάλυση του πλακούντα που παραλάβαμε μετά την συλλογή της λύσης που βρισκόταν στο λουτρό και την ξήρανση της.

5.3.2.2 Σχεδιασμός και εκτέλεση

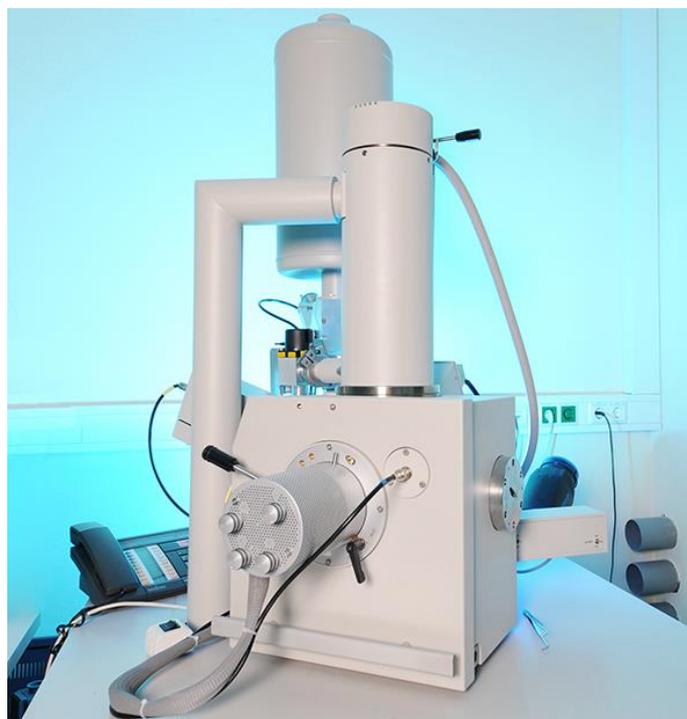
Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήσαμε τα δοκίμια 1 και 16. Το δοκίμιο 1 υποβλήθηκε σε εμφάνιση για 63 μέρες ενώ το δοκίμιο 16 θεωρείται τυφλό (blank) γιατί δεν υποβλήθηκε σε εμφάνιση. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων αποκόπηκαν τμήματα των δοκιμίων σε κατάλληλες διαστάσεις για να χωράνε στον θάλαμο κενού του οργάνου. Μετά την αποκοπή των τμημάτων τα δοκίμια ζυγίστηκαν ξανά ώστε, στη συνέχεια, να είναι δυνατή η χρήση τους για τον

υπολογισμό της απώλειας μάζας. Στο δοκίμιο 1 έγινε στοιχειακή ανάλυση με το EDS και πριν και μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας με υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα διάβρωσης.

Επίσης έγινε στοιχειακή ανάλυση με το φασματοόμετρο ενεργειακής διασποράς (EDS) τόσο στο στερεό υπόλειμμα του διηθήματος όσο και στον πλακούντα που λήφθηκε κατά την διήθηση.

5.3.2.3 Τύπος οργάνου

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε SEM τύπου Quanta 200 (FEI) της συζευγμένο με φασματοόμετρο ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς EDAX. Η πηγή της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων ήταν νήμα βολφραμίου, η τάση επιτάχυνσης 15-20 kV, και η συνθήκη λειτουργίας υψηλό κενό (High Vacuum περίπου $2 \cdot 10^{-3}$ Pa).). Για την απεικόνιση των δευτερογενών ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής Everhart-Thornley (ETD) και για την απεικόνιση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (SSD)



Εικόνα 16: Όργανο SEM-EDS που χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις (15)

5.3.3. Προφιλόμετρο

5.3.3.1 Σκοπός

Σκοπός της παρατήρησης της επιφάνειας ενός δοκιμίου με προφιλόμετρο είναι να μας δώσει ποσοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας, όπως την τραχύτητα της επιφάνειας, το ύψος και το βάθος της επιφάνειας σε συγκεκριμένη περιοχή και ιδιαίτερα το βάθος του βελονισμού.

5.3.3.2 Σχεδιασμός και εκτέλεση

Η χρήση του προφιλόμετρου έγινε στο δοκίμιο 13, το οποίο είχε χρόνο εξόδου στις 45 μέρες, μετά τον καθαρισμό του από οξύ με αναστολέα διάβρωσης για την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης. Επιπλέον, έγινε και η χρήση στερεοσκοπίου για την μελέτη περιοχής βελονισμού και την αντιστοίχισή του με την περιοχή που εξετάσαμε στο προφιλόμετρο.

5.3.3.3 Τύπος Οργάνου

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση ήταν το ContourGT-K 3d optical microscope της εταιρείας Bruker.



Εικόνα 17 : Προφιλόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις(17)

5.4. Οπτικό μικροσκόπιο

Τα δοκίμια που εξετάστηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο προέρχονται από παλαιότερη εργασία του εργαστηρίου Φυσικοχημεία, η οποία περιλάμβανε έκθεση σε εμβάπτιση σε λουτρό NaCl 3,5% και σε αλατονέφωση, δοκιμίων προερχόμενων από την ίδια παρτίδα χάλυβα για κρυογενικές εφαρμογές. Βασική διαφορά κατά την εκτέλεση των πειραμάτων από τα οποία προέκυψαν οι τομές σε σχέση με τα επικράματα της παρούσας εργασίας είναι ότι στα παλαιότερα πειράματα δεν είχε αφαιρεθεί το αστάρι από την επιφάνεια των δοκιμίων προ της έκθεσής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον.

5.4.1. Σκοπός

Η εξέταση τομών των δοκιμίων έγινε με σκοπό να παρατηρήσουμε την μορφολογία των βελονισμών κατά μήκος της διεύθυνσης διεύθυνσής τους.

5.4.2. Προετοιμασία δοκιμίων

Τα δοκίμια πριν την εξέτασή τους, αρχικά, λειάνθηκαν και στην συνέχεια εμβάπτιστηκαν σε ποτήρι ζέσεως με οινόπνευμα και τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων, ώστε να απομακρυνθεί το λειαντικό μέσο. Μετά την έξοδο τους από το λουτρό ξηράθηκαν σε θερμό αέρα για να αποφευχθεί η οξείδωση της στιλβωμένης επιφάνειας. Τα δοκίμια των φωτογραφιών είναι σε ρητίνη.

5.4.3. Τύπος οργάνου

Χρησιμοποιήθηκε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet, με πηγή νήματος βολφραμίου και περιστρεφόμενο πολωτικό φίλτρο Nichols με συνδυασμό φακών που αντιστοιχούν σε μεγεθύνσεις x100, x200 και x500. Η λήψη των φωτογραφιών έγινε με χρήση ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής Canon 80D, ανάλυσης 24 MP σε ρύθμιση ISO 100.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

6.1. Αποτελέσματα και σχολιασμός πειράματος εμβάπτισης

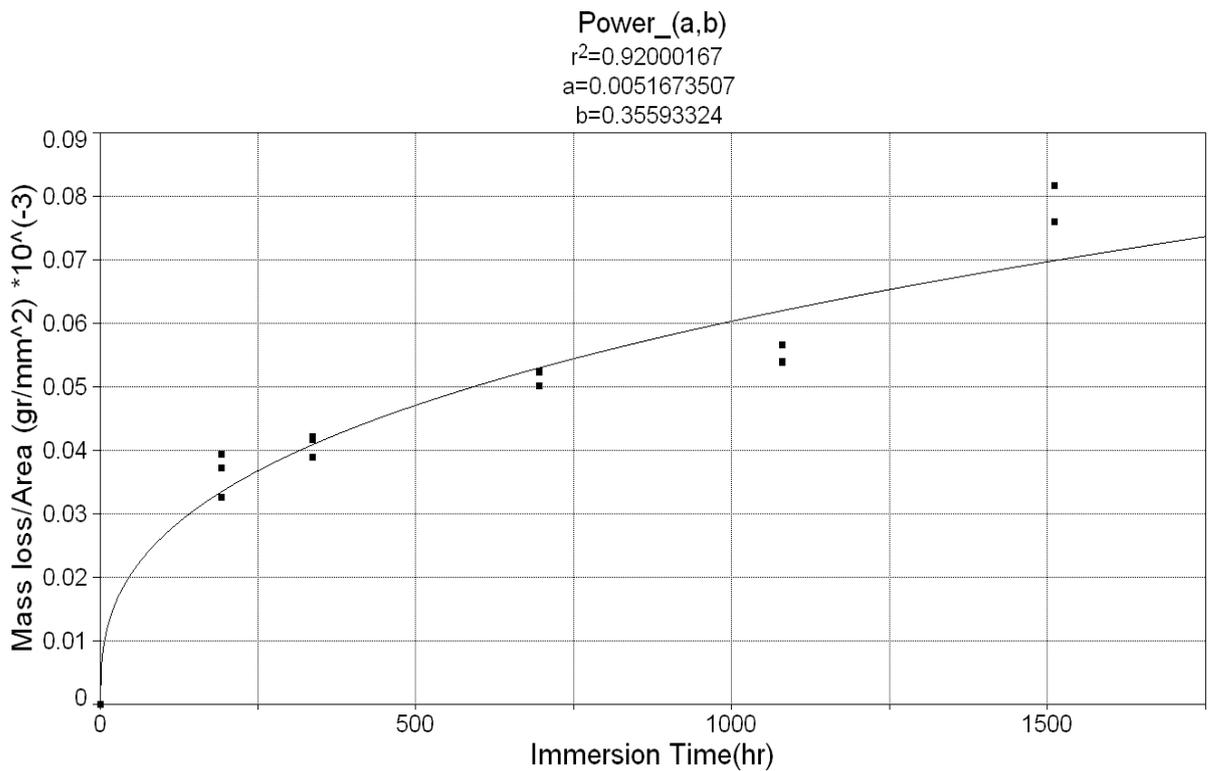
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά η αρχική μάζα πριν την εμβάπτιση των δοκιμίων, η νέα μάζα του δοκιμίου πριν και μετά και την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης με υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα διάβρωσης (μάζα με προϊόντα οξείδωσης και μάζα χωρίς προϊόντα αντίστοιχα) , η συνολική απώλεια μάζας μετά την απομάκρυνση των προϊόντων, η ανηγμένη ανά μονάδα επιφάνειας συνολική απώλεια μάζας και ο χρόνος έκθεσης σε εμβάπτιση στο λουτρό 3,5% NaCl. Τα δοκίμια 1, 2 και 3 είχαν δυο διαφορετικές ημερομηνίες εξόδου στις 3 και 63 μέρες. Οι ζυγίσεις στον πρώτο χρόνο εξόδου δεν καταγράφονται στο πίνακα.

Πίνακας 1 : Συνολική απώλεια μάζας πειράματος εμβάπτισης

Αριθμός Δοκιμίου	Αρχική Μάζα (gr)	Μάζα με προϊόντα οξείδωσης (gr)	Μάζα χωρίς προϊόντα (gr)	Απώλεια μάζας (gr)	Επιφάνεια Δοκιμίων (mm ²)	Απώλεια Μάζας/Επιφάνεια (gr/mm ²) * 10 ⁻³	Ώρες Εμβάπτισης (hr)
4	74,8452	74,8064	74,6984	0,1468	4481,2952	0,0328	192
5	102,6627	102,6272	102,4452	0,2175	5838,3648	0,0373	192
6	100,9958	100,9553	100,7667	0,2291	5803,7906	0,0395	192
7	98,3322	98,2779	98,0935	0,2387	5711,5134	0,0418	336
8	105,7445	105,6877	105,5096	0,2349	6024,9002	0,0390	336
9	80,8750	80,8229	80,6754	0,1996	4718,2176	0,0423	336
10	71,7880	71,6938	71,5737	0,2143	4271,0982	0,0502	696
11	102,0125	101,8679	101,7061	0,3064	5823,7152	0,0526	696
12	83,7300	83,6233	83,4745	0,2555	4877,6096	0,0524	696
13	96,5272	96,3716	96,2290	0,2982	5507,8104	0,0541	1080
14	122,0407	121,8574	121,6700	0,3707	6878,0988	0,0539	1080
15	92,7424	92,5765	92,4406	0,3018	5320,9446	0,0567	1080
1	85,7832	85,544			4988,1374		1512
2	90,9546	90,6913	90,5583	0,3963	5208,6676	0,0761	1512
3	76,8946	76,6406	76,5216	0,3730	4562,4088	0,0818	1512

Επίσης η μάζα του πλακούντα που συγκροτήθηκε στο διηθητικό χαρτί μετά την ξύραση είναι ίση με 2,1185g.

Για την κατανόηση της εξέλιξης του φαινομένου και του ρυθμού διάβρωσης είναι απαραίτητη η γραφική παράσταση της ανηγμένης ανά μονάδα επιφάνειας συνολικής απώλειας μάζας του κάθε δοκιμίου ως προς τον χρόνο.



Διάγραμμα 4 : Διάγραμμα απώλειας μάζας ανά μονάδα επιφάνειας σε σχέση με τον χρόνο

Ο μηχανισμός σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου προσεγγίζεται μέσω της εξίσωσης

$$y = a * t^b$$

Όπου $a = 0,005$ και $b = 0,355$ και τοι ώρες.

Η προσέγγιση είναι αποδεκτή αφού $r^2 = 0.920$

Απ' το διάγραμμα 4 παρατηρούμε ότι οι διαφορετικοί χρόνοι έκθεσης του δοκιμίου έχουν διαφορετικούς ρυθμούς διάβρωσης. Στην αρχή, η διάβρωση είναι πιο έντονη και κατά την εξέλιξη του μειώνεται ο ρυθμός της.

Για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης σε mm/year χρησιμοποιώ την εξίσωση:

$$\text{mm}/\text{έτος} = \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{\text{Πυκνότητα} \times \text{Επιφάνεια} \times \text{Χρόνος}}$$

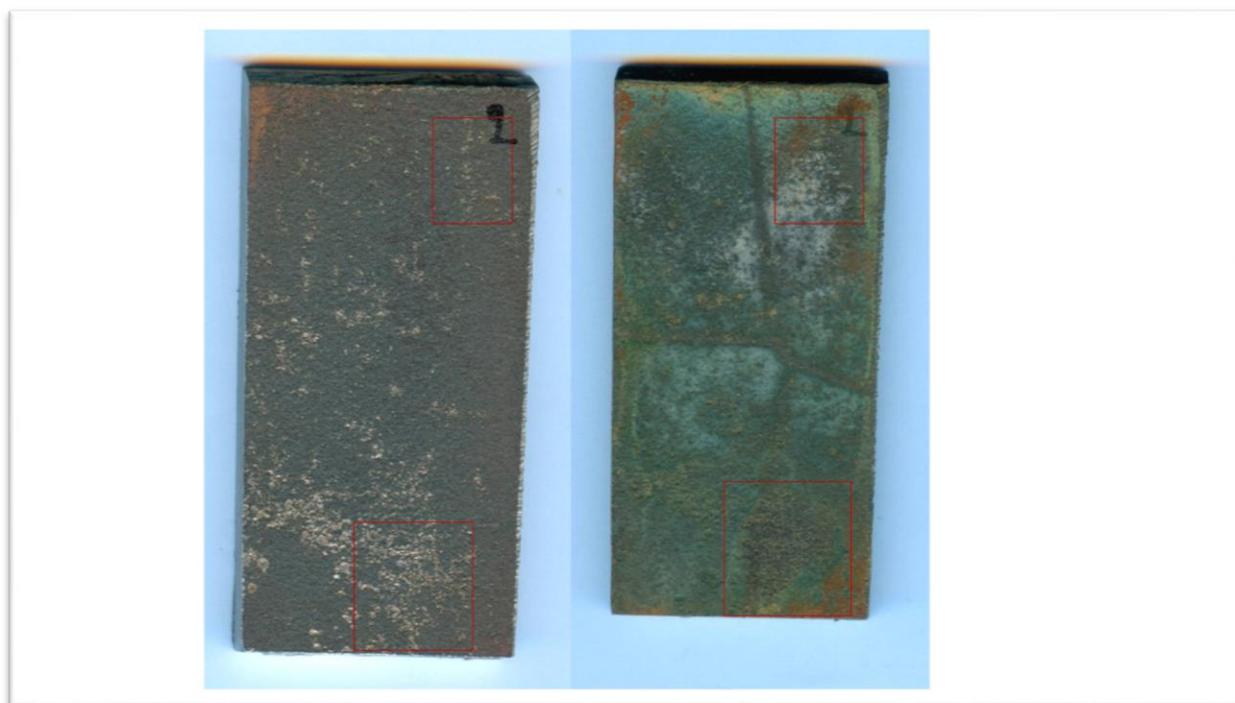
Εξίσωση 5: Ρυθμός Διάβρωσης (16)

Πίνακας 2: Ρυθμός διάβρωσης στους διαφορετικούς χρόνους έκθεσης

Ώρες Έκθεσης (hr)	192	336	696	1080	1512
Ρυθμός Διάβρωσης (mm/year)	0,205	0,132	0,080	0,054	0,056

Επομένως, κατά την διάρκεια μιας τυπικής υδραυλικής δοκιμής από 10 έως 30 ημέρες, ο ρυθμός διάβρωσης θα κυμαίνεται ανάμεσα στις τιμές 0,180 και 0,078, όπως μπορεί να υπολογιστεί με γραμμική παρεμβολή. Οι τιμές αντιστοιχούν σε μείωση του πάχους των τοιχωμάτων της δεξαμενής -θεωρώντας πάντα ότι η διάβρωση είναι ομοιόμορφη- κατά 5 μm και 6,5 μm αντίστοιχα, που μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα ως προς το πάχος του ελάσματος (5-6 mm για το πυθμένα και 10-11 mm για να τοιχώματα της δεξαμενής).

Παρακάτω παρατίθεται φωτογραφικό υλικό με τα δοκίμια πριν την εμφάνισή τους και μετά απ' την έξοδο και τον καθαρισμό τους.

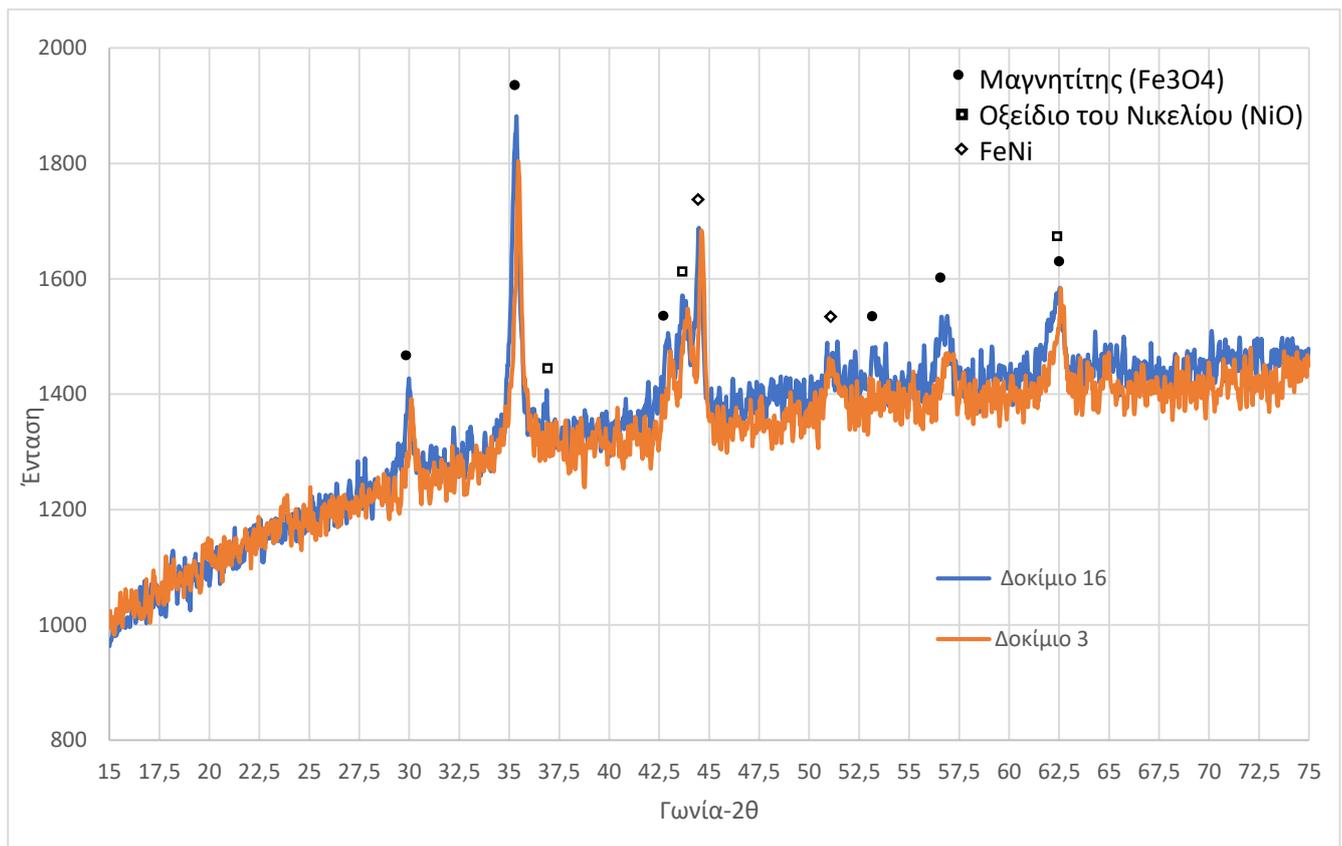


Εικόνα 18: Δοκίμιο πριν την εμφάνισή (αριστερά) και μετά από έκθεση σε 63 μέρες (δεξιά) με μεγέθυνση

Οι φωτογραφίες είναι απ' το δοκίμιο 2 πριν την εμφάνισή και μετά την έκθεσή του σε 63 μέρες στο λουτρό NaCl 3,5%w/v. Όπως φαίνεται στο δοκίμιο πριν την εμφάνισή υπάρχουν μικροί βελονισμοί στο κάτω μέρος το οποίο φαίνεται ότι έχει προχωρήσει μετά την έκθεσή του και έχει δημιουργηθεί στρώμα οξειδίων πάνω απ' αυτούς, τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά τον καθαρισμό τους με απιονισμένο νερό. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρείται και στην πάνω δεξιά επιφάνεια του. Τέλος στην δεξιά φωτογραφία φαίνονται τα σημεία τα οποία ήρθαν σε επαφή με το πολυμερές νήμα που χρησιμοποιήθηκε για να κρεμάσουμε το δοκίμιο όπου σε αυτά φαίνεται να έχουν συσσωρευτεί λιγότερα οξείδια.

6.2. Αποτελέσματα και σχολιασμός της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

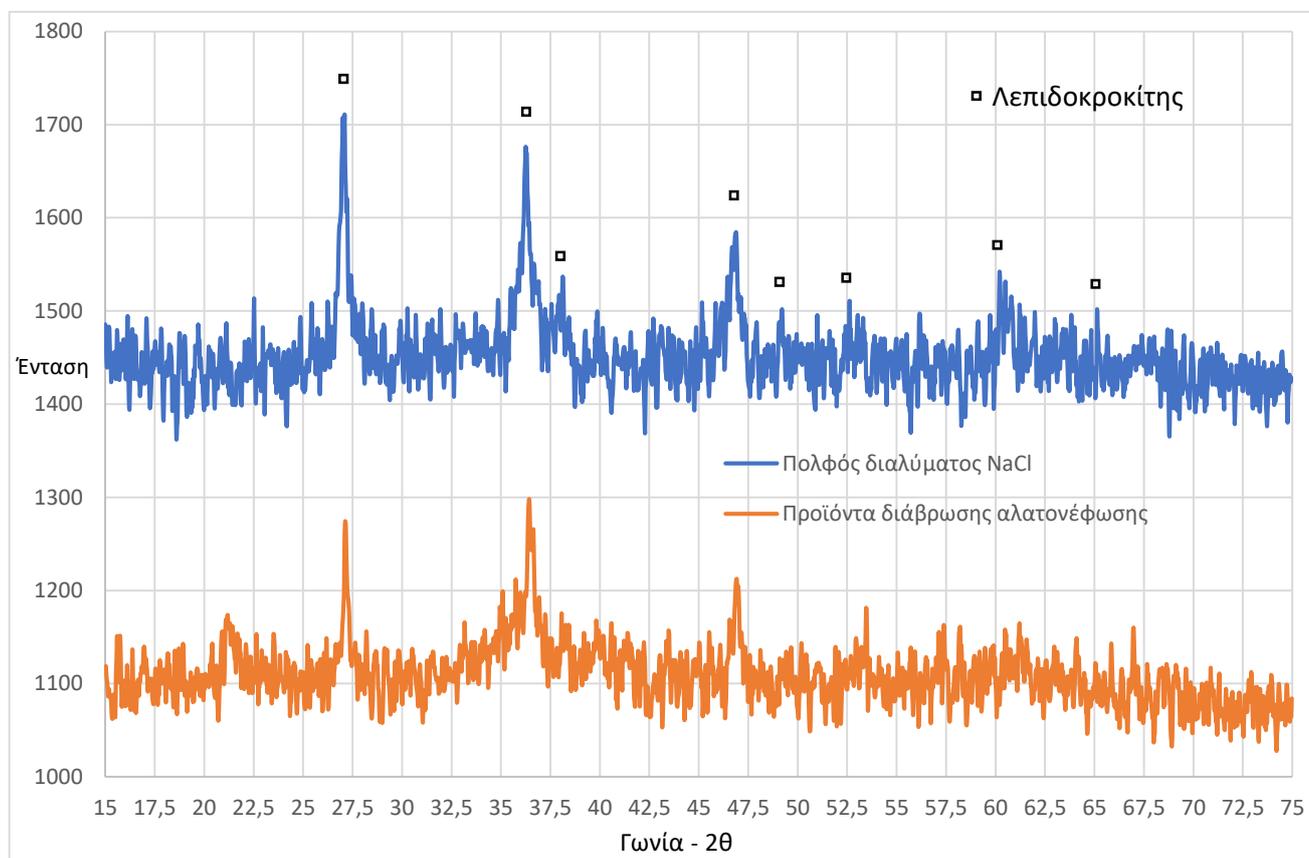
Το πρώτο ακτινογράφημα αναφέρεται στα δοκίμια 3 και 16.



Ακτινογράφημα XRD 1: Δοκίμια 3 και 16

Το βασικό συμπέρασμα απ' το ακτινογράφημα είναι ότι και στα δυο δοκίμια το βασικό προϊόν της διάβρωσης στην επιφάνεια τους είναι οξειδίο του σιδήρου, και συγκεκριμένα μαγνητίτης (Fe₃O₄). Στο δοκίμιο 16, παρόλο που δεν υποβλήθηκε σε εμβάπτιση, ο μαγνητίτης αποδίδεται στην σκωρία εξέλασης (καλαμίνα) η οποία, λόγω ισχυρής πρόσφυσης και σκληρότητας, δεν απομακρύνθηκε κατά την υαλοβολή. Ο μαγνητίτης δρα προστατευτικά ως προς το κράμα. Επίσης παρατηρείται οξειδίο του νικελίου (NiO) στην επιφάνεια τους, το οποίο επίσης δρα προστατευτικά στην διάβρωση. Τέλος, οι κορυφές κράματος (FeNi) οφείλονται στο υπόστρωμα και εμφανίζονται εξαιτίας του μικρού πάχους του στρώματος οξειδίων που εξετάζουμε. Λόγω του φθορισμού του Fe, εξ' αιτίας του νήματος της πηγής, η ένταση ξεκινάει απ' τα 800 και δεν είναι εύκολη η αναγνώριση δευτερευόντων προϊόντων στην επιφάνεια ή φάσεων στο κράμα.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του υλικού του πλακούντα της διήθησης (πολφός ιζήματος διαλύματος) από το λουτρό που έγινε εμβάπτιση σε σύγκριση με των προϊόντων της αλατονέφωσης.



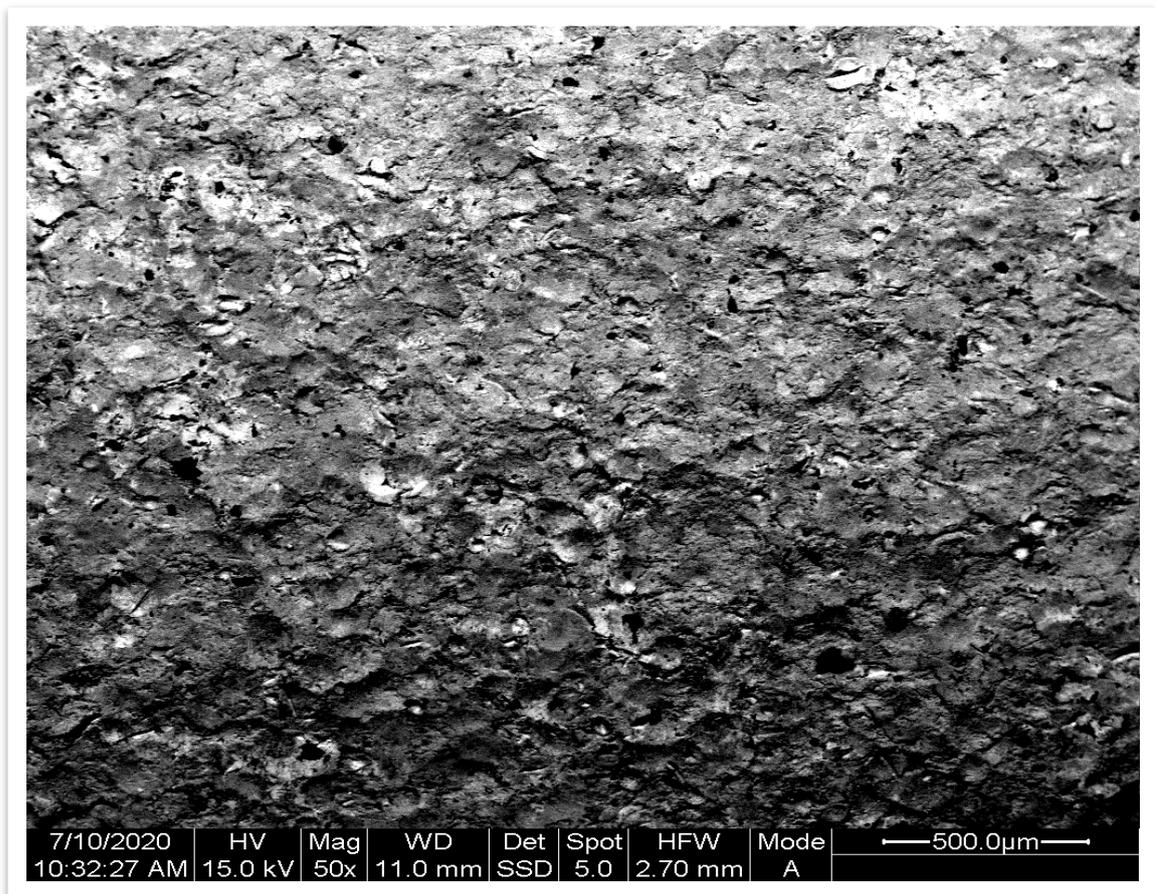
Ακτινογράφημα XRD 2 : Ιλύος και προϊόντων διάβρωσης αλατονέφωσης

Στο δοκίμιο τρία πιθανά εμφανίζονται ίχνη λεπιδοκροκίτη (FeOOH), με χαρακτηριστική κορυφή που δεν αλληλεπικαλύπτεται λίγο αριστερά από τις 27.5° , που όμως δεν μπορεί να αποδοθεί με βεβαιότητα λόγω της μικρής αναλογίας σήματος προς θόρυβο.

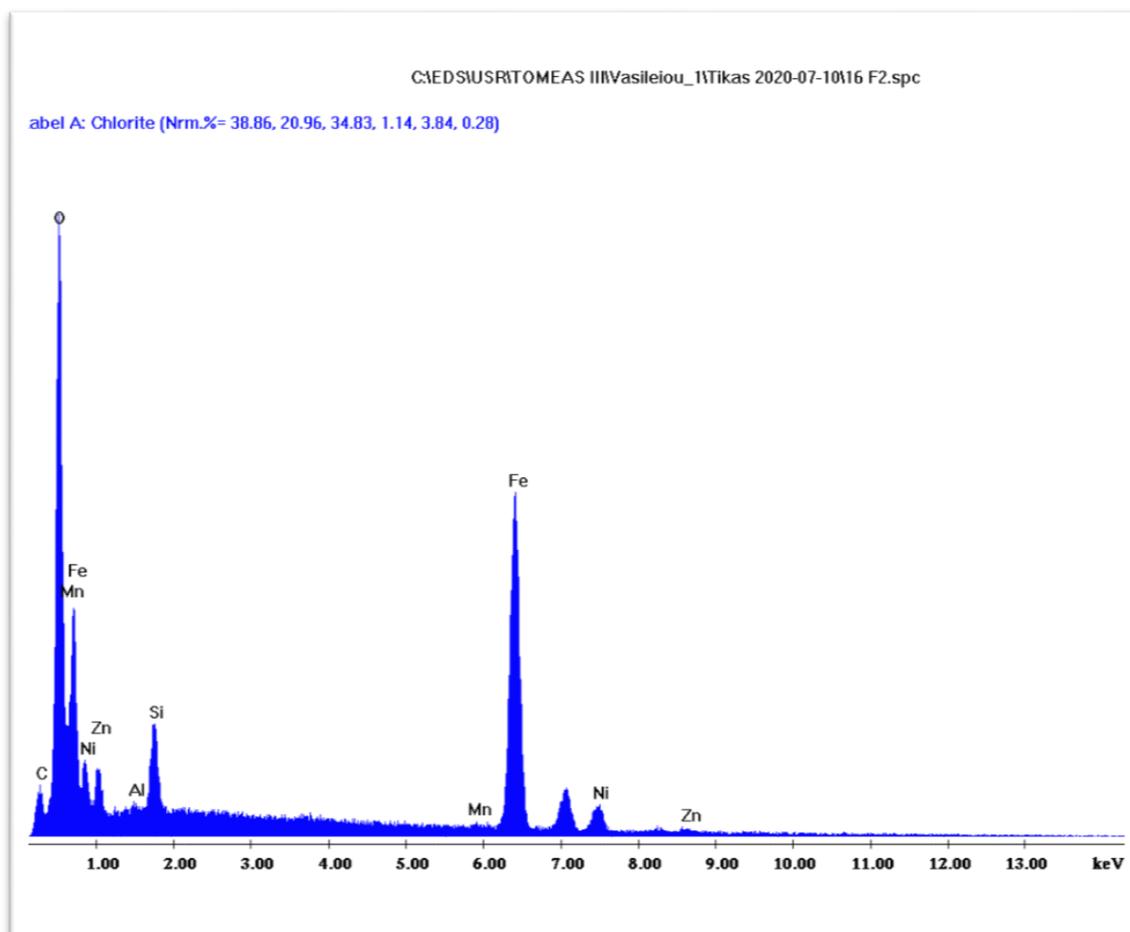
Πρέπει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της διαθέσιμης οργανολογίας (πηγή ακτινών X $\text{CuK}\alpha$) δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση των δευτερευουσών φάσεων λόγω έντονου φθορισμού του Fe.

6.3. Αποτελέσματα και σχολιασμός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ (SEM-EDS)

Αρχικά, έγινε ανάλυση του δοκιμίου 16 το οποίο δεν υποβλήθηκε σε εμβάπτιση. Ο σκοπός της εξέτασης είναι να παρατηρηθεί η γενική μορφολογία της επιφάνειας και των βελονισμών, αλλά και η στοιχειακή ανάλυση μετά την υαλοβολή.



Εικόνα 19 : Δοκίμιο 16. Λήψη BSE μεγέθυνση x50



Φάσμα 1: Φάσμα EDS που αντιστοιχεί στην εικόνα 19

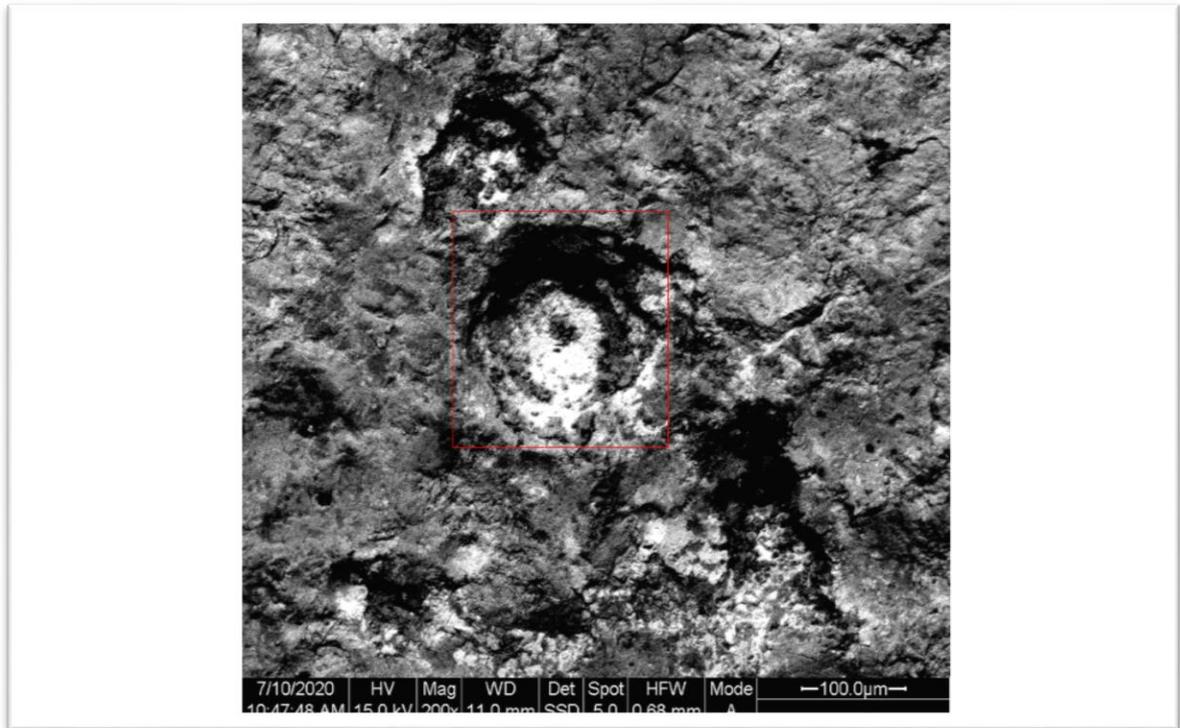
Πίνακας 3 : Στοιχειακή ανάλυση EDS φάσματος 1

Στοιχείο	C	O	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Zn
wt %	4.33	21.49	0.17	3.12	0.72	58.28	8.68	3.23

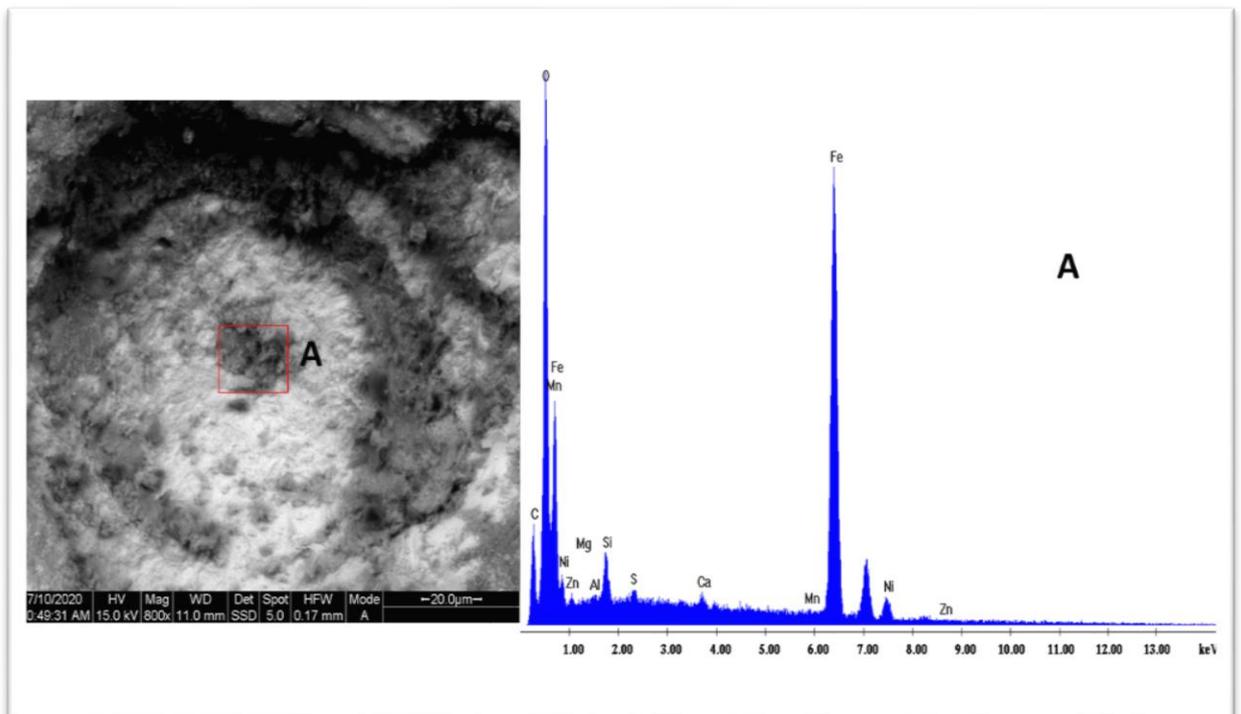
Το φάσμα 1 αντιστοιχεί στην εικόνα 19. Από τα ποσοστά των στοιχείων που μετρήθηκαν στο EDS, παρατηρούμε ότι υπάρχει μεγάλη αναλογία οξυγόνου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Με βάση την ανάλυση απ' το XRD αυτό οφείλεται στην ύπαρξη οξειδίου του σιδήρου, συγκεκριμένα μαγνητίτη (Fe_3O_4), και οξειδίου του νικελίου (NiO). Η αναλογία Fe/Ni , ίση με 6,71 (έναντι της τιμής 10,11 του κράματος) δείχνει ότι η σκωρία ελάστρου είναι εμπλουτισμένη σε Ni. Επιπλέον, παρατηρούνται κορυφές ψευδαργύρου το οποίο είναι ένα απ' τα συστατικά του προστατευτικού επιστρώματος, είναι σε μικρή ποσότητα καθώς έχει γίνει απομάκρυνση του με υαλοβολή. Τέλος, η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού πυριτίου οφείλεται τόσο στα υαλοσφαιρίδια υάλου που έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των δοκιμίων μετά την υαλοβολή, όσο και στην πυριτική βάση του ασταριού.

Ακολουθούν φωτογραφίες απ' το δοκίμιο σε περιοχή ύπαρξης βελονισμού και αντίστοιχης στοιχειακής ανάλυσης στα διάφορα σημεία του. Οι φωτογραφίες είναι

σε μεγεθύνσεις x200 και x800. Η στοιχειακή ανάλυση έγινε σε μεγέθυνση x800 σε διάφορα σημεία του βελονισμού.



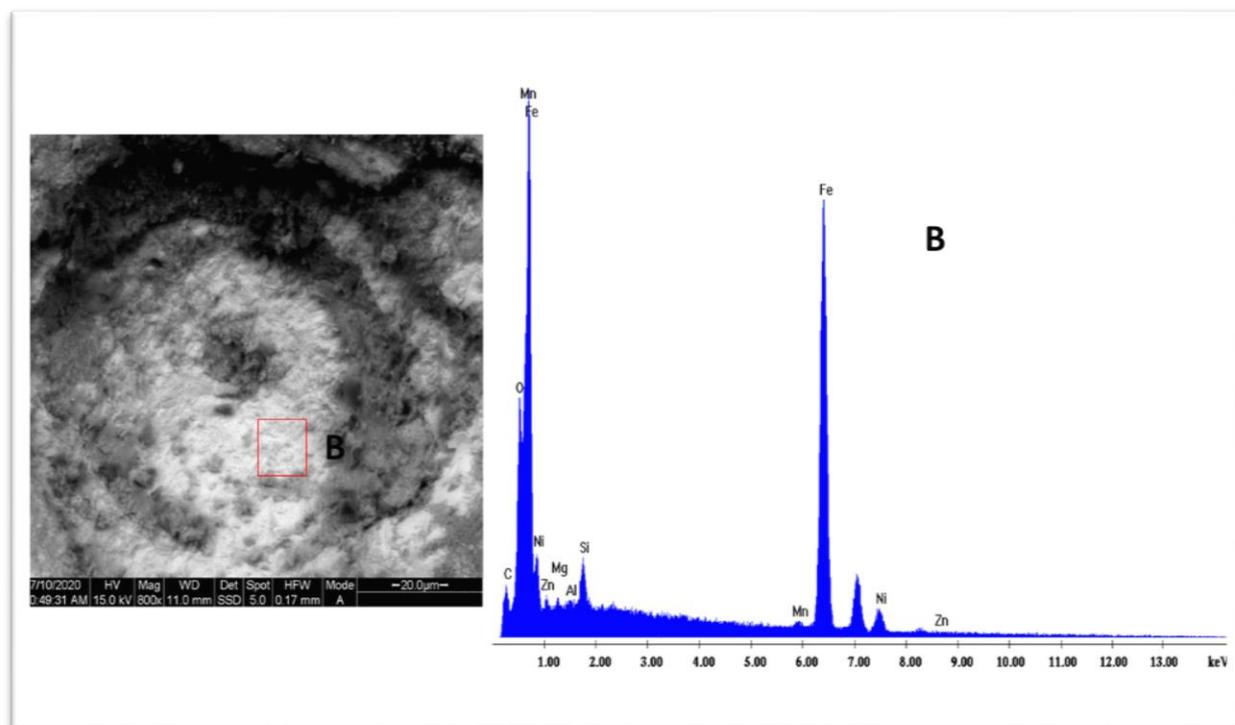
Εικόνα 20: δοκίμιο 16. Περιοχή Βελονισμού λήψη BSE, x200



Εικόνα 21 : Δοκίμιο 16. Λήψη BSE, x800 και φάσμα EDS στην περιοχή A

Πίνακας 4 : Στοιχειακή ανάλυση EDΣεικόνας 21 στην περιοχή A

Στοιχείο	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Ni	Zn
wt %	7.36	16.9	0.07	0.14	1.33	0.37	0.46	0.57	66.55	5.63	0.61



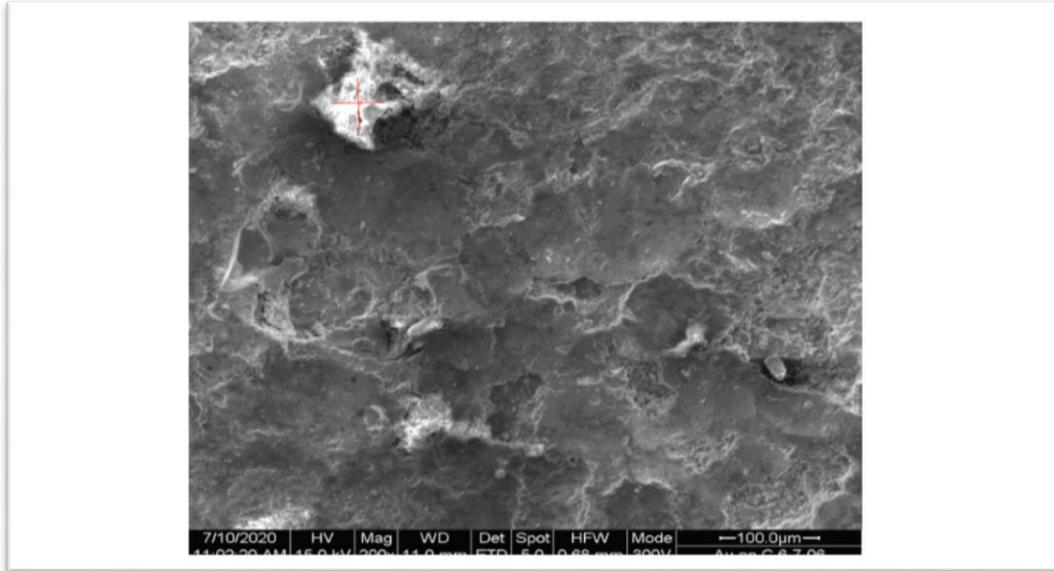
Εικόνα 22: Δοκίμιο 16. ΛήψηBSE,x800 και φάσμα EDΣ στην περιοχήB

Πίνακας 5 : Στοιχειακή ανάλυση EDΣ εικόνας 7 περιοχή B

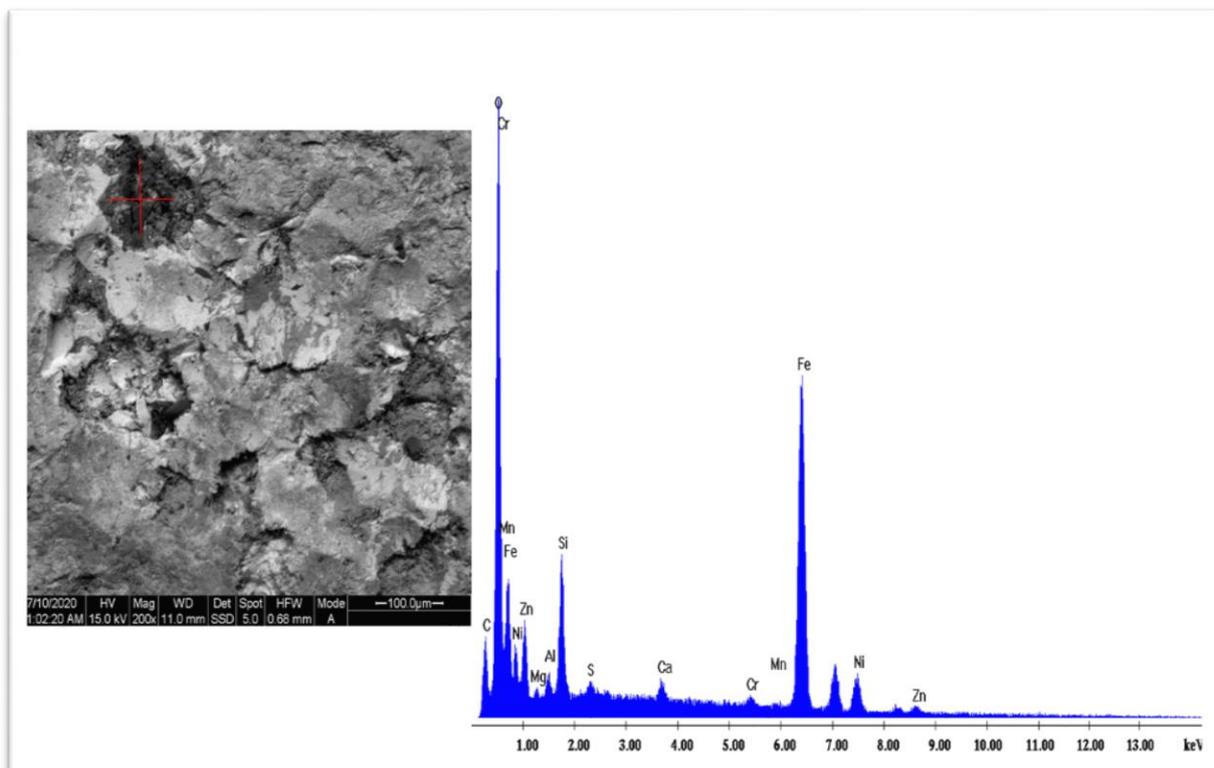
Στοιχείο	C	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Zn
wt %	5.15	4.88	0.36	0.12	1.62	1.11	78.21	7.74	0.82

Η απεικόνιση BSE των εικόνων 20 και 21 μας δείχνει την γενική μορφολογία ενός βελονισμού που εξετάζουμε. Μπορούμε να διακρίνουμε δυο βασικές περιοχές, μια μαύρη και μια λευκή. Η μαύρη περιοχή A, με λόγο Fe/Ni ίσο με 11,82 είναι ελαφρώς εμπλουτισμένη σε σίδηρο (Πίνακας 4). Ενώ η λευκή περιοχή B, με λόγο Fe/Ni ίσο με 10,10, έχει την αναλογία του κράματος.

Παρακάτω γίνεται μια παραπάνω διερεύνηση της μορφολογίας του δοκιμίου 16. Συγκεκριμένα έγινε λήψη από εξοχές της επιφάνειας του με μεγέθυνση x200 και στοιχειακή ανάλυση.



Εικόνα 23: Δοκίμιο 16. Λήψη BSE, x 200. Εξοχή δοκίμιου



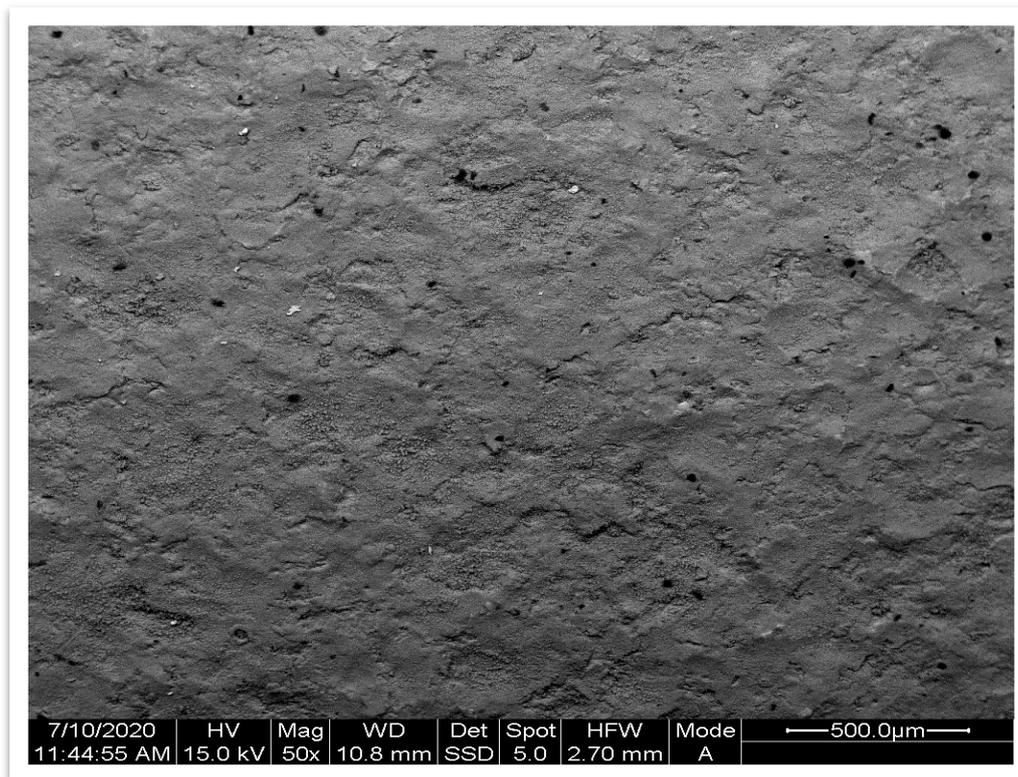
Εικόνα 24: Δοκίμιο 16. Εξοχή, x200, BSE και φάσμα EDS

Πίνακας 6 : Στοιχειακή ανάλυση EDS στο σημείο του σταυρού εικόνες 23 και 24.

Στοιχείο	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
wt%	6.39	21.38	0.3	0.51	3.94	0.45	0.82	0.91	0.5	51.82	9.58	3.4

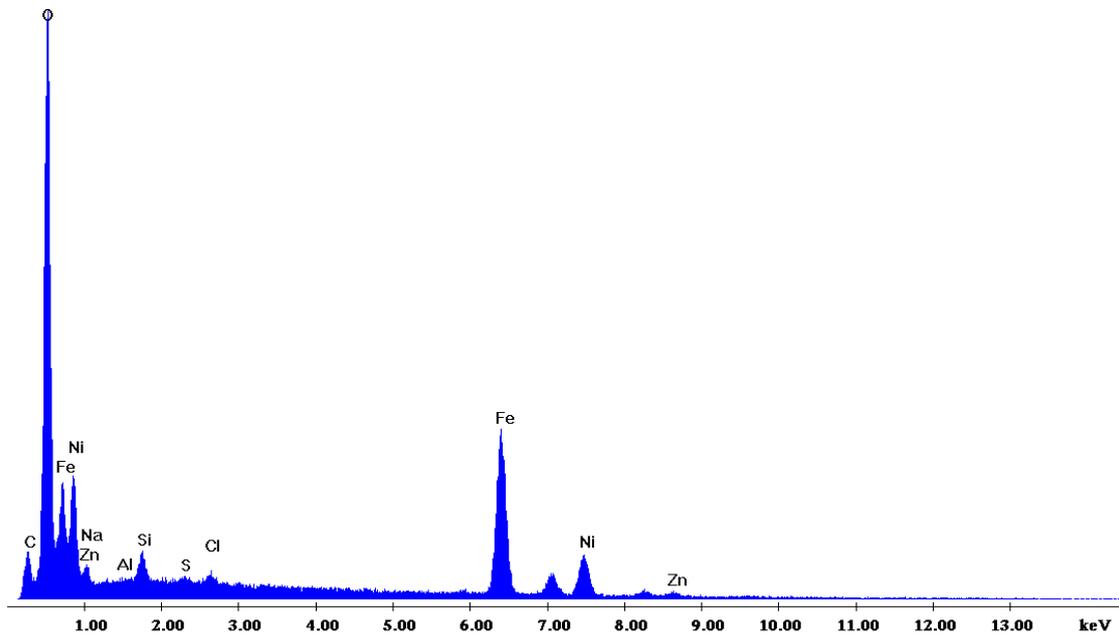
Από τα ποσοστά της στοιχειακής ανάλυσης με EDS του πίνακα 6 στη εξοχή της εικόνας 24 παρατηρείται η διαφορά στο ποσοστό σιδήρου-νικελίου, με το νικέλιο να είναι σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με περιοχές βελονισμού.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε το δοκίμιο 1 το οποίο είχε υποβληθεί σε εμβάπτιση στο διάλυμα NaCl 3,5% w/v για 63 ημέρες. Οι φωτογραφίες και οι στοιχειακές αναλύσεις έγιναν αρχικά στο δοκίμιο χωρίς να έχουν απομακρυνθεί τα προϊόντα διάβρωσης, παρά μόνο όσα απομακρύνθηκαν κατά το ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 25 : Δοκίμιο 1. Λήψη BSE, x50

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



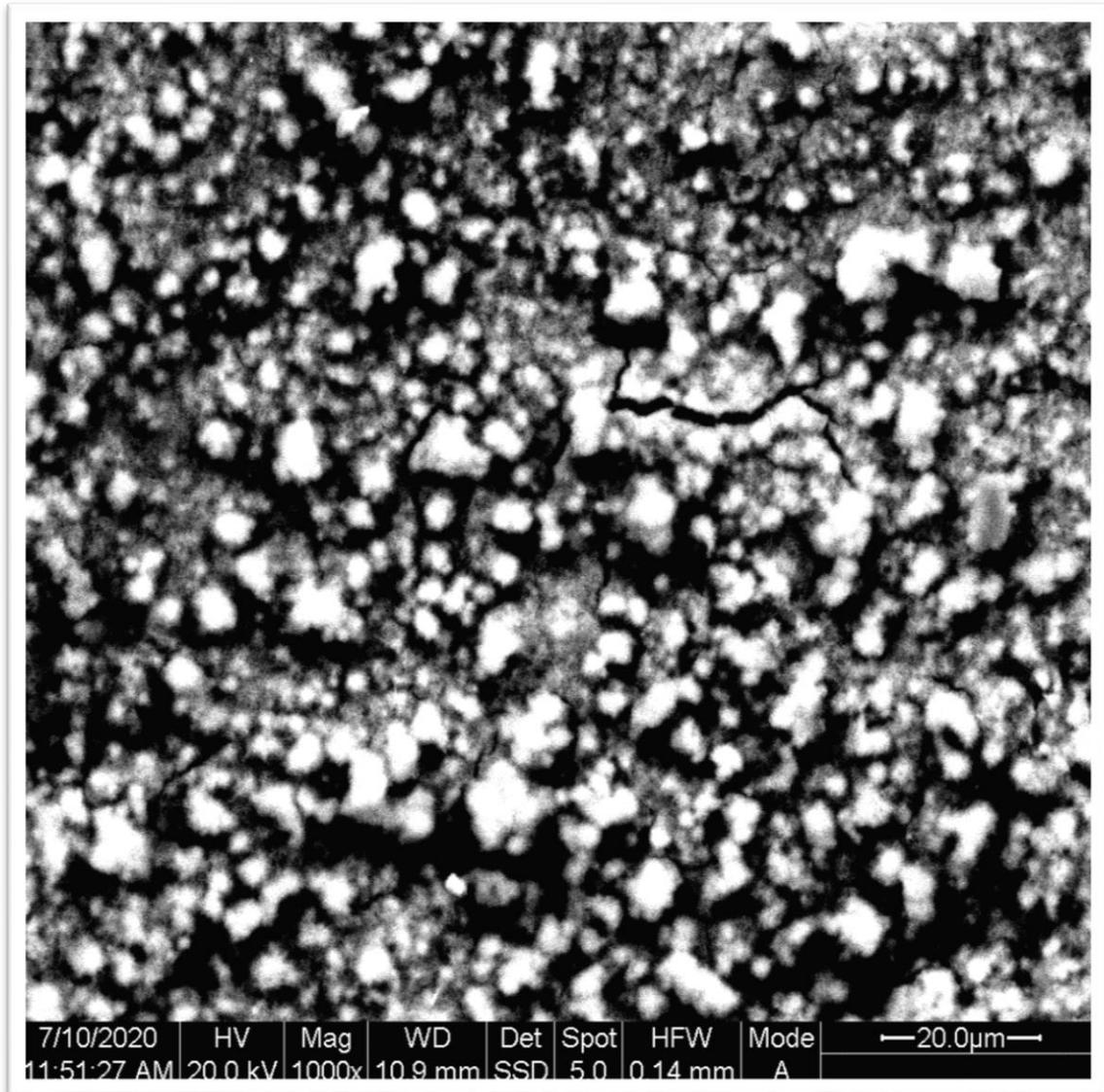
Φάσμα 2 : Φάσμα EDS που αντιστοιχεί στην εικόνα 25

Πίνακας 7 : Στοιχειακή ανάλυση EDS εικόνας 25

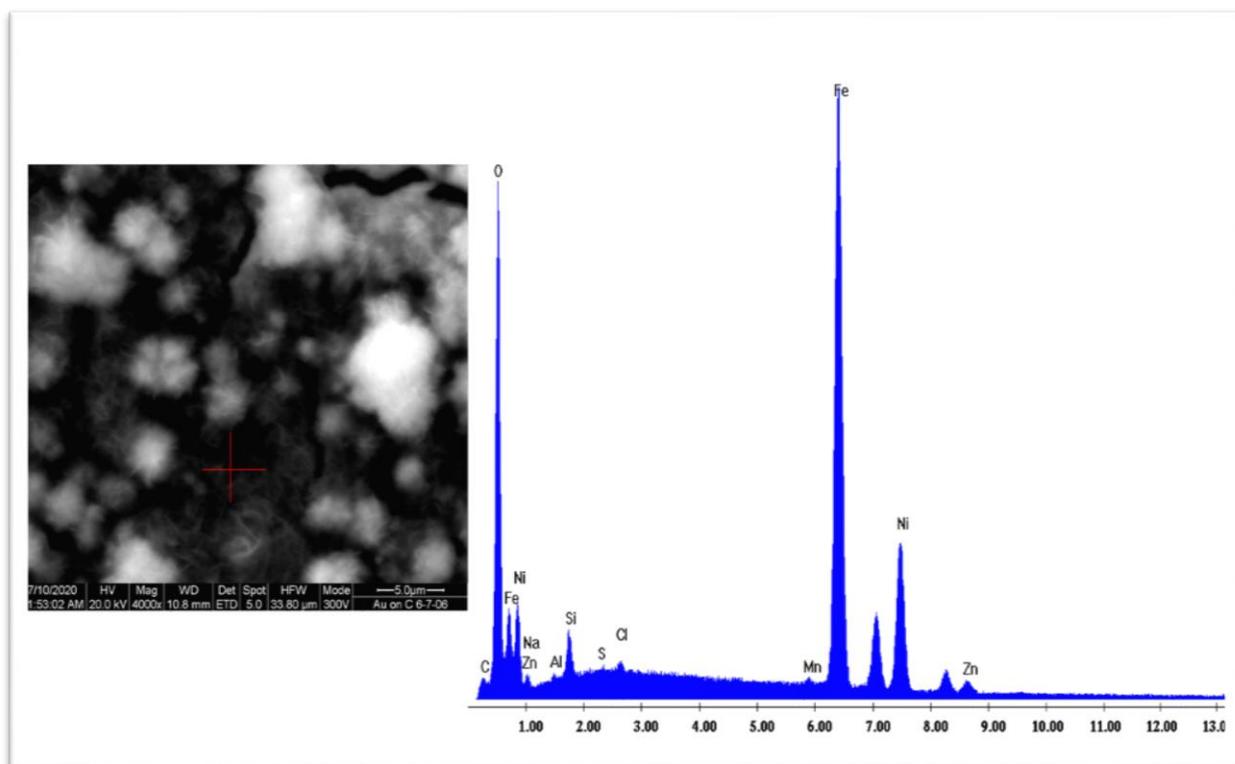
Στοιχείο	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Fe	Ni	Zn
wt %	5.64	30.94	0.08	0.11	1.36	0.31	0.58	39.68	17.41	3.89

Ήδη παρατηρούμε ότι η επιφάνεια είναι καλυμμένη από λεπτό στρώμα οξειδίων σε σχέση με την γενική μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων πριν την εμφάνιση. Από τον πίνακα 7 παρατηρείται αναλογία Fe/Ni ίση με 2,28 είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση μ' αυτή του δοκιμίου που δεν εμφάνιστηκε ίση με 6,71. Ο εμπλουτισμός σε νικέλιο, οφείλεται σε επιλεκτική απομάκρυνση των προϊόντων της διάβρωσης του σιδήρου κατά την εμφάνιση. Επίσης, παρατηρούνται ποσοστά νατρίου (Na) και χλωρίου (Cl) τα οποία οφείλονται σε ροφημένο NaCl (κυρίως το ποσοστό Na) ή στην ύπαρξη ενώσεων χλωρίου με σίδηρο ή νικέλιο.

Οι παρακάτω εικόνες είναι από την ίδια περιοχή του δοκιμίου σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



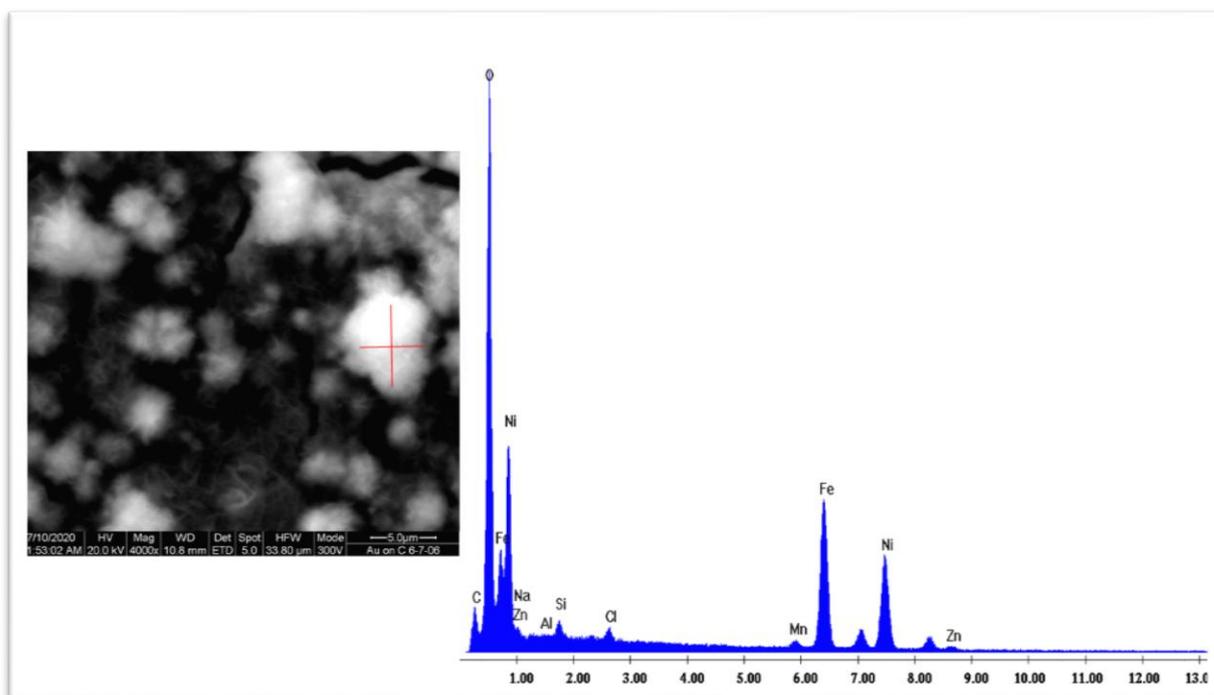
Εικόνα 26: Δοκίμιο 1. Λήψη BSE x1000



Εικόνα 27 : Δοκίμιο 1. Λήψη BSE, x4000 και φάσμα EDS στο σημειωτού σταυρού

Πίνακας 8 : Στοιχειακή ανάλυση EDS στην μαύρη περιοχή της εικόνας 27

Στοιχείο	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Mn	Fe	Ni	Zn
wt%	2.72	21.62	0.34	0.17	1.52	0.16	0.33	0.61	49.51	20.31	2.7



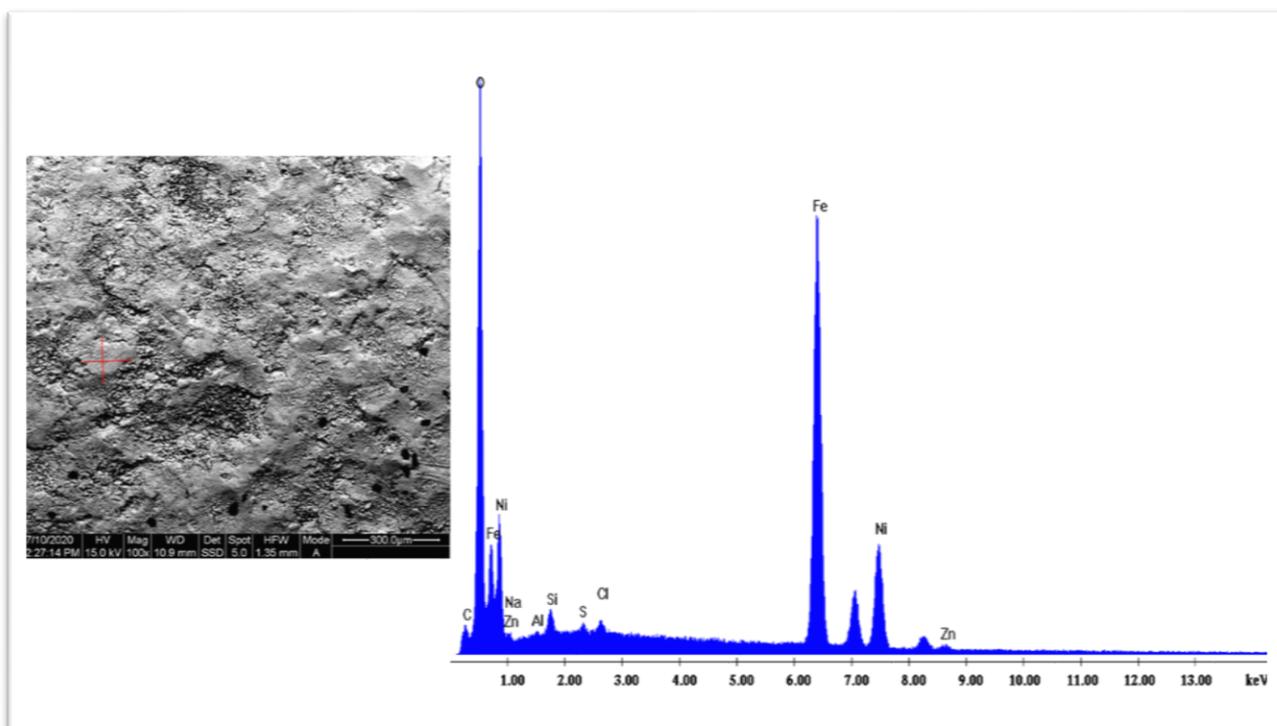
Εικόνα 28: Δοκίμιο 1. Λήψη BSE, x4000 και φάσμα EDS στο σημείο του σταυρού

Πίνακας 9 : Στοιχειακή ανάλυση EDS στην λευκή περιοχή της εικόνας 13

Στοιχείο	C	O	Na	Al	Si	Cl	Mn	Fe	Ni	Zn
wt%	8.28	42.93	0.28	0.05	0.88	0.63	0.96	22.37	22.14	1.48

Απ' την εικόνα 26 διακρίνουμε δυο διαφορετικές περιοχές στην επιφάνεια του δοκιμίου, μια μαύρη και μια λευκή, αλλά δεν είναι σαφές εάν η διαφορά στη φωτεινότητα οφείλεται κυρίως στη σύσταση ή στη μορφολογία των δοκιμίων, καθώς οι λευκές περιοχές αντιστοιχούν σε εξώγλυφα. Στις εικόνες 27 και 28 παρατηρούμε την ίδια περιοχή σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, και βλέπουμε τα φάσματα των αντίστοιχων στοιχειακών αναλύσεων EDS. Από τις ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις προκύπτει ότι ο εμπλουτισμός σε ενώσεις νικελίου στα εξώγλυφα (Fe/Ni ίσο με 1,01) είναι περίπου διπλάσιος σε σχέση με τα εσώγλυφα (Fe/Ni ίσο με 2,44).

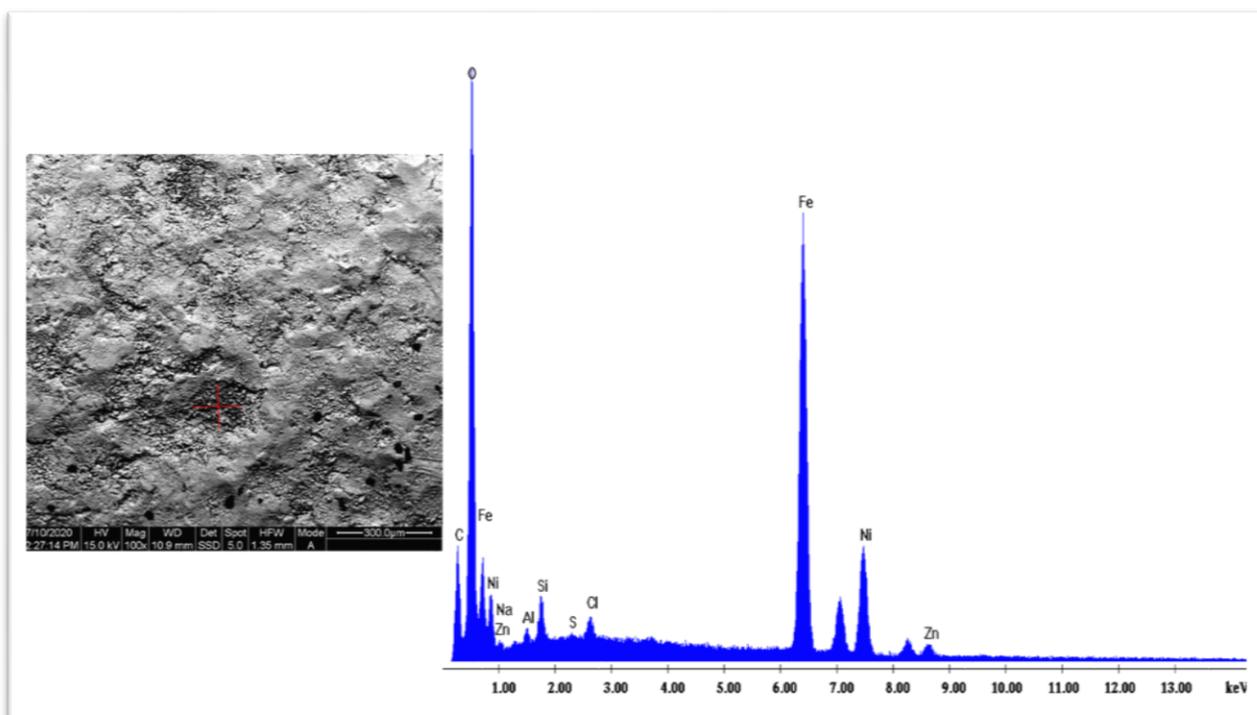
Παρακάτω παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση σε διαφορετικό σημείο της επιφάνειας του δοκιμίου 1.



Εικόνα 29: Δοκίμιο 1. Λήψη BSE, x100 και φάσμα EDS στο σημείο του σταυρού.

Πίνακας 10 : Στοιχειακή ανάλυση EDS στο σημείο του σταυρού εικόνας 29

Στοιχείο	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Fe	Ni	Zn
wt %	4.27	29.84	0	0.13	1.04	0.29	0.48	44.9	17.79	1.27



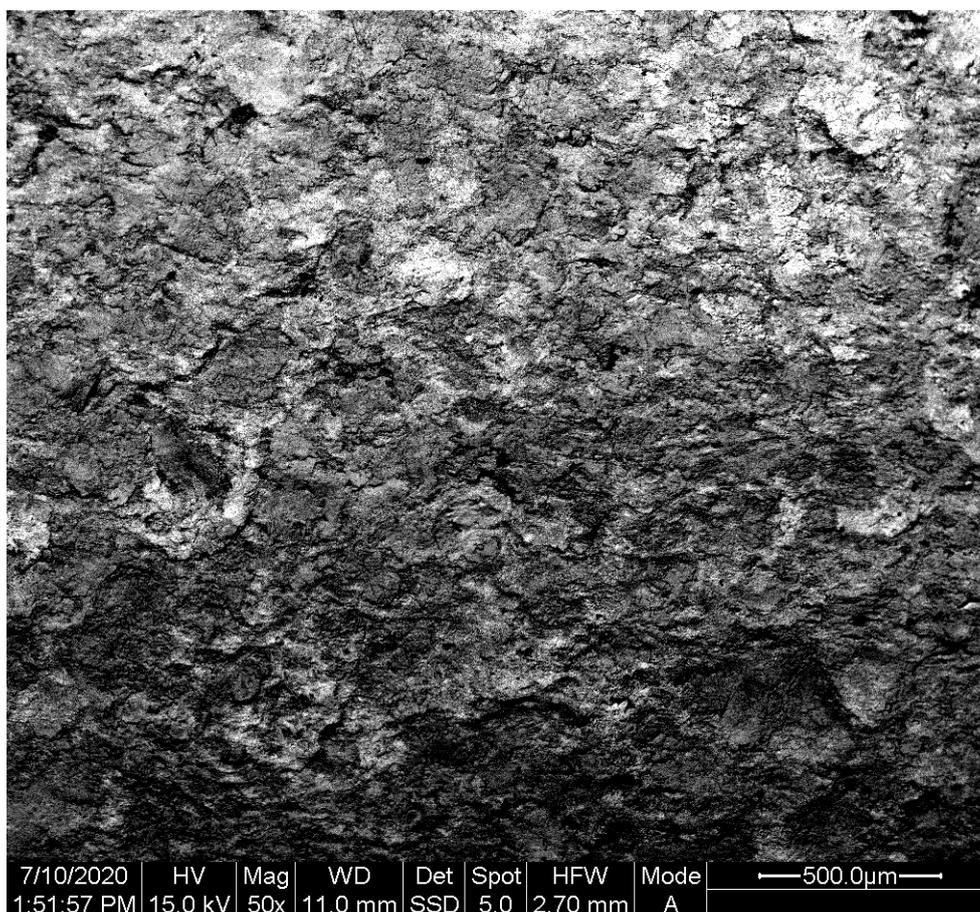
Εικόνα 30: Δοκίμιο 1. Λήψη BSE, x100 και φάσμα EDS στο σημείο του σταυρού.

Πίνακας 11: Στοιχειακή ανάλυση EDS στο σημείο του σταυρού της εικόνα 30.

Στοιχείο	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Fe	Ni	Zn
wt%	13.45	30.11	0.18	0.39	1.29	0.13	0.64	36.53	14.58	2.71

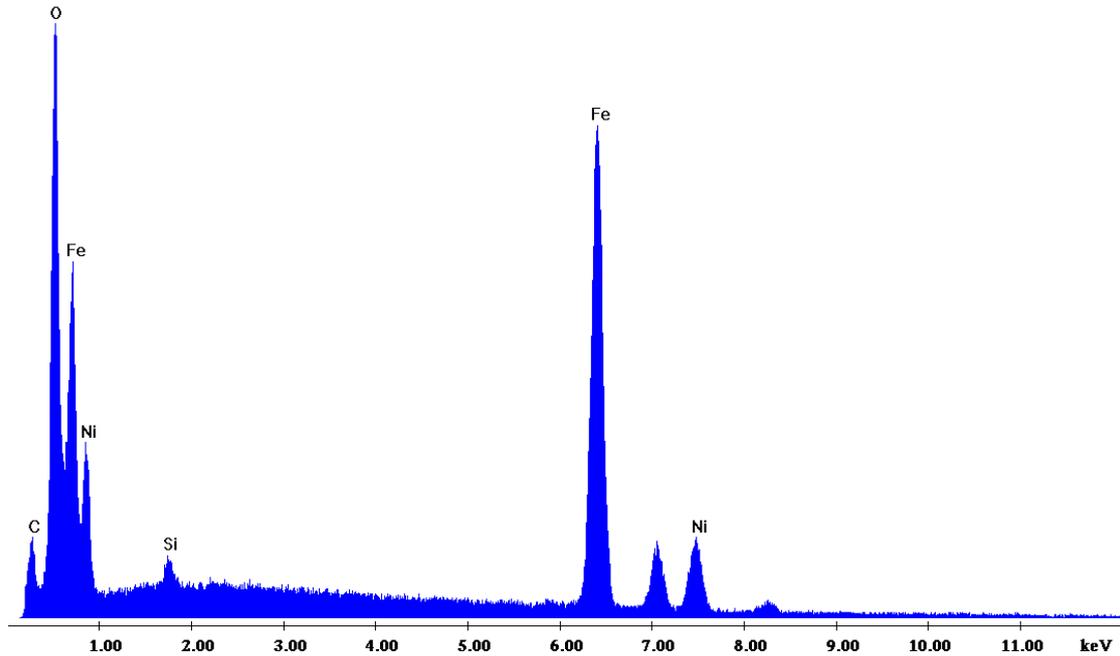
Οι εικόνες 29 και 30 μας δείχνουν τις διαφορετικές μορφολογίες που έχουν δημιουργήσει τα στρώματα οξειδίων (πλατώματα) στην επιφάνεια του δοκιμίου, με διαφορετικές αναλογίες του σιδήρου και του νικελίου, με μειωμένη την παρουσία του σιδήρου στην αναλογία σιδήρου-νικελίου. Συγκεκριμένα για την εικόνα 29 η αναλογία Fe/Ni είναι ίση με 2,51 και στην εικόνα 30 η αναλογία Fe/Ni είναι ίση με 2,50. Η πλούσια παρουσία οξυγόνου σηματοδοτεί και την πιθανή ύπαρξη των αντίστοιχων οξειδίων.

Τέλος παρατίθεται φωτογραφικό υλικό και φάσματα EDS από το δοκίμιο 1 μετά τον καθαρισμό του με υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα διάβρωσης για την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης. Ο σκοπός είναι για να εντοπίσουμε βελονισμούς στην επιφάνεια οι οποίοι είναι κρυμμένοι απ' τα προϊόντα διάβρωσης και για καλύτερη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας μετά το πείραμα της εμβάπτισης.



Εικόνα 31: Δοκίμιο 1 (μετά τον καθαρισμό). Λήψη BSE, x50

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



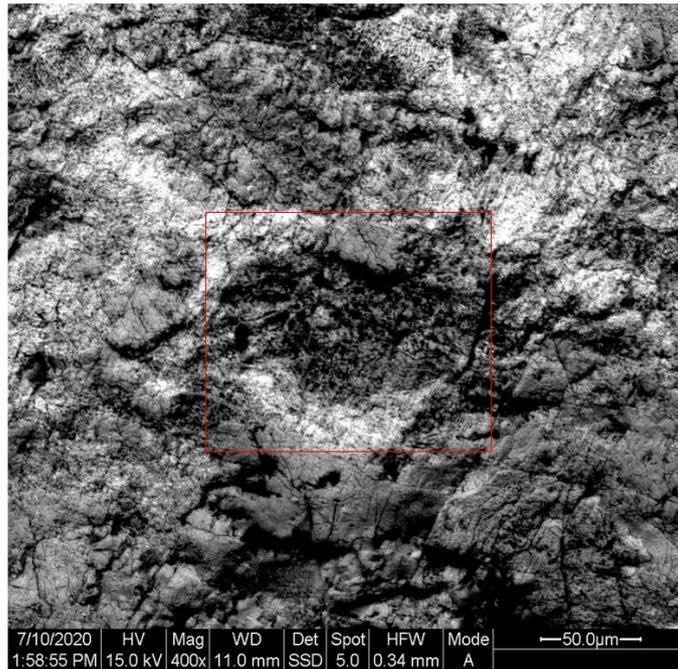
Φάσμα 3: Φάσμα EDS εικόνας 31

Πίνακας 12 : Στοιχειακή ανάλυση EDS εικόνας 31

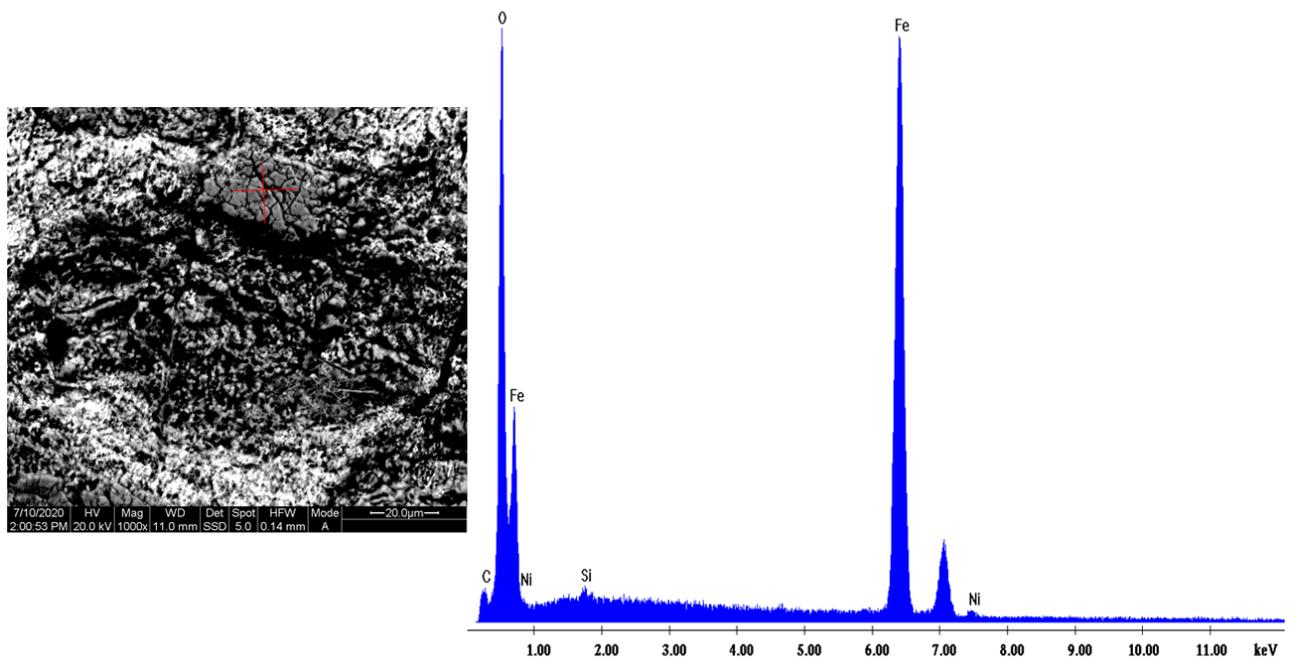
Στοιχείο	C	O	Si	Fe	Ni
wt%	5.49	16.67	0.71	60.9	16.23

Απ' την εικόνα 31 παρατηρούμε ότι έχει απομακρυνθεί το διαλυτό σε οξύ στρώμα διάβρωσης που είχαν επικαθήσει στην επιφάνεια. Επίσης παρατηρείται η πλήρης απομάκρυνση του ψευδαργύρου που είχε περισσέψει απ' το προστατευτικό επίστρωμα. Η μορφολογία της επιφάνειας είναι πιο καθαρή μετά την απομάκρυνση των οξειδίων. Απ' τη στοιχειακή ανάλυση EDS της εικόνας 31 παρατηρούμε ότι μετά την απομάκρυνση των οξειδίων σιδήρου και νικελίου παραμένει εμπλουτισμένη σε Νικάθως ο λόγος Fe/Ni είναι ίσος με 3,75, έναντι των τιμών 6,71 της καλαμίνας και 10,10 του κράματος

Παρακάτω παρατίθεται φωτογραφικό υλικό από περιοχή με βελονισμό και αντίστοιχα φάσματα EDS στις διάφορες περιοχές του βελονισμού.



Εικόνα 32: Δοκίμιο 1 (μετά τον καθαρισμό). Λήψη BSE με μεγέθυνση x400

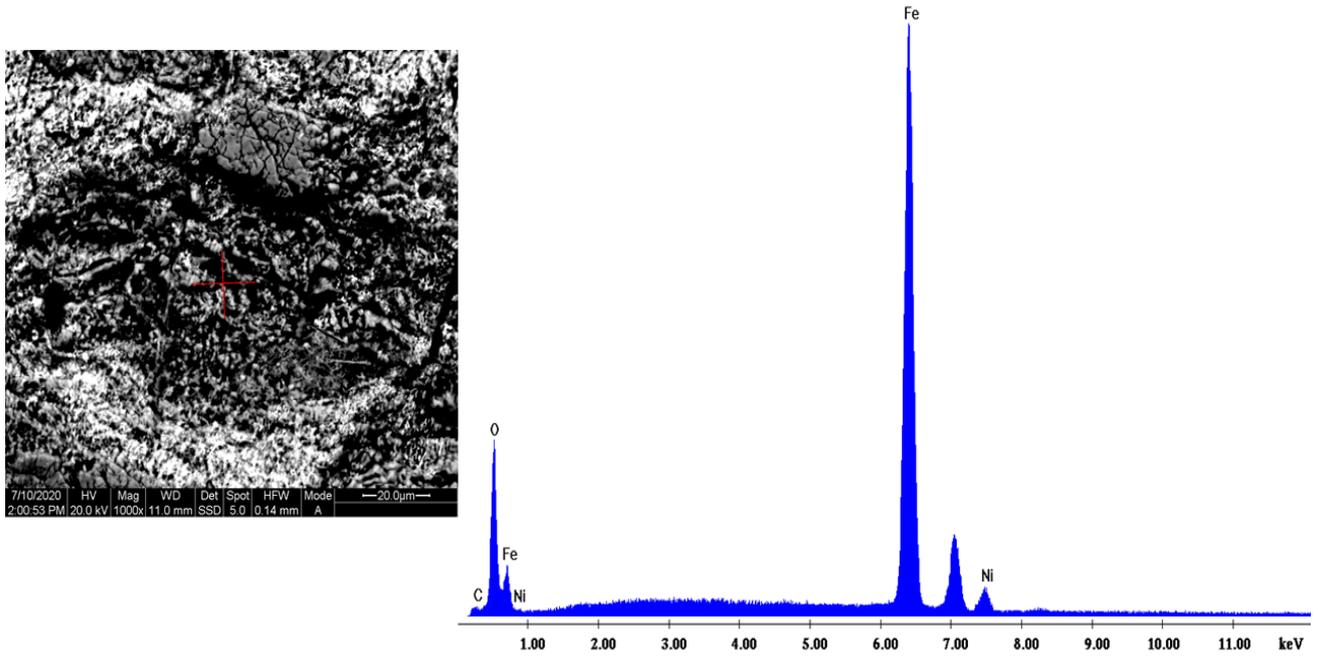


Εικόνα 33 : Δοκίμιο 1 (μετά τον καθαρισμό). Λήψη BSE με μεγέθυνση x1000 και φάσμα EDS στο σημείο του σταυρού

Πίνακας 13: Στοιχειακή ανάλυση EDS εικόνας 33

Στοιχείο	C	O	Si	Fe	Ni
wt%	4.79	29.76	0.41	64.08	0.95

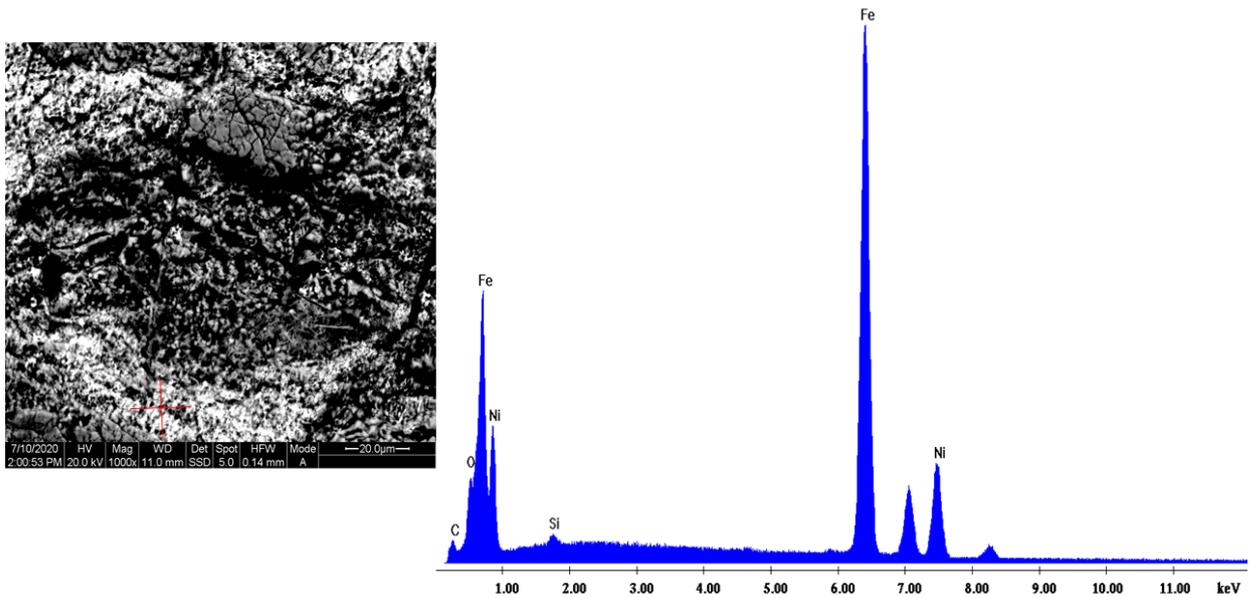
Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα 34: Δοκίμιο 1 (μετά τον καθαρισμό). Λήψη BSE με μεγέθυνση x1000 και φάσμα EDS στο σημείο του σταυρού.

Πίνακας 14 : Στοιχειακή ανάλυση EDS στην εικόνα 34

Στοιχείο	C	O	Fe	Ni
wt%	1.91	11.87	81.40	4.82



Εικόνα 35: Δοκίμιο 1 (μετά τον καθαρισμό). Λήψη BSE με μεγέθυνση x1000 και φάσμα EDS στο σημείο του σταυρού.

Πίνακας 15 : Στοιχειακή ανάλυση EDS στην εικόνα 35.

Στοιχείο	C	O	Si	Fe	Ni
wt%	4.44	6.24	0.59	68.8	19.92

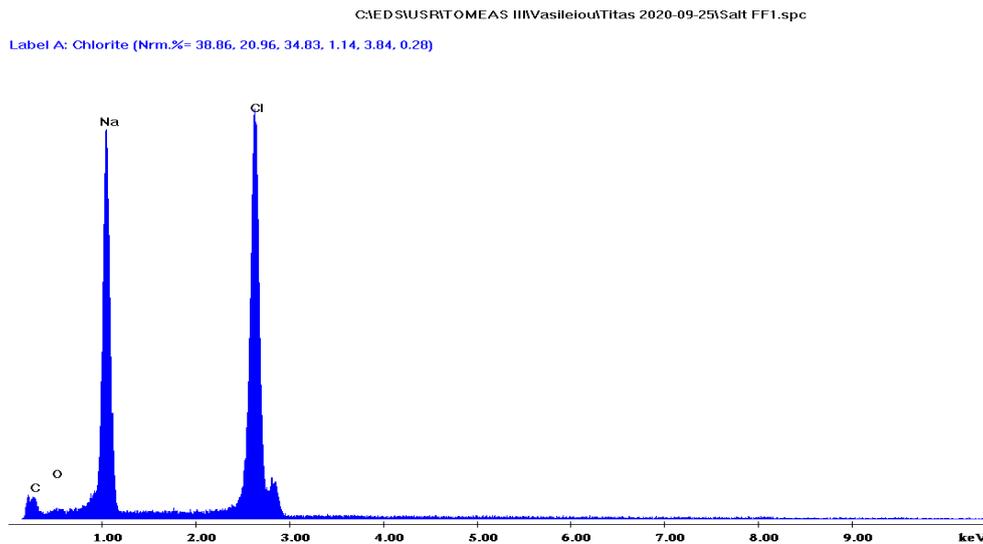
Στον βελονισμό από τις εικόνες 32 και 33 διακρίνουμε τρεις χαρακτηριστικές περιοχές. Από την στοιχειακή ανάλυση EDS της εικόνας 33 παρατηρούμε ότι η αναλογία Fe/Ni είναι ίση με 67,45 εμπλουτισμένη σε σίδηρο. Αυτή η πολύ υψηλή αναλογία οφείλεται ότι στο σημείο εκείνο έχουμε ύπαρξη είτε οξειδίου είτε υδροξειδίου του σιδήρου. Από την στοιχειακή ανάλυση EDS της εικόνας 34 η αναλογία Fe/Ni είναι ίση με 16,87 η οποία είναι μεγαλύτερη από αυτή του κράματος, το οποίο οφείλεται στην παραμονή προϊόντων διάβρωσης σιδήρου στον πυθμένα του βελονισμού και μετά τον καθαρισμό του από οξύ. Τέλος η στοιχειακή ανάλυση EDS της εικόνας 35 μας δίνει αναλογία Fe/Ni ίση με 3,45 κοντά σε αυτή που υπολογίσαμε μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας.

Μετά το τέλος του πειράματος εμβάπτισης έγινε στοιχειακή ανάλυση με χρήση EDS στα διαλυμένα προϊόντα, που είχαν διαχωριστεί με διήθηση υπό κενό και ο πλακούντας διήθησης είχε εκπλυθεί με απιονισμένο νερό. Η ανάλυση του στερεού υπολείμματος μετά την ξήρανση του διηθήματος έδειξε ότι σε διάλυση βρίσκονταν χλωριούχο νάτριο (NaCl) και δεν ανιχνεύτηκαν ίχνη κραματικών στοιχείων, με δεδομένη βέβαια την φτωχή αναλυτική ικανότητα της μεθόδου.

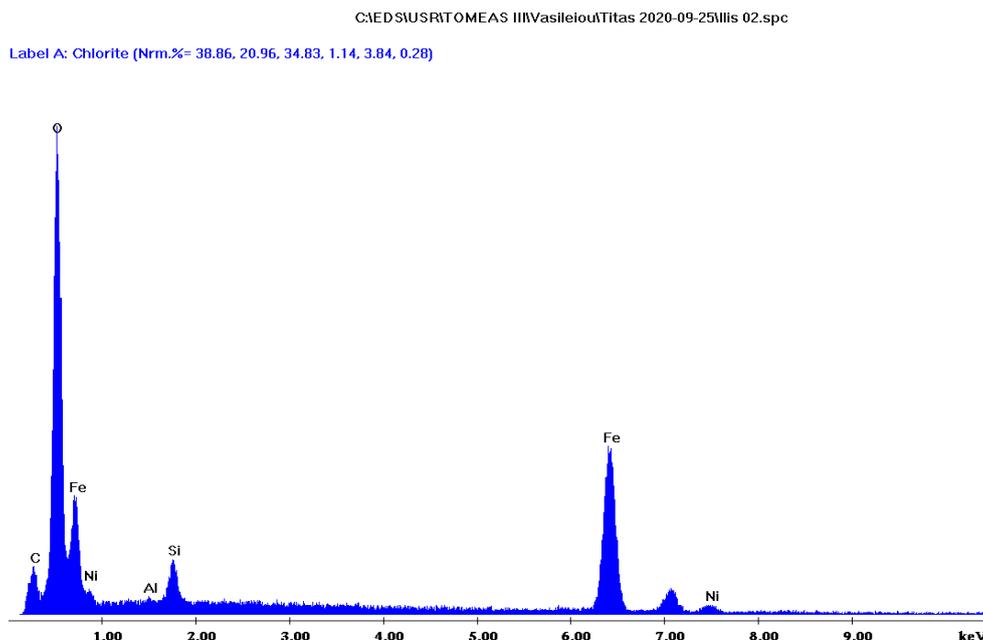
Η ανάλυση του πλακούντα της διήθησης μετά την ξήρανση του δείχνει ότι η ιλύς που καθιζάνει στον πυθμένα του λουτρού αποτελείται κυρίως από ενώσεις του

σιδήρου και του νικελίου με μέση στοιχειακή αναλογία των δύο μετάλλων Fe/Ni είναι ίση με 11,58 ελαφρά εμπλουτισμένη σε σίδηρο σε σχέση με την κραματική αναλογία (Fe/Ni = 10,10).

Οι παραπάνω μετρήσεις αποτελούν ένδειξη ότι ο εμπλουτισμός σε νικέλιο που παρατηρείται από τις αναλύσεις των επιφανειών οφείλεται σε ένα λεπτό στρώμα, που δεν επηρεάζει την αναλογία των μεταλλοκατιόντων που διαλύονται στο διάλυμα και καθιζάνουν. Απαιτείται όμως μια πιο διεξοδική διερεύνηση για την εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος.



Φάσμα 4 : Στερεού υπολείμματος του διηθήματος



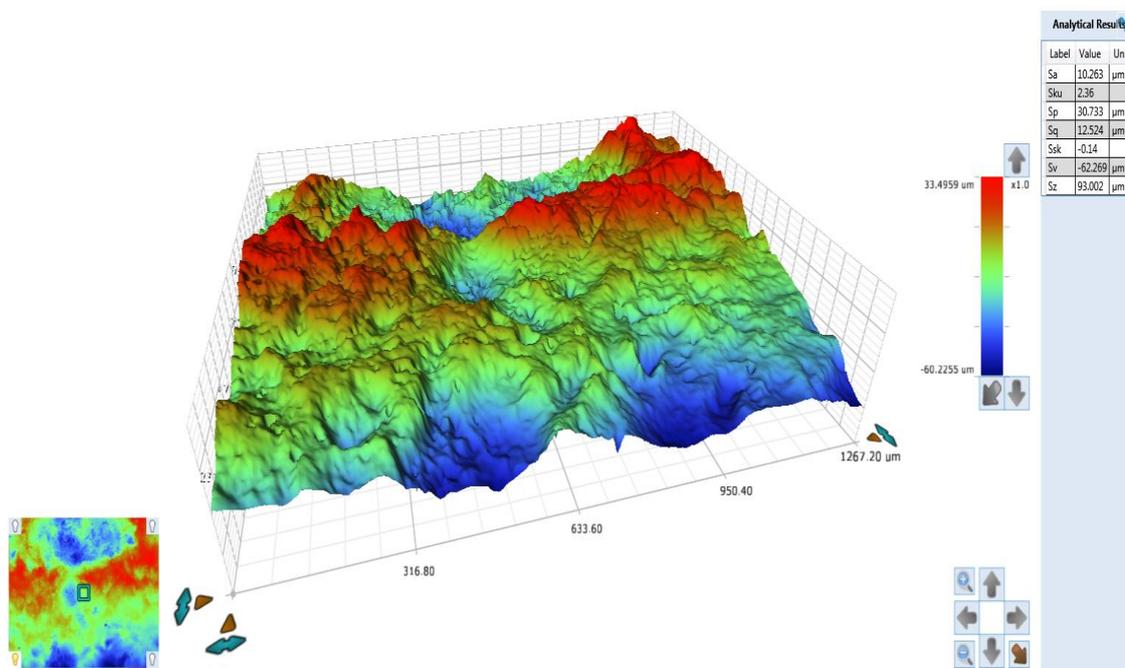
Φάσμα 5 : Πλακούντα διήθησης

6.4. Σχολιασμός αποτελεσμάτων προφιλόμετρου

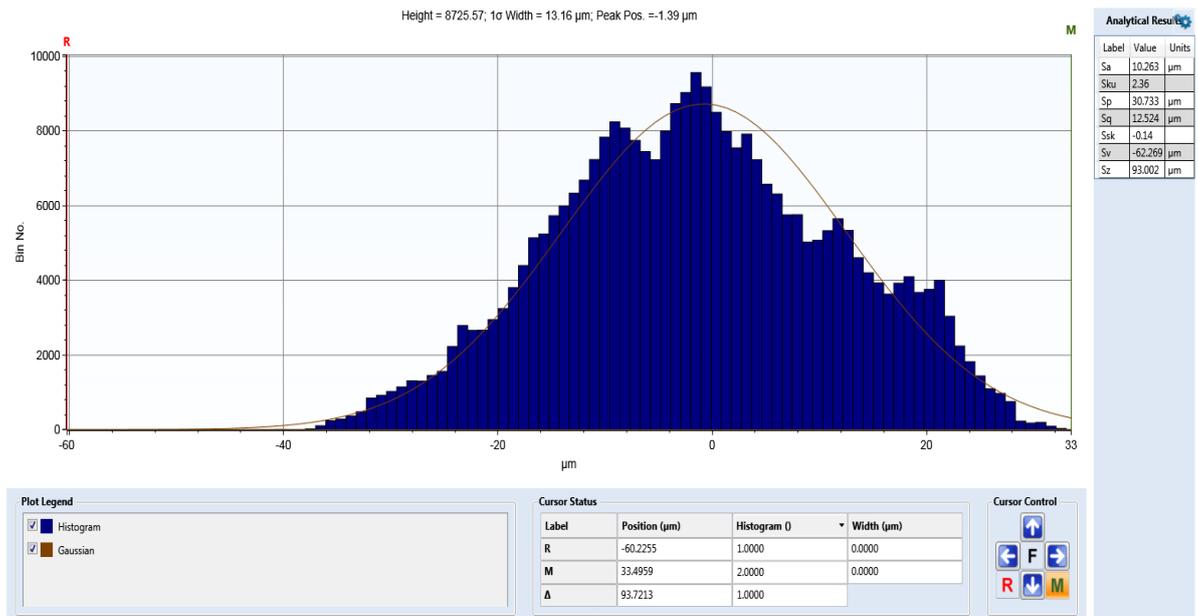
Παρακάτω παρατίθεται η περιοχή του δοκιμίου 13 με βελονισμού που εξετάστηκε και η αντιστοιχη ανάλυση του στο προφιλόμετρο.



Εικόνα 36: Λήψη με μεγέθυνση x400 του δοκιμίου 13



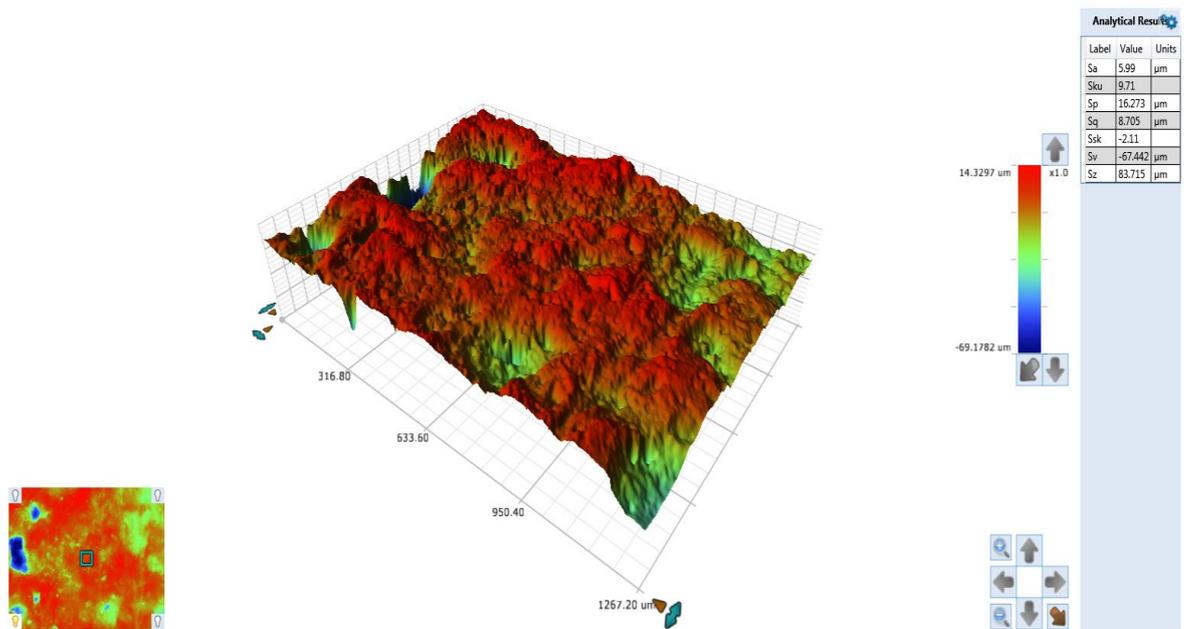
Εικόνα 37: Χαρτογράφηση περιοχής με βελονισμό



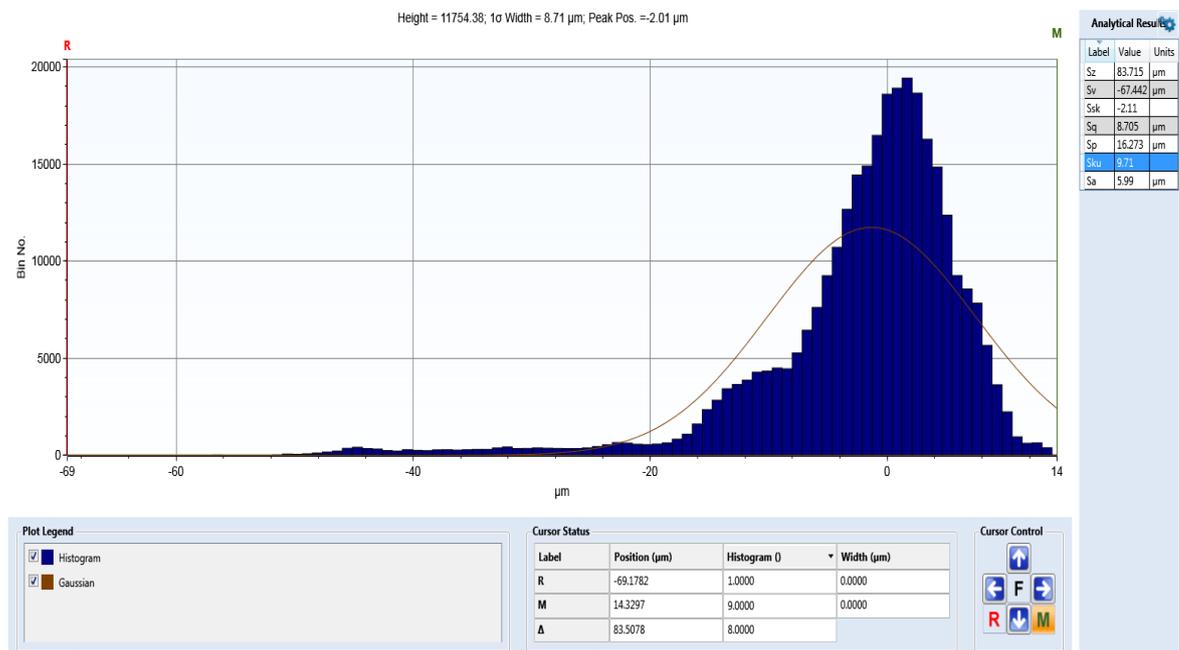
Διάγραμμα 5 : Ιστογράμμο επιφάνειας

Απ' την τρισδιάστατη απεικόνιση του δοκιμίου στην περιοχή με βελονισμό παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο βάθος της επιφάνειας είναι στα 0,06 mm και η μεγαλύτερη εξοχή της επιφάνειας είναι στα 0,033 mm. Με βάση το ιστογράμμο της επιφάνειας παρατηρούμε ότι έχει αρνητική κατανομή και κατά βάση η επιφάνεια διανέμεται σε βάθος από 0,02 mm μέχρι τα 0 mm και σε ύψος από 0 mm μέχρι τα 20 mm.

Η παρακάτω τρισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας έγινε σε τυχαία περιοχή του δοκιμίου 13.



Εικόνα 38: Χαρτογράφηση τυχαίας περιοχής χωρίς βελονισμούς του δοκιμίου 13



Διάγραμμα 6 : Ιστόγραμμα επιφάνειας

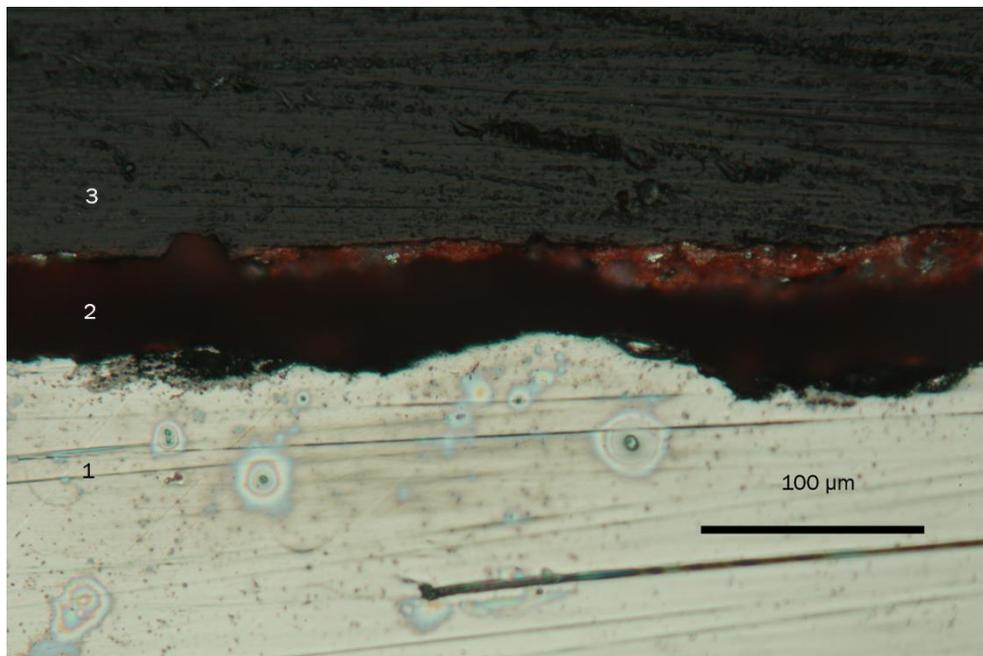
Απ' την τρισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας του δοκιμίου σε τυχαία περιοχή παρατηρώ ότι το μεγαλύτερο βάθος της επιφάνειας είναι στα 0,069 mm και η μεγαλύτερη εξοχή είναι στα 0,014mm. Με βάση το ιστόγραμμα της επιφάνειας παρατηρούμε ότι έχει αρνητική κατανομή και κατά βάση η επιφάνεια διανέμεται σε βάθος από 0,015mm μέχρι τα 0 mm και σε ύψος από 0 mm μέχρι τα 10 mm.

Συγκρίνοντας τις δυο περιοχές απ' όπου πήραμε τις χαρτογραφήσεις καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μεγάλη ανομοιομορφία στην επιφάνεια του δοκιμίου, το οποίο οφείλεται στην εξέλιξη του βελονισμού κατά την εμβάπτιση του δοκιμίου.

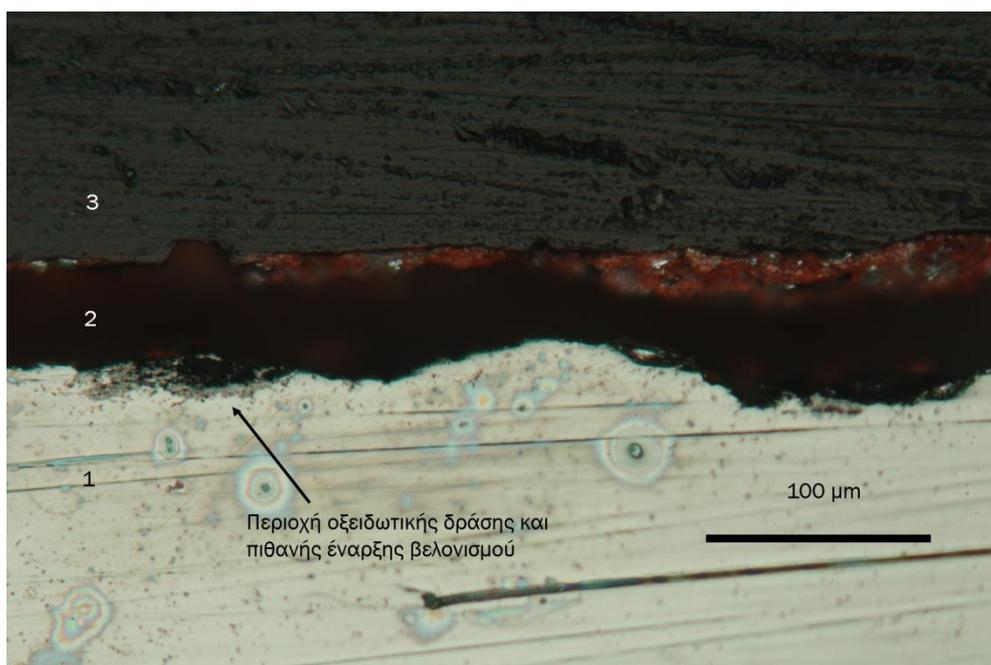
Δυστυχώς η περιορισμένη δυνατότητα πρόσβασης στο όργανο, το οποίο δεν ανήκει στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, εξαιτίας και της πανδημίας SARS-COV2, δεν επέτρεψε τη συστηματική διερεύνηση του τρισδιάστατου προφίλ των επιφανειών και την εξαγωγή περαιτέρω συμπερασμάτων.

6.5. Οπτική παρατήρηση και συμπεράσματα

Οι φωτογραφίες που έχουν ληφθεί είναι σε μεγέθυνση $\times 200$ και σε σημεία με ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μεγέθυνση είναι στα $\times 500$. Σε όλες φωτογραφίες διακρίνονται 3 περιοχές όπως προβάλλεται στην παρακάτω.

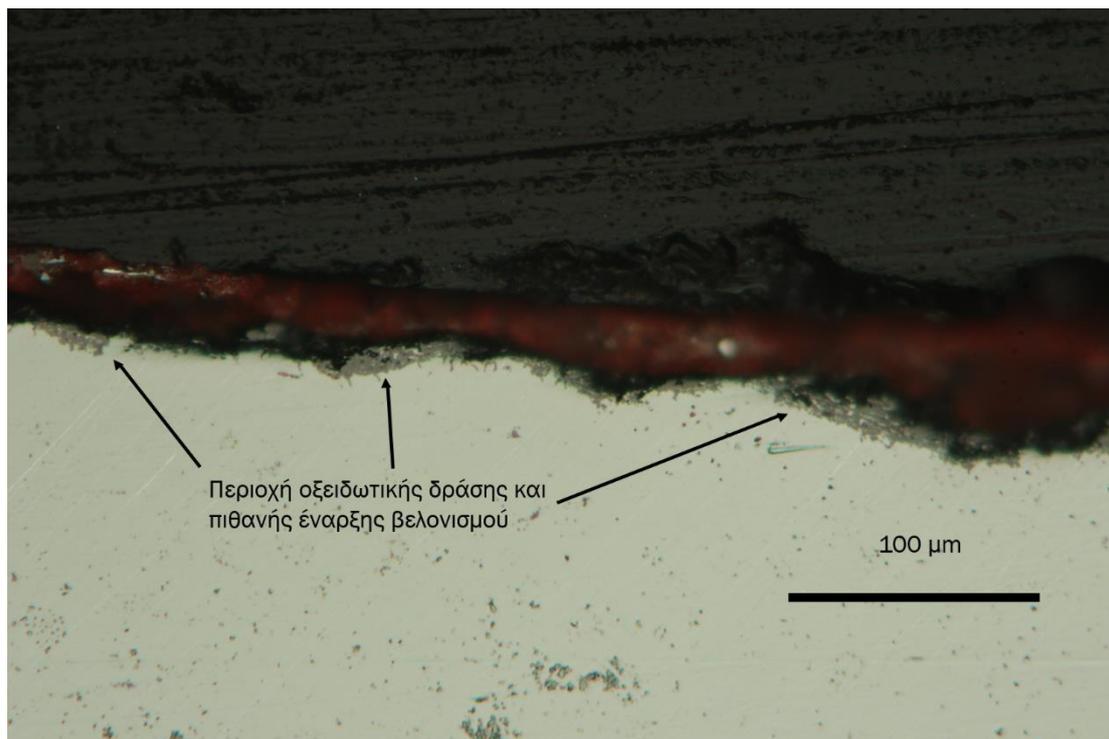


Εικόνα 39: Περιοχή 1 : επιφάνεια κράματος-μετάλλου,
Περιοχή 2 : προστατευτικό επίστρωμα- αστάρι, Περιοχή 3: ρητίνη



Εικόνα 40: Τυφλό δοκίμιο (blank). Λήψη με πολωμένο φως $\times 200$.

Η παραπάνω φωτογραφία μας δείχνει την επιφάνεια δοκιμίου που δεν έχει υποβληθεί σε καμία έκθεση. Στην φωτογραφία διακρίνεται το προστατευτικό αστάρι που βρίσκεται στην επιφάνεια του. Ταυτόχρονα, παρατηρούμε ότι στην διεπιφάνεια του κράματος μετάλλου με το αστάρι υπάρχει ένδειξη οξειδωτικής προσβολής (πιθανή έναρξη βελονισμού) που είναι πλατιά και δεν έχει προχωρήσει σε βάθος. Αυτό οφείλεται στην έκθεση του φύλλου που προμηθευτήκαμε σε ατμοσφαιρικό θαλάσσιο περιβάλλον κατά την αποθήκευση του για τα δοκίμια που εξετάζουμε.



Εικόνα 41: Δοκίμιο που έχει υποβληθεί υδραυλική δοκιμή. Λήψη με πολωμένο φως x200

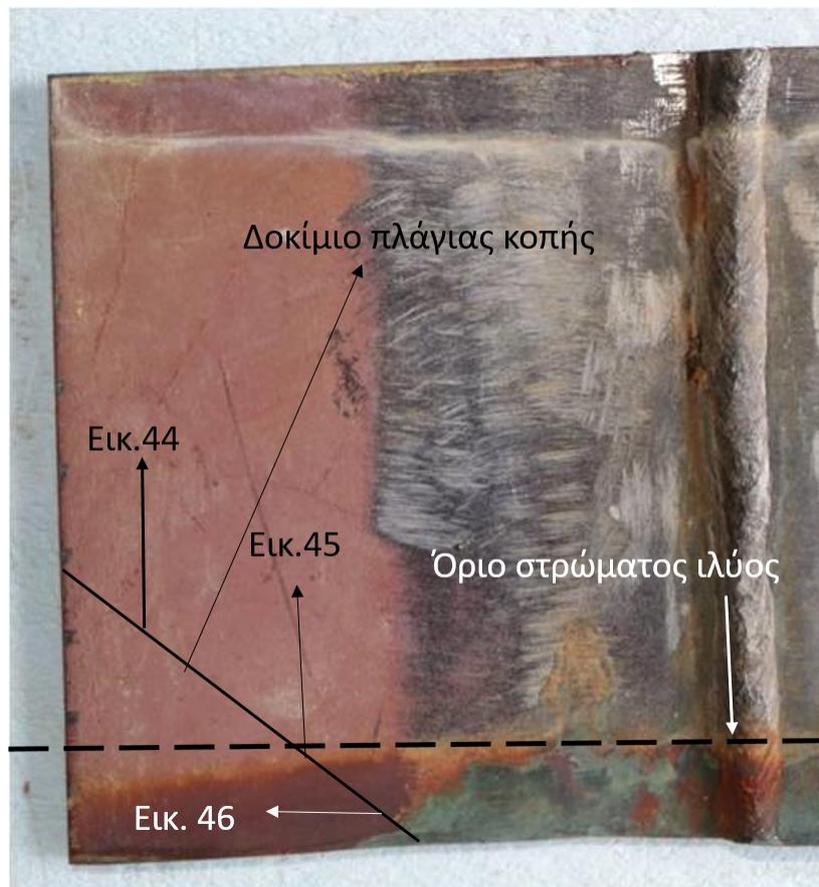
Στην εικόνα 41 παρουσιάζεται η επιφάνεια του δοκιμίου από το κομμάτι του κράματος που έχει υποβληθεί σε υδραυλική δοκιμή. Στην φωτογραφία πάλι παρατηρούμε ότι το αστάρι δεν έχει απομακρυνθεί, αλλά και πάλι στην διεπιφάνεια ασταριού και κράματος παρατηρείται ένδειξη πιθανής έναρξης πλατύ αμελητέου βελονισμού, ο οποίος φαίνεται ότι δεν έχει προχωρήσει σε βάθος. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη του προστατευτικού ασταριού.

Στην συνέχεια εξετάστηκε έλασμα πάχους 5 mm το οποίο ήταν εμβαπτισμένο για 28 μέρες σε υδατικό διάλυμα 3,5% w/v NaCl.

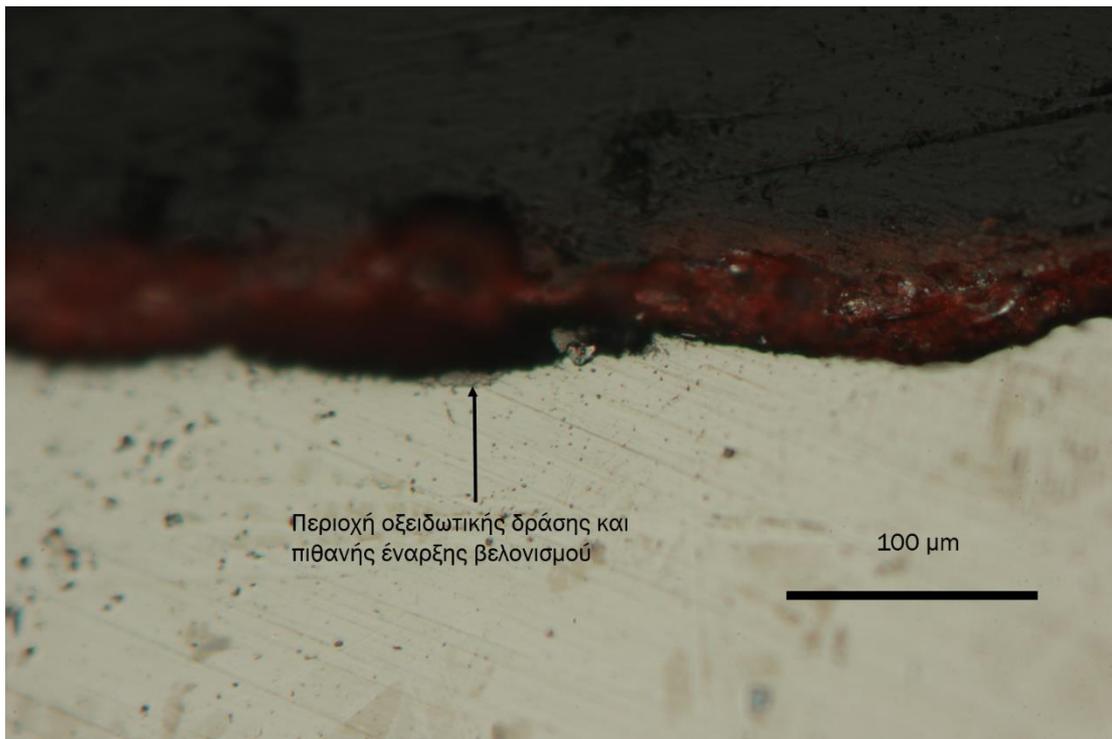


Εικόνα 42: Έλασμα εμβάπτισης

Το παρακάτω δοκίμιο που παρατηρήθηκε στο οπτικό μικροσκόπιο προέρχεται από πλάγια κοπή του ελάσματος σε κοντινή περιοχή της συγκόλλησης. Το δοκίμιο αυτό έχει σκοπό να παρατηρήσουμε την μορφολογία και την εξέλιξη της διάβρωσης στα διαφορετικά ύψη του δοκιμίου. Το μήκος του δοκιμίου είναι ίσο με 4,8 cm και το ύψος του στα 2,5 cm με γωνία κοπής στις 34°. Το ύψος της ιλύος που είχε δημιουργηθεί από την καταβύθιση των προϊόντων διάβρωσης είναι στα 1,3 cm.

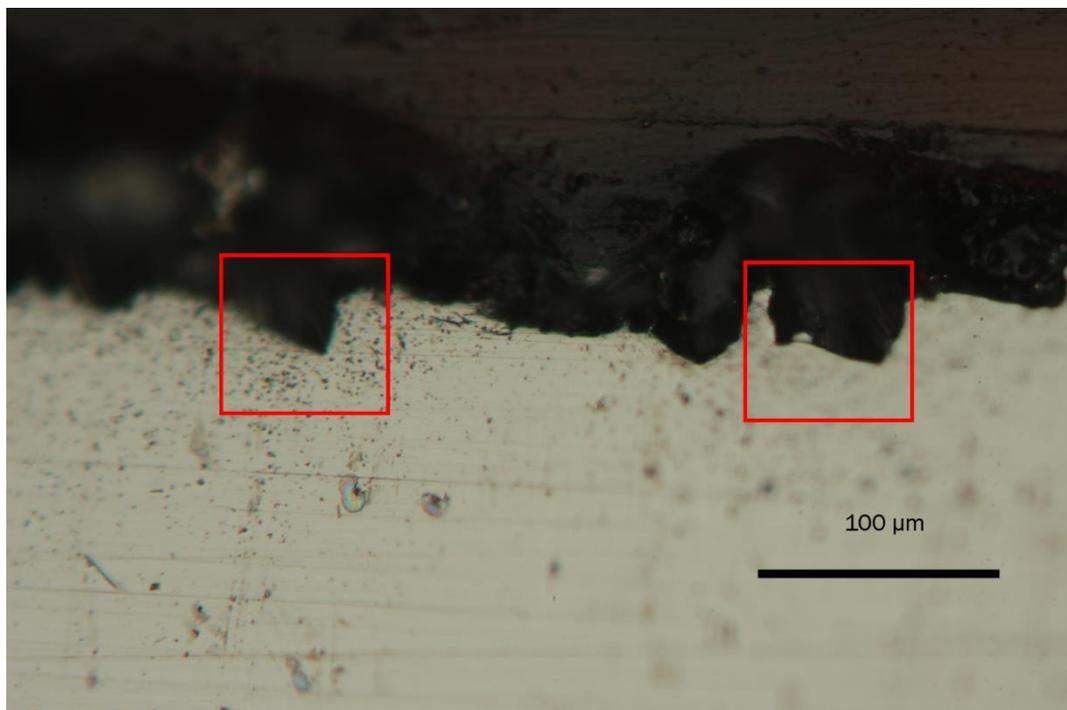


Εικόνα 43: Θέση δοκιμίου πλάγιας κοπής.



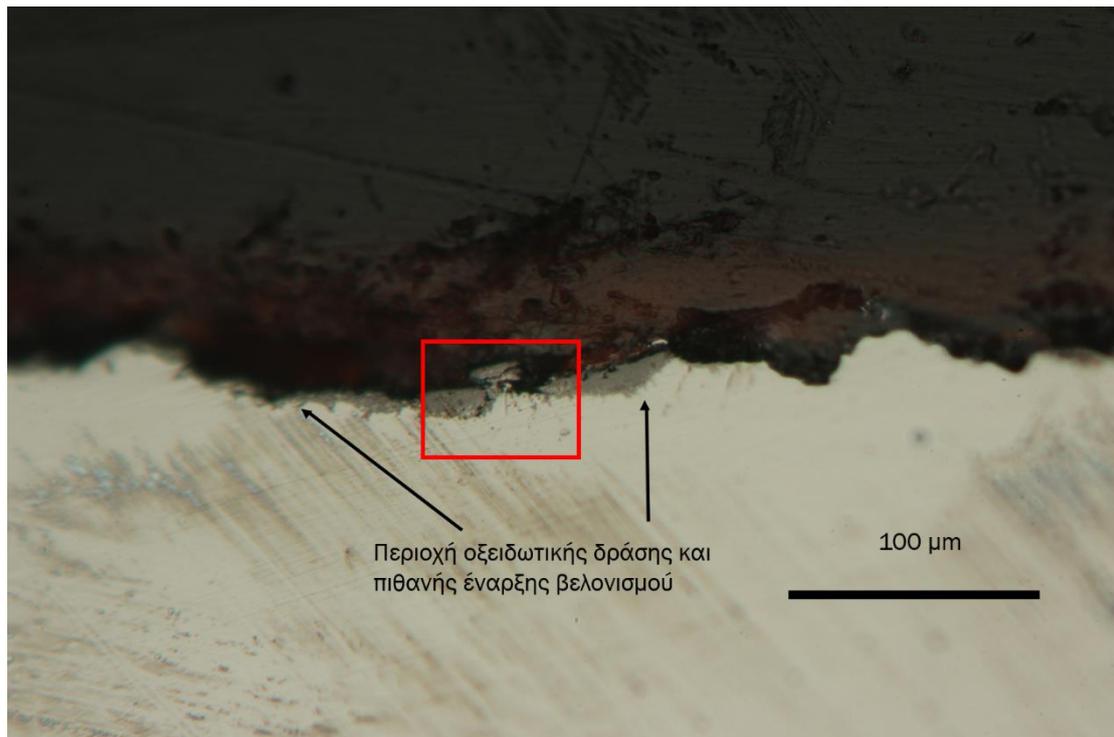
Εικόνα 44 : Δοκίμιο πλάγιας κοπής. Κορυφή δοκιμίου, λήψη με πολωμένο φώς x200.

Η εικόνα 44 έχει ληφθεί από την κορυφή του δοκιμίου. Παρατηρείται ότι δεν έχει απομακρυνθεί το προστατευτικό επίστρωμα (αστάρι) και ταυτόχρονα υπάρχει ένδειξη οξειδωτικής προσβολής (πιθανή έναρξη βελονισμού) που είναι πλατιά και δεν έχει προχωρήσει σε βάθος.



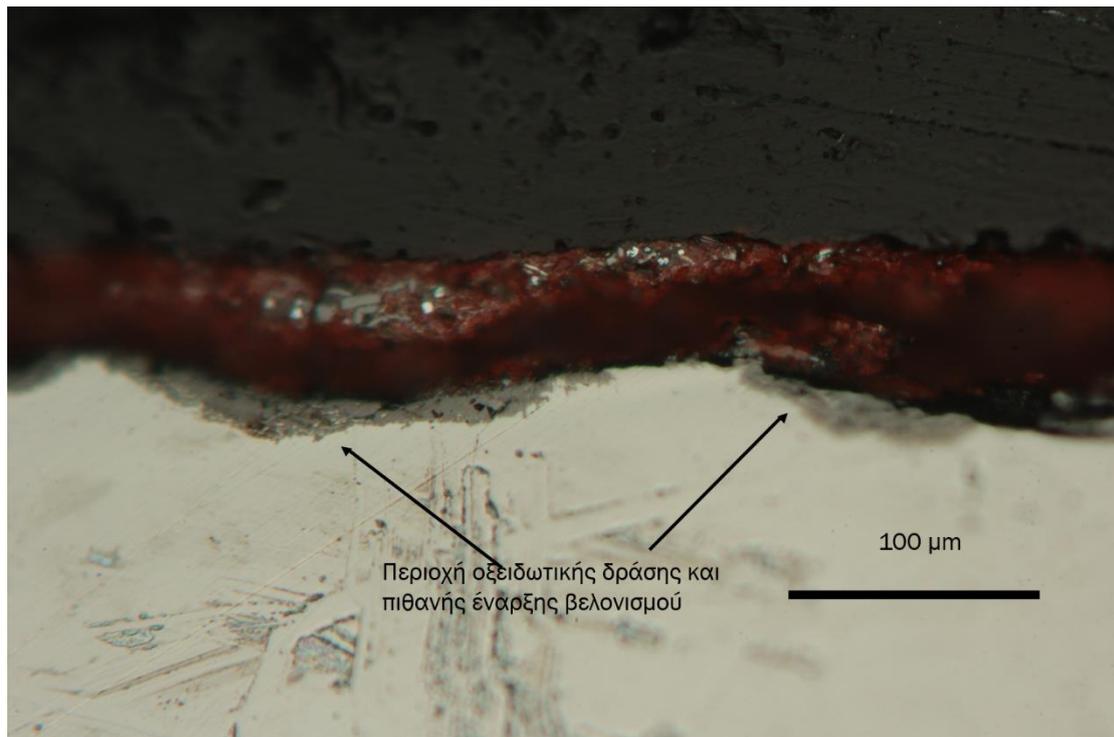
Εικόνα 45 : Δοκίμιο πλάγιας κοπής. Όριο στρώματος ιλύος, λήψη με πολωμένο φως x200.

Η εικόνα 45 είναι από την περιοχή του ορίου στρώματος ιλύος. Παρατηρείται ότι έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα του προστατευτικού επιστρώματος (αστάρι). Επίσης παρατηρώντας την μορφολογία της επιφάνειας του κράματος φαίνεται ότι έχει προχωρήσει η διάβρωση με αποτέλεσμα και την αλλαγή της.



Εικόνα 46 :Δοκίμιο πλάγιας κοπής. Περιοχή μέσα στο στρώμα ιλύος, λήψη x200

Η εικόνα 46 είναι από περιοχή της επιφάνειας μέσα στο στρώμα ιλύος. Παρατηρείται ένδειξη οξειδωτικής προσβολής (πιθανή έναρξη βελονισμού) που είναι πλατιά και δεν έχει προχωρήσει ταυτόχρονα παρατηρείται και σημείο με εντονότερη προσβολή. Επίσης το προστατευτικό επίστρωμα (αστάρι) έχει απομακρυνθεί.



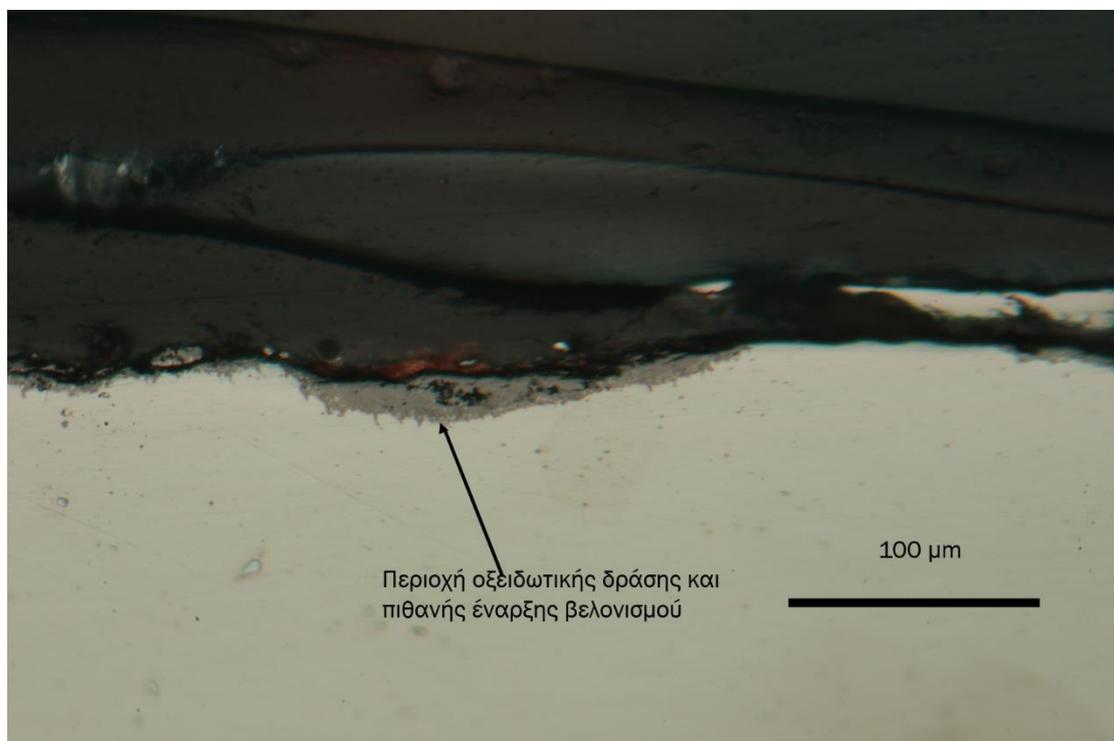
Εικόνα 47 : Δοκίμιο πλάγιας κοπής. Περιοχή κοντά στην βάση του στρώματος ιλύος, λήψη x200

Τέλος, η εικόνα 47 είναι από περιοχή κοντά στην βάση του ελάσματος η οποία βρίσκεται μέσα στο στρώμα ιλύος. Παρόμοια με τα παραπάνω υπάρχουν ενδείξεις οξειδωτικής προσβολής (πιθανή έναρξη βελονισμού) που είναι πλατιοί και δεν έχει προχωρήσει σε βάθος. Παρατηρείται βέβαια ότι το προστατευτικό επίστρωμα δεν έχει απομακρυνθεί προσφέροντας προστασία στην περαιτέρω εξάπλωση του βελονισμού.

Παρακάτω παρατίθεται η θέση του δοκιμίου απ' την συγκολλημένη περιοχή του ελάσματος που ήταν εμβαπτισμένο.



Εικόνα 48: Θέση δοκιμίου στη συγκόλληση



Εικόνα 49: Δοκίμιο συγκόλλησης. Λήψη με πολωμένο φως x200

Στην εικόνα 48 παρατηρείται το δοκίμιο απ' την συγκολλημένη περιοχή της εικόνας 49. Το βασικό συμπέρασμα που εξαγεται είναι ότι παρά την απομάκρυνση του προστατευτικού επιστρώματος (αστάρι) που έχει γίνει για να επιτευχθεί η συγκόλληση, δεν εμφανίζονται ενδείξεις περαιτέρω ανάπτυξης σε βάθος του βελονισμού, όμως είναι πλατύς και καταλαμβάνει μεγάλο μέρος της επιφάνειας.

Στην συνέχεια εξετάζεται έλασμα συγκόλλησης με διαφορετικό πάχος, συγκεκριμένα πάχους 5 mm, το οποίο έχει εκτεθεί σε πείραμα αλατονέφωσης 15 ημερών. Πρόκειται για ιδιαίτερα επιθετική συνθήκη διάβρωσης.

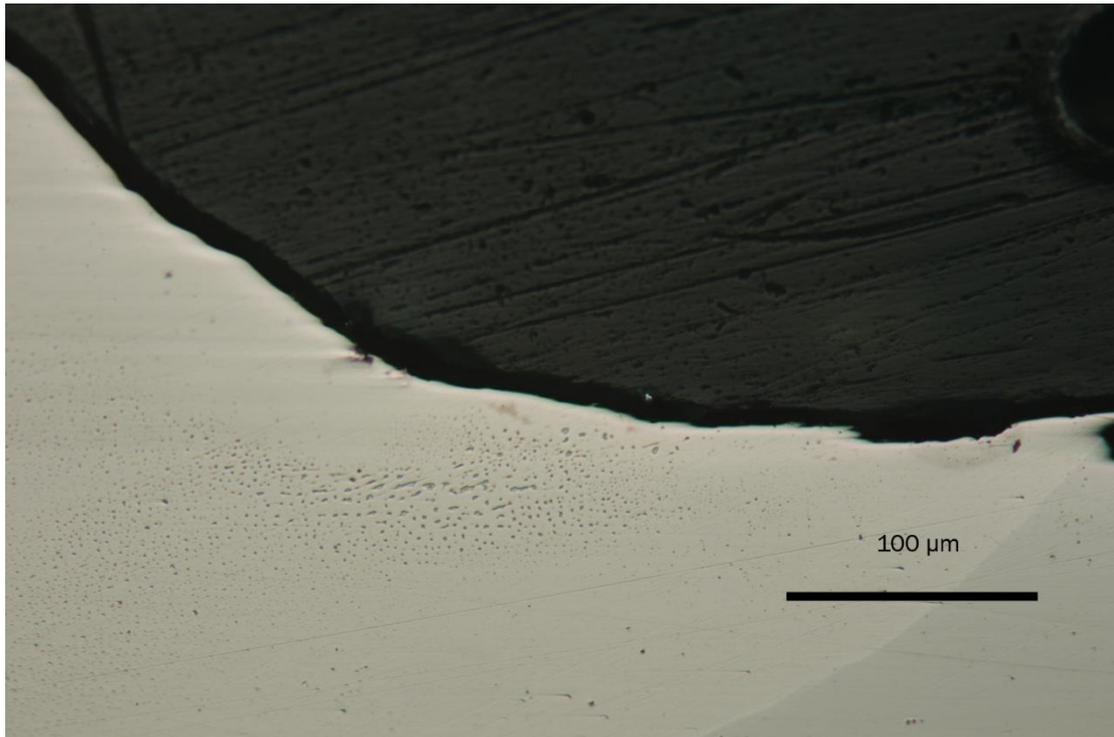


Εικόνα 50 : Έλασμα που έχει υποβληθεί σε δοκιμή αλατονέφωσης.

Το παρακάτω δοκίμιο που παρατηρήθηκε στο οπτικό μικροσκόπιο προήλθε απ' την περιοχή της συγκόλλησης.



Εικόνα 51 : Θέση δοκιμίου στο έλασμα.



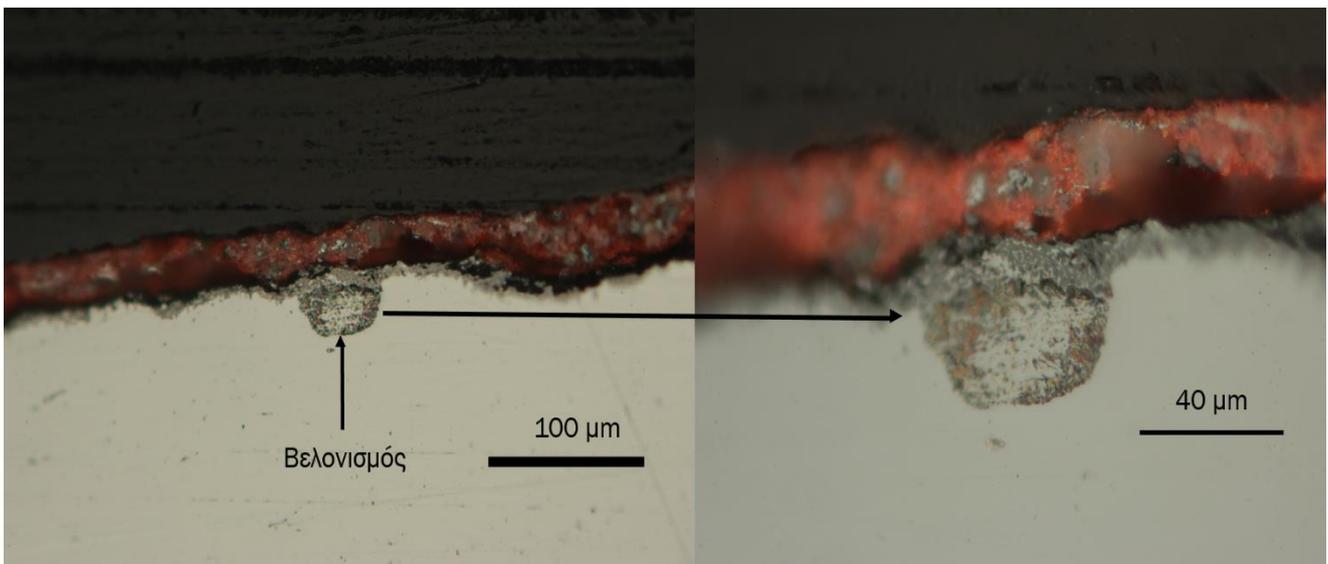
Εικόνα 52: Δοκίμιο συγκόλλησης. Λήψη x200.

Η εικόνα 52 προέρχεται από συγκολλημένη περιοχή τους ελάσματος μετά την έκθεση του σε δοκιμή αλατονέφωσης. Παρατηρείται απομάκρυνση του ασταριού, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι για να γίνει η συγκόλληση πρέπει πρώτα να καθαριστεί η περιοχή με τροχό και επομένως να απομακρυνθεί το προστατευτικό αστάρι, βέβαια δεν παρατηρούνται ενδείξεις διάβρωσης.

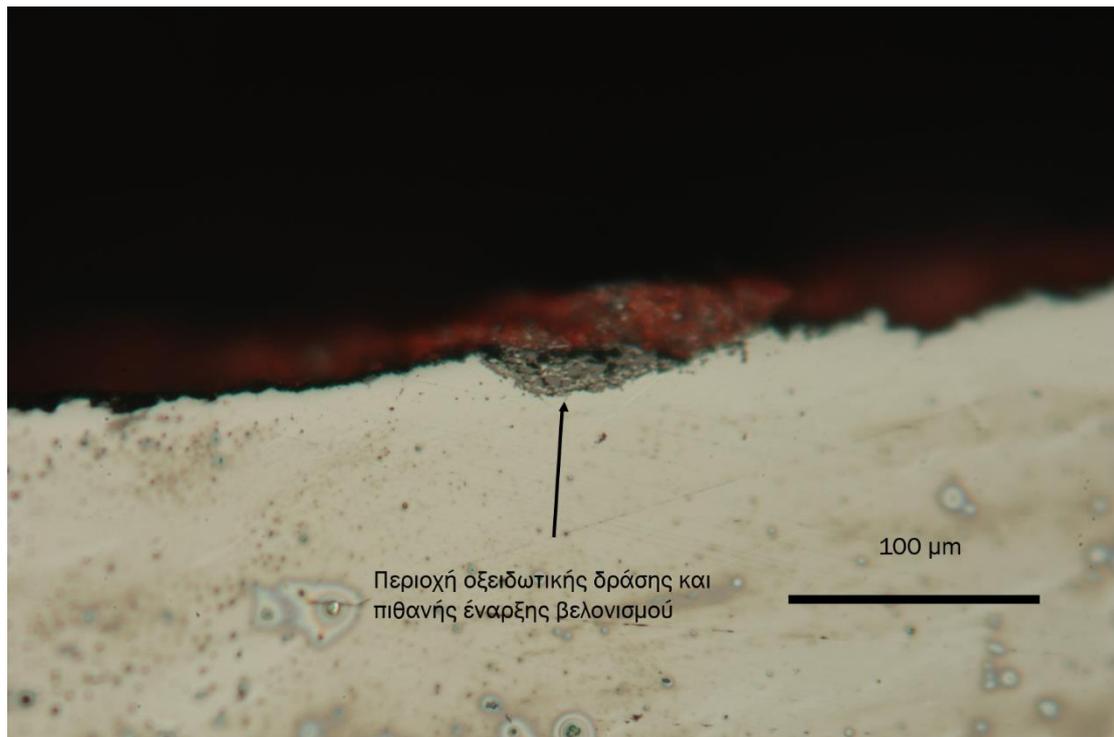
Η παρακάτω εικόνα μας δείχνει την περιοχή του δοκιμίου, το οποίο προέρχεται απ' την διεπιφάνεια της περιοχής της συγκόλλησης και του ελάσματος το οποίο έχει υποβληθεί στο πείραμα της αλατονέφωσης.



Εικόνα 53 : Θέση δοκιμίου σε περιοχή κοντά στην συγκόλληση.



Εικόνα 54: Δοκίμιο σε περιοχή κοντά στην συγκόλληση. Λήψη στο ίδιο σημείο με διαφορετική μεγέθυνση x200 (αριστερά) και x500 (δεξιά).



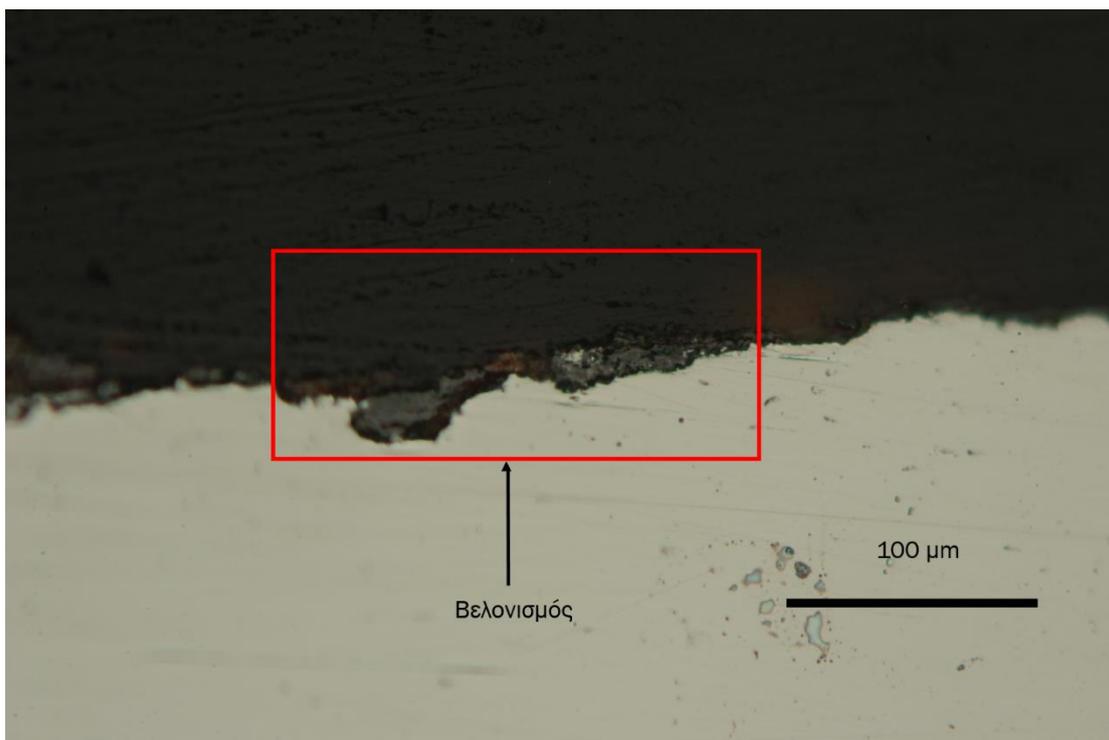
Εικόνα 55: Δοκίμιο σε περιοχή κοντά στην συγκόλληση. Λήψη x200.

Οι εικόνες 54 και 55 αναφέρονται στο ίδιο δοκίμιο. Οι δυο εικόνες προήλθαν απ' τις δυο διαφορετικές πλευρές του δοκιμίου. Και στις δυο παρατηρείται ότι δεν έχει απομακρυνθεί το αστάρι, όμως υπάρχουν έντονες ενδείξεις οξειδωτικής προσβολής (πιθανής έναρξης βελονισμού) χωρίς όμως να ξέρουμε το βάθος διείσδυσής του. Ιδιαίτερα στην εικόνα 54 παρατηρείται ο σχηματισμός βελονισμού ανοιχτής μορφολογίας ρηχού τύπου (wide shallow) μεγέθους από 40 έως 50 μm.

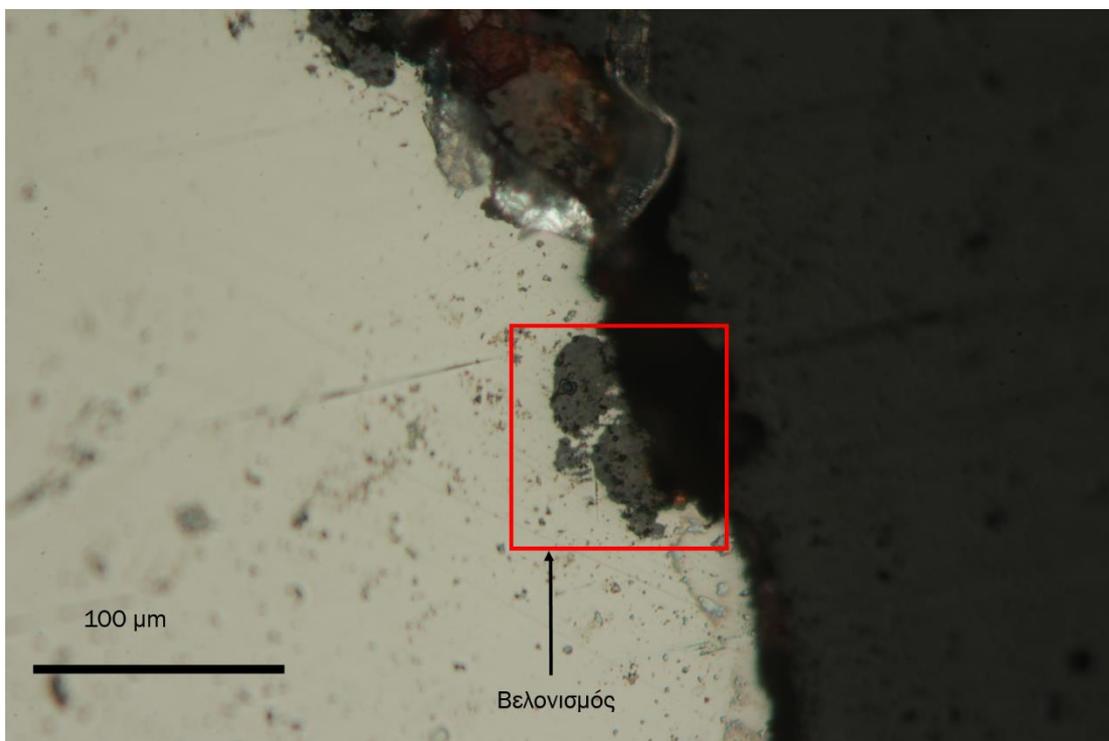
Τέλος έγινε παρατήρηση του δοκιμίου απ' την περιοχή του ελάσματος κοντά στην συγκόλληση χωρίς να έρχεται όμως σε επαφή μ' αυτή. Παρόλα αυτά, το δοκίμιο αυτό δεν είχε αστάρι, απ' την μια πλευρά, το οποίο οφείλεται στην απομάκρυνση του για την συγκόλληση.



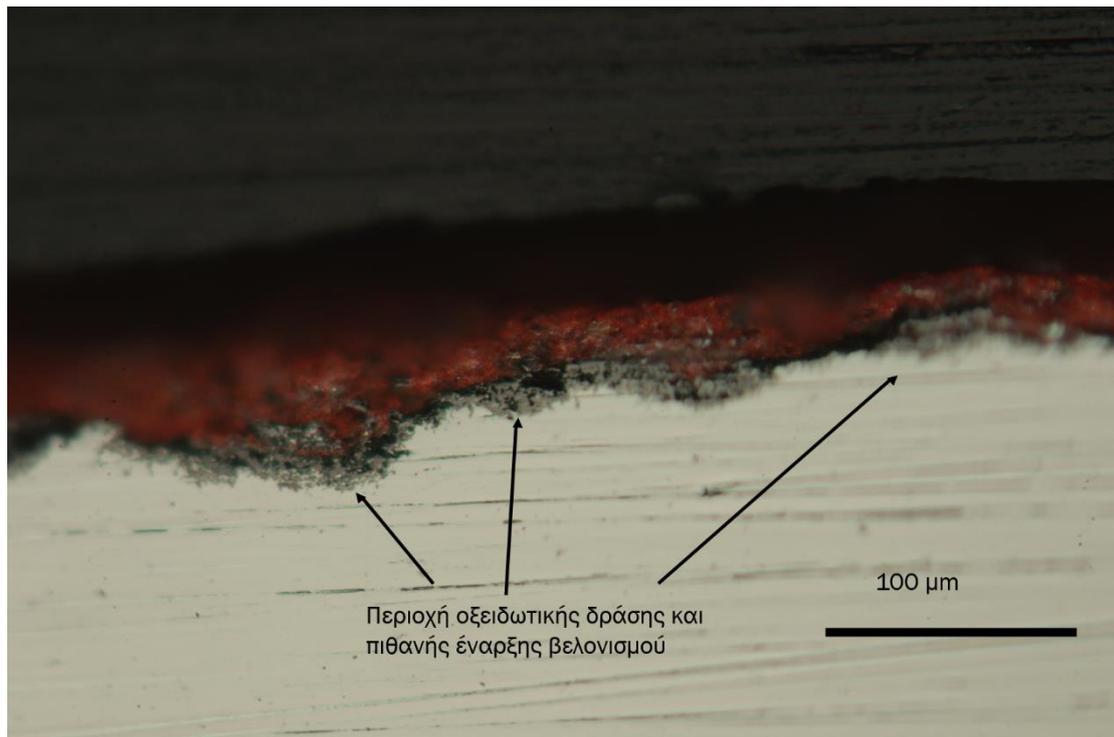
Εικόνα 56 : Θέση δοκιμίου κοντά στην συγκόλληση.



Εικόνα 57: Δοκίμιο κοντά στην συγκόλληση. Λήψη x200.



Εικόνα 58 : Δοκίμιο κοντά στην συγκόλληση. Λήψη x200.



Εικόνα 59: Δοκίμιο κοντά στην συγκόλληση. Λήψη x200.

Οι εικόνες 57, 58 και 59 προήλθαν απ' το ίδιο δοκίμιο. Οι εικόνες 57 και 58 είναι από πλευρές του δοκιμίου με απομακρυσμένο το προστατευτικό επίστρωμα. Παρατηρείται και στις δύο ότι έχει προχωρήσει η εξάπλωση ανοιχτής μορφολογίας βελονισμού τύπου ρηχού ή ελλειπτικού (elliptical- wide shallow) . Το μέγεθος τους ξεπερνά τα 100 μm το οποίο οφείλεται ότι το δοκίμιο έχει υποβληθεί στις έντονα επιθετικές συνθήκες έκθεσης της αλατονέφωσης σε σχέση με αυτήν της εμφάνισης. Στην εικόνα 59 παρατηρούνται περιοχές με έντονη οξειδωτική δράση που δεν έχουν προχωρήσει σε βάθος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής :

- Από την απώλεια μάζας των δοκιμών σε σχέση με τον χρόνο, της δοκιμής εμβάπτισης σε λουτρού NaCl 3,5% w/v, προκύπτει ότι ο βασικός ρυθμός της εξέλιξης του βελονισμού περιγράφεται από εξίσωση εκθετική μορφής, που στρέφει τα κοίλα κάτω. Ο ρυθμός διάβρωσης μετά από μια χρονική περίοδο προσεγγίζει μια σταθερή τιμή και μειώνεται σε σχέση με την αρχή του φαινομένου. Τέλος κατά την διάρκεια της εμβάπτισης παρατηρήθηκε δημιουργία στρωμάτων προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των δοκιμών, ιδιαίτερα σε περιοχές με προϋπάρχων βελονισμό, κάποια απ' αυτά ήταν υδατοδιαλυτά και απομακρύνθηκαν κατά τον καθαρισμό τους με νερό, ενώ άλλα έπρεπε να καθαριστούν σε υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα διάβρωσης για να απομακρυνθούν και να έχουμε τελικά καλύτερη εικόνα της επιφάνειας των δοκιμών και της εξέλιξης των βελονισμών.
- Η ακτινοβολήση με την χρήση του XRD, μας έδωσε μια καλύτερη εικόνα για την ακριβή αναγνώριση των ενώσεων των προϊόντων διάβρωσης. Τα βασικά προϊόντα διάβρωσης που παραμένουν με ισχυρή πρόσφυση στη επιφάνεια είναι ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και το οξειδίο του νικελίου (NiO). Τόσο ο μαγνητίτης όσο και το οξειδίο του νικελίου φαίνεται να δρουν προστατευτικά στη διάβρωση. Επιπλέον, η ανάλυση της ιλύος που παραλήφθηκε από το λουτρό μετά την εμβάπτιση για 63 μέρες που είχε δημιουργηθεί στο πυθμένα του κρυσταλλωτηρίου και η σύγκριση του με τα προϊόντα διάβρωσης απ' την αλατονέφωση, μας δείχνουν ότι και στις δύο δοκιμές το βασικό προϊόν είναι υδροξείδιο του σιδήρου, και λεπιδοκροκίτης ($FeOOH$). Πρέπει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της διαθέσιμης οργανολογίας (πηγή ακτίνων X CuKα) δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση των δευτερευουσών φάσεων λόγω έντονου φθορισμού του Fe.
- Από την ανάλυση στοιχειακή ανάλυση EDS για το τυφλό δοκίμιο (blank), δηλαδή αυτού που δεν υποβλήθηκε σε εμβάπτιση, παρατηρείται μεγάλη αναλογία οξυγόνου στην επιφάνεια των δοκιμών όπου με βάση και την ανάλυση με XRD οφείλεται στην ύπαρξη μαγνητίτη (Fe_3O_4) και οξειδίου του νικελίου (NiO). Η αναλογία σιδήρου νικελίου Fe/Ni στη σκωρία ελάστρου είναι μειωμένη σε σχέση με αυτήν του κράματος, άρα η σκωρία είναι εμπλουτισμένη σε νικέλιο. Στους πυθμένες των βελονισμών παρατηρείται μικρός εμπλουτισμός σε σίδηρο, που αποδίδεται σε συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης. Οι περιοχές αυτές εμφανίζονται στις απεικονίσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με μαύρο χρώμα. Στην υπόλοιπη επιφάνεια των βελονισμών (που εμφανίζεται με άσπρο χρώμα) η αναλογία

Fe/Ni είναι παρόμοια με αυτήν του κράματος, δηλαδή δεν εμφανίζεται ο εμπλουτισμός σε Ni που παρατηρείται στις επιφάνειες.

- Η σάρωση με την χρήση SEM σε διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του δοκιμίου που υποβλήθηκε σε εμβάπτιση για 63 ημέρες σε 3,5% NaCl αναδεικνύουν την μορφολογία του λεπτού στρώματος οξειδίου και των διάφορων μορφολογιών που έχουν δημιουργηθεί. Η στοιχειακή ανάλυση EDS σε αυτές τις περιοχές, έδειξε ότι στο στρώμα αυτό η αναλογία Fe/Ni είναι σημαντικά μειωμένη και εμπλουτισμένη σε νικέλιο τόσο σε σχέση με αυτή του δοκιμίου που δεν εμβάπτιστηκε όσο και με αυτήν κράματος. Αυτό οφείλεται στην επιλεκτική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου κατά την εμβάπτιση. Επίσης, τα ποσοστά νατρίου (Na) και χλωρίου (Cl) που παρατηρούνται οφείλονται στο ροφημένο χλωριούχο νάτριο (NaCl) ή στην ύπαρξη ενώσεων του χλωρίου με τον σίδηρο ή το νικέλιο. Στις μεγαλύτερης μεγέθυνσης απεικονήσεις BSE στην επιφάνεια του δοκιμίου δείχνει την ύπαρξη δύο περιοχών στην επιφάνεια μιας εσώγλυφης (μαύρης) και μιας εξώγλυφης (λευκής). Η οπτική διαφορά στις δύο περιοχές μπορεί να οφείλονται είτε στην σύσταση είτε στην μορφολογία. Οι στοιχειακές αναλύσεις EDS δείχνουν ότι τα εξώγλυφα έχουν περίπου διπλάσιο εμπλουτισμό σε νικέλιο τα εσώγλυφα.
- Ο καθαρισμός της επιφάνειας του δοκιμίου, που υποβλήθηκε σε εμβάπτιση για 63 ημέρες σε 3,5% NaCl, από υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα διάβρωσης απομάκρυνε τα στρώματα διάβρωσης που είχαν ισχυρή πρόσφυση στην επιφάνεια. Η σάρωση του με την χρήση του SEM μας έδωσε μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για την μορφολογία της επιφάνειας και την δυνατότητα εξέτασης των βελονισμών σε αυτήν. Η στοιχειακή ανάλυση EDS έδειξε ότι η αναλογία Fe/Ni είναι εμπλουτισμένη σε Ni σε σχέση με αυτήν της σκωρίας ελάστρου και του κράματος. Στον πυθμένα του βελονισμού παρατηρήθηκε αναλογία πολύ πλούσια σε σίδηρο μεγαλύτερη και από αυτή του κράματος, το οποίο οφείλεται στην παραμονή, παρά τον καθαρισμό, προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου. Στα τοιχώματα του βελονισμού μετρήθηκε παρόμοια αναλογίας Fe/Ni με αυτήν που παρατηρήσαμε και στην υπόλοιπη επιφάνεια. Σε συνδυασμό με την ανάλυση του πλακούντα της διήθησης μετά την ξήρανση, που δείχνει ότι η ιλύς που καθιζάνει τον πυθμένα του λουτρού αποτελείται από ενώσεις σιδήρου και νικελίου με μικρό εμπλουτισμό σε σίδηρο σε σχέση με την κραματική αναλογία. Τέλος, η στοιχειακή ανάλυση με EDS του στερεού υπολείμματος μετά την ξήρανση του διηθήματος έδειξε ότι σε διάλυση βρισκόταν χλωριούχο νάτριο και δεν ανιχνεύτηκαν ίχνη κραματικών στοιχείων, με δεδομένη τη φτωχή αναλυτική ικανότητα της μεθόδου.
- Συγκρίνοντας τις δύο περιοχές της επιφάνειας που χαρτογραφήσαμε, με την χρήση του προφιλόμετρου, καταλήγουμε ότι υπάρχει ανομοιομορφία στην

επιφάνεια του δοκιμίου, ιδιαίτερα σε περιοχές που έχει εξελιχθεί βελονισμός σε σχέση με περιοχές στις οποίες δεν είναι εμφανής. Δυστυχώς, η περιορισμένη δυνατότητα πρόσβασης στο όργανο, το οποίο δεν ανήκει στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, εξαιτίας και της πανδημίας SARS-COV2, δεν επέτρεψε τη συστηματική διερεύνηση του τρισδιάστατου προφίλ των επιφανειών και την εξαγωγή εμπειριστατωμένου συμπεράσματος.

- Τέλος από την οπτική παρατήρηση τομών δοκιμίων που είχαν υποβληθεί στις πολύ έντονα διαβρωτικές συνθήκες της δοκιμής αλατονέφωσης συνάγεται ότι δεν εμφανίζεται σημαντικός αριθμός βελονισμών και αυτοί δεν προχωρούν στο βάθος του κράματος, αλλά εξελίσσονται αντίστοιχα σε πλάτος, με μορφολογία ρηχού ή ελλειπτικού βελονισμού. Επίσης η παρατήρηση στα διαφορετικά ύψη του ελάσματος, από το δοκίμιο πλάγιας κοπής μας έδωσε την δυνατότητα παρατήρησης του επηρεασμού του στρώματος ιλύος που είχε δημιουργηθεί κατά την εμφάνιση. Στο όριο του στρώματος ιλύος παρατηρείται απομάκρυνση του προστατευτικού επιστρώματος με συνέπεια την ύπαρξη σημείων εντονότερης προσβολής.
- Συνοψίζοντας η μεταλλουργική φύση του κράματος που δεν εμφανίζει χημική ανομοιογένεια σε διαφορετικές φάσεις, δεν ευνοεί την ανάπτυξη μικρογαλβανικών στοιχείων και επομένως έντονα και σε βάθος φαινόμενα βελονισμού. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τον μικρό ρυθμό διάβρωσης που υπολογίστηκε από τη δοκιμή εμφάνισης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν είναι απαγορευτική η χρήση θαλασσινού νερού κατά τη διάρκεια υδραυλικών δοκιμών σε κατασκευές κρουγενικού χάλυβα με 9% Ni.

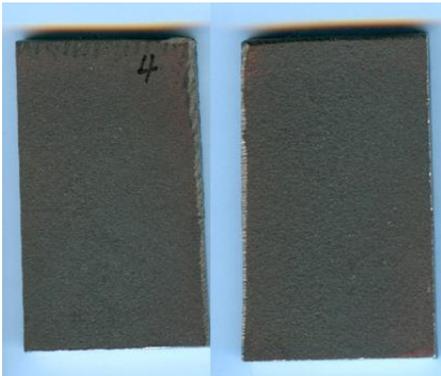
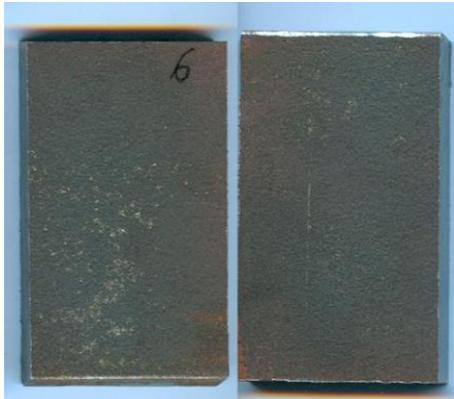
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

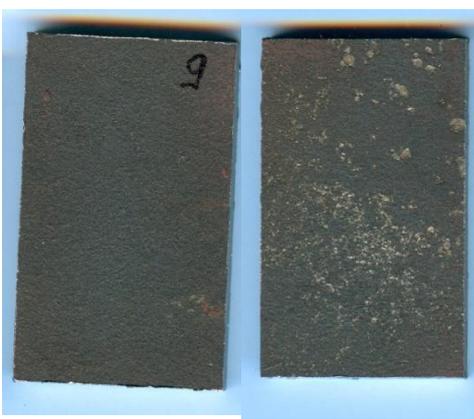
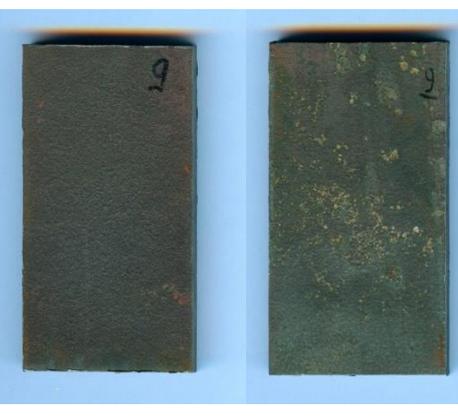
1. **ESAB.** *Welding LNG tanks and vessels in 5% and 9% nickel steels.*
2. **Μπεάζη-Κατσιώτη, Μαργαρίτα.** *Ειδικά κεφάλαια Ανόργανης Χημείας.* Αθήνα : ΕΜΠ, 2015.
3. **William D. Calister, Jr και Rethwisch, David G.** *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών.* 9. s.l. : Τζιόλα, 2018.
4. **Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής.** *Επιστήμη και τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών.* Αθήνα : Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2008.
5. **ArcelorMittal.** *Plate : 9% Nickel Steel for use at cryogenic tempratures.* Belgium : s.n., 02/2016.
6. **Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου.** *Διάβρωση και Προστασία Υλικών.* Αθήνα : Συμεών, 2007.
7. **Ming Qin, Weichen Xu, Lihui Yang, Yantao Li.** *Corrosion Behavior of 9% Ni Steel for LNG Storage Tanks in 3,5 wt. % NaCl Solution.* 5 June 2018.
8. [Ηλεκτρονικό] <https://energypress.gr/news/entos-trietias-provlita-small-scale-lng-sti-revnythoysa-provlepei-shedio-anaptyxis-toy-esfa-2020>.
9. [Ηλεκτρονικό] <https://stroumboulis.gr/deksameni-lng-revinthousa/>.
10. **Laboratory investigation of mic in hydrotesting using seawater.** Kaili Zhao, Tingyue Gu. Athens, Ohio : Nace International, Corrosion 2010 Conference & Expo, 2010.
11. **χημείας, Συλλογική έκδοση εργαστηρίου ανόργανης και αναλυτικής. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις.** Αθήνα : ΕΜΠ, 2009.
12. **Bozhidar, Η φωτογραφία ανέβηκε απ'τον Stefanov.** researchgate. [Ηλεκτρονικό] https://www.researchgate.net/profile/Bozhidar_Stefanov.
13. [Ηλεκτρονικό] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
14. [Ηλεκτρονικό] <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance.html>.
15. [Ηλεκτρονικό] <https://www.felmi-zfe.at/instrumentation/sem/fei-esem-quanta-200/>.
16. **Π. Βασιλείου, Α. Ανδρεόπουλος.** *ΥΛΙΚΑ, ξύλα, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα.* Αθήνα : ΕΜΠ, 2004.
17. **Pitting corrosion evaluation : a review.** Kingsley Akpanyung, Roland Tolulope Loto. Ota, Ogun State, Nigeria : Journal of Physics: Conference Series, December 2019, Τόμ. 1378.
18. [Ηλεκτρονικό] <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/3d-optical-microscopes/contourx-100/overview.html>.
19. **Nace International.** *International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Studies.* 1 March 2016.

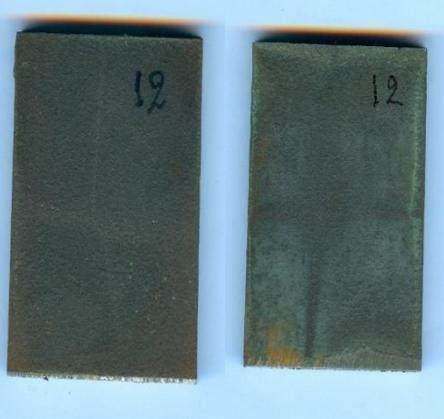
20. [Ηλεκτρονικό] <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Introduction/metals.htm>.
21. [Ηλεκτρονικό] <https://www.corrosion-doctors.org/pict-type.htm>.
22. [Ηλεκτρονικό]
https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm.
23. [Ηλεκτρονικό]
https://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm.
24. M.J. Correia, X. Ramon Novoa, M. Manuela Salta. *Smart & green structural and repair materials : TR 6.3 - Stainless steel rebars*. January 2012.
25. Melchers, Robert E. *A Review of Trends for Corrosion Loss and Pit Depth in Longer-Term Exposures*. 18 July 2018.
26. Bano, Humaira. *Morphology and Composition of Corrosion Products Formed on Painted Mild Steel in Marine Atmosphere after 4, 8 and 12 Months Exposure*. 22 March 2015.
27. *Corrosion countermeasures for LNG storage tanks made of series 5083 aluminum-magnesium alloy*. Gen Nakayama, Koichi Kurebayashi, Susumu Oogac, Tadafumi Kanayamac. s.l. : Wiley Online Library, 11 November 2015.
28. *Synthesis by hydrogen reduction and characterization of iron nickel alloys*. E. A. Brocchi, Orfelinda Avalo, Francisco Moura, R. C. s. Navarro. s.l. : Metallurgical and Materials transactions , January 2013, Τόμ. 45B, December 2014 -2033.
29. Song, Guang-Ling. *Αυτή η φωτογραφία ανέθηκε απ' τον Guang-Ling Song στην ηλεκτρονική ιστοσελίδα www.researchgate.com*.

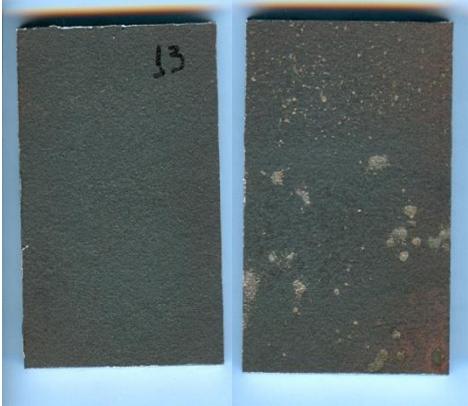
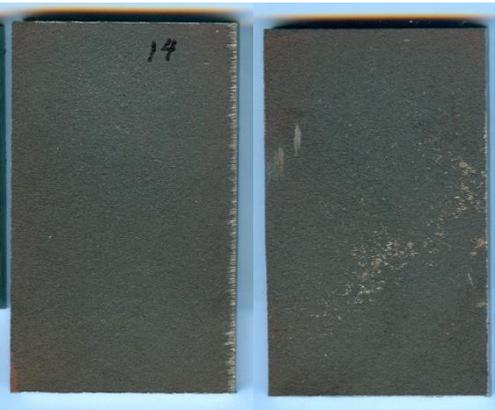
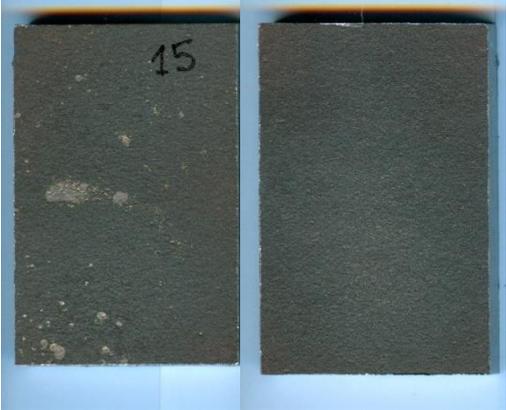
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

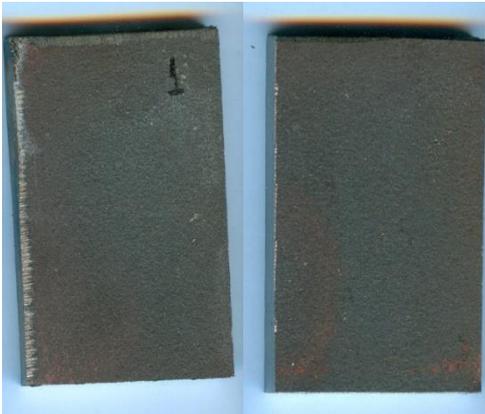
Παρακάτω παρατίθεται φωτογραφικό υλικό των δοκιμών πριν και μετά την έκθεση τους στους διάφορους χρόνους εξόδου.

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	8 ΜΕΡΕΣ
4		
5		
6		

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	14 ΜΕΡΕΣ
7		
8		
9		

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	30 ΜΕΡΕΣ
10		
11		
12		

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	45 ΜΕΡΕΣ
13		
14		
15		

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ	63 ΜΕΡΕΣ
1		
2		
3		