



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

**Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες  
Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση  
Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης  
Υδρογονοκατιόντων**

**Διπλωματική Εργασία  
Μαμάση Μαρία-Ελένη**



**Επιβλέπων Καθηγητής: Τσακίριδης Πέτρος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2023

## Πρόλογος-Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σκοπός της εργασίας αποτελεί η μελέτη της επίδρασης του ατομικού υδρογόνου σε χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα υπό την επίδραση καθοδικής φόρτισης σε ηλεκτρολύτη υψηλής συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων. Ειδικότερα, στόχος είναι η μελέτη των φαινομένων ψαθυροποίησης που προκαλούνται από την διάχυση ατόμων υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα των δοκιμίων χάλυβα. Στην πειραματική διαδικασία μελετήθηκε τόσο η μικροδομή όσο και οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων.

Πρωτίστως οφείλω θερμές και ειλικρινείς ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πέτρο Τσακιρίδη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, για την αμέριστη βοήθεια, την επίβλεψη και την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Βέβαια δεν θα παρέλειπα να ευχαριστήσω την Διδακτορική φοιτήτρια Δήμητρα Ιωαννίδου για την συνεργασία και για την παροχή πολύτιμων πληροφοριών και συμβουλών κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και κατά τη συγγραφή της εργασίας μου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Γεώργιο Φούρλαρη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και τον Σταύρο Δεληγιάννη, ΕΔΙΠ για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή.

Ευχαριστώ τους προαναφερθέντες για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν και για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για τη διάθεση του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών για την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους.

## Περίληψη

Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement, HE) είναι πολύ σημαντικό θέμα, καθώς η πρόωρη αστοχία των μεταλλικών υλικών και κατασκευών λόγω της προσρόφησης υδρογόνου μπορεί να αποβεί καταστροφική και επικίνδυνη. Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την επίδραση των φαινομένων ψαθυροποίησης υδρογόνου στην μικροδομή και στις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα AISI 1010, υπό την επίδραση καθοδικής φόρτισης σε ηλεκτρολύτη υψηλής συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων. Συνολικά εξετάστηκαν 14 δοκίμια, εκ των οποίων τα πρώτα δέκα ήταν δοκίμια εφελκυσμού, τα οποία κόπηκαν μέσω δέσμης laser από φύλλο χάλυβα AISI 1010. Τα οκτώ δοκίμια εφελκυσμού υπέστησαν καθοδική φόρτιση με υδρογόνο και τα δύο δεν υπέστησαν καμία ηλεκτρολυτική κατεργασία, με σκοπό να είναι τα πρότυπα δοκίμια (as received) ώστε να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στην ηλεκτρολυτική διάταξη χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη και ως κάθοδος το υπό εξέταση δοκίμιο. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε αραιό θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,2 M με προσθήκη 3g/L αμμωνιοθειοκυανιούχου συμπλόκου ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). Κάθε δοκίμιο εκτέθηκε σε διαφορετικές συνθήκες πυκνότητας ρεύματος και χρόνου (10 και 20 mA/cm<sup>2</sup>, για 6 και 18 ώρες). Ακόμη τέσσερα δοκίμια διαφορετικής γεωμετρίας, υπέστησαν καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> και 20 mA/cm<sup>2</sup>, για 6 και 18 ώρες αντίστοιχα, με σκοπό να μελετηθεί η δυσθραυστότητα τους με την δοκιμή Charpy. Η μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων που ακολουθήθηκε είχε τα στάδια της κοπής, του εγκιβωτισμού, της λείανσης, της στίλβωσης και της χημικής προσβολής. Η μικροδομή των δοκιμίων και η επιφάνειες θραύσης μελετήθηκαν στο ανάστροφο οπτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου εξετάστηκαν με ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Image, SEI) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Back Electron Scatter, BES). Η στοιχειακή ανάλυση της μικροδομής των δοκιμίων, έγινε με χρήση της μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy). Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός έγινε μέσω Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD). Οι μηχανικές ιδιότητες εξετάστηκαν μέσω σκληρομετρήσεων με την μέθοδο Vickers, δοκιμών εφελκυσμού και δοκιμών δυσθραυστότητας (μέθοδος Charpy).

## Abstract

Hydrogen Embrittlement (HE) is a very important phenomenon, as the premature failure of metallic materials and structures due to hydrogen adsorption can be catastrophic and very dangerous. The present thesis studies the effect of hydrogen embrittlement phenomena on the microstructure and mechanical properties of low carbon AISI 1010 steel under the conditions of cathodic loading in high concentration hydrogen cation electrolyte. A total of 14 samples were tested, of which the first ten were tensile samples cut by laser beam from an AISI 1010 steel sheet. The eight tensile samples were submitted to cathodic hydrogen charging and two were not exposed to any electrolytic treatment, in order to be the as-received samples to compare the results. In the electrolytic setup, a graphite electrode was used as the anode and the test sample as the cathode. Sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0.2 M with the addition of 3 g/L of ammonium thiocyanate complex ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) was used as electrolyte. Each sample was exposed to different current density and time conditions (10 and 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , for 6 and 18 hours). Four more specimens of different geometry were subjected to cathodic loading with current densities of 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  and 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , for 6 and 18 hours respectively, in order to examine their brittleness by Charpy impact test. The metallographic preparation of the samples followed the stages of cutting, mounting, grinding, polishing and chemical attack. The microstructure of the samples and fracture surfaces were studied under Reversed Optical Microscope and Scanning Electron Microscope, where they were examined by secondary electron detection (SEI) and backscattered electron detection (BES). The elemental analysis of the microstructure of the samples was performed using X-ray microanalysis (EDS, Energy Dispersive System). Crystal structure analysis was conducted via X-Ray Diffraction (XRD). The mechanical properties were examined on the macro and micro hardness testers using the Vickers Method, the Tensile Test and the Toughness Test (Charpy Method).

# Περιεχόμενα

Πρόλογος-Ευχαριστίες .....	i
Περίληψη .....	ii
Abstract .....	iii
Κατάλογος Διαγραμμάτων .....	vii
Κατάλογος Εικόνων .....	viii
Κατάλογος Πινάκων .....	xiv
Κατάλογος Σχημάτων .....	xv
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος.....	3
2.1. Γενικά στοιχεία για τους χάλυβες.....	3
2.1.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή των χαλύβων .....	3
2.1.2. Εισαγωγικές έννοιες για τους χάλυβες .....	4
2.1.3. Χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα.....	7
2.1.4. Χάλυβας τύπου AISI 1010 .....	8
2.2. Γενικά στοιχεία για το υδρογόνο .....	10
2.2.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή .....	10
2.2.2. Εισαγωγικές έννοιες για το υδρογόνο .....	11
2.3. Μέθοδος καθοδικής φόρτισης υδρογόνου (Cathodic Hydrogen Charging) .....	11
2.3.1. Ηλεκτρολυτική διάταξη και βασικά μεγέθη .....	12
2.4. Μηχανισμός προσρόφησης υδρογόνου στο μέταλλο .....	14
2.5. Διάχυση υδρογόνου στο μέταλλο και θέσεις παρεμβολής στο κρυσταλλικό πλέγμα .....	16
2.6. Είδη καταστροφικών επιδράσεων υδρογόνου στα μεταλλικά συστήματα .....	20
2.7. Φαινόμενο ψαθυροποίησης υδρογόνου σε χάλυβες και οι μηχανισμοί του .....	23
2.7.1. Εισαγωγή .....	23
2.7.2. Η θεωρία σχηματισμού υδριδίων (Hydride Formation Theory) .....	24
2.7.3. Μηχανισμός της διάσπασης της πλεγματικής συνοχής λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Enhanced Decohesion - HEDE).....	24
2.7.4. Ο μηχανισμός της δημιουργίας τοπικής πλαστικότητας λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity-HELP) .....	26
2.7.5. Ο μηχανισμός της έκλυσης διαταραχών λόγω προσρόφησης υδρογόνου (Adsorption Induced Dislocation Emission-AIDE) .....	27

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος.....	30
3.1. Σκοπός.....	30
3.2. Περιγραφή δοκιμίων.....	30
3.3. Πειραματική διάταξη καθοδικής φόρτισης με υδρογόνο.....	32
3.4. Μεταλλογραφική προετοιμασία των πέντε δοκιμίων που αποκόπηκαν από τα δοκίμια εφελκυσμού.....	35
3.4.1. Κοπή.....	35
3.4.2. Εγκιβωτισμός (Mounting).....	36
3.4.3. Λείανση (Grinding).....	37
3.4.4. Στίλβωση (Polishing).....	38
3.4.5. Χημική προσβολή.....	39
3.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού της μικροδομής.....	40
3.5.1. Οπτικό μικροσκόπιο.....	40
3.5.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	41
3.5.3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	44
3.6. Μέθοδοι χαρακτηρισμού μηχανικών ιδιοτήτων.....	46
3.6.1. Σκληρομετρήσεις.....	46
3.6.2. Δοκιμή δυσθραυστότητας.....	49
3.6.3. Δοκιμή εφελκυσμού.....	50
Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα.....	53
4.1. Οπτικό μικροσκόπιο.....	53
4.1.1. Πρότυπο Δοκίμιο (As Received).....	53
4.1.2. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	54
4.1.3. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	58
4.1.4. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	61
4.1.5. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	64
4.2. Μικρογραφίες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM.....	67
4.2.1. Πρότυπο δοκίμιο (As received).....	67
4.2.2. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	67
4.2.3. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	71
4.2.4. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	76

4.2.5. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	78
4.3. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) .....	81
4.4. Μακροσκοπιομετρήσεις.....	83
4.4.1. Πρότυπο Δοκίμιο (As Received) .....	83
4.4.2. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	83
4.4.3. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	84
4.4.4. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	84
4.4.5. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	84
4.4.6. Συγκριτικό διάγραμμα και πίνακας βασικών μεγεθών.....	85
4.5. Μικροσκοπιομετρήσεις.....	86
4.5.1. Πρότυπο Δοκίμιο (As Received) .....	87
4.5.2. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	87
4.5.3. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	90
4.5.4. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	93
4.5.5. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	95
4.6. Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού .....	98
4.7. Θραυστογραφίες στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM .....	107
4.7.1. Πρότυπο Δοκίμιο 2 (As Received).....	107
4.7.2. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	108
4.6.3. Δοκίμιο 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	110
4.6.4. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h.....	111
4.6.5. Δοκίμιο 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h.....	113
4.8. Αποτελέσματα δοκιμών Charpy.....	115
Κεφάλαιο 5. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	117
Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα.....	120
Κεφάλαιο 7. Μελλοντική Έρευνα .....	122
Βιβλιογραφικές Αναφορές .....	123

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

### Κεφάλαιο 2

Διάγραμμα 2.1: Διμερές διάγραμμα φάσεων σίδηρου-άνθρακα .....	8
Διάγραμμα 2.2: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας ατομικού και μοριακού υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης τους από την μεταλλική επιφάνεια, όπου: $E_p$ η ενέργεια φυσικής προσρόφησης, $E_{ch}$ η ενέργεια χημικής προσρόφησης, $E_{diss}$ η ενέργεια διάσπασης του μορίου του υδρογόνου ( $E_{diss}=432$ kJ/mole) και $E_p$ η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την προσρόφηση του υδρογόνου στο μέταλλο .....	15

### Κεφάλαιο 4

Διάγραμμα 4.1: Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X με σάρωση με βήμα $0.02^\circ/\text{sec}$ , σε εύρος $20^\circ - 100^\circ$ .....	82
Διάγραμμα 4.2: Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X με χαμηλού ρυθμού σάρωση με βήμα $0.02^\circ$ , με παραμονή σε κάθε βήμα για 3sec και σε εύρος $30^\circ-50^\circ$ .....	82
Διάγραμμα 4.3: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών σκληρότητας .....	86
Διάγραμμα 4.4: Μεταβολή σκληρότητας δοκιμίου $10 \text{ mA/cm}^2$ -6h συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received) .....	90
Διάγραμμα 4.5: Μεταβολή σκληρότητας δοκιμίου $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received) .....	92
Διάγραμμα 4.6: Μεταβολή σκληρότητας δοκιμίου $20 \text{ mA/cm}^2$ -6h συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received) .....	95
Διάγραμμα 4.7: Μεταβολή σκληρότητας δοκιμίου $20 \text{ mA/cm}^2$ -18h συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received) .....	97
Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων (A.R.) 1 και 2 .....	99
Διάγραμμα 4.9: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων $H_2$ - $10 \text{ mA/cm}^2$ -6h a και b .....	100
Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων $H_2$ - $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h a και b .....	101
Διάγραμμα 4.11: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων $H_2$ - $20 \text{ mA/cm}^2$ -6h a και b .....	102
Διάγραμμα 4.12: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων $H_2$ - $20 \text{ mA/cm}^2$ -18h a και b .....	103
Διάγραμμα 4.13: Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών εφελκυσμού όλων των δοκιμίων .....	104
Διάγραμμα 4.14: Συγκριτικό διάγραμμα μέγιστης εφελκυστικής αντοχής των δοκιμίων .....	105
Διάγραμμα 4.15: Συγκριτικό διάγραμμα ορίου θραύσης των δοκιμίων .....	105
Διάγραμμα 4.16: Συγκριτικό διάγραμμα ορίου διαρροής των δοκιμίων .....	106
Διάγραμμα 4.17: Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων .....	106
Διάγραμμα 4.18: Διάγραμμα αποροφούμενης ενέργειας συναρτήσει του χρόνου .....	116



# Κατάλογος Εικόνων

## Κεφάλαιο 2

Εικόνα 2.1:Κυψελίδα της χωροκεντρωμένης κυβικής δομής (BCC) .....	5
Εικόνα 2.2: Κυψελίδα της έδροκεντρωμένης κυβικής δομής (FCC) .....	5
Εικόνα 2.3: Κυψελίδα της χωροκεντρωμένης τετραγωνικής δομής (BCT) που κρυσταλλώνεται ο μαρτενσίτης, όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα άτομα σιδήρου και οι μαύρες μικρότερες σφαίρες είναι τα άτομα άνθρακα .....	6
Εικόνα 2.4: Κυψελίδα του ορθορομβικού κρυσταλλικού συστήματος που κρυσταλλώνεται ο σεμεντίτης, όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα άτομα σιδήρου και οι μαύρες μικρότερες σφαίρες είναι τα άτομα άνθρακα.....	6
Εικόνα 2.5: Ηλεκτρολυτικό κελί κατά την μέθοδο καθοδικής φόρτισης υδρογόνου.....	12
Εικόνα 2.6: Σημειακές ατέλειες στην κρυσταλλική δομή ενός μετάλλου λόγω ατόμων παρεμβολής, όπου με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα άτομα του μετάλλου και με μπλε χρώμα τα άτομα υδρογόνου.....	16
Εικόνα 2.7: Ατέλειες κρυσταλλικού πλέγματος και παγίδευση υδρογόνου .....	19
Εικόνα 2.8: Μηχανισμός της θεωρίας σχηματισμού υδριδίων.....	24
Εικόνα 2.9: Μηχανισμός της διάσπασης της πλεγματικής συνοχής λόγω διάχυσης υδρογόνου (HEDE) όπου παρουσιάζεται εφελκυστικός διαχωρισμός των ατόμων λόγω εξασθένησης των διατομικών δεσμών από i) υδρογόνο στο πλέγμα, ii) προσροφημένο υδρογόνο και (iii) υδρογόνο στις διεπιφάνειες σωματιδίων-μητρικής φάσης.....	26
Εικόνα 2.10: Μηχανισμός της δημιουργίας τοπικής πλαστικότητας λόγω διάχυσης υδρογόνου (HELP) .....	27
Εικόνα 2.11: Μηχανισμός της έκλυσης διαταραχών λόγω προσρόφησης υδρογόνου (AIDE) ....	28
Εικόνα 2.12: Μηχανισμός της θεωρίας της εσωτερικής πίεσης. (a) άτομα υδρογόνου συσσωρεύονται σε κενά, (b)τα άτομα στα κενά επανασυνδέονται προς σχηματισμό μοριακού υδρογόνου, (c) η περιοχή αυτή συγκέντρωσης μοριακού υδρογόνου αναπτύσσεται και (d) Αναπτύσσονται ρωγμές από το τοίχωμα της περιοχής αυτής όταν η εσωτερική πίεση υπερβεί την αντοχή σε εφελκυσμό και η περιοχή συγκέντρωσης μοριακού υδρογόνου φτάσει σε ένα κρίσιμο μέγεθος. ....	29

## Κεφάλαιο 3

Εικόνα 3.1: Δοκίμια εφελκυσμού που αποκόπηκαν από φύλλο χάλυβα μέσω δέσμης laser .....	30
Εικόνα 3.2: Πρότυπο δοκίμιο (as received) .....	31
Εικόνα 3.3: Ηλεκτρολυτική διάταξη καθοδικής φόρτισης με υδρογόνο .....	33
Εικόνα 3.4: Υδρόψυκτος πολύστροφος δισκοτόμος Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών .....	36
Εικόνα 3.5: Σκληρυντής και εποξική ρητίνη αντίστοιχα .....	36
Εικόνα 3.6: Εγκιβωτισμένα δοκίμια .....	37
Εικόνα 3.7: Περιστροφικό τριβείο Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών .....	38
Εικόνα 3.8: Υγρό στίλβωσης.....	38

Εικόνα 3.9: Αδαμαντόπαστα μεγέθους 3 $\mu\text{m}$ .....	39
Εικόνα 3.10: Αδαμαντόπαστα μεγέθους 1 $\mu\text{m}$ .....	39
Εικόνα 3.11: Σίλικα μεγέθους 50 nm.....	39
Εικόνα 3.12: Ανάστροφο οπτικό μικροσκόπιο Olympus Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών .....	40
Εικόνα 3.13: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών .....	41
Εικόνα 3.14: Δέσμη ηλεκτρονίων και εσωτερική διάταξη Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου Σάρωσης – SEM.....	42
Εικόνα 3.15: Σχηματική απεικόνιση προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.....	43
Εικόνα 3.16: Περιθλασίμετρο Ακτίνων X – XRD της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών .....	44
Εικόνα 3.17: Σχηματική απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα .....	45
Εικόνα 3.18: Διάταξη Περίθλασιμετρίας Ακτίνων X.....	46
Εικόνα 3.19: Διαδικασία σκληρομέτρησης με τη μέθοδο Vickers.....	47
Εικόνα 3.20: Μάκροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών .....	48
Εικόνα 3.21: Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών .....	48
Εικόνα 3.22: Δοκιμή δυσθραυστότητας- Μέθοδος Charpy .....	49
Εικόνα 3.23: Δοκιμή εφελκυσμού .....	50
Εικόνα 3.24: Τελική θραύση δοκιμίου στη δοκιμή εφελκυσμού .....	51
Εικόνα 3.25: Δοκίμιο εφελκυσμού .....	51
<b>Κεφάλαιο 4</b>	
Εικόνα 4.1: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του πρότυπου δοκιμίου (A.R.) σε μεγέθυνση x100.....	53
Εικόνα 4.2: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του πρότυπου δοκιμίου (A.R.) σε μεγέθυνση x200.....	53
Εικόνα 4.3: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του πρότυπου δοκιμίου (A.R.) σε μεγέθυνση x500.....	54
Εικόνα 4.4: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x100.....	55
Εικόνα 4.5: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x200.....	56
Εικόνα 4.6: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x200.....	56
Εικόνα 4.7: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x200.....	57

Εικόνα 4.8: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x500.....	57
Εικόνα 4.9: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x100.....	58
Εικόνα 4.10: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x100.....	59
Εικόνα 4.11: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x200.....	59
Εικόνα 4.12: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x200.....	60
Εικόνα 4.13: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x500.....	60
Εικόνα 4.14: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x100.....	61
Εικόνα 4.15: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x100.....	62
Εικόνα 4.16: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x100.....	62
Εικόνα 4.17: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x200.....	63
Εικόνα 4.18: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x500.....	63
Εικόνα 4.19: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x100.....	64
Εικόνα 4.20: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x100.....	65
Εικόνα 4.21: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x100.....	65
Εικόνα 4.22: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x200.....	66
Εικόνα 4.23: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x500.....	66
Εικόνα 4.24: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου σε μεγέθυνση x1500 .....	67
Εικόνα 4.25: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου σε μεγέθυνση x2000 .....	67
Εικόνα 4.26: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x1000 .....	68
Εικόνα 4.27: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x2500 .....	69



Εικόνα 4.48: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x50.....	92
Εικόνα 4.49: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x50.....	93
Εικόνα 4.50: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x50.....	94
Εικόνα 4.51: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x50.....	94
Εικόνα 4.52: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x50.....	96
Εικόνα 4.53: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x50.....	96
Εικόνα 4.54: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x50.....	97
Εικόνα 4.55: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x400 .....	107
Εικόνα 4.56: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x1200 .....	107
Εικόνα 4.57: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x1600 .....	108
Εικόνα 4.58: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x1600 .....	108
Εικόνα 4.59: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x80 .....	109
Εικόνα 4.60: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x100 .....	109
Εικόνα 4.61: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x600.....	109
Εικόνα 4.62: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x2000 .....	109
Εικόνα 4.63: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x2700.....	110
Εικόνα 4.64: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x40 .....	110
Εικόνα 4.65: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x300 .....	110
Εικόνα 4.66: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x1000.....	111
Εικόνα 4.67: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x1400 .....	111

Εικόνα 4.68: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x2700 .....	111
Εικόνα 4.69: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x40 .....	112
Εικόνα 4.70: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x180 .....	112
Εικόνα 4.71: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x350 .....	112
Εικόνα 4.72: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x1000 .....	112
Εικόνα 4.73: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -6h σε μεγέθυνση x2700 .....	113
Εικόνα 4.74: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x30 .....	114
Εικόνα 4.75: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x70 .....	114
Εικόνα 4.76: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x170 .....	114
Εικόνα 4.77: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x650.....	114
Εικόνα 4.78: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x700 .....	115
Εικόνα 4.79: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm <sup>2</sup> -18h σε μεγέθυνση x1500 .....	115

# Κατάλογος Πινάκων

## Κεφάλαιο 2

Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση (%κ.β.) του χάλυβα AISI 1010.....9

Πίνακας 2.2: Μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα AISI 1010.....9

## Κεφάλαιο 3

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση (%κ.β.) του χάλυβα AISI 1010.....30

Πίνακας 3.2: Δοκίμια (AISI 1020) σε καθοδική φόρτιση υδρογόνου με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup>.....32

Πίνακας 3.3: Δοκίμια σε καθοδική φόρτιση υδρογόνου με πυκνότητα ρεύματος 20 mA/cm<sup>2</sup> ....32

## Κεφάλαιο 4

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων πρότυπου δοκιμίου (A.R.).....83

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h.....83

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h.....84

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h.....84

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h.....85

Πίνακας 4.6: Πίνακας βασικών μεγεθών των τιμών σκληρότητας .....86

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων πρότυπου δοκιμίου (A.R.).....87

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h .....88

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h .....89

Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h .....89

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h ....91

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h ....91

Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h ....92

Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h .....93

Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h .....94

Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h .....94

Πίνακας 4.17: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h ....96

Πίνακας 4.18: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h ....96

Πίνακας 4.19: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h ....97

Πίνακας 4.20: Μηχανικές ιδιότητες πρότυπων δοκιμίων (A.R.) 1 και 2.....99

Πίνακας 4.21: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων H<sub>2</sub>-10 mA/cm<sup>2</sup>-6h a και b ..... 100

Πίνακας 4.22: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων H<sub>2</sub>-10 mA/cm<sup>2</sup>-18h a και b..... 101

Πίνακας 4.23: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων H<sub>2</sub>-20 mA/cm<sup>2</sup>-6h a και b ..... 102

Πίνακας 4.24: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων H<sub>2</sub>-20 mA/cm<sup>2</sup>-18h a και b ..... 103

Πίνακας 4.25: Αποτελέσματα δοκιμών δυσθραυστότητας ..... 115

# Κατάλογος Σχημάτων

## Κεφάλαιο 2

Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μικροδομής περλίτη .....	7
Σχήμα 2.2: Οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις παρεμβολής στις δομές FCC, HCP και BCC αντίστοιχα.....	17

## Κεφάλαιο 3

Σχήμα 3.1: Διαστάσεις δοκιμίων εφελκυσμού .....	34
Σχήμα 3.2: Διαστάσεις δοκιμίων δυσθραστότητας .....	35

## Κεφάλαιο 4

Σχήμα 4.1: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.27 .....	69
Σχήμα 4.2: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.28 .....	70
Σχήμα 4.3: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.29 .....	71
Σχήμα 4.4: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.30 .....	73
Σχήμα 4.5: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.31 .....	74
Σχήμα 4.6: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.33 .....	76
Σχήμα 4.7: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.36 .....	78
Σχήμα 4.8: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.40 .....	80



## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Η πρόωρη αστοχία των μεταλλικών υλικών λόγω της προσρόφησης υδρογόνου αποτελεί ένα σύνθετο φαινόμενο, το οποίο ονομάζεται ψαθυροποίηση υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement). Πρώτη φορά έγινε αναφορά για την ευαισθησία ορισμένων μεταλλικών υλικών στα φαινόμενα ψαθυροποίησης το 1874 από τον Johnson W.H. και τους συνεργάτες του [1]. Μέχρι σήμερα έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες για μελέτη της επίδρασης του υδρογόνου στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών και την κατανόηση των πολύπλοκων μηχανισμών της ψαθυροποίησης υδρογόνου, χωρίς όμως να έχει διασαφηνιστεί πλήρως το φαινόμενο.

Η ψαθυροποίηση υδρογόνου είναι εξαιρετικά σημαντικό θέμα σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, δεδομένου ότι η αιφνίδια αστοχία χαλύβδινων υλικών μπορεί να αποβεί τόσο επικίνδυνη για ατυχήματα όσο και κοστοβόρα. Η απορρόφηση ατόμων υδρογόνου μπορεί να γίνει στην παραγωγή, στην επεξεργασία ή στο φινίρισμα του υλικού, καθώς και σε διεργασίες στις οποίες εκτίθεται ο χάλυβας σε περιβάλλοντα υδρογόνου, σε χημικές ουσίες ή αέρια που περιέχουν υδρογόνο (π.χ. οξέα, υδρόθειο) [2]. Ακόμη, τέτοιες αστοχίες λαμβάνουν χώρα όταν εφαρμόζεται η μέθοδος της καθοδικής προστασίας από διάβρωση. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την αντιδιαβρωτική προστασία αγωγών, εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού, δεξαμενών αποθήκευσης, πλοίων, πλατφορμών παραγωγής ανοικτής θάλασσας κλπ. Πιο συγκεκριμένα, κατά την μέθοδο αυτή, ο αγωγός ή η εκάστοτε κατασκευή φορτίζεται με ηλεκτρικό ρεύμα από μια εξωτερική πηγή, ώστε να καθίσταται κάθοδος και να προστατεύεται από την διάβρωση [3]. Όμως κατά την εφαρμογή της μεθόδου, εκτός από την αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα προκαλείται και προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου στην επιφάνεια του. Η προσρόφηση αυτή του υδρογόνου σε συνδυασμό με τις υψηλές τάσεις και πιέσεις που ασκούνται σε τέτοιες κατασκευές, όπως είναι οι σωλήνες μεταφοράς πετρελαίου ή φυσικού αερίου οδηγεί τον χάλυβα σε πρόωρη ψαθυρή αστοχία.

Συνεπώς, κρίθηκε σκόπιμο στην παρούσα πειραματική εργασία η μελέτη της επίδρασης του ατομικού υδρογόνου σε χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (AISI 1010) υπό την επίδραση καθοδικής φόρτισης σε ηλεκτρολύτη υψηλής συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων. Ειδικότερα, μελετήθηκε η μικροδομή και οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών, τα οποία είχαν υποστεί καθοδική φόρτιση με διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης.

Η παρούσα εργασία διαρθρώνεται σε έξι Κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 2 αναπτύσσεται το θεωρητικό υπόβαθρο των διεργασιών που σχετίζονται με το φαινόμενο της ψαθυροποίησης υδρογόνου. Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και οι εργαστηριακές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν. Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν και παρατίθενται οι μικρογραφίες των δοκιμών. Στο Κεφάλαιο 5 γίνεται ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων και η

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

σύγκριση των δοκιμίων. Τέλος, στο Κεφάλαιο 6 παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία.

## Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Μέρος

### 2.1. Γενικά στοιχεία για τους χάλυβες

#### 2.1.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή των χαλύβων

Τα μέταλλα που πρόσεξε πρώτη φορά ο άνθρωπος ήταν αυτά που βρίσκονται στη φύση σε αυτοφυή κατάσταση, δηλαδή ο χρυσός, ο χαλκός και ο άργυρος. Στην Ελλάδα η πρώτη χρήση των μετάλλων έγινε στη Μέση νεολιθική εποχή (6<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ.) αλλά η ευρεία χρήση τους άργησε να διαδοθεί, αφού μόνο στο τέλος της Νεολιθικής εποχής έχουν βρεθεί κάποια σπάνια μεταλλικά αντικείμενα [4].

Η εποχή του Σιδήρου διαδέχεται την εποχή του Χαλκού, με τον σίδηρο να αντικαθιστά το χαλκό στην κατασκευή εργαλείων και όπλων. Στην Ελλάδα η εκτεταμένη χρήση του σιδήρου συμπίπτει με την πτώση του μυκηναϊκού πολιτισμού (περίπου το 1.200 π.Χ.), ο οποίος καταστρέφεται πιθανότατα από την μετανάστευση λαών, των οποίων τα όπλα ήταν από σίδηρο [4].

Στην πραγματικότητα, ο άνθρωπος γνώριζε για τον σίδηρο ήδη από την εποχή του λίθου, καθώς τα αρχαιότερα σιδηρά αντικείμενα προέρχονται από τάφους στο Βόρειο Ιράκ (5.000 π.Χ.) και στο Νότιο Ιράν (4.600-4.100 π.Χ.). Η ευρεία χρήση του όμως άργησε λόγω των δυσκολιών που υπήρχαν κατά την παραγωγή του. Ο σίδηρος παράχθηκε πρώτη φορά από τον άνθρωπο περίπου το 3000 π.Χ. με την μέθοδο της αναγωγής. Η παραγωγή του σιδήρου είναι πιθανόν να έγινε τυχαία σε καμίνους τήξεως χαλκού, όταν ο άνθρωπος, χωρίς να το γνωρίζει, δοκίμασε να τήξει μεταλλεύματα σιδήρου αντί για μεταλλεύματα χαλκού. Όμως, η τήξη του σπογγώδη σιδήρου ώστε να απελευθερωθεί το μέταλλο και να αποβληθεί η σκωρία ήταν πολύ δύσκολη εκείνη την εποχή, καθώς απαιτείτο να αναπτυχθούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 1200°C [4] [5].

Περίπου το 1.400 π.Χ. στην Ασία και το 1.000 π.Χ. στην Ελλάδα, με ενανθράκωση του σιδήρου προέκυψε ο χάλυβας. Σημαντικό πλεονέκτημα του χάλυβα έναντι των άλλων κραμάτων και μετάλλων που είχαν ανακαλυφθεί ήταν η ιδιότητα του να σκληραίνει με την απότομη ψύξη του σε νερό (βαφή). Η ιδιότητα του αυτή τον κατέστησε ιδανικό για την κατασκευή εργαλείων και όπλων. Αξίζει να σημειωθεί, πως ο αρχαίος άνθρωπος παρόλο που εφάρμοζε την τεχνική της ενανθράκωσης στο σίδηρο, δεν είχε κατανοήσει τον ρόλο του άνθρακα στην παραγωγή χάλυβα. Εκείνη την εποχή δηλαδή ο σιδηρουργός πίστευε πως η φωτιά καθάριζε τον σίδηρο ή τον διαμόρφωνε με κάποιο τρόπο. Ο πραγματικός ρόλος του άνθρακα στην παραγωγή χάλυβα και το γεγονός ότι ο χάλυβας είναι κράμα άργησαν ανακαλύφθηκαν περίπου 3.000 χρόνια αργότερα στο τέλος του 18<sup>ου</sup> αιώνα μ.Χ. [4].

Το 1.300 μ.Χ. έγινε γνωστή στην Ευρώπη από την Κίνα η μέθοδος παραγωγής ρευστού χυτοσιδήρου. Άρχισαν, λοιπόν, να κατασκευάζονται μεγαλύτερες φρεατώδεις κάμινοι με καλύτερα συστήματα εμφύσησης. Συνεπώς, επιτυγχάνονταν υψηλότερες θερμοκρασίες στην κάμινο και αυξανόταν ο χρόνος παραμονής του υλικού, με αποτέλεσμα να υπάρχει ο απαραίτητος χρόνος για να διαχυθεί ο άνθρακας στον σίδηρο και να μειωθεί το σημείο τήξης του μετάλλου. Όμως, ο ρευστός αυτός χυτοσίδηρος όταν στερεοποιούταν δεν ήταν ελατός και όλκιμος και συνεπώς οι δυνατότητες χρήσης του ήταν περιορισμένες [6].

Μέχρι το 1.700 μ.Χ. η παραγωγή του χάλυβα και του χυτοσιδήρου ήταν περιορισμένη, λόγω των δυσκολιών που υπήρχαν στις μεθόδους παραγωγής. Το 1740 παράχθηκε ομοιογενής και ελατός χάλυβας από τον Benjamin Huntsman, με τήξη και απανθράκωση χυτοσιδήρου. Εκείνη την εποχή παρόλο που με την χρήση της υψικαμίνου ήταν δυνατή η παραγωγή χυτοσιδήρου, το πρόβλημα ήταν η μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα, καθώς οι μέθοδοι που υπήρχαν είχαν περιορισμένη δυναμικότητα. Για αυτό τεράστια τεχνολογική αλλαγή, αποτέλεσε το 1856 η μέθοδος Bessemer, η οποία ήταν η πρώτη μαζικής κλίμακας μετατροπή ρευστού χυτοσιδήρου σε χάλυβα, δηλαδή η τήξη και απανθράκωση χυτοσιδήρου. Ένα χρόνο αργότερα το 1857, αναπτύχθηκε μια ακόμα μέθοδος παραγωγής χάλυβα από ρευστό χυτοσίδηρο, η μέθοδος της έμφλογης καμίνου (κάμινος Siemens-Martin). Μια ακόμη μέθοδος που περιγράφηκε από τον Siemens το 1880 ήταν η μέθοδος τήξης του χάλυβα με ηλεκτρικό τόξο συνεχούς ρεύματος. Η μέθοδος αυτή υλοποιήθηκε 20 χρόνια αργότερα (1900) από τον Heroult στην Γαλλία και εφαρμόστηκε το 1906 στις ΗΠΑ. Το 1920 στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε εναλλασσόμενο ρεύμα και το 1940 γινόταν παραγωγή χάλυβα με την μέθοδο αυτή σε μεγάλες ποσότητες [6].

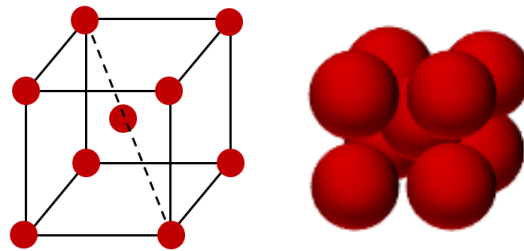
### 2.1.2. Εισαγωγικές έννοιες για τους χάλυβες

Ο χάλυβας είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το σκυρόδεμα και το ξύλο, ενώ στην σημερινή εποχή οι χάλυβες αποτελούν πάνω από το 80% των βιομηχανικών κραμάτων. Χάλυβες είναι τα στερεά διαλύματα παρεμβολής του άνθρακα στον σίδηρο, με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0,025 έως 2,1%. Παρόλο που το σημαντικότερο κραματικό στοιχείο τους είναι ο άνθρακας, συνήθως περιέχουν και κάποιες μικρές ποσότητες άλλων κραματικών στοιχείων, οι οποίες δεν υπερβαίνουν το 1%. Τα στοιχεία αυτά προστέθηκαν είτε στοχευμένα με σκοπό να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος είτε εισήλθαν κατά την χύτευση του αντικειμένου [7].

Εξαιτίας της αλλοτροπικής συμπεριφοράς του σιδήρου, στο χάλυβα σχηματίζονται δύο στερεά διαλύματα παρεμβολής, ο φερρίτης και ο ωστενίτης. Ο φερρίτης είναι στερεό διάλυμα παρεμβολής σιδήρου-άνθρακα, που έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC), η οποία παρουσιάζεται στην *Εικόνα 2.1*. Εμφανίζεται ως α-φερρίτης και δ-φερρίτης σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες αντίστοιχα. Ο α-φερρίτης είναι μια μη πυκνή δομή, η οποία είναι σταθερή στην θερμοκρασιακή περιοχή 0-912°C και η μέγιστη στερεά διαλυτότητα του άνθρακα στον α-

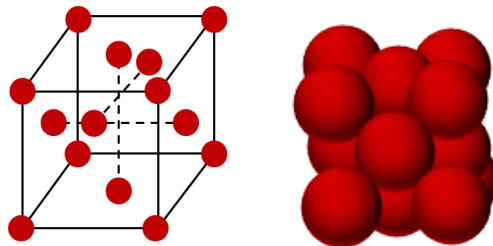
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

φέρριτη είναι 0,025% στους 723°C [5]. Ο δ-φερρίτης εμφανίζεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1394-1538°C) και δεν παρουσιάζει τεχνολογικό ενδιαφέρον, αφού στο θερμοκρασιακό εύρος που είναι σταθερή η δομή του δεν γίνεται κάποια τεχνολογική εφαρμογή. Όμως, επειδή είναι η πρώτη φάση που σχηματίζεται κατά την στερεοποίηση ενός τήγματος, παρουσιάζει ερευνητικό ενδιαφέρον [8].



*Εικόνα 2.1:Κυψελίδα της χωροκεντρωμένης κυβικής δομής (BCC)*

Ο ωστενίτης είναι στερεό διάλυμα παρεμβολής σιδήρου-άνθρακα, που έχει εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC), η οποία παρουσιάζεται στην *Εικόνα 2.2*. Πρόκειται για μια πυκνή δομή, η οποία υφίσταται συνήθως σε θερμοκρασίες άνω των 727 °C, με μέγιστη στερεά διαλυτότητα του άνθρακα στον ωστενίτη να είναι 2,1% στους 1147°C [5].

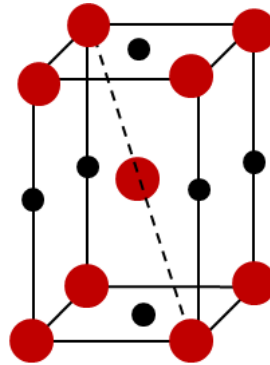


*Εικόνα 2.2: Κυψελίδα της έδροκεντρωμένης κυβικής δομής (FCC)*

Μια τρίτη φάση που συναντάται στον χάλυβα, είναι ο μαρτενσίτης. Ο μαρτενσίτης είναι ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα παρεμβολής σιδήρου-άνθρακα με χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή (BCT) (*Εικόνα 2.3*) που προκύπτει κατά την ταχεία ψύξη της φάσης του ωστενίτη. Πιο συγκεκριμένα, κατά την ταχεία ψύξη του ωστενίτη τα άτομα του άνθρακα δεν προλαβαίνουν να απορροφηθούν στην φάση του φερρίτη και του ωστενίτη και εγκλωβίζονται στα οκταεδρικά κενά μιας χωροκεντρωμένης κυβικής δομής (BCC) [8]. Με αυτό τον τρόπο, ο ένας άξονας της κυψελίδας, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 2.3* γίνεται πολύ μεγαλύτερος των άλλων δύο και έτσι προκύπτει μια χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή (BCT). Η φάση του μαρτενσίτη σπάνια

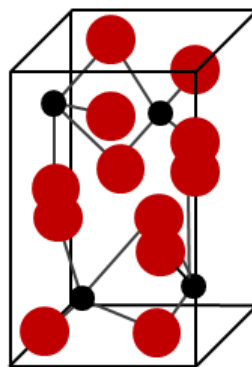
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

συναντάται σε χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, συνεπώς δεν θα γίνει περαιτέρω αναφορά στην παρούσα διπλωματική εργασία.



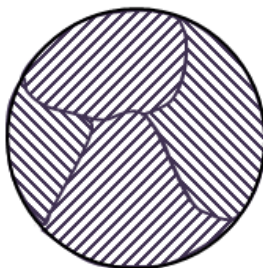
**Εικόνα 2.3:** Κοψελλίδα της χωροκεντρωμένης τετραγωνικής δομής (BCT) που κρυσταλλώνεται ο μαρτενσίτης, όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα άτομα σιδήρου και οι μαύρες μικρότερες σφαίρες είναι τα άτομα άνθρακα

Στην μικροδομή ενός χάλυβα συναντάται επίσης ο σεμεντίτης. Ο σεμεντίτης είναι ένα καρβίδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), το οποίο αποτελεί μια σταθερή χημική ένωση με 6,67% κ.β. άνθρακα και κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα (Εικόνα 2.4). Στην περίπτωση των υποευτηκτοειδών ανθρακούχων χάλυβων, όπως ο χάλυβας που θα εξεταστεί στην παρούσα εργασία, ο σεμεντίτης συναντάται στον περλίτη. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη μεταλλογραφική παρατήρηση με χρήση τεχνικών μικροσκοπίας, στον κόκκο του περλίτη, σεμεντίτης είναι οι σκουρόχρωμες περιοχές, οι οποίες εναλλάσσονται με τις ανοιχτόχρωμες περιοχές του περλίτη, οι οποίες είναι φερρίτης.



**Εικόνα 2.4:** Κοψελλίδα του ορθορομβικού κρυσταλλικού συστήματος που κρυσταλλώνεται ο σεμεντίτης, όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα άτομα σιδήρου και οι μαύρες μικρότερες σφαίρες είναι τα άτομα άνθρακα

Τέλος, έχει σημασία να γίνει μια σύντομη αναφορά στην ευτηκτοειδή δομή που ονομάζεται περλίτης. Περλίτης ονομάζεται η δομή, η οποία αποτελείται από ζωνώδεις εναλλαγές των φάσεων φερρίτη και σεμεντίτη (Σχήμα 2.1). Η δομή αυτή, σχηματίζεται κατά την αργή ψύξη του ωστενίτη, σύμφωνα με την ευτηκτοειδή αντίδραση στους  $727^{\circ}\text{C}$  [8]. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνει χώρα ο περλιτικός μετασχηματισμός, ο οποίος είναι ένας διαχυσιακός μετασχηματισμός, κατά τον οποίο ο ωστενίτης μετασχηματίζεται σε περλίτη.



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μικροδομής περλίτη

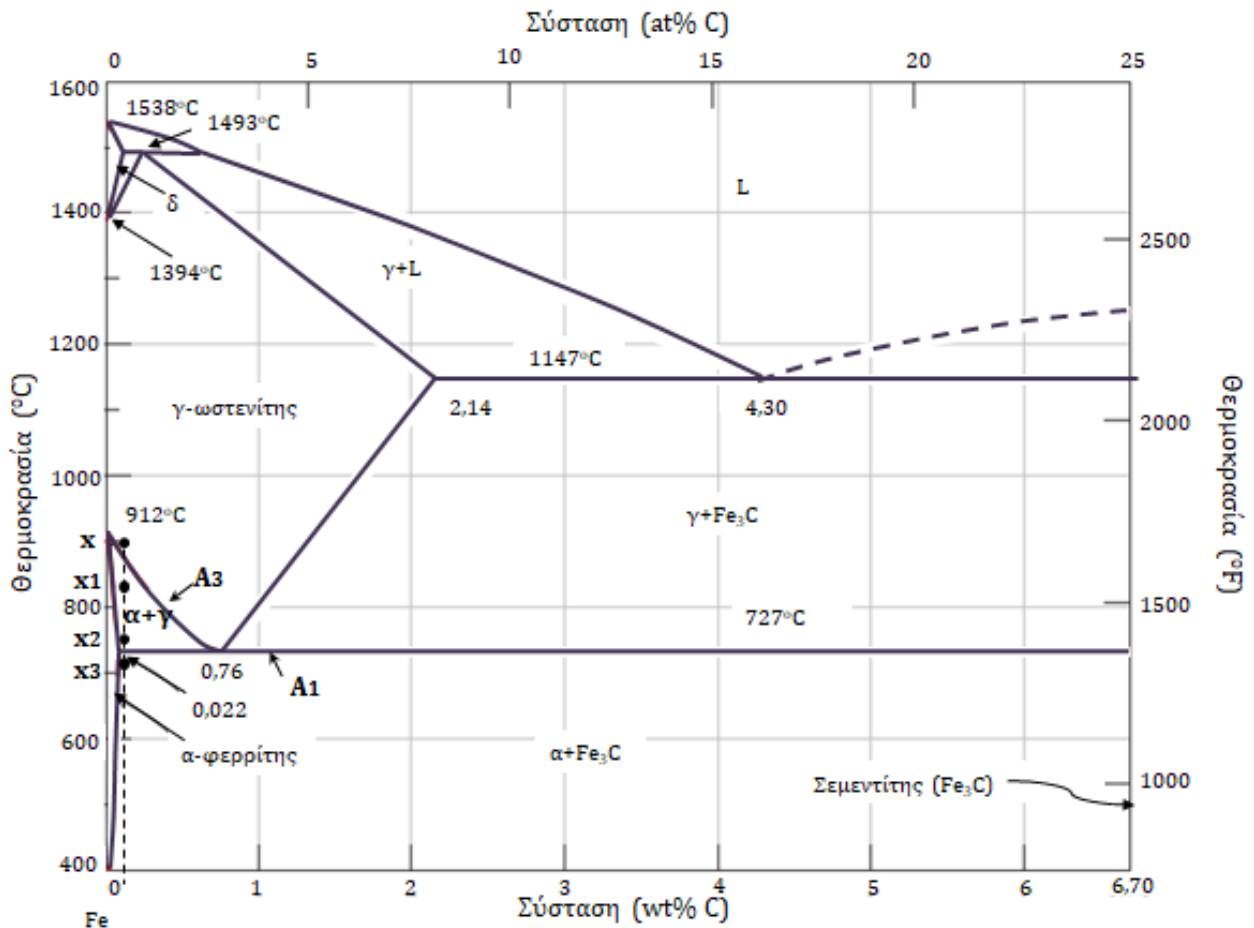
### 2.1.3. Χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα

Οι χάλυβες ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα διακρίνονται σε ευτηκτοειδείς ( $C=0,76\%$ ), σε υποευτηκτοειδείς ( $C<0,76\%$ ) και σε υπερευτηκτοειδείς ( $C>0,76\%$ ). Στην παρούσα εργασία εξετάζονται υποευτηκτοειδείς χάλυβες και πιο συγκεκριμένα χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα ( $<0,25\% C$ ). Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθεί χρησιμοποιήθηκε χάλυβας AISI 1010, με περιεκτικότητα σε άνθρακα περίπου  $0,1\%$ .

Στο Διάγραμμα 2.1 παρουσιάζεται η αργή ψύξη ενός υποευτηκτοειδή χάλυβα με περιεκτικότητα σε άνθρακα  $0,1\%$  από τους  $900^{\circ}\text{C}$  (σημείο X) μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο σημείο X, το οποίο είναι λίγο πάνω από την  $A_3$ , ο χάλυβας αποτελείται αποκλειστικά από ωστενίτη. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται κάτω από την  $A_3$  (σημείο  $x_1$ ), τότε ο ωστενίτης μετασχηματίζεται σε φερρίτη, όπου ο φερρίτης κρυσταλλώνεται στα όρια των ωστενιτικών κόκκων. Στην συνέχεια, όσο μειώνεται η θερμοκρασία από το σημείο  $x_1$  έως στο  $x_2$  σχηματίζεται όλο και περισσότερος φερρίτης και ο ωστενίτης που έχει απομείνει εμπλουτίζεται συνεχώς σε άνθρακα, μέχρι να αποκτήσει την ευτηκτοειδή σύσταση στην καμπύλη  $A_1$ . Έτσι, όταν μειώνεται η θερμοκρασία κάτω από την  $A_1$  (σημείο  $x_3$ ), θα πραγματοποιηθεί η ευτηκτοειδής αντίδραση και ο ωστενίτης μετασχηματίζεται σε περλίτη και ο μετασχηματισμός, που λαμβάνει χώρα είναι διαχυσιακός. Η ίδια σύσταση και μικρογραφία διατηρείται, κατά την περαιτέρω ψύξη του χάλυβα. Συνεπώς οι υποευτηκτοειδείς χάλυβες, χαρακτηρίζονται ως φερριτοπερλιτικοί, καθώς αποτελούνται από προευτηκτοειδή φερρίτη και περλίτη. Όμως, σε ένα χάλυβα με περιεκτικότητα σε άνθρακα  $0,1\%$ , το ποσοστό του άνθρακα είναι πολύ μικρό και

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

κατά συνέπεια στη μικροδομή του οι φερριτικές περιοχές θα επικρατούν, ενώ οι περλιτικές περιοχές θα παρατηρούνται σε πολύ μικρό ποσοστό κυρίως στα όρια των κόκκων του φερρίτη.



Διάγραμμα 2.1: Διμερές διάγραμμα φάσεων σίδηρου-άνθρακα

Πηγή: [9] με προσαρμογή

Τέλος, οι χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα χαρακτηρίζονται από καλή διαμορφωσιμότητα και συγκολλησιμότητα, χαμηλή μηχανική αντοχή και χαμηλό κόστος [10].

#### 2.1.4. Χάλυβας τύπου AISI 1010

Ο χάλυβας AISI 1010 είναι υποευτηκτοειδής χάλυβας με περιεκτικότητα σε άνθρακα περίπου 0,1% και χαρακτηρίζεται από υψηλή ολκιμότητα, διαμορφωσιμότητα και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η χημική του σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1. Οι περισσότεροι χάλυβες



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι ουσιαστικά καθαρός σίδηρος με μικρές ποσότητες κραματικών στοιχείων, όπως είναι και στην συγκεκριμένη περίπτωση το μαγγάνιο. Ο χάλυβας AISI 1010, που εξετάζεται στην παρούσα εργασία, μπορεί να θεωρηθεί ως καθαρός σίδηρος (99,9% Fe), καθώς ο άνθρακας είναι σε τόσο χαμηλή ποσότητα που αντιμετωπίζεται ως υπολειμματικό στοιχείο [11].

**Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση (%κ.β.) του χάλυβα AISI 1010.**

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Al	Fe
0,108	0,529	0,04	<0,01	<0,01	0,038	0,044	0,059	0,062	Balance

Επιπλέον στον Πίνακα 2.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα AISI 1010.

**Πίνακας 2.2: Μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα AISI 1010.**

Μηχανικές ιδιότητες	
Αντοχή σε εφελκυσμό (Tensile Strength)	365 MPa
Όριο διαρροής (Yield Strength)	305 MPa
Μέτρο ελαστικότητας (Modulus of Elasticity)	190-210 GPa
Σκληρότητα (Hardness, Vickers)	108 HV

Η μικροδομή του χάλυβα AISI 1010, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αποτελείται από φερριτικές και περλιτικές περιοχές. Οι φερριτικές περιοχές επικρατούν, ενώ οι περλιτικές αναπτύσσονται κυρίως στα όρια των κόκκων του φερρίτη, επειδή το ποσοστό του άνθρακα είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Η θεωρητική αναλογία φερρίτη και περλίτη στην μικροδομή, μπορεί να προσδιοριστεί μέσω του κανόνα του μοχλού. Πιο συγκεκριμένα, στο σημείο  $x_2$  του Διαγράμματος 1 η μικροδομή αποτελείται από φερρίτη και ωστενίτη με αναλογία:

$$f_{\text{ferrite}} = \frac{0,76 - 0,1}{0,76 - 0,022} = 89,4\%$$

$$f_{\text{Austenite}} = \frac{0,1 - 0,022}{0,76 - 0,022} = 10,6\%$$

Με αργή ψύξη του υλικού κάτω από την θερμοκρασία  $A_1$  (727°C) του Διαγράμματος 2.1, η ευτηκτοειδής αντίδραση θα μετασχηματίσει τον ωστενίτη σε περλίτη. Συνεπώς, η μικροδομή του χάλυβα AISI 1010 θεωρητικά θα αποτελείται από 89,4% φερρίτη και 10,6% περλίτη. Όμως, επειδή η περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα είναι πολύ μικρή, ο σχηματισμός περλίτη είναι

δύσκολος. Συνεπώς, αναμένονται νησίδια σεμεντίτη περιμετρικά των κόκκων φερρίτη στην μικροδομή του συγκεκριμένου χάλυβα.

Το υψηλό ποσοστό φερρίτη, που υπολογίστηκε, προσδίδει καλή ολκιμότητα, διαμορφωσιμότητα και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα στο χάλυβα. Χάρη σε αυτά τα χαρακτηριστικά, ο χάλυβας 1010 βρίσκει εφαρμογή σε ράβδους, βίδες, συνδετήρες, εξαρτήματα σωληνώσεων και σύρματα.

## 2.2. Γενικά στοιχεία για το υδρογόνο

### 2.2.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή

Το 1671, για πρώτη φορά, απομονώθηκε από τον Ρόμπερτ Μπόιλ το αέριο υδρογόνο το οποίο παραγόταν κατά την επίδραση ορισμένων οξέων στα μέταλλα. Σχεδόν έναν αιώνα μετά, το 1766 ο Χένρι Κάβεντις μελέτησε πρώτος τις ιδιότητες του υδρογόνου με επιστημονικό τρόπο. Ο Κάβεντις ανέπτυξε μια μέθοδο ζύγισης διαφορετικών αερίων με διαφορετικούς όγκους με σκοπό να υπολογίσει τις πυκνότητες τους. Με αυτό τον τρόπο, ανακάλυψε πως το αέριο αυτό, το υδρογόνο δηλαδή, είχε πυκνότητα ίση με το ένα δέκατο τέταρτο του αέρα. Ακόμη, παρατήρησε πως το μείγμα του αερίου αυτού και του αέρα αναφλεγόταν. Έτσι, ονόμασε το αέριο αυτό «εύφλεκτο αέρα από μέταλλα», αφού πίστευε πως το αέριο αυτό προερχόταν από τα μέταλλα και όχι από τα οξέα που αντιδρούσαν. Εκείνη, την εποχή επικρατούσε η θεωρία του φλογιστού, δηλαδή ότι τα μέταλλα αποτελούνταν από τον συνδυασμό μεταλλικής ασβέστου (σκουριάς) και φλογιστό. Η θεωρία του φλογιστού διατυπώθηκε πρώτη φορά από τον Γκέοργκ Σταλ και αποσκοπούσε να εξηγήσει με απιστημονικό τρόπο την τήξη και άλλες μεταβολές της ύλης που αποτελούσαν μυστήρια για την εποχή εκείνη. Επιπλέον, είχε παρατηρηθεί πως τόσο η καύση όσο και η τήξη δεν γινόταν να πραγματοποιηθούν απουσία αέρα. Έτσι, ο Σταλ διατύπωσε πως ο αέρας ήταν ο φορέας του φλογιστού από την μια ουσία στην άλλη. Ο Κάβεντις, λοιπόν, όταν αντιλήφθηκε πως το αέριο που έχει απομονώσει, ο «εύφλεκτος αέρας» αναφλέγεται τόσο εύκολα σε συνδυασμό με την θεωρία του φλογιστού που επικρατούσε, οδηγήθηκε στο συμπέρασμα, πως κατάφερε να απομονώσει το φλογιστό [12].

Ο σύγχρονος του Κάβεντις, Τζόζεφ Πρίστλεϊ, ασχολήθηκε επίσης με την μελέτη του αερίου αυτού και παρατήρησε πως κατά την ανάφλεξη του μείγματος αέρα και «εύφλεκτου αέρα» σε μια φιάλη, παρέμενε υγρασία στα τοιχώματα της. Στην συνέχεια, ο Κάβεντις κατάλαβε τη σημασία αυτής της παρατήρησης και αφού παρήγαγε μεγαλύτερες ποσότητες, συμπέρανε πως πρόκειται για νερό. Έτσι, κατάλαβε πως το νερό ήταν ένα μείγμα αέρα και «εύφλεκτου αέρα» και συνεπώς δεν έπρεπε το νερό να θεωρείται πλέον στοιχείο, όπως υποδείκνυε η αριστοτέλεια θεωρία των τεσσάρων στοιχείων [12].

Το σύγχρονο όνομα του υδρογόνου όμως, δόθηκε περίπου μια δεκαετία αργότερα από τον Αντουάν Λαβουαζιέ. Ο Λαβουαζιέ ονόμασε το αέριο αυτό «υδρογόνο», από τις αρχαιοελληνικές λέξεις «ύδωρ» και «γένωμα» [12].

### 2.2.2. Εισαγωγικές έννοιες για το υδρογόνο

Υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο στη φύση (ατομική μάζα=1,00794 amu), με ατομικό αριθμό 1 και συμβολίζεται με H. Το υδρογόνο έχει τρία ισότοπα που συναντώνται στην φύση:

1. Το πρώτιο ( $^1\text{H}$ ), του οποίου ο πυρήνας αποτελείται από ένα πρωτόνιο και είναι το πιο συνηθισμένο ισότοπο του υδρογόνου, καθώς συναντάται σε ποσοστό 99,98%.
2. Το δευτέριο ( $^2\text{H}$ ), του οποίου ο πυρήνας αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο.
3. Το τρίτιο ( $^3\text{H}$ ), του οποίου ο πυρήνας αποτελείται από ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια.

Στην θερμοκρασία περιβάλλοντος το υδρογόνο συναντάται με μοριακό τύπο  $\text{H}_2$  και είναι ένα άοσμο, άχρωμο, άγευστο, μη τοξικό και εύφλεκτο αέριο, με την ενθαλπία της καύσης του να είναι  $-286 \text{ kJ/mole}$ . Το γεγονός ότι η φλόγα του είναι άχρωμη, καθιστά την ανάφλεξη του πολύ επικίνδυνη. Επιπλέον, το υδρογόνο έχει πολύ χαμηλά σημεία βρασμού ( $-252,87 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και τήξης ( $-259,14^\circ\text{C}$ ) [13].

Το υδρογόνο μπορεί να χαρακτηριστεί ως το ιδανικό καύσιμο καθώς είναι μη ρυπογόνο, αφού παράγει μόνο το νερό από το οποίο αρχικά προήλθε ως προϊόν της καύσης και το οποίο μπορεί να ανακτηθεί για επαναχρησιμοποίηση. Το γεγονός ότι το υδρογόνο δεν έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, το ότι βρίσκεται σε αφθονία στην γη και το ότι η καύση του είναι υψηλής ενεργειακής αξίας, το καθιστά μια αρκετά καλή επιλογή ως καύσιμο. Ωστόσο, είναι δύσκολο να αποθηκευτεί και το γεγονός ότι είναι εύφλεκτο και εκρηκτικό, αποτελεί πρόβλημα για την ασφαλή μεταφορά του σε μεγάλες ποσότητες. Μια λύση στο πρόβλημα είναι η μεταφορά του να γίνεται απευθείας με ανάμειξη υδρογόνου στους ήδη υπάρχοντες αγωγούς φυσικού αερίου. Η παρουσία του, όμως, μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο πρόωρης και ξαφνικής αστοχίας των αγωγών φυσικού αερίου, αφού, οι μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα, όπως η ολκιμότητα και η δυσθραυστότητα, υποβαθμίζονται σημαντικά [14].

### 2.3. Μέθοδος καθοδικής φόρτισης υδρογόνου (Cathodic Hydrogen Charging)

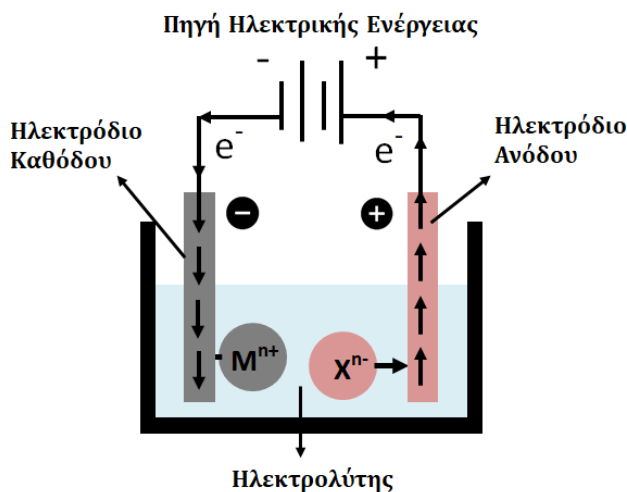
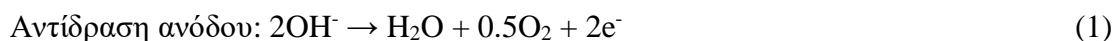
Για την μελέτη των φαινομένων ψαθυροποίησης υδρογόνου σε χάλυβες υπάρχουν μέθοδοι για την προσομοίωση του περιβάλλοντος υδρογόνου. Επειδή, στη μοριακή του μορφή το υδρογόνο, είναι πολύ μεγάλο για να διαχυθεί και να διασχίσει την επιφάνεια του μετάλλου, για να εισχωρήσει στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι απαραίτητη η παραγωγή μονοατομικού υδρογόνου [15]. Οι δύο μέθοδοι που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη μελέτη αυτή είναι η μέθοδος φόρτισης με αέριο υδρογόνο (Hydrogen Gas Charging) και η μέθοδος καθοδικής φόρτισης υδρογόνου (Cathodic Hydrogen Charging).

Η μέθοδος φόρτισης με αέριο υδρογόνο υπό υψηλή πίεση προσομοιάζει καλύτερα την κατάσταση που βρίσκεται ο χάλυβας αγωγών φυσικού αερίου, όπου παρατηρείται το φαινόμενο της ψαθυροποίησης υδρογόνου. Όμως, επειδή η πειραματική διαδικασία της μεθόδου αυτής έχει

υψηλό κόστος και υψηλές απαιτήσεις για πειραματική ασφάλεια, είναι πιο δύσκολο να διεξαχθεί. Εναλλακτικά, λοιπόν, χρησιμοποιείται η μέθοδος καθοδικής φόρτισης υδρογόνου, κατά την οποία προσομοιάζεται το περιβάλλον υδρογόνου που βρίσκεται ο χάλυβας, για να μελετηθεί το φαινόμενο της ψαθυροποίησης [14]. Η μέθοδος αυτή της καθοδικής φόρτισης υδρογόνου χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

### 2.3.1. Ηλεκτρολυτική διάταξη και βασικά μεγέθη

Πρόκειται για μια ηλεκτρολυτική διάταξη, κατά την οποία δύο ηλεκτρόδια είναι βυθισμένα σε κατάλληλο ηλεκτρολύτη και εφαρμόζεται εξωτερική διαφορά δυναμικού μέσω μιας πηγής. Στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, υπάρχουν θετικά και αρνητικά ιόντα, τα οποία κινούνται άτακτα σε αυτό. Με την εφαρμογή, όμως, εξωτερικής διαφοράς δυναμικού μέσω μιας πηγής, τα ιόντα αυτά προσανατολίζονται και τα θετικά κατευθύνονται προς την κάθοδο, ενώ τα αρνητικά προς την άνοδο (Εικόνα 2.5) [16]. Στην άνοδο και στην κάθοδο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις (1) και (2) αντίστοιχα και με αυτόν τον τρόπο, το θετικά φορτισμένο ατομικό υδρογόνο που δημιουργείται στην κάθοδο προσροφάται στην επιφάνεια του χάλυβα.



Εικόνα 2.5: Ηλεκτρολυτικό κελί κατά την μέθοδο καθοδικής φόρτισης υδρογόνου

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

Είναι πολύ σημαντικό για μια ηλεκτροχημική αντίδραση:  $O + ne^- = R$ , όπου O το στοιχείο που οξειδώνεται και R το στοιχείο που ανάγεται, να οριστούν κάποιες εξισώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό βασικών μεγεθών [17, 18, 19].

Το ηλεκτροδιακό δυναμικό ισορροπίας περιγράφεται από την εξίσωση Nernst (1):

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_O}{a_R} \right) \quad (1)$$

Όπου:

E: το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου

E<sup>o</sup>: το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου

a<sub>o</sub>, a<sub>R</sub>: η ενεργότητα των O και R αντίστοιχα

n: ο αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση

F: η σταθερά Faraday (F = 96485,3329 C·mol<sup>-1</sup>)

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

Με βάση την εξίσωση του Nernst, προκύπτει σχέση μεταξύ της τάσης διαφυγής του υδρογόνου (fugacity, f<sub>H2</sub>) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E<sub>c</sub>). Όπου τάση διαφυγής (fugacity) του υδρογόνου είναι το απαιτούμενο χημικό δυναμικό για την ενεργοποίηση της διάχυσής του [20].

$$f_{H2} = P_0 \exp \frac{-2nF}{RT} \quad (2)$$

Όπου: p<sub>0</sub>: η ατμοσφαιρική πίεση

F: η σταθερά Faraday (F = 96485,3329 C·mol<sup>-1</sup>)

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

T: η θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού διαλύματος

n: ο αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση

Τέλος, σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ του υδρογόνου εντός των μικροκενών και του διαλυμένου υδρογόνου εντός του πλέγματος, η συγκέντρωση υδρογόνου που διαλύεται στο χάλυβα C<sub>H</sub>, μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας το νόμο του Sievert:

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

$$C_H = S\sqrt{f_{H_2}} \quad (3)$$

Όπου:

S: η σταθερά διαλυτότητας, όπου είναι  $S = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ atm}^{-1/2}$  στους 25 °C, για καθαρό σίδηρο για συνθήκες φόρτισης με αέριο υδρογόνο

$f_{H_2}$ : η τάση διαφυγής (fugacity) του υδρογόνου, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (2)

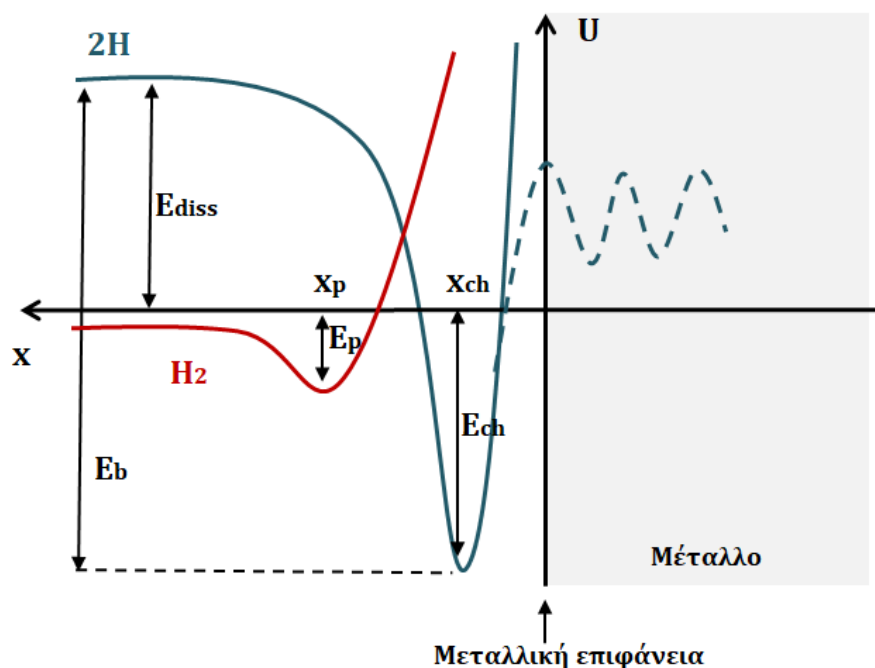
#### 2.4. Μηχανισμός προσρόφησης υδρογόνου στο μέταλλο

Ο μηχανισμός της προσρόφησης του υδρογόνου στην στερεή επιφάνεια του μετάλλου διακρίνεται σε φυσική και χημική προσρόφηση. Για την ανάλυση του μηχανισμού αυτού, θα θεωρηθεί ένα μόριο υδρογόνου σε άπειρη απόσταση από μια καθαρή μεταλλική επιφάνεια. Το μόριο αυτό πλησιάζει την επιφάνεια κατά μήκος του άξονα x'x, ο οποίος είναι κάθετος στην επιφάνεια, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.2. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 2.2, το μόριο αυτό στο άπειρο έχει δυναμική ενέργεια οριακά μηδέν. Καθώς πλησιάζει προς την μεταλλική επιφάνεια, αρχίζουν να δημιουργούνται ασθενείς ελκτικές δυνάμεις Van Der Waals και πραγματοποιείται φυσική προσρόφηση του μοριακού υδρογόνου από το μέταλλο στο ελάχιστο της κόκκινης καμπύλης (Διάγραμμα 2.2). Σε αυτή τη θέση ισορροπίας, το μόριο απέχει απόσταση  $x_p$ , από την μεταλλική επιφάνεια και έχει δυναμική ενέργεια  $E_p$ , η οποία ορίζεται ως η ενέργεια φυσικής προσρόφησης και οι τιμές της είναι μερικά kJ/mole. Σύμφωνα με την διακεκομμένη καμπύλη (Διάγραμμα 2.2), αν το μόριο βρισκόταν πιο κοντά στην επιφάνεια θα δεχόταν τεράστιες απωστικές δυνάμεις, όπως φαίνεται από τις μεγάλες θετικές τιμές της δυναμικής ενέργειας, οι οποίες απειρίζονται στην επιφάνεια. Συνεπώς, για να πραγματοποιηθεί η φυσική προσρόφηση του μορίου θα πρέπει η θερμική του ενέργεια να είναι χαμηλή, γεγονός που επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες [21].

Στην περίπτωση της χημικής ρόφησης, αυτή πραγματοποιείται στην θέση  $x_{ch}$ , η οποία είναι μετά την τομή των καμπυλών ατομικού και μοριακού υδρογόνου και απέχει από την μεταλλική επιφάνεια 1-2 Å. Στο σημείο τομής των καμπυλών ατομικού και μοριακού υδρογόνου γίνεται διάσπαση του μορίου, η οποία απαιτεί ενεργεία  $E_{diss}=432 \text{ kJ/mole}$  και δημιουργούνται ισχυρές δυνάμεις χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του ατόμου υδρογόνου και της μεταλλικής επιφάνειας, με ενέργεια περίπου 500-600 kJ/mole, η οποία είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια διάσπασης που απαιτείται. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί, πως η χημική ρόφηση πραγματοποιείται σε μικρότερες αποστάσεις από την επιφάνεια και η ενέργεια που απαιτείται είναι σημαντικά υψηλότερη από την φυσική ρόφηση [21].

Στην πραγματικότητα, γίνεται συνδυασμός των δύο διαδικασιών ρόφησης και η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την προσρόφηση του υδρογόνου στο μέταλλο είναι ίση με  $E_b = E_{diss} + E_{ch}$  [21].

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

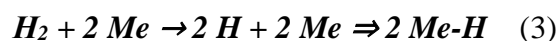


*Διάγραμμα 2.2: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας ατομικού και μοριακού υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης τους από την μεταλλική επιφάνεια, όπου:  $E_p$  η ενέργεια φυσικής προσρόφησης,  $E_{ch}$  η ενέργεια χημικής προσρόφησης,  $E_{diss}$  η ενέργεια διάσπασης του μορίου του υδρογόνου ( $E_{diss}=432$  kJ/mole) και  $E_p$  η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την προσρόφηση του υδρογόνου στο μέταλλο*

Μέσω του μηχανισμού προσρόφησης που περιγράφηκε, τα άτομα υδρογόνου συγκεντρώνονται πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου και σχηματίζουν τις ατμόσφαιρες Cottrell. Στην συνέχεια οι ατμόσφαιρες αυτές εισχωρούν βαθύτερα στην μεταλλική επιφάνεια και τα άτομα υδρογόνου μετακινούνται στο εσωτερικό του μετάλλου μέσω πόρων και ασυνεχειών [20].

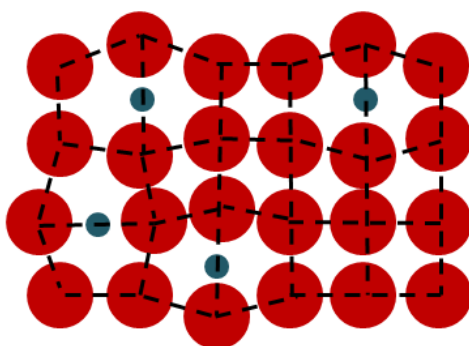
Έπειτα, πραγματοποιείται διάχυση του υδρογόνου στην κρυσταλλική δομή του υποστρώματος του μετάλλου και τελικά τα άτομα του υδρογόνου συγκεντρώνονται σε περιοχές όπου υπάρχει μεγάλο ποσοστό ατελειών και σφαλμάτων στην μικροδομή [22, 20].

Ο μηχανισμός της προσρόφησης του υδρογόνου στην μεταλλική επιφάνεια σαν αντίδραση (3) μπορεί να γραφτεί ως:



## 2.5. Διάχυση υδρογόνου στο μέταλλο και θέσεις παρεμβολής στο κρυσταλλικό πλέγμα

Ο βασικός μηχανισμός διάχυσης του υδρογόνου την κρυσταλλική δομή ενός μετάλλου και πιο συγκεκριμένα ενός χάλυβα, αφορά την εισδοχή του σε θέσεις που δεν προβλέπονται από το κρυσταλλικό πλέγμα λόγω της μικρής ιοντικής του ακτίνας (0,046 nm) (Εικόνα 2.6) [16]. Η διάχυση αυτή του υδρογόνου σε παραπλεγματικές θέσεις εισάγει τυχαιότητα και αταξία στο σύστημα και έτσι αυξάνεται η εντροπία του συστήματος, γεγονός που έχει επίπτωση στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού [5].

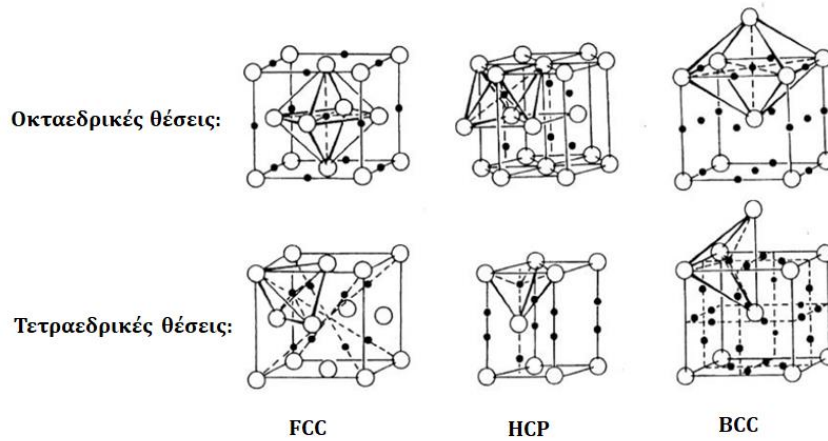


*Εικόνα 2.6: Σημειακές ατέλειες στην κρυσταλλική δομή ενός μετάλλου λόγω ατόμων παρεμβολής, όπου με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα άτομα του μετάλλου και με μπλε χρώμα τα άτομα υδρογόνου.*

Οι θέσεις παρεμβολής του υδρογόνου για το χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (BCC) και για το έδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC) είναι οι οκταεδρικές, παρά το γεγονός ότι οι θέσεις αυτές είναι μικρότερες από τις τετραεδρικές. Αυτό συμβαίνει διότι, με την τοποθέτηση ενός ατόμου υδρογόνου σε μια οκταεδρική θέση, για παράδειγμα σε χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (BCC), μετατοπίζονται δύο γειτονικά άτομα του μητρικού υλικού, με απόσταση  $a/2$  από το άτομο υδρογόνου. Αντιθέτως, με την τοποθέτηση του υδρογόνου σε τετραεδρική θέση μετατοπίζονται τέσσερα γειτονικά άτομα του μητρικού υλικού, που ισαπέχουν. Συνεπώς, η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος με την τοποθέτηση ενός ατόμου υδρογόνου σε οκταεδρική θέση παρεμβολής είναι μικρότερη από ότι σε τετραεδρική [5]. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται οι οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις παρεμβολής για το έδροκεντρωμένο κυβικό (FCC), για το εξαγωνικό (HCP) και για χωροκεντρωμένο κυβικό (BCC) σύστημα. Με μαύρο χρώμα παρουσιάζονται τα άτομα του υδρογόνου και με λευκό τα άτομα του μητρικού υλικού.



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



**Σχήμα 2.2:** Οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις παρεμβολής στις δομές FCC, HCP και BCC αντίστοιχα.

Πηγή: [23]

Η διάχυση του υδρογόνου σε ένα μεταλλικό υλικό περιγράφεται από τους νόμους της διάχυσης. Ειδικότερα, ο *πρώτος νόμος του Fick* συσχετίζει την ροή διάχυσης ( $J$ ) με την βαθμίδα συγκέντρωσης ( $\frac{dC}{dx}$ ) και εκφράζεται από την εξίσωση (1):

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (1)$$

όπου:  $D$ : ο συντελεστής διάχυσης ( $m^2/s$ )

$$\frac{dC}{dx}: \text{η βαθμίδα της συγκέντρωσης για την οποία ισχύει: } \frac{dC}{dx} \approx \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_1 - C_2}{X_1 - X_2}$$

Ο συντελεστής διάχυσης ( $D$ ) μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση σύμφωνα με την εξίσωση (2) του Arrhenius, η οποία πρακτικά εκφράζει την θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης των ατόμων παρεμβολής.

$$D = D_0 e^{-\Delta H^*_D / RT} \quad (2)$$

όπου:  $D_0$ : σταθερά του συστήματος διάχυσης

$\Delta H^*_D$ : η ενθαλπία ενεργοποίησης της διάχυσης

$T$ : η θερμοκρασία της διάχυσης

Ο πρώτος νόμος του Fick περιγράφει έναν μηχανισμό διάχυσης, ο οποίος είναι ανεξάρτητος του χρόνου και η βάρθρωση της συγκέντρωσης κατά την διάχυση είναι σταθερή. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο, οι διαχυσιακοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα είναι μη σταθερής κατάστασης, δηλαδή ο ρυθμός διάχυσης καθώς και η βάρθρωση της συγκέντρωσης εξαρτώνται από τον χρόνο. Στην περίπτωση, λοιπόν, της διάχυσης μη σταθερής κατάστασης εφαρμόζεται ο δεύτερος νόμος του Fick, ο οποίος συσχετίζει την χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης με την χωρική μεταβολή του ρυθμού διάχυσης και εκφράζεται από την εξίσωση (3):

$$\frac{dC}{dx} = -\nabla \times J \Rightarrow \frac{dCx}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dCx}{dx} \right) \quad (3)$$

Σύμφωνα με τον Δεύτερο Νόμο του Fick η διάχυση των ατόμων σε ένα υλικό είναι παραβολική συνάρτηση σε ένα διάγραμμα που εκφράζει την συγκέντρωση συναρτήσει της απόστασης σε αντίθεση με την περίπτωση της διάχυσης μόνιμης κατάστασης, όπου είναι γραμμική.

Αν θεωρηθεί ότι (α) ο συντελεστής διάχυσης είναι σταθερός και δεν εξαρτάται από την μεταβολή της συγκέντρωσης και την απόσταση, και (β) η συγκέντρωση του διαχεόμενου στοιχείου στην επιφάνεια του μεταλλικού υλικού είναι σταθερή, για δεδομένη θερμοκρασία κατεργασίας και για δεδομένο υλικό, τότε η σχέση βάρθους διείσδυσης θα είναι:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (4)$$

όπου:  $C_s$ : η συγκέντρωση του διαχεόμενου συστατικού στην επιφάνεια (% κ.β.)

$C_x$ : η συγκέντρωση του διαχεόμενου συστατικού σε βάθος  $x$  από την επιφάνεια και σε χρόνο  $t$  (% κ.β.)

$C_0$ : η αρχική περιεκτικότητα του διαχεόμενου συστατικού στο υλικό (% κ.β.)

$\operatorname{erf}$ : η συνάρτηση σφάλματος Gaussian (Gauss error function)

Σε μια πειραματική διαδικασία οι  $C_s$ ,  $C_x$  και  $C_0$  θεωρούνται σταθερές, καθώς είναι γνωστές οι επιθυμητές συγκεντρώσεις και οι περιεκτικότητες και επομένως το πρώτο μέλος της εξίσωσης (4) μπορεί να θεωρηθεί επίσης σταθερό και ίσο με την σταθερά  $c$ . Συνεπώς, το βάθος διείσδυσης ενός διαχεόμενου στοιχείου και στην προκειμένη περίπτωση του υδρογόνου θα είναι σύμφωνα με την εξίσωση (5), η οποία ονομάζεται Παραβολικός Νόμος της Διάχυσης:

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = c \Rightarrow x = 2c\sqrt{Dt} \Rightarrow x^2 = 4c^2Dt \Rightarrow x^2 = kt \quad (5)$$

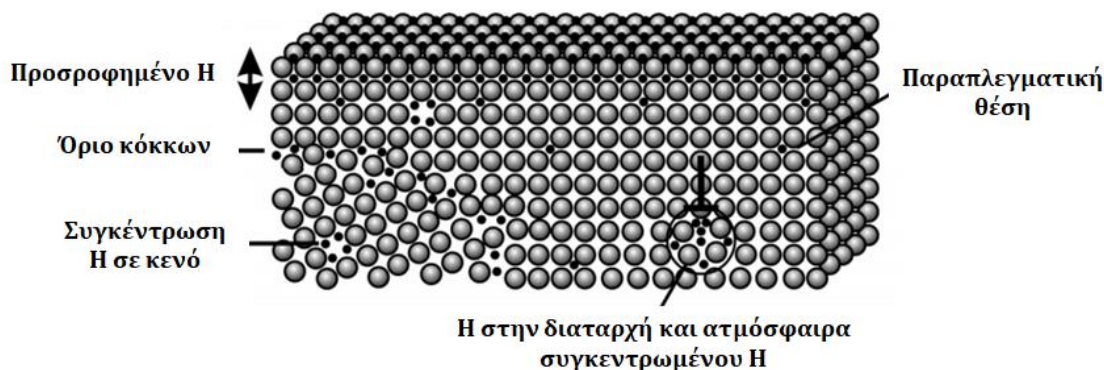
όπου:  $t$ : ο χρόνος

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

x: η απόσταση του διαχεόμενου στοιχείου από την επιφάνεια, όπου το στοιχείο έχει σταθερή συγκέντρωση  $C_x$

k: σταθερά, για την οποία ισχύει:  $k=4c^2D$

Τα άτομα υδρογόνου κατά την διάχυση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου καταλαμβάνουν είτε παραπλεγματικές θέσεις είτε συγκεντρώνονται σε ατέλειες του πλέγματος. Η συντριπτική πλειοψηφία των ατόμων του υδρογόνου καταλαμβάνει τις παραπλεγματικές θέσεις και ένα μικρότερο ποσοστό συγκεντρώνεται στις ατέλειες του πλέγματος. Οι ατέλειες αυτές, οι οποίες είναι τα όρια των κόκκων, τα κενά, οι διαταραχές και οι παραμορφωμένες περιοχές, οι διεπιφάνειες κατακρημνισμάτων/εγκλεισμάτων και μητρικής φάσης και οι μικρορωγμές του υλικού, στην πραγματικότητα δεσμεύουν το υδρογόνο και λειτουργούν ως θέσεις παγίδευσής του (Εικόνα 2.7) [24]. Για την αποδέσμευση του υδρογόνου από τις θέσεις αυτές, απαιτείται παροχή επιπλέον ενέργειας ενεργοποίησης. Συνεπώς η ύπαρξη των θέσεων παγίδευσης μειώνει σημαντικά την ταχύτητα διάχυσης του υδρογόνου στο μεταλλικό υλικό.



Εικόνα 2.7: Ατέλειες κρυσταλλικού πλέγματος και παγίδευση υδρογόνου

Πηγή: [25]

Το σύνθετο φαινόμενο της διάχυσης του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου αποτελεί αντικείμενο μελετών εδώ και πολλές δεκαετίες. Πιο συγκριμένα, μια από τις πρώτες θεωρίες για την κινητικότητα του διαλυμένου υδρογόνου σε ένα πλέγμα σιδήρου με θέσεις παγίδευσης δόθηκε από τους McNabb και Foster το 1963 [26] και τροποποιήθηκε και βελτιώθηκε μετέπειτα από πολλούς ερευνητές (Oriani, Sofronis & McMeeking, κλπ). Οι Kumnick και Johnson (1978) [27] μελέτησαν επίσης τα φαινόμενα της διάχυσης και της παγίδευσης υδρογόνου και πραγματοποίησαν δοκιμές διαπερατότητας (permeation tests) σε δοκίμια σιδήρου που είχαν υποστεί παραμόρφωση με διαφορετικά ποσοστά πλαστικής παραμόρφωσης. Οι δοκιμές αυτές έδειξαν πως η παγίδευση υδρογόνου εξαρτάται από το

ποσοστό της πλαστικής παραμόρφωσης. Στην συνέχεια, ο Sun και οι συνεργάτες του (1995) διερεύνησαν την κατανομή του υδρογόνου γύρω από την κορυφή μιας ρωγμής σε έναν μονοκρυσταλλο fcc. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν πως το υδρογόνο συγκεντρώνεται είτε σε περιοχή μπροστά από την κορυφή της ρωγμής είτε σε περιοχή που βρίσκεται σε κάποια απόσταση από αυτή που αντιστοιχεί στη θέση της μέγιστης υδροστατικής τάσης. Τα ίδια αποτελέσματα βρέθηκαν επίσης από τον Gao και τους συνεργάτες του (1994) σε χάλυβα χαμηλής κραματοποίησης. Ακολούθησε πλήθος μελετών και τροποποιήσεων του μοντέλου κινητικότητας του υδρογόνου των Sofronis & McMeeking. Πιο συγκεκριμένα ο Krom και οι συνεργάτες του επεσήμαναν πως το μοντέλο των Sofronis & McMeeking δεν παρέχει σωστό ισοζύγιο υδρογόνου και για αυτό πρότειναν μια τροποποίηση η οποία περιλαμβάνει έναν παράγοντα, ο οποίος εξαρτάται από τον ρυθμό παραμόρφωσης. Η προσθήκη του παράγοντα αυτού ήταν καθοριστική καθώς, μεταβάλλεται η συγκέντρωση του υδρογόνου και οι θέσεις που καταλαμβάνει με την μεταβολή του ρυθμού της παραμόρφωσης [28, 24].

## **2.6. Είδη καταστροφικών επιδράσεων υδρογόνου στα μεταλλικά συστήματα**

Η καταστροφική επίδραση της διάχυσης του ατομικού υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου εκδηλώνεται με τα παρακάτω φαινόμενα [8, 20, 3]

### 1. Ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement)

Η διείσδυση του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου προκαλεί την μείωση της ολκιμότητας και της μηχανικής αντοχής ενός υλικού, με συνέπεια την αστοχία του σε θραύση. Πιο συγκεκριμένα, το υδρογόνο διευκολύνει την διάδοση των ρωγμών μέχρι να επέλθει η τελική αστοχία του υλικού. Ο μηχανισμός του φαινομένου αυτού δεν έχει διασαφηνιστεί πλήρως, όμως υπάρχουν θεωρίες, οι οποίες μπορούν να ερμηνεύσουν το φαινόμενο αυτό και αναλύονται στο Κεφάλαιο 2.7. Πιο συγκεκριμένα, η ψαθυροποίηση υδρογόνου περιλαμβάνει ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν τα παρακάτω φαινόμενα.

#### i. Απώλεια ολκιμότητας (Loss of Ductility)

Οι χάλυβες αποτελούν όλκιμα υλικά και πριν από τη θραύση τους υφίστανται πλαστική παραμόρφωση. Με την διείσδυση όμως ατόμων υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου παρεμποδίζεται η κίνηση των διαταραχών και κατά συνέπεια η πλαστική παραμόρφωση του υλικού πριν την αστοχία. Επομένως υπάρχει ελάττωση της ολκιμότητας του υλικού. Η απώλεια αυτή της ολκιμότητας παρατηρείται όταν το δοκίμιο υποβάλλεται στην δοκιμή μονοαξονικού εφελκυσμού. Τέλος, ο βαθμός απώλειας της ολκιμότητας είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του δοκιμίου σε υδρογόνο.

#### ii. Ρωγμάτωση λόγω υδρογόνου και υπό φόρτιση (Hydrogen Stress Cracking)

Η ρωγμάτωση λόγω υδρογόνου και υπό φόρτιση αφορά την ψαθυρή θραύση ενός ολκιμου μεταλλικού δοκιμίου υπό σημαντικό φορτίο παρουσία υδρογόνου. Ειδική περίπτωση αποτελεί η ρωγμάτωση χαλύβων υψηλής αντοχής σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης σε υδρόθειο. Η ρωγμάτωση του ψαθυροποιημένου μετάλλου προκαλείται από (1) στατικές εξωτερικές τάσεις, (2) τάσεις που προκαλούνται λόγω κάποιου μετασχηματισμού φάσης, (3) εσωτερικές τάσεις, (4) ψυχρές κατεργασίες και (5) την σκλήρυνση του. Η θραύση συχνά ξεκινά σε εσωτερικά σημεία όπου η τριαξονική τάση είναι υψηλότερη. Εάν υπάρχει μια προϋπάρχουσα ρωγμή, η ρωγμή που θα αναπτυχθεί λόγω υδρογόνου μπορεί να ξεκινήσει στην άκρη της. Επιπλέον, οι υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου μπροστά από τη ρωγμή βοηθούν την ανάπτυξη της.

Χαρακτηριστικό της ρωγμάτωσης λόγω υδρογόνου και υπό φόρτιση είναι ότι η θραύση καθυστερεί. Αυτό υποδηλώνει πως η διάχυση του υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου είναι σημαντική για τη συγκέντρωση επαρκών ποσοτήτων υδρογόνου στις περιοχές των τριαξονικών τάσεων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ρωγμής είτε συγκέντρωση υδρογόνου στο άκρο της προϋπάρχουσας ρωγμής για τη διάδοσή της.

Τέλος, η ρωγμάτωση λόγω υδρογόνου και υπό φόρτιση περιλαμβάνει επίσης και τη ρωγμάτωση λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Induced Cracking). Ειδικότερα, η ρωγμάτωση λόγω διάχυσης υδρογόνου αποτελεί μια πολύ συνηθισμένη καταστροφική επίδραση του υδρογόνου στα μεταλλικά υλικά και είναι η δημιουργία ρωγμών στο εσωτερικό του υλικού λόγω της διάχυσής του. Λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και προκαλεί σοβαρή απώλεια ολκιμότητας του υλικού σε χαμηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης και ανάπτυξη ρωγμών περιμετρικά του πεδίου διάχυσης του ατομικού υδρογόνου.

### iii. Ψαθυροποίηση λόγω περιβάλλοντος υδρογόνου (Hydrogen Environment Embrittlement)

Η ψαθυροποίηση λόγω περιβάλλοντος υδρογόνου παρουσιάζεται σε ένα μεταλλικό υλικό όταν αυτό παραμορφώνεται πλαστικά ή όταν υπόκειται σε κάποια μηχανική δοκιμή σε επαφή με αέριο υδρογόνο. Ο βαθμός ψαθυροποίησης είναι μέγιστος όταν η καθαρότητα του αερίου σε υδρογόνο είναι υψηλή και σε χαμηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης, έτσι ώστε να γίνει διάχυση του υδρογόνου σε μεγαλύτερα βάθη.

### iv. Ψαθυροποίηση λόγω σχηματισμού υδριδίων (Embrittlement due to Hydride Formation)

Ο σχηματισμός υδριδίων προκαλεί φαινόμενα ψαθυροποίησης κυρίως στο τιτάνιο, στο ζirkόνιο, στο βολφράμιο, στο βανάδιο, στο ταντάλιο, στο νιόβιο, στο ουράνιο, στο θόριο και στα κράματα τους. Διαπιστώνεται πτώση των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως είναι η απώλεια της ολκιμότητας. Τα φαινόμενα ψαθυροποίησης σχετίζονται με τη θραύση των υδριδίων. Επιπλέον, σχηματισμός υδριδίων λαμβάνει χώρα και σε σιδηρούχα κράματα, ο οποίος ενισχύεται από την επιβολή τασικού πεδίου [20].

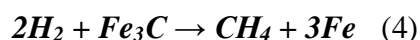
## 2. Φλύκταινες - φυσαλίδες υδρογόνου (Hydrogen blistering)

Η παρουσία φλυκταινών υδρογόνου είναι συνηθισμένη σε χάλυβες χαμηλής αντοχής, που δεν έχουν σκληρυνθεί. Πρόκειται για το σχηματισμό επιφανειακών διογκώσεων που μοιάζουν με φυσαλίδες. Οι φλύκταινες υδρογόνου είναι η περίπτωση κατά την οποία το ατομικό υδρογόνο που έχει εισχωρήσει στο μέταλλο, μετατρέπεται σε μοριακό κατά την συγκέντρωση του σε ανοικτές περιοχές στο εσωτερικό του μετάλλου (π.χ. σε οπές). Το μοριακό υδρογόνο που σχηματίζεται αποτελεί μια σταθερή μορφή και δεν διαχέεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση του στις οπές καθώς και η πίεση. Η πίεση ισορροπίας του εγκλωβισμένου μοριακού υδρογόνου που βρίσκεται σε επαφή με το ατομικό είναι αρκετά υψηλή (μερικές εκατοντάδες ατμόσφαιρες) και μπορεί να οδηγήσει όλα τα κατασκευαστικά μέταλλα σε θραύση.

### 3. Προσβολή από υδρογόνο (Hydrogen attack)

Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα συνήθως σε ανθρακούχους χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης που εκτίθενται σε υψηλής πίεσης περιβάλλον υδρογόνου σε υψηλές θερμοκρασίες για παρατεταμένα χρονικά διαστήματα. Οι θερμοκρασίες είναι ανώτερες των 200°C και στις θερμοκρασίες αυτές σε συνδυασμό με το υψηλής πίεσης περιβάλλον υδρογόνου που εκτίθεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα το υλικό, οδηγείται σε αστοχία.

Η πιο συνηθισμένη διεργασία που συμβαίνει στο φαινόμενο αυτό είναι η διεργασία της απανθράκωσης (decarburation). Πρόκειται για μια αργή διεργασία, κατά την οποία μειώνεται η αντοχή σε ερπυσμό και η μηχανική αντοχή του υλικού και αυξάνεται η ολκιμότητα του. Ειδικότερα, γίνεται αφαίρεση του άνθρακα από κράματα, που τον περιέχουν (π.χ. χάλυβες) με τον σχηματισμό του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) (Αντίδραση 4) σε μικροκενά του υλικού. Η αύξηση αυτή του μεθανίου στα μικροκενά προκαλεί αύξηση της πίεσης και συνεπώς αστοχία του υλικού.



Αντιθέτως, σε περιβάλλον μείγματος υδρογόνου-υδρογονανθράκων, γίνεται η διεργασία της ενανθράκωσης (carburation). Πρόκειται για μια διεργασία, κατά την οποία χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα προσλαμβάνουν άνθρακα υπό μορφή καρβιδίων με αποτέλεσμα την μείωση της ολκιμότητας τους.

### 4. Ρωγμές από θρυμματισμό, ξεφλούδισμα, δημιουργία ελαττώματος τύπου ‘μάτι ψαριού’ (Shatter cracks, flakes, fish - eyes)

Οι ρωγμές από θρυμματισμό, ξεφλούδισμα και η χαρακτηριστική μορφολογία τύπου ‘μάτι ψαριού’ είναι συνηθισμένες καταστροφικές επιδράσεις του υδρογόνου στα μεταλλικά υλικά. Απαντώνται συνήθως σε σφυρηλατημένα, συγκολλημένα και χυτά προϊόντα, λόγω της εισχώρησης του υδρογόνου κατά τη διάρκεια της τήξης. Οι σχηματισμοί αυτοί εμφανίζονται για την ψύξη του τήγματος, όπου το υδρογόνο διαχέεται και καθιζάνει στα κενά του πλέγματος.

## 2.7. Φαινόμενο ψαθυροποίησης υδρογόνου σε χάλυβες και οι μηχανισμοί του

### 2.7.1. Εισαγωγή

Η ψαθυροποίηση υδρογόνου είναι ένα γνωστό φαινόμενο κατά το οποίο σε ένα μέταλλο, ειδικότερα για την παρούσα εργασία σε ένα χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, υποβαθμίζονται οι μηχανικές του ιδιότητες από τη διείσδυση υδρογόνου στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Το φαινόμενο αυτό, είναι ιδιαίτερα καταστροφικό και επικίνδυνο καθώς επέρχεται αιφνίδια αστοχία του υλικού σε χαμηλότερες τάσεις φόρτισης και σε μικρότερο χρονικό διάστημα από ότι θα αναμενόταν. Οι πρώτοι ερευνητές που αναφέρθηκαν στην ευαισθησία ορισμένων μεταλλικών υλικών στα φαινόμενα ψαθυροποίησης ήταν ο Johnson W.H. και οι συνεργάτες του, το 1874 [1]. Εξαιτίας των καταστροφικών αυτών συνεπειών του φαινομένου έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα πολλές μελέτες για την κατανόηση της επίδρασης του υδρογόνου στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων, τον προσδιορισμό των παραγόντων που επηρεάζουν το φαινόμενο και των μηχανισμών του, οι οποίες αναφέρονται στα παρακάτω κεφάλαια.

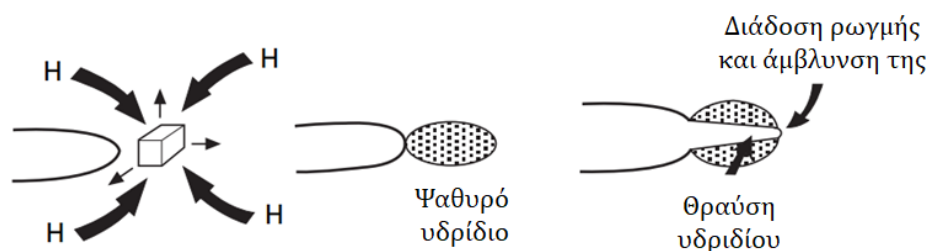
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την σοβαρότητα και τον χρόνο εκδήλωσης του φαινομένου είναι [29, 20]:

- Η προέλευση του υδρογόνου. Ειδικότερα, το υδρογόνο μπορεί να προέρχεται από εξωτερικές πηγές, όπως είναι για παράδειγμα το πλούσιο σε υδρογόνο περιβάλλον (External Hydrogen Embrittlement, EHE) είτε από την επεξεργασία και τις μεθόδους κατασκευής του υλικού (Internal Hydrogen Embrittlement, IHE)
- Ο χρόνος έκθεσης του μετάλλου στο περιβάλλον υδρογόνου
- Η θερμοκρασία και η πίεση που επικρατούν
- Η ταχύτητα ροής του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- Η παρουσία διαλυμάτων που μπορεί να αντιδράσουν με τα μέταλλα (π.χ. όξινα διαλύματα).
- Ο τύπος του κράματος και η μέθοδος παραγωγής του
- Η ποσότητα ατελειών στο μέταλλο
- Η επεξεργασία των επιφανειών (για παράδειγμα στρώματα οξειδίων μπορούν να δράσουν ως προστατευτικό στρώμα για την διείσδυση του υδρογόνου στο μέταλλο)
- Η τελική επεξεργασία της μεταλλικής επιφάνειας (π.χ. γαλβανισμός, επινικέλωση)
- Η μέθοδος θερμικής επεξεργασίας που έχει υποστεί το υλικό

Το φαινόμενο ψαθυροποίησης υδρογόνου είναι περίπλοκο και ο μηχανισμός του δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Για την ερμηνεία και κατανόηση του φαινομένου υπάρχουν οι παρακάτω επικρατέστερες εμπειριστατωμένες θεωρίες μηχανισμών της αστοχίας, οι οποίοι μπορεί να συμβαίνουν σε κάποιες περιπτώσεις ξεχωριστά, ενώ σε άλλες να λαμβάνουν χώρα συνδυαστικά.

### 2.7.2. Η θεωρία σχηματισμού υδριδίων (Hydride Formation Theory)

Το 1969 προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Westlake ένας μηχανισμός που βασίζεται στο σχηματισμό και στην θραύση υδριδίων στις κορυφές των ρωγμών. Ο βασικός μηχανισμός της θεωρίας αυτής περιλαμβάνει την διάχυση του υδρογόνου σε περιοχές υψηλής υδροστατικής τάσης σε περιοχές μπροστά από τις ρωγμές, έπειτα ακολουθεί η πυρηνοποίηση και η ανάπτυξη υδριδίων, στην συνέχεια όταν το υδρίδιο φτάσει σε κρίσιμο μέγεθος διασπάται και τέλος πραγματοποιείται η διάδοση της ρωγμής στην διεπιφάνεια υδριδίου - μητρικής φάσης. Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα μόνο σε κατάλληλες θερμοκρασίες και σε κατάλληλη τάση παραμόρφωσης όπου το υδρογόνο προλαβαίνει να διαχυθεί σε περιοχές μπροστά από τις κορυφές των ρωγμών και μόνο σε θερμοκρασίες όπου η φάση του υδριδίου είναι σταθερή και ψαθυρή [25]. Τα υδρίδια αποτελούν, δηλαδή, ψαθυρές φάσεις και ο σχηματισμός τους συνεπάγεται μείωση του κρίσιμου παράγοντα έντασης τάσης, ο οποίος είναι μέτρο του εντατικού πεδίου που αναπτύσσεται στο άκρο της ρωγμής, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της διάδοσης των ρωγμών [20]. Ο μηχανισμός της θεωρίας σχηματισμού υδριδίων παρουσιάζεται στην *Εικόνα 2.8*.



*Εικόνα 2.8: Μηχανισμός της θεωρίας σχηματισμού υδριδίων*

*Πηγή: [25]*

### 2.7.3. Μηχανισμός της διάσπασης της πλεγματικής συνοχής λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Enhanced Decohesion - HEDE)

Για πρώτη φορά το 1926 ο Pfeil υποστήριξε πως η παρουσία του υδρογόνου μειώνει τη συνοχή στα κυβικά επίπεδα και στα όρια των κόκκων. Στην συνέχεια το 1959 ο Troiano ανέφερε πως η διάσπαση της πλεγματικής συνοχής οφείλεται στην μεταφορά του ηλεκτρονίου του 1s τροχιακού του υδρογόνου στο 3d τροχιακό του σιδήρου. Έπειτα, ο μηχανισμός της διάσπασης της πλεγματικής συνοχής λόγω διάχυσης υδρογόνου αναπτύχθηκε από τον Oriani και τους συνεργάτες του [25].

Η θεωρία του μηχανισμού της διάσπασης της πλεγματικής συνοχής λόγω διάχυσης υδρογόνου είναι από τις παλαιότερες θεωρίες που αποσκοπούν να ερμηνεύσουν το φαινόμενο της



ψαθυροποίησης λόγω διάχυσης υδρογόνου. Ειδικότερα, το υδρογόνο συγκεντρώνεται σε περιοχές, οι οποίες έχουν υποστεί πλαστική παραμόρφωση, περιμετρικά της περιοχής της θραύσης και η παρουσία του χαλαρώνει τους δεσμούς των ατόμων του μετάλλου. Η διάσπαση αυτή της πλεγματικής συνοχής πραγματοποιείται ως ένας διαδοχικός εφελκυστικός διαχωρισμός των ατόμων του μετάλλου όταν το μήκος του ανοίγματος της κορυφής της ρωγμής λάβει μια κρίσιμη αύξηση (critical crack-tip-opening displacement, CTOD), η οποία είναι ίση περίπου με το μισό της διατομικής απόστασης [25]. Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η τοπική συγκέντρωση υδρογόνου, αυξάνεται και ο βαθμός μείωσης των διατομικών δυνάμεων του μετάλλου, δηλαδή όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υδρογόνου μειώνεται κρίσιμη τάση συνοχής για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση υδρογόνου (Εξίσωση 6) [30].

$$\sigma_{CH} = \sigma_{c0} - \beta C \quad (6)$$

όπου:  $\sigma_{CH}$ : είναι η τοπικά κρίσιμη τάση συνοχής για συγκέντρωση υδρογόνου C

$\sigma_{c0}$ : είναι η κρίσιμη τάση συνοχής χωρίς την παρουσία υδρογόνου

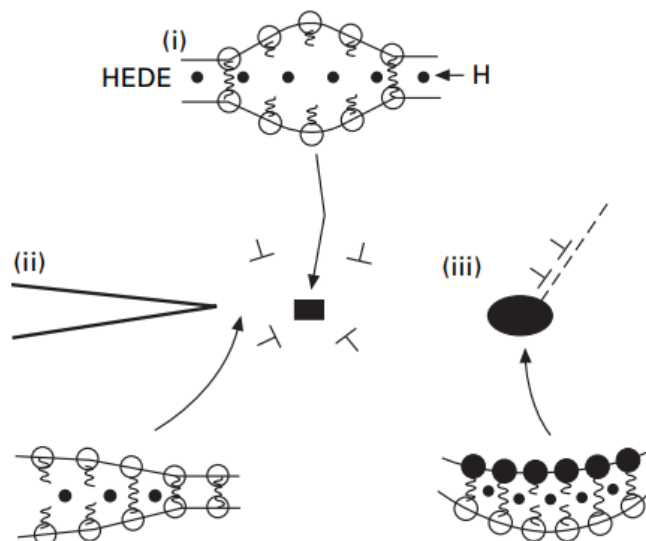
$\beta$ : είναι μια παράμετρος για την απώλεια της κρίσιμης τάσης συνοχής λόγω υδρογόνου

C: Η συγκέντρωση του υδρογόνου

Οι πιθανές θέσεις έναρξης της ρωγμάτωσης λόγω της διείσδυσης του ατομικού υδρογόνου στον μηχανισμό αυτό είναι [25]:

- 1) Στην κορυφή της ρωγμής λόγω της υψηλής συγκέντρωσης προσροφημένου ατομικού υδρογόνου.
- 2) Σε μερικές δεκάδες νανόμετρα μπροστά από τις ρωγμές, όπου η εφελκυστική τάση είναι μέγιστη.
- 3) Σε θέσεις μέγιστης υδροστατικής πίεσης, οι οποίες είναι αρκετά μικρόμετρα μπροστά από τις ρωγμές σε χάλυβες υψηλής αντοχής.
- 4) Στις διεπιφάνειες των κατακρημνισμάτων και των ακαθαρσιών με τη μητρική φάση.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί, πως ο μηχανισμός αυτός δεν είναι πλήρως αποδεκτός. Αυτό συμβαίνει διότι, η πειραματική απόδειξη του είναι δύσκολη, αφού δεν υπάρχουν τεχνικές για την άμεση παρατήρηση των κινήσεων και των μηχανισμών σε ατομική κλίμακα στις κορυφές των ρωγμών του υλικού. Μηχανισμός αυτός (HEDE) παρουσιάζεται στην *Εικόνα 2.9* που ακολουθεί.



**Εικόνα 2.9:** Μηχανισμός της διάσπασης της πλεγματικής συνοχής λόγω διάχυσης υδρογόνου (HEDE) όπου παρουσιάζεται εφελκυστικός διαχωρισμός των ατόμων λόγω εξασθένησης των διατομικών δεσμών από i) υδρογόνο στο πλέγμα, ii) προσροφημένο υδρογόνο και iii) υδρογόνο στις διεπιφάνειες σωματιδίων-μητρικής φάσης

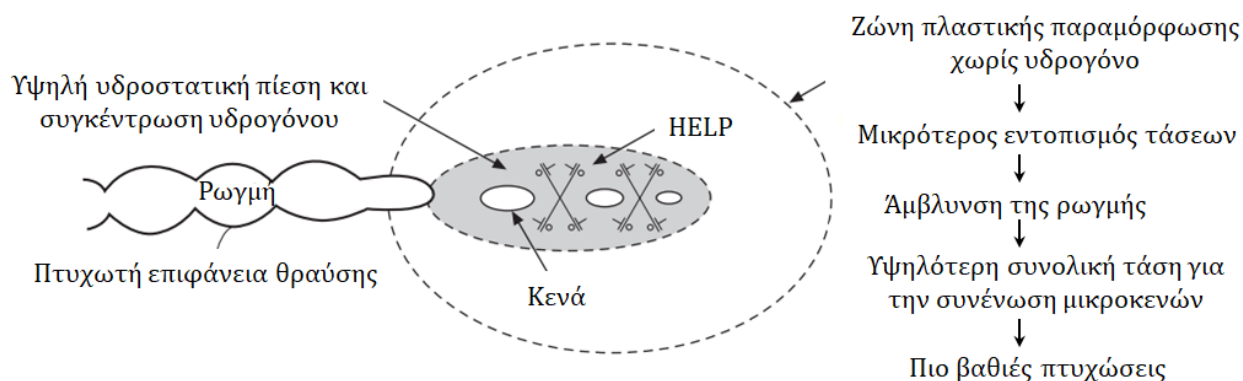
Πηγή: [25]

#### 2.7.4. Ο μηχανισμός της δημιουργίας τοπικής πλαστικότητας λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity-HELP)

Πρώτος ο Beachem το 1972 πρότεινε πως η ρωγμάτωση που παρατηρείται οφείλεται στο διαλελυμένο υδρογόνο, το οποίο διευκολύνει την κίνηση των διαταραχών. Στην συνέχεια, το 1980 και μετά οι Birnbaum, Sofronis, Robertson και οι συνεργάτες τους, πρότειναν πως η παραμόρφωση που εντοπίζεται στις άκρες των ρωγμών οφείλεται στην συγκέντρωση του υδρογόνου στις περιοχές αυτές και διευκολύνει την κίνηση των διαταραχών [25].

Η θεωρία του μηχανισμού αυτού περιγράφει την δημιουργία τοπικής πλαστικής παραμόρφωσης εξαιτίας της διάχυσης του υδρογόνου στο κρυσταλλογραφικό πλέγμα ενός υλικού. Το υδρογόνο συγκεντρώνεται στις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος και ενισχύει την κίνηση των διαταραχών με συνέπεια να προκαλεί πλαστική παραμόρφωση στην συγκεκριμένη περιοχή του κρυσταλλικού πλέγματος [22]. Οι ερευνητές Birnbaum, Robertson και Sofronis παρατήρησαν με την βοήθεια Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (Transmission Electron Microscopy, TEM) την αυξημένη κινητικότητα των διαταραχών με την παρουσία υδρογόνου και διαπίστωσαν πως το υδρογόνο δεν προκαλεί μόνο την κίνηση των διαταραχών, αλλά αυξάνει και τον ρυθμό πυρηνοποίησης τους [31, 2]. Πιο συγκεκριμένα, το υδρογόνο μειώνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης των διαταραχών και των εμποδίων, δηλαδή η απαιτούμενη τάση για την κίνηση των διαταραχών μειώνεται αυξάνοντας το ποσοστό παραμόρφωσης στην περιοχή δίπλα στην

επιφάνεια της θραύσης και συνεπώς ενισχύεται η πλαστικότητα [22]. Η πλαστική αυτή παραμόρφωση οδηγεί σε αστοχία του υλικού σε τάση χαμηλότερη από το όριο διαρροής. Η αστοχία, αυτή, εφόσον προηγείται πλαστική παραμόρφωση είναι προφανώς όλκιμη σε επίπεδο κρυσταλλικού πλέγματος. Αντιθέτως, όταν η αστοχία εξετάζεται σε μακροσκοπικό επίπεδο, τότε παρουσιάζεται ως ψαθυρή [25, 20]. Ο μηχανισμός αυτός (HELP) παρουσιάζεται σχηματικά στην *Εικόνα 2.10*.



*Εικόνα 2.10: Μηχανισμός της δημιουργίας τοπικής πλαστικότητας λόγω διάχυσης υδρογόνου (HELP)*

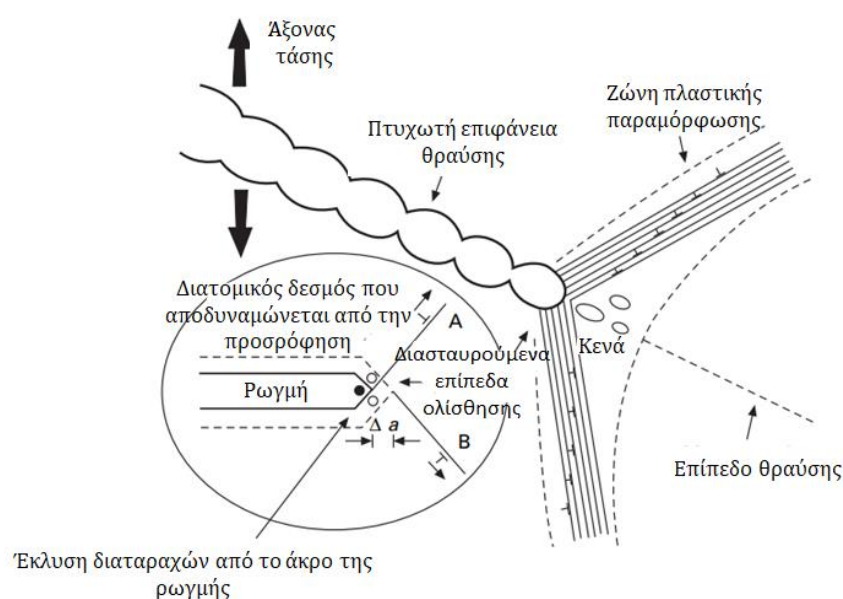
*Πηγή: [25]*

### 2.7.5. Ο μηχανισμός της έκλυσης διαταραχών λόγω προσρόφησης υδρογόνου (Adsorption Induced Dislocation Emission-AIDE)

Ο μηχανισμός της έκλυσης διαταραχών λόγω προσρόφησης υδρογόνου προτάθηκε για πρώτη φορά το 1976 από τον Lynch και αναπτύχθηκε περαιτέρω, σε επιστημονικές μελέτες που ακολούθησαν. Αξίζει να σημειωθεί πως ένα χρόνο νωρίτερα, το 1975, ο Clum ήταν ο πρώτος που πρότεινε ότι η προσρόφηση του υδρογόνου μπορεί να διευκολύνει την πυρηνοποίηση των διαταραχών στην κορυφή της ρωγμής, χωρίς όμως να αναφέρει πως μια τέτοια διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε ψαθυροποίηση [25, 20].

Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει πως το προσροφημένο υδρογόνο κάνει πιο αδύναμους τους μεταλλικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα την έκλυση διαταραχών από τις επιφάνειες του άκρου της ρωγμής. Ειδικότερα, σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό γίνεται συγκεντρωτική έκλυση διαταραχών μπροστά από το άκρο της ρωγμής, με αποτέλεσμα την διάδοση της ρωγμής παρουσία υδρογόνου. Η έκλυση των διαταραχών γίνεται μπροστά από την ρωγμή κατά μήκος διασταυρούμενων επιπέδων ολίσθησης. Τα διασταυρούμενα επίπεδα ολίσθησης βοηθούν στην δημιουργία και διάδοση ρωγμής με πολύ οξεία γωνία. Στο μοντέλο αυτό, η ανάπτυξη ρωγμών υπό αυξανόμενες τάσεις δεν συμβαίνει μόνο με την έκλυση διαταραχών από τις κορυφές των

ρωγμών, αλλά περιλαμβάνει επίσης την πυρηνοποίηση των διαταραχών και την ανάπτυξη μικροκοιλοτήτων μπροστά από τις κορυφές των ρωγμών. Ο σχηματισμός και η συνένωση των κενών συμβάλλει στην αύξηση και στην διάδοση της ρωγμής και χρησιμεύει επίσης για την όξυνση της γωνίας της ρωγμής. Ωστόσο, η αύξηση της ρωγμής συμβαίνει κυρίως με την έκλυση διαταραχών από τις κορυφές των ρωγμών, που αναφέρθηκε προηγουμένως. Συμπεραίνεται, λοιπόν, πως η έκλυση αυτή των διαταραχών οδηγεί σε φαινόμενα ψαθυροποίησης του υλικού. Οι διαδρομές που θα ακολουθήσουν αυτές οι ρωγμές μπορεί να είναι είτε ενδοκρυσταλλικές είτε περικρυσταλλικές, ανάλογα με τις θέσεις προσρόφησης του υδρογόνου και συνεπώς τις θέσεις που είναι πιο εύκολη η έκλυση διαταραχών και ο σχηματισμός κενών [25, 20]. Ο μηχανισμός αυτός (AIDE) παρουσιάζεται σχηματικά στην *Εικόνα 2.11*.



*Εικόνα 2.11: Μηχανισμός της έκλυσης διαταραχών λόγω προσρόφησης υδρογόνου (AIDE)*

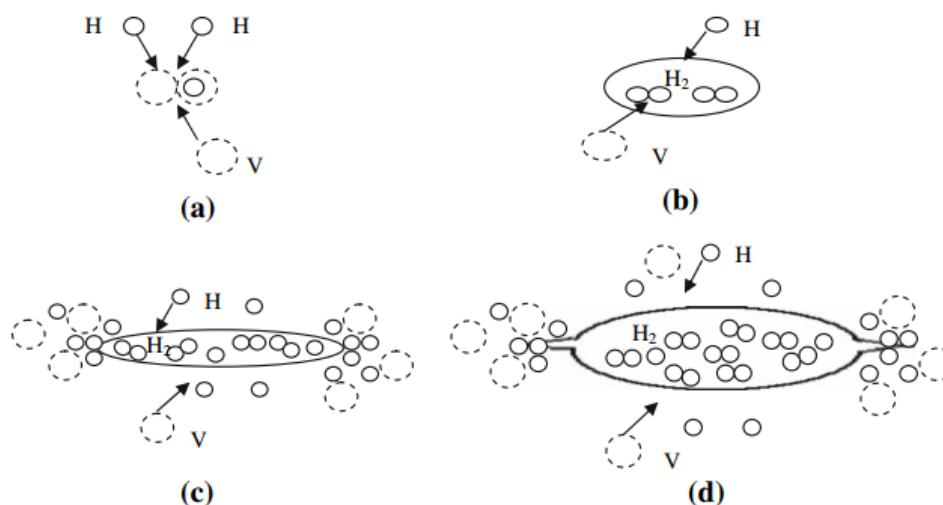
*Πηγή: [25]*

### **2.7.6. Η θεωρία της εσωτερικής πίεσης (Internal Pressure Theory) και ρωγμάτωση λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Induced Cracking).**

Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τη δημιουργία κενών στο εσωτερικό της δομής με υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου, όπου αναπτύσσονται υψηλές εσωτερικές πιέσεις (Internal Pressure Theory). Η θεωρία της εσωτερικής πίεσης εξηγεί το φαινόμενο της ρωγμάτωσης λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC) σε περιβάλλοντα με υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου.

Πιο συγκεκριμένα, όταν εκτίθεται ένα κράμα σε περιβάλλοντα με υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου το ατομικό υδρογόνο εισχωρεί στο μέταλλο και διαχέεται μέσα στο

κρυσταλλογραφικό του πλέγμα. Το υδρογόνο συγκεντρώνεται συνήθως στις ατέλειες του πλέγματος, όπως είναι τα όρια των κόκκων, οι ενδομεταλλικές φάσεις, τα κενά, τα κατακρημνίσματα και οι μικρορωγμές του υλικού. Οι ατέλειες αυτές στην πραγματικότητα δεσμεύουν το υδρογόνο και λειτουργούν ως θέσεις παγίδευσης του. Σε αυτές τις θέσεις το μόριο του υδρογόνου μπορεί να επανασηματιστεί με συνέπεια την δημιουργία υψηλών εσωτερικών πιέσεων. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται πλαστική παραμόρφωση του κρυσταλλογραφικού πλέγματος και όταν η εσωτερική πίεση υπερβεί την αντοχή σε εφελκυσμό, τότε αρχίζει η ανάπτυξη και η διάδοση ρωγμών. Όσο πληθαίνουν οι ρωγμές συνδέονται μεταξύ τους και δημιουργούνται δίκτυα ρωγμών. Φλύκταινες (blister) υδρογόνου δημιουργούνται στην επιφάνεια (συνήθως σε χαμηλής αντοχής χάλυβες), όταν το φαινόμενο που περιγράφηκε συμβαίνει κοντά στην επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει, διότι με την αύξηση της πίεσης στα κενά, μέρος του υλικού ωθείται προς τα πάνω και δημιουργούνται οι χαρακτηριστικές φλύκταινες στην επιφάνεια [20]. Ο μηχανισμός της θεωρίας που περιγράφηκε απεικονίζεται στην *Εικόνα 2.12* που ακολουθεί.



**Εικόνα 2.12:** Μηχανισμός της θεωρίας της εσωτερικής πίεσης. (a) άτομα υδρογόνου συσσωρεύονται σε κενά, (b) τα άτομα στα κενά επανασυνδέονται προς σχηματισμό μοριακού υδρογόνου, (c) η περιοχή αυτή συγκέντρωσης μοριακού υδρογόνου αναπτύσσεται και (d) αναπτύσσονται ρωγμές από το τοίχωμα της περιοχής αυτής όταν η εσωτερική πίεση υπερβεί την αντοχή σε εφελκυσμό και η περιοχή συγκέντρωσης μοριακού υδρογόνου φτάσει σε ένα κρίσιμο μέγεθος.

Πηγή: [32]

## Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος

### 3.1. Σκοπός

Σκοπό της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί η μελέτη της επίδρασης του ατομικού υδρογόνου σε χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα υπό την επίδραση καθοδικής φόρτισης σε ηλεκτρολύτη υψηλής συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων. Ειδικότερα, στόχος είναι η μελέτη των φαινομένων ψαθυροποίησης που δημιουργούνται με την παρουσία του υδρογόνου, μέσω του μικροδομικού χαρακτηρισμού και του προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

### 3.2. Περιγραφή δοκιμίων

Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα τύπου AISI 1010, με ποσοστό άνθρακα της τάξης του 0,1% κ.β. Η χημική σύσταση των υπό εξέταση δοκιμίων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1.

*Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση (%κ.β.) του χάλυβα AISI 1010.*

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Al	Fe
0,108	0,529	0,04	<0,01	<0,01	0,038	0,044	0,059	0,062	Balance

Τα δοκίμια ήταν 14, εκ των οποίων τα πρώτα δέκα ήταν δοκίμια εφελκυσμού, τα οποία κόπηκαν μέσω δέσμης laser από φύλλο χάλυβα AISI 1010 πάχους 1,5 mm (Εικόνα 3.1).



*Εικόνα 3.1: Δοκίμια εφελκυσμού που αποκόπηκαν από φύλλο χάλυβα μέσω δέσμης laser*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

Τα οκτώ δοκίμια εφελκυσμού υπέστησαν καθοδική φόρτιση με υδρογόνο και τα δύο δεν υπέστησαν καμία ηλεκτρολυτική κατεργασία, με σκοπό να είναι τα πρότυπα δοκίμια (as received) ώστε να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στην *Εικόνα 3.2* παρουσιάζεται ένα από τα πρότυπα δοκίμια (as received).



*Εικόνα 3.2: Πρότυπο δοκίμιο (as received)*

Τα τέσσερα από τα οκτώ δοκίμια υπέστησαν καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup>, τα δύο για έξι ώρες και τα άλλα δύο για 18 ώρες. Τα υπόλοιπα τέσσερα δοκίμια υπέστησαν καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 20 mA/cm<sup>2</sup>, τα δύο για έξι ώρες και τα άλλα δύο για 18 ώρες. Από τα δέκα αυτά δοκίμια εφελκυσμού, τα πέντε οδηγήθηκαν για μεταλλογραφική προετοιμασία, με σκοπό την παρατήρηση της μικροδομής στο οπτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Επιπλέον, τα πέντε αυτά δοκίμια μελετήθηκαν στο περιθλασίμετρο ακτίνων X – XRD, με σκοπό να μελετηθεί η κρυσταλλική τους δομή και οι κύριες φάσεις τους και στη συνέχεια σκληρομετρήθηκαν. Για τις παραπάνω διαδικασίες, ένα μικρό μέρος των παραπάνω δοκιμίων κόπηκε και το υπόλοιπο μέρος των δοκιμίων οδηγήθηκε στην δοκιμή εφελκυσμού.

Μαζί με πέντε δοκίμια, των οποίων είχε κοπεί ένα μικρό μέρος της άκρης τους, στην δοκιμή εφελκυσμού οδηγήθηκαν και τα υπόλοιπα τέσσερα δοκίμια που φορτίστηκαν καθοδικά και ένα πρότυπο δοκίμιο (as received). Συνολικά λοιπόν, οδηγήθηκαν στην δοκιμή εφελκυσμού, δέκα δοκίμια, εκ των οποίων τα οκτώ καθοδικά φορτισμένα και τα δύο χωρίς φόρτιση, με σκοπό να μελετηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες.

Ακόμη τέσσερα δοκίμια διαφορετικής γεωμετρίας, υπέστησαν καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> και 20 mA/cm<sup>2</sup>, για 6 και 18 ώρες αντίστοιχα, με σκοπό να μελετηθεί η δυσθραυστότητα τους με την δοκιμή Charpy. Στο σύνολο των πειραματικών διαδικασιών, από τα 14 δοκίμια που μελετήθηκαν τα 12 υπέστησαν καθοδική φόρτιση και τα δύο ήταν τα πρότυπα (as received). Για καλύτερη κατανόηση τα δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση παρουσιάζονται στους *Πίνακες 3.2* και *3.3*.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

**Πίνακας 3.2: Δοκίμια (AISI 1020) σε καθοδική φόρτιση υδρογόνου με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup>**

Πυκνότητα Ρεύματος Καθοδικής Φόρτισης						
10 mA/cm <sup>2</sup>						
Ωρες	6h			18h		
<b>Δοκίμια</b>	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο δυσθαστότητας	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο δυσθαστότητας

**Πίνακας 3.3: Δοκίμια σε καθοδική φόρτιση υδρογόνου με πυκνότητα ρεύματος 20 mA/cm<sup>2</sup>**

Πυκνότητα Ρεύματος Καθοδικής Φόρτισης						
20 mA/cm <sup>2</sup>						
Ωρες	6h			18h		
<b>Δοκίμια</b>	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο δυσθαστότητας	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο εφελκυσμού	Δοκίμιο δυσθαστότητας

### 3.3. Πειραματική διάταξη καθοδικής φόρτισης με υδρογόνο

Στην ηλεκτρολυτική διάταξη (Εικόνα 3.3) χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη και ως κάθοδος το υπό εξέταση δοκίμιο. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε αραιό θειϊκό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,2 M με προσθήκη 3g/L αμμωνιοθειοκυανιούχου συμπλόκου (NH<sub>4</sub>SCN), το οποίο παρεμποδίζει το μόριο του υδρογόνου να επανασηματιστεί στην επιφάνεια του μετάλλου, αυξάνοντας έτσι τη διείσδυση του ατομικού υδρογόνου στο δοκίμιο.



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Εικόνα 3.3: Ηλεκτρολυτική διάταξη καθοδικής φόρτισης με υδρογόνο

Για τον υπολογισμό του όγκου προσθήκης θειϊκού οξέος στην διάταξη, πρώτα υπολογίστηκε το βάρος του  $H_2SO_4$  (g):

$$0.2M = \frac{\text{moles } H_2SO_4}{1L} = \frac{X_{(g)}}{1L} \Rightarrow X_{(g)} = 0.2 \frac{\text{moles}}{L} \cdot 98 \frac{g}{\text{mole}} \cdot 1L \Rightarrow$$

$$X_{(g)} = 19.6 \text{ g } H_2SO_4$$

Στην συνέχεια για θειϊκό οξύ καθαρότητας 95% κ.β., τα συνολικά γραμμάρια προκύπτουν:

$$x_{(g)} = \frac{19.6 \text{ g}}{0.95} = 20.63 \text{ g } H_2SO_4$$

Τέλος, ο όγκος θειϊκού οξέος ( $cm^3$ ) που προστέθηκε υπολογίζεται:

$$V_{(H_2SO_4)} = \frac{20.63 \text{ g}}{1.8 \frac{g}{cm^3}} = 11.46 \text{ cm}^3$$

με πυκνότητα:

$$d_{(g)} = 1.8 \frac{g}{cm^3}$$

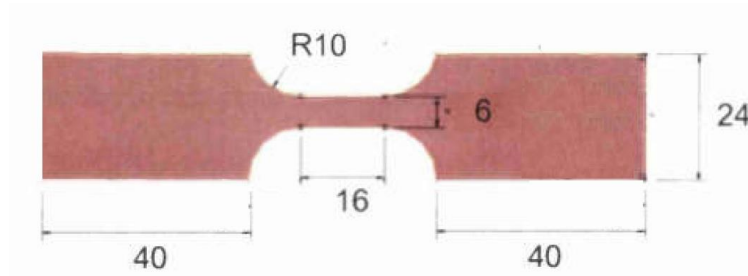
Επομένως, προστέθηκαν  $11,46 \text{ cm}^3 H_2SO_4$ .

Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, κάποια δοκίμια φορτίστηκαν με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  και κάποια άλλα με  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Θα πρέπει όμως, να γίνει υπολογισμός

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

της έντασης του ρεύματος, που θα ρυθμιστεί στο τροφοδοτικό. Για τον υπολογισμό θα αυτό, πρώτα θα πρέπει να υπολογιστεί το συνολικό εμβαδόν των δοκιμίων.

Αρχικά, θα γίνει υπολογισμός για τα δοκίμια εφελκυσμού, οι διαστάσεις των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Διαστάσεις δοκιμίων εφελκυσμού

Για τον υπολογισμό της έντασης του ρεύματος, πρώτα θα πρέπει να υπολογιστεί το συνολικό εμβαδόν των δοκιμίων.

Το εμβαδόν της μεγάλης επιφάνειας είναι:  $x = 2220 \text{ mm}^2$

Η περίμετρος του δοκιμίου είναι:  $y = 299 \text{ mm}$

Το πάχος του δοκιμίου είναι:  $z = 1,5 \text{ mm}$

Το συνολικό εμβαδόν προκύπτει από την σχέση:  $E = 2 \cdot x + y \cdot z$

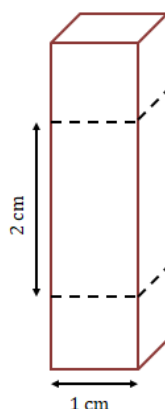
Επομένως, το συνολικό εμβαδόν του δοκιμίου είναι ίσο με  $4.888,5 \text{ mm}^2$  ή  $E = 48,89 \text{ cm}^2$ .

Τέλος, με τον πολλαπλασιασμό της πυκνότητας του ρεύματος με το συνολικό εμβαδόν, προκύπτει η ζητούμενη ένταση του ρεύματος. Για πυκνότητα Ρεύματος:  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$  η

συνολική ένταση ρεύματος είναι  $I = 10 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot 48,89 \text{ cm}^2 = 488,9 \text{ mA}$  και για πυκνότητα ρεύματος:

$i = 20 \text{ mA/cm}^2$  η συνολική ένταση ρεύματος είναι  $I = 20 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot 48,89 \text{ cm}^2 = 977,8 \text{ mA}$

Έπειτα, θα γίνει υπολογισμός για τα δοκίμια δυσθραστότητας, οι διαστάσεις των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2, όπου με διακεκομμένες γραμμές απεικονίζεται η επιφάνεια που εμβαπτίστηκε στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.



Σχήμα 3.2: Διαστάσεις δοκιμίων δυσθραστότητας

Το εμβαδόν της κάθε επιφάνειας είναι:  $x=2 \cdot 1=2 \text{ cm}^2$

Το συνολικό εμβαδόν προκύπτει από την σχέση:  $E = 4 \cdot x= 4 \cdot 2= 8 \text{ cm}^2$

Τέλος, πολλαπλασιάζοντας την πυκνότητα του ρεύματος με το συνολικό εμβαδόν, προκύπτει η ζητούμενη ένταση του ρεύματος. Για πυκνότητα Ρεύματος:  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$  η συνολική ένταση ρεύματος είναι  $I = 10 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot 8 \text{ cm}^2 = 80 \text{ mA}$  και για πυκνότητα ρεύματος:  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$  η συνολική ένταση ρεύματος είναι  $I = 20 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot 8 \text{ cm}^2 = 160 \text{ mA}$ .

### 3.4. Μεταλλογραφική προετοιμασία των πέντε δοκιμίων που αποκόπηκαν από τα δοκίμια εφελκυσμού

Η μεταλλογραφική προετοιμασία των πέντε δοκιμίων που αποκόπηκαν από τα δοκίμια εφελκυσμού είναι μια απαραίτητη διαδικασία για την εξέταση τους στο οπτικό μικροσκόπιο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, καθώς και για την μέτρηση της σκληρότητας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τα στάδια της κοπής, του εγκιβωτισμού, της λείανσης, της στίλβωσης και της χημικής προσβολής.

#### 3.4.1. Κοπή

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η κοπή των πέντε δοκιμίων από τα δοκίμια εφελκυσμού με σκοπό την μεταλλογραφική προετοιμασία και έπειτα την εξέταση τους. Η κοπή έγινε σε υδρόψυκτο πολύστροφο δισκοτόμο (Εικόνα 3.4). Με την χρήση δισκοτόμου γίνεται σταδιακή αφαίρεση του υλικού και παράλληλα ψύξη και λίπανση του δοκιμίου. Η κοπή πραγματοποιήθηκε σε απόσταση περίπου 1 cm από την άκρη του κάθε δοκιμίου.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



*Εικόνα 3.4: Υδρόψυκτος πολύτροφος δισκοτόμος Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών*

#### 2.4.2. Εγκιβωτισμός (Mounting)

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία έγινε ψυχρός εγκιβωτισμός αργής πήξεως και χρησιμοποιήθηκε εποξική ρητίνη και σκληρυντής (Εικόνα 3.5), όπου ο σκληρυντής είναι ο καταλύτης πολυμερισμού, ο οποίος προστίθεται για την στερεοποίηση της ρητίνης. Πρώτα έγινε καθαρισμός των κυλινδρικών καλουπιών και στην συνέχεια τοποθετήθηκε βαζελίνη στην βάση και στο εσωτερικό του καλουπιού για να διευκολυνθεί η εξαγωγή των εγκιβωτισμένων δοκιμίων από τα καλούπια.



*Εικόνα 3.5: Σκληρυντής και εποξική ρητίνη αντίστοιχα*

## Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

Σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, η αναλογία ρητίνης-σκληρυντή θα πρέπει να είναι 1,4 ml σκληρυντή ανά 10 ml ρητίνης. Εγκιβωτίστηκαν πέντε δοκίμια, τα οποία τοποθετήθηκαν σε τρία καλούπια: το πρότυπο δοκίμιο εφελκυσμού, δύο δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  (για 6 ώρες και για 18 ώρες) και δύο δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$ , (για 6 ώρες και για 18 ώρες). Ο όγκος κάθε καλουπιού είναι 15 ml και για 10 ml ρητίνης αντιστοιχούν 1,4 ml σκληρυντή, επομένως για 15 ml ρητίνης χρειάζονται 2,1 ml σκληρυντή. Συνολικά, τα τρία καλούπια έχουν όγκο 45 ml, επομένως για 45 ml ρητίνης απαιτούνται  $3 \cdot 2,1 \text{ ml} = 6,3 \text{ ml}$  σκληρυντή. Το μείγμα ρητίνης-σκληρυντή αναδεύτηκε καλά για περίπου ένα λεπτό, ώστε να μην σχηματιστούν φυσαλίδες. Τέλος, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε υποδοχές στο κέντρο του καλουπιού και έπειτα προστέθηκε το μίγμα.

Ο χρόνος στερεοποίησης του συγκεκριμένου μείγματος ήταν 8 ώρες και την επόμενη ημέρα βγήκαν τα εγκιβωτισμένα δοκίμια από τα καλούπια, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 3.6*.



*Εικόνα 3.6: Εγκιβωτισμένα δοκίμια*

### 3.4.3. Λείανση (Grinding)

Στην συνέχεια ακολούθησε η λείανση των δοκιμίων σε περιστροφικά τριβεία (*Εικόνα 3.7*), τα οποία είχαν νερό τόσο για ψύξη όσο και για απομάκρυνση των υπολειμμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά λείανσης καρβιδίου του πυριτίου 400, 800, 1200 και 2400 grit. Οι στροφές ρυθμίστηκαν στις 150 rpm και η ασκούμενη δύναμη στα 15 N. Το κάθε στάδιο λείανσης διήρκεσε 10-15 λεπτά. Μετά την τελευταία λείανση πλύθηκε το δοκίμιο με νερό, σκουπίστηκε με βαμβάκι, προστέθηκε αιθανόλη και μετά στέγνωσε με ζεστό αέρα. Η προσθήκη της αιθανόλης μετά την λείανση έγινε, αφενός διότι η αιθανόλη είναι πτητική και συνεπώς εξατμίζεται εύκολα και αφετέρου γιατί με την προσθήκη της, το νερό απομακρύνεται πιο εύκολα και ομοιόμορφα.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



*Εικόνα 3.7: Περιστροφικό τριβείο Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών*

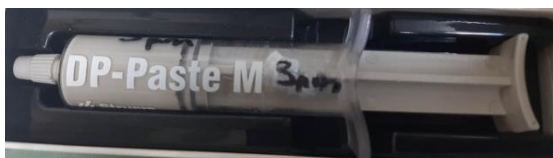
#### **3.4.4. Στίλβωση (Polishing)**

Έπειτα, σειρά είχε η στίλβωση των δοκιμίων, ώστε να απομακρυνθούν οι γραμμές της λείανσης. Το στάδιο της στίλβωσης πραγματοποιήθηκε στο ίδιο περιστροφικό τριβείο όπου έγινε η λείανση. Χρησιμοποιήθηκε, λοιπόν, τσόχινο ύφασμα και τοποθετήθηκε το υγρό της στίλβωσης (Εικόνα 3.8), το οποίο έχει σαν βάση την αιθανόλη και αδαμαντόπαστα με μέγεθος κόκκου διαμαντιού 3  $\mu\text{m}$  (Εικόνα 3.9) και 1  $\mu\text{m}$  (Εικόνα 3.10). Οι στροφές ρυθμίστηκαν στις 100 rpm και η ασκούμενη δύναμη στα 15 N. Τα δοκίμια στίλβώθηκαν για περίπου 10 λεπτά σε κάθε αδαμαντόπαστα. Μετά την στίλβωση, το δοκίμιο ξεπλύθηκε με νερό, σκουπίστηκε με βαμβάκι, προστέθηκε αιθανόλη και μετά στέγνωσε με ζεστό αέρα.



*Εικόνα 3.8: Υγρό στίλβωσης*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

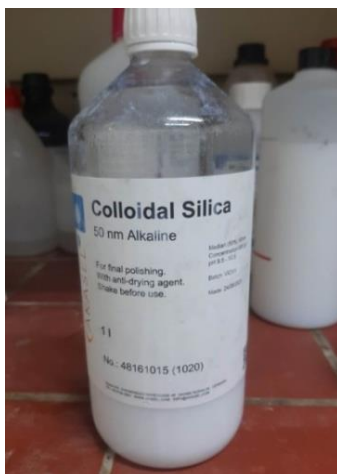


*Εικόνα 3.9: Αδαμαντόπαστα μεγέθους 3 µm*



*Εικόνα 3.10: Αδαμαντόπαστα μεγέθους 1 µm*

Ακολούθησε η στίλβωση των δοκιμίων με διάλυμα Colloidal Silica, μεγέθους 50 nm (Εικόνα 3.11). Οι στροφές ρυθμίστηκαν περίπου σε 100 rpm και η ασκούμενη δύναμη στα 15 N. Τοποθετήθηκε ύφασμα κατάλληλο για το διάλυμα Colloidal Silica και προστέθηκε το διάλυμα αυτό και απιονισμένο νερό και η διαδικασία διήρκεσε 20 λεπτά. Στην συνέχεια, το δοκίμιο ξεπλύθηκε με νερό, σκουπίστηκε με βαμβάκι, προστέθηκε αιθανόλη και μετά στέγνωσε με ζεστό αέρα.



*Εικόνα 3.11: Σίλικα μεγέθους 50 nm*

### 3.4.5. Χημική προσβολή

Στην συνέχεια ακολούθησε η χημική προσβολή των δοκιμίων με σκοπό την εμφάνιση της μικροδομής τους. Η χημική προσβολή έγινε με Nital, το οποίο είναι ένα διάλυμα 2% κατά όγκο νιτρικού οξέος σε αιθανόλη. Ο χρόνος προσβολής των δοκιμίων ήταν περίπου 20 δευτερόλεπτα.

### 3.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού της μικροδομής

#### 3.5.1. Οπτικό μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων ήταν ανάστροφο οπτικό μικροσκόπιο Olympus (Εικόνα 3.12).



*Εικόνα 3.12: Ανάστροφο οπτικό μικροσκόπιο Olympus Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών*

Η λειτουργία ενός ανεστραμμένου οπτικού μικροσκοπίου είναι παρόμοια με ένα ορθό, απλώς τα εξαρτήματα είναι τοποθετημένα σε ανεστραμμένη διάταξη. Απαραίτητη για την λειτουργία ενός μικροσκοπίου είναι η πηγή φωτός, η οποία παρέχει διαυγές σταθερό και ευθυγραμμισμένο φως. Αμέσως μετά την πηγή τοποθετείται ο φακός συγκέντρωσης της δέσμης και μαζί με την πηγή φωτός βρίσκονται πάνω από την τράπεζα που τοποθετούνται τα δείγματα. Οι αντικειμενικοί φακοί βρίσκονται κάτω από τη τράπεζα και είναι στραμμένοι προς τα πάνω.

Η μεγέθυνση της μικροδομής των δοκιμίων επιτυγχάνεται μέσω του αντικειμενικού και του προσοφθάλμιου φακού. Ειδικότερα, οι ακτίνες φωτός περνούν μέσα από τον αντικειμενικό φακό και μέσα σε σωλήνα του οπτικού συστήματος σχηματίζεται το μεγεθυμένο είδωλο. Στην συνέχεια, το είδωλο μεγεθύνεται άλλη μια φορά από τον προσοφθάλμιο φακό και το παρατηρεί το ανθρώπινο μάτι. Θα πρέπει να σημειωθεί πως κάθε φορά που το είδωλο περνάει από έναν φακό στο μικροσκόπιο αναστρέφεται. Κατά την λειτουργία του οπτικού μικροσκοπίου αυτό συμβαίνει τρεις φορές, καθώς το είδωλο περνάει από τρεις φακούς: τον αντικειμενικό, τον προσοφθάλμιο και τον αμφιβληστροειδή φακό του ανθρώπινου ματιού [7].

Στο συγκεκριμένο μικροσκόπιο, οι μεγεθύνσεις των αντικειμενικών φακών ήταν τρεις (x10, x20 και x50) και ο προσοφθάλμιος προσέφερε μεγέθυνση x10. Επομένως, η τελική μεγέθυνση των εικόνων ήταν το γινόμενο της μεγέθυνσης που προσέφερε ο αντικειμενικός επί την μεγέθυνση



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

που προσέφερε ο προσοφθάλμιος φακός και στην περίπτωση αυτοί οι εικόνες που λήφθηκαν ήταν τελικής μεγέθυνσης x100, x200 και x500.

### 3.5.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στην παρούσα εργασία λήφθηκαν εικόνες της μικρογραφίας των δοκιμίων, καθώς και θραυστογραφίες δευτερογενών (SEI) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES). Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκε η χημική σύσταση και η τοπογραφία της επιφάνειας. Η στοιχειακή ανάλυση της μικροδομής των δοκιμίων, έγινε με χρήση της μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (*Εικόνα 3.13*) είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και χρησιμεύει για τον σχηματισμό μιας μεγεθυμένης εικόνας ενός στερεού με την χρήση δέσμης ηλεκτρονίων και για την εκτέλεση στοιχειακών αναλύσεων σε μια συγκεκριμένη περιοχή [8]. Το όργανο αυτό έχει δυνατότητα ονομαστικής μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές και διακριτική ικανότητα 2nm (20-30 kV).



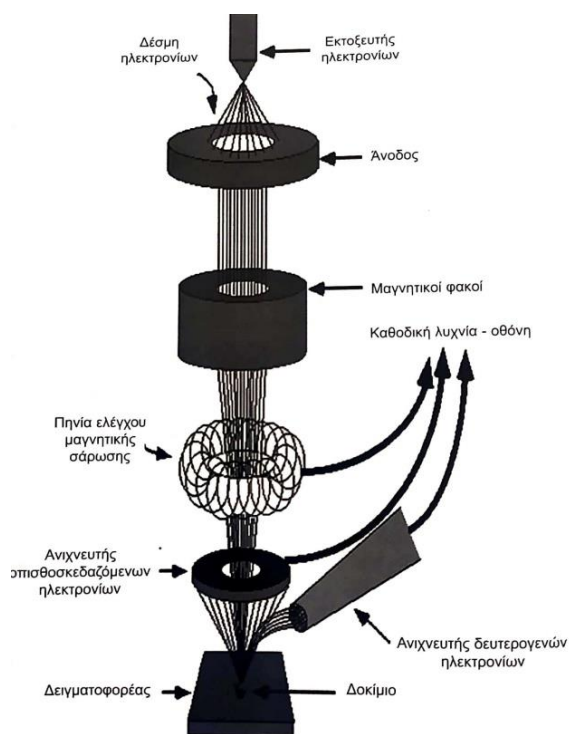
*Εικόνα 3.13: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών*

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που αντί για φως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται είναι το σύστημα δημιουργίας ηλεκτρονιακής δέσμης, τα συστήματα μαγνητικών φακών που εστιάζουν στη δέσμη, ο θάλαμος, που τοποθετείται το δείγμα, το σύστημα υψηλού κενού και το σύστημα ανιχνευτών και επεξεργασίας των πληροφοριών (*Εικόνα 3.14*) [8].

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παράγεται μια ηλεκτρονιακή δέσμη από την θέρμανση ενός μεταλλικού νήματος (συνήθως από βολφράμιο, W), το οποίο είναι τοποθετημένο σε κύλινδρο

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

Wehnelt και διεγείρεται στους 2500°C από ρεύμα υψηλής τάσης (20 kV). Η επιταχυνόμενη αυτή δέσμη ηλεκτρονίων, διέρχεται πρώτα από διαφράγματα τα οποία της προσδίδουν ομοιομορφία και στην συνέχεια από διάφορους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, όπου σκοπός είναι να εστιάσουν την δέσμη στο δείγμα. Η διάμετρος της δέσμης μπορεί να ρυθμιστεί μέσω των ηλεκτρομαγνητικών αυτών φακών, σε μέγεθος μερικών νανομέτρων. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υπερ-υψηλού κενού, για να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση της δέσμης με μόρια αέρα. Η παραγόμενη δέσμη δεν είναι σταθερή ως προς το δείγμα, αλλά συνεχώς σαρώνει την επιφάνεια του, με την βοήθεια κατάλληλων πηνίων. Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του δείγματος εκπέμπονται από τα άτομα των στοιχείων, μεταξύ άλλων, δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X [8]. Τέλος, το σύστημα ανίχνευσης συλλέγει τα ηλεκτρόνια και διαμορφώνεται η εικόνα.



**Εικόνα 3.14: Δέσμη ηλεκτρονίων και εσωτερική διάταξη Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου Σάρωσης – SEM**

**Πηγή: [8]**

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης φτάνουν στην επιφάνεια του δείγματος και διεισδύουν σε κάποιο βάθος. Εκεί κατευθύνονται σε τυχαίες κατευθύνσεις, συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Back-scattered electrons-BES) είναι τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται μετά την ελαστική κρούση

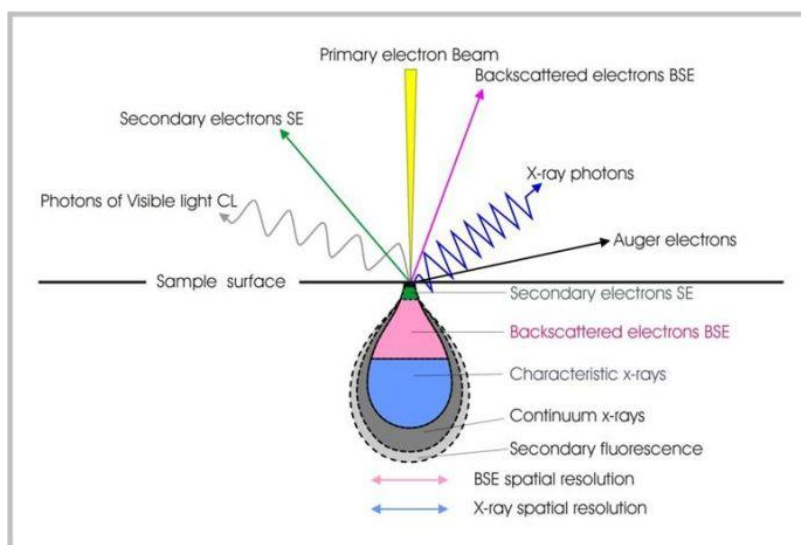
προς τα πίσω με γωνία  $180^\circ$ . Η ποσότητα των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου που εκπέμπονται. Από τα ελαφριά στοιχεία δηλαδή, εκπέμπονται λιγότερα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια από τα βαριά. Έτσι, οι βαριές φάσεις φαίνονται φωτεινότερες από τις ελαφριές και συνεπώς παρέχονται πληροφορίες για την χημική σύσταση του δείγματος.

Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons-SE) είναι τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια που φεύγουν από το άτομο, όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται ανελαστικά με τα ηλεκτρόνια του ατόμου. Πρόκειται για ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (50eV), που εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος και παρέχουν πληροφορίες για την απεικόνιση της επιφάνειας.

Ηλεκτρόνια Auger είναι τα χαμηλής ενέργειας ηλεκτρόνια που δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση της ηλεκτρονιακής δέσμης με τις υποστοιβάδες των επιφανειακών ατόμων [33].

Ακτίνες-X (X-rays) είναι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δοκιμίου. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για την εκπομπή ακτινοβολίας κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίων από μια υψηλότερη ενεργειακά στοιβάδα σε μια κατώτερη. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης οι ακτίνες-X συλλέγονται με έναν ανιχνευτή πυριτίου (κρύσταλλος πυριτίου) και χρησιμοποιούνται για χημική ανάλυση με φθορισμό.

Τα δευτερογενή, τα οπισθοσκεδαζόμενα, τα ηλεκτρόνια Auger και οι ακτίνες X που εκπέμπονται από τα άτομα των στοιχείων παρουσιάζονται στην *Εικόνα 3.15*.



**Εικόνα 3.15:** Σχηματική απεικόνιση προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων

Πηγή: [33]

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

### 3.5.3. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δειγμάτων με περιθλασιομετρία ακτίνων-X (Εικόνα 3.16). Τα δοκίμια  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$ ,  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$ ,  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  και  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  τοποθετήθηκαν σε περιθλασίμετρο ακτίνων X – XRD. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δύο σαρώσεις. Στην πρώτη περίπτωση η σάρωση έχει πραγματοποιηθεί με βήμα  $0.02^\circ/\text{sec}$ , σε εύρος  $20^\circ\text{-}100^\circ$ . Στην δεύτερη περίπτωση έχει πραγματοποιηθεί χαμηλού ρυθμού σάρωση με βήμα επίσης  $0.02^\circ$ , με παραμονή όμως σε κάθε βήμα για 3 sec και σε εύρος  $30^\circ\text{-}50^\circ$ .

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια κλασική μέθοδο ανάλυσης, κατά την οποία πραγματοποιείται ανάλυση της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμός των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, με την περιθλασιομετρία ακτίνων-X επιτυγχάνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων και ο προσδιορισμός του κρυσταλλογραφικού ιστού.



*Εικόνα 3.16: Περιθλασίμετρο Ακτίνων X – XRD της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών*

Η μέθοδος στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος ( $\lambda$ ) πάνω στα επιμέρους κρυσταλλογραφικά επίπεδα του κρυστάλλου. Αυτό έχει αποτέλεσμα την ενίσχυση του σήματος της εκπεμπόμενης (ανακλώμενης) ακτινοβολίας και στην συνέχεια τον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική φάση [34]. Με τον προσδιορισμό του  $d$  γίνεται αναγνώριση της φάσης ή των φάσεων του δοκιμίου.

Ειδικότερα, όταν η ακτινοβολία φτάσει στην επιφάνεια του δείγματος τότε τα ηλεκτρόνια των ατόμων διεγείρονται και εκπέμπουν ακτινοβολία προς όλες τις κατευθύνσεις (σκεδάση). Κατά την πρόσπτωση της δέσμης ακτίνων-X στην επιφάνεια του δοκιμίου μπορεί να συμβεί είτε ενίσχυση των σκεδαζόμενων κυμάτων, όταν τα σκεδαζόμενα κύματα είναι σε συμφωνία φάσης είτε αναίρεση, σκεδαζόμενα κύματα είναι σε αντίθετη φάση. Οι συνθήκες για ενισχυτική συμβολή των σκεδαζόμενων κυμάτων είναι [35]:

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

1. Η γωνία πρόσπτωσης να είναι ίση προς την γωνία σκέδασης και
2. Η διαφορά των μηκών διαδρομής είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος

Η δεύτερη συνθήκη διατυπώνεται υπό μορφή εξίσωση ως:

$$n\lambda = 2d \times \sin\theta \quad (6)$$

όπου:

$\lambda$ : το προσπίπτων μήκος κύματος,

$n$ : ακέραιος αριθμός που παριστάνει την τάξη περίθλασης

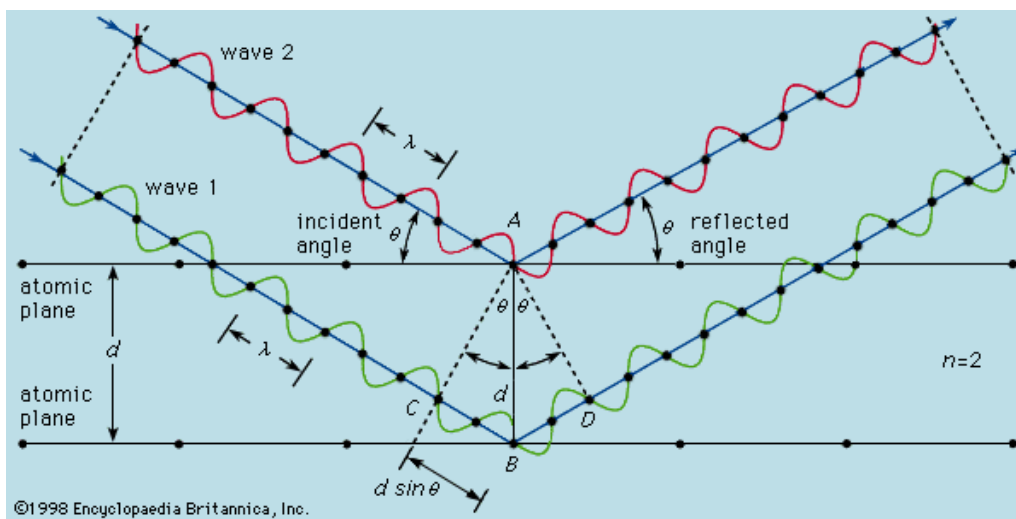
$d$ : η διαπλεγματική απόσταση

$\theta$ : η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των πλεγματικών επιπέδων.

Η *Εξίσωση 6* ονομάζεται *εξίσωση Bragg*, προς τιμήν του Sir William Bragg και του γιού του Laurence Bragg, οι οποίοι υπήρξαν πρωτοπόροι στην έρευνα της περίθλασης ακτίνων-X [35].

Με την ανάλυση των δειγμάτων με περιθλασιομετρία ακτίνων-X λαμβάνονται ακτινοδιαγράμματα, όπου οι κορυφές δηλώνουν την κρυσταλλική δομή και μόνο σε αυτές γίνεται ανάκλαση της ακτινοβολίας. Επιπλέον, η ένταση της ακτινοβολίας σε κάθε γωνία είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης και όσο πιο οξεία είναι μια κορυφή του διαγράμματος, τόσο και πιο κρυσταλλική είναι μια ένωση [33].

Η απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα παρουσιάζεται στην *Εικόνα 3.17*.

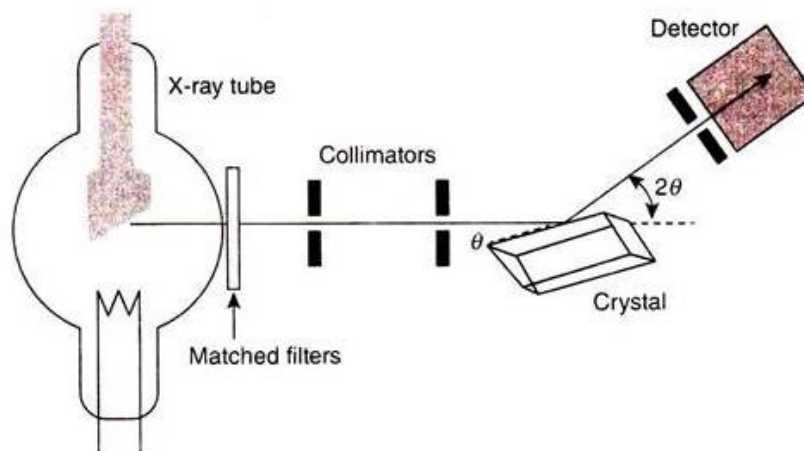


*Εικόνα 3.17: Σχηματική απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα*

*Πηγή: [34]*

Τέλος, μια διάταξη περίθλασης ακτίνων-Χ (Εικόνα 3.18) αποτελείται από [34]:

- ο την πηγή ακτινοβολίας ακτίνων – Χ (συνήθως λυχνία Cu),
- ο τον μονοχρωμάτορα (collimator), ο οποίος παρεμβάλλεται στην πορεία των ακτίνων – Χ της πηγής για μετατροπή της σε ακτινοβολία μοναδικού μήκους κύματος
- ο την τράπεζα τοποθέτησης δείγματος
- ο το γωνιόμετρο, το οποίο μεταβάλλει διαρκώς τη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του δείγματος
- ο τον ανιχνευτή των ακτίνων
- ο το σύστημα καταγραφής, όπου καταγράφεται σε ακτινογράφημα το λαμβάνον σήμα από τον ανιχνευτή



Εικόνα 3.18: Διάταξη Περίθλασιμετρίας Ακτίνων Χ

Πηγή: [34]

### 3.6. Μέθοδοι χαρακτηρισμού μηχανικών ιδιοτήτων

#### 3.6.1. Σκληρομετρήσεις

Τα δοκίμια σκληρομετρήθηκαν στο μακροσκληρόμετρο και στο μικροσκληρόμετρο με την μέθοδο Vickers, η οποία είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος μέτρησης σκληρότητας. Κατά τη μέθοδο σκληρομέτρησης Vickers χρησιμοποιείται μια κεφαλή σε σχήμα πυραμίδας από αδάμαντα με γωνία  $136^\circ$  (Εικόνα 3.19) και με το βάρος που έχει επιλεγθεί αφήνει αποτύπωμα ένα τετράγωνο στο δοκίμιο. Στην συνέχεια μετρώνται οι διαγώνιες του τετραγώνου του αποτυπώματος και είτε με τον τύπο Vickers είτε με πίνακες προσδιορίζεται η σκληρότητα. Ο τύπος Vickers εκφράζεται από την εξίσωση 7 [8]:

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

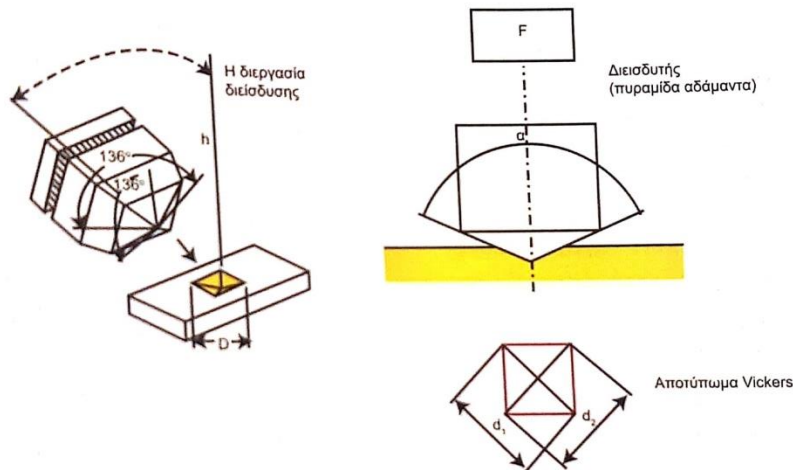
$$HV = \frac{2P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{D^2} = 1,8544 \frac{P}{D^2} \quad (7)$$

όπου:

P: το φορτίο (kg)

D: το μήκος της διαγωνίου του αποτυπώματος (mm)

$\theta$ : η γωνία της πυραμίδας, η οποία είναι ίση με  $136^\circ$



**Εικόνα 3.19:** Διαδικασία σκληρομέτρησης με τη μέθοδο Vickers

Πηγή: [8]

Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μακροσκληρομετρήσεων, με τρεις μετρήσεις περίπου σε κάθε σειρά. Οι μακροσκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο μακροσκληρόμετρο (Εικόνα 3.20). Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στην τράπεζα και έγινε εστίαση με τους δύο φακούς του μικροσκοπίου, έτσι ώστε να φαίνεται καθαρά η μικροδομή και συνεπώς το σημείο που θα γίνει η μέτρηση. Το φορτίο που εφαρμόστηκε ήταν 29,42 N και ο χρόνος διεσδυσης ρυθμίστηκε στα 10 sec. Σε κάθε μέτρηση γινόταν εναλλαγή του διεσδυτή με τους φακούς, έτσι ώστε να γίνεται η μέτρηση των διαγωνίων του αποτυπώματος της πυραμίδας και έπειτα ο υπολογισμός της σκληρότητας.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



**Εικόνα 3.20: Μάκροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών**

Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μικροσκληρομετρήσεων, με δέκα μετρήσεις περίπου σε κάθε σειρά. Εξάιρεση αποτέλεσε το πρότυπο δοκίμιο (As received), στο οποίο έγινε ενδεικτικά μια σειρά μικροσκληρομετρήσεων με πέντε μετρήσεις.

Οι μικροσκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο μικροσκληρόμετρο (Εικόνα 3.21). Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στην τράπεζα και έγινε εστίαση με τους δύο φακούς του μικροσκοπίου, έτσι ώστε να φαίνεται καθαρά η μικροδομή και συνεπώς το σημείο που θα γίνει η μέτρηση. Το φορτίο που εφαρμόστηκε ήταν 1,962 N και ο χρόνος διείδυσης ήταν 10 sec. Το βήμα ανάμεσα στις μετρήσεις ήταν 150  $\mu\text{m}$ . Σε κάθε μέτρηση γινόταν εναλλαγή του διεισδυτή με τους φακούς, έτσι ώστε να γίνεται η μέτρηση των διαγωνίων του αποτυπώματος της πυραμίδας και στην συνέχεια ο υπολογισμός της σκληρότητας.

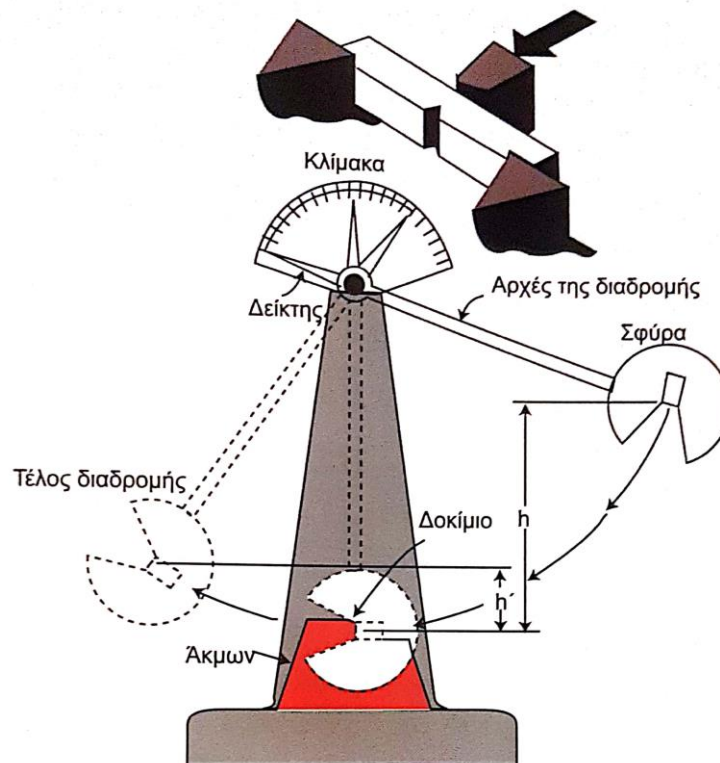


**Εικόνα 3.21: Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών**



### 3.6.2. Δοκιμή δυσθραυστότητας

Για τον προσδιορισμό της δυσθραυστότητας των δοκιμίων εφαρμόστηκε η μέθοδος Charpy σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E23, κατά την οποία μετράται η απορροφούμενη ενέργεια κατά την κρούση. Πιο συγκεκριμένα, στο όργανο (Karl Frank 53580) της δοκιμής Charpy (Εικόνα 3.22), τοποθετείται το δοκίμιο στην βάση και ένας βραχίονας, ο οποίος στην άκρη του έχει μια σφύρα, αφήνεται ελεύθερος από ένα δεδομένο ύψος. Πριν την δοκιμή, το δοκίμιο χαράσσεται στο μέσον του, για να γίνει ελεγχόμενα η θραύση στην επιφάνεια της εγκοπής (V-Notch). Μέσω της διαφοράς δυναμικής ενέργειας του βραχίονα πριν την κρούση με το δοκίμιο και μετά την θραύση του δοκιμίου, μετράται η συνολική ενέργεια που απορροφήθηκε για την θραύση του δοκιμίου. Η αρχική και τελική δυναμική ενέργεια αποτυπώνεται μέσω ενός δείκτη, ο οποίος βρίσκεται στο πάνω μέρος του οργάνου [8].



Εικόνα 3.22: Δοκιμή δυσθραυστότητας- Μέθοδος Charpy

Πηγή: [8]

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

### 3.6.3. Δοκιμή εφελκυσμού

Η δοκιμή εφελκυσμού πραγματοποιήθηκε στο όργανο Instron 8482 (Εικόνα 3.23), σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E8M και τοποθετήθηκαν δέκα δοκίμια. Τα οκτώ είχαν υποστεί καθοδική φόρτιση, εκ των οποίων δύο με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  για 6 ώρες, δύο με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  για 18 ώρες, δύο με πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$  για 6 ώρες, δύο με πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$  για 18 ώρες. Τέλος, τα δύο δεν είχαν υποστεί φόρτιση και αποτελούν τα πρότυπα δοκίμια (As received).



*Εικόνα 3.23: Δοκιμή εφελκυσμού*

Στην δοκιμή εφελκυσμού πακτώθηκε το κάθε δοκίμιο στις αρπαγές της μηχανής και φορτίστηκε σε μονοαξονικό προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο μέχρι την θραύση του με ταχύτητα εφελκυσμού  $1 \text{ mm/min}$  (Εικόνα 3.24). Τα δοκίμια είχαν ένα επίμηκες τμήμα για την μέτρηση της επιμήκυνσης και για την παρατήρηση της τελικής μορφής της θραύσης. Επίσης, είχαν δύο

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

ακραία μέρη (κεφαλές προσαρμογής), τα οποία ήταν διευρυμένα ως προς το πλάτος του δοκιμίου και χρησίμευαν για την πάκτωση του δοκιμίου στις αρπαγές της μηχανής. Από το επίμηκες τμήμα στα ακραία μέρη υπάρχει μια ακτίνα καμπυλότητας  $R$ , για να επιτυγχάνεται συμμετρική μετάβαση και κατανομή του φορτίου από τα ακραία μέρη στην εφελκύμενη περιοχή (Εικόνα 3.25).



Εικόνα 3.24: Τελική θραύση δοκιμίου στη δοκιμή εφελκυσμού



Εικόνα 3.25: Δοκίμιο εφελκυσμού

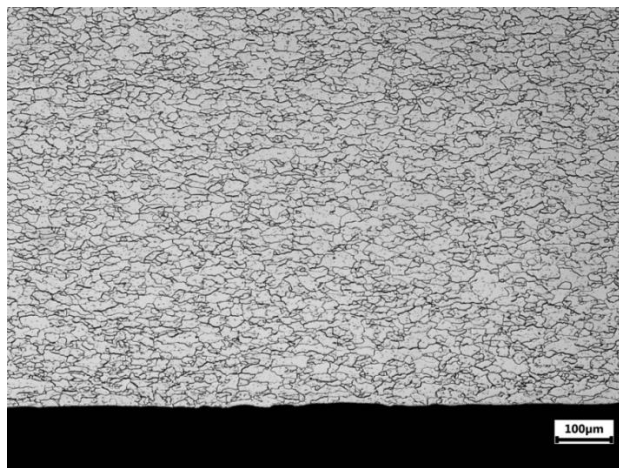
## Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα

### 4.1. Οπτικό μικροσκόπιο

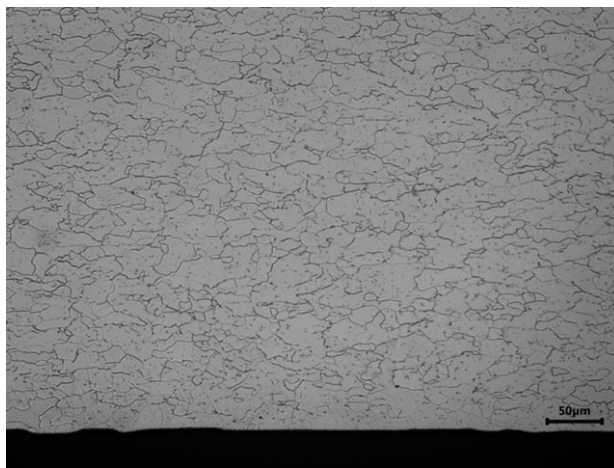
Τα πέντε δοκίμια εφελκυσμού που υπέστησαν μεταλλογραφική προετοιμασία τοποθετήθηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο, όπου εξετάστηκε η μικροδομή τους. Στα τέσσερα δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση υδρογόνου παρατηρείται η παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Induced Cracking) και φλύκταινών υδρογόνου (Hydrogen Blister). Οι φλύκταινες υδρογόνου (HB) εντοπίζονται στην επιφάνεια του δοκιμίου, που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο στην καθοδική φόρτιση λόγω της υψηλής συγκέντρωσης υδρογόνου. Οι ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC), εντοπίζονται κυρίως κοντά στην επιφάνεια που ήταν απέναντι από την άνοδο και εντοπίζονται συνήθως κοντά στις φλύκταινες υδρογόνου. Επιπλέον, οι ρωγμές αυτές εμφανίζονται με τρεις τύπους. Ο τύπος I, όπου η ρωγμή είναι ευθύγραμμη, ο τύπος II, όπου η ρωγμή είναι τεθλασμένη και ο τύπος III, όπου η μορφή της ρωγμής είναι πιο σύνθετη και εμφανίζεται τριπλό σημείο [1]. Στις εικόνες που ακολουθούν, αναφέρονται ενδεικτικά σε κάποιες ρωγμές ο τύπος τους και σημειώνονται με βέλος οι φλύκταινες υδρογόνου.

#### 4.1.1. Πρότυπο Δοκίμιο (As Received)

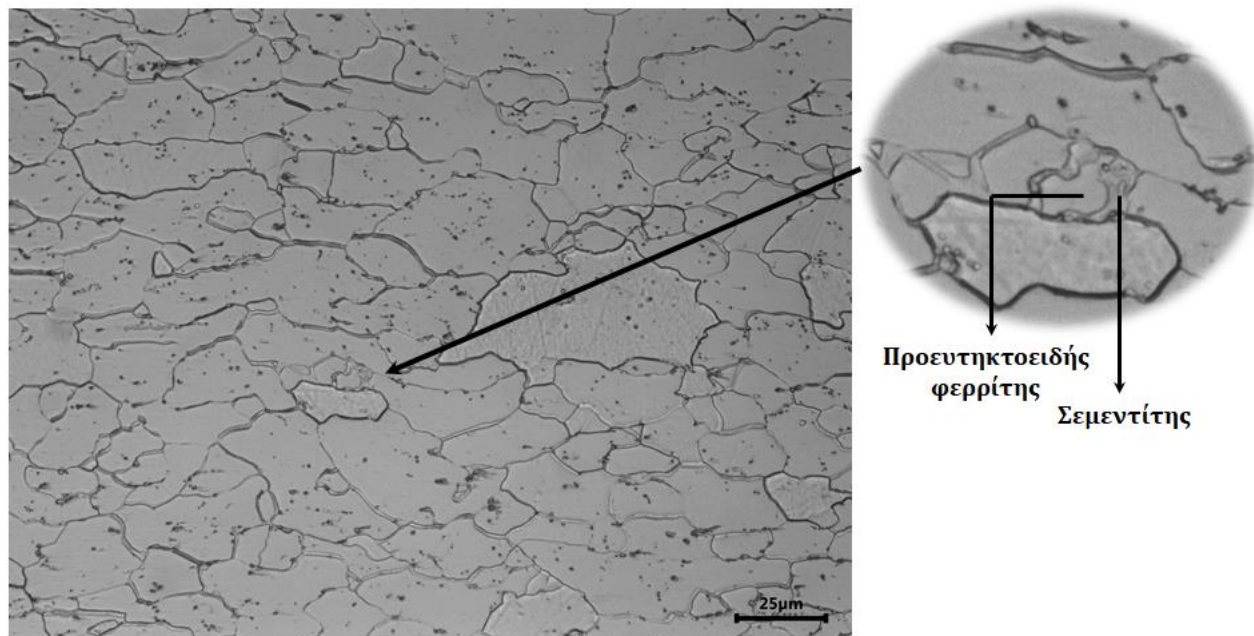
Στις *Εικόνες 4.1, 4.2 και 4.3* που ακολουθούν απεικονίζεται η μικρογραφία του πρότυπου δοκιμίου σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις (x100, x200 και x500). Στην μικροδομή του πρότυπου δοκιμίου διακρίνονται φερριτικοί κόκκοι και πολύ περιορισμένες περλιτικές περιοχές. Πιο συγκεκριμένα, οι φερριτικοί κόκκοι είναι ανοιχτόχρωμοι και κυριαρχούν στην μικροδομή. Αντιθέτως, στα όρια των κόκκων του φερρίτη διακρίνεται η παρουσία του σεμεντίτη (*Εικόνα 4.3*).



*Εικόνα 4.1: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του πρότυπου δοκιμίου (A.R.) σε μεγέθυνση x100*



*Εικόνα 4.2: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του πρότυπου δοκιμίου (A.R.) σε μεγέθυνση x200*



*Εικόνα 4.3: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του πρότυπου δοκιμίου (A.R.) σε μεγέθυνση x500*

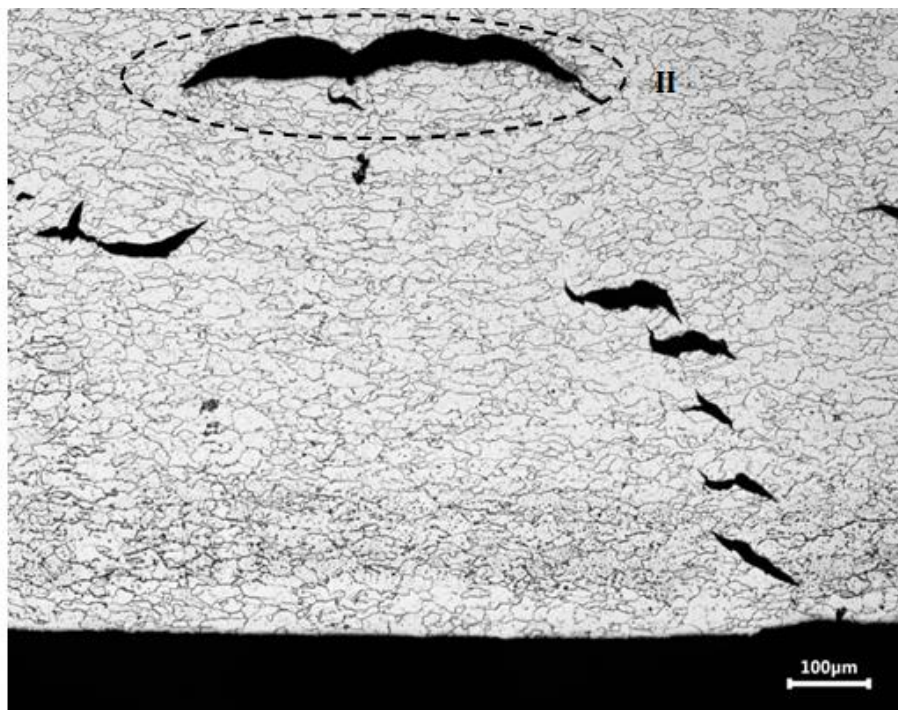
#### 4.1.2. Δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Το δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> για έξι ώρες. Στις Εικόνες 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 και 4.8 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου σε μεγεθύνσεις x100, x200 και x500. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί πως, η επιφάνεια του δοκιμίου, η οποία εντοπίζεται στην κάτω πλευρά των εικόνων είναι η επιφάνεια, που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο στην ηλεκτρολυτική διάταξη. Στην επιφάνεια αυτή που ήταν απέναντι από την άνοδο έχει γίνει μεγαλύτερη προσρόφηση υδρογόνου και επομένως εμφανίζονται έντονα φαινόμενα ψαθυροποίησης.

Στην μικροδομή του δοκιμίου είναι έντονη η παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC), οι οποίες εντοπίζονται συνήθως κοντά η μια στην άλλη. Η πλειονότητα των ρωγμών βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του δοκιμίου που ήταν απέναντι από την άνοδο και σε μέγιστη απόσταση 1000 μm από αυτή. Επιπλέον, η πλειονότητα των ρωγμών βρίσκονται κοντά σε φλύκταινα υδρογόνου, όπως φαίνεται στις Εικόνες 4.5, 4.6 και 4.8. Αντιθέτως, η πίσω πλευρά του δοκιμίου φαίνεται να μην έχει επηρεαστεί, καθώς δεν εντοπίζονται ρωγμές. Ειδικότερα, στο δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h, το οποίο ήταν το δοκίμιο με τις πιο ήπιες συνθήκες καθοδικής φόρτισης, το υδρογόνο φαίνεται πως δεν έχει εισχωρήσει σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου. Τα μεγέθη

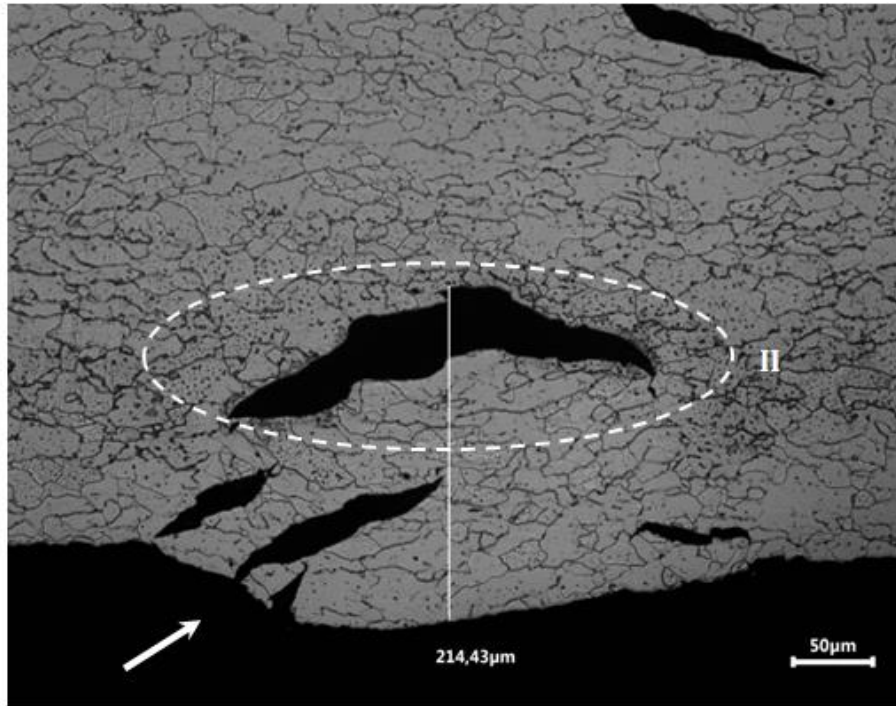
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

των ρωγμών αυτών ποικίλουν και αξιοσημείωτο είναι πως εντοπίζεται μια ρωγμή με μήκος 566,56  $\mu\text{m}$  (Εικόνα 4.7).

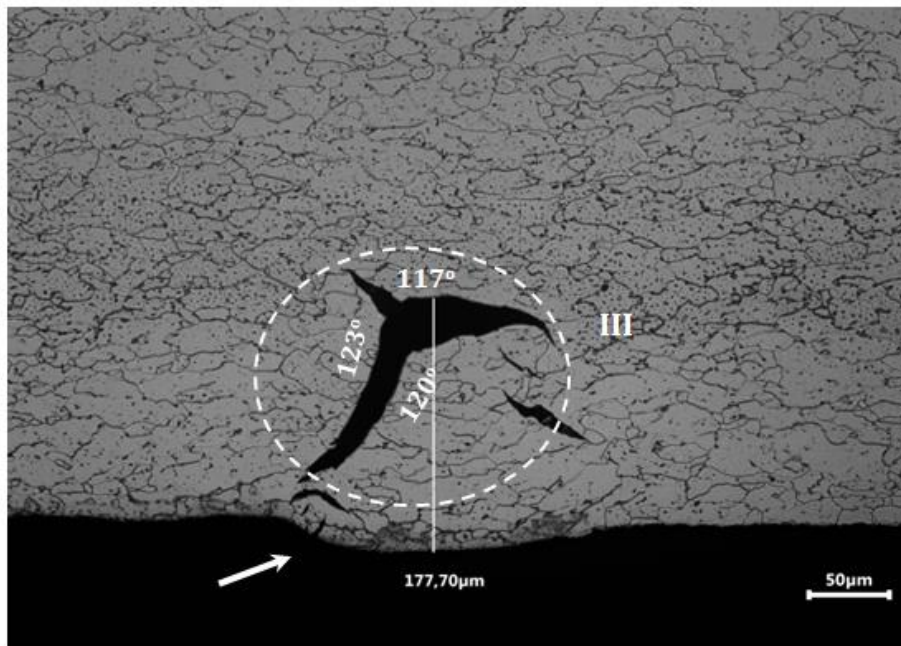


*Εικόνα 4.4: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x100*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

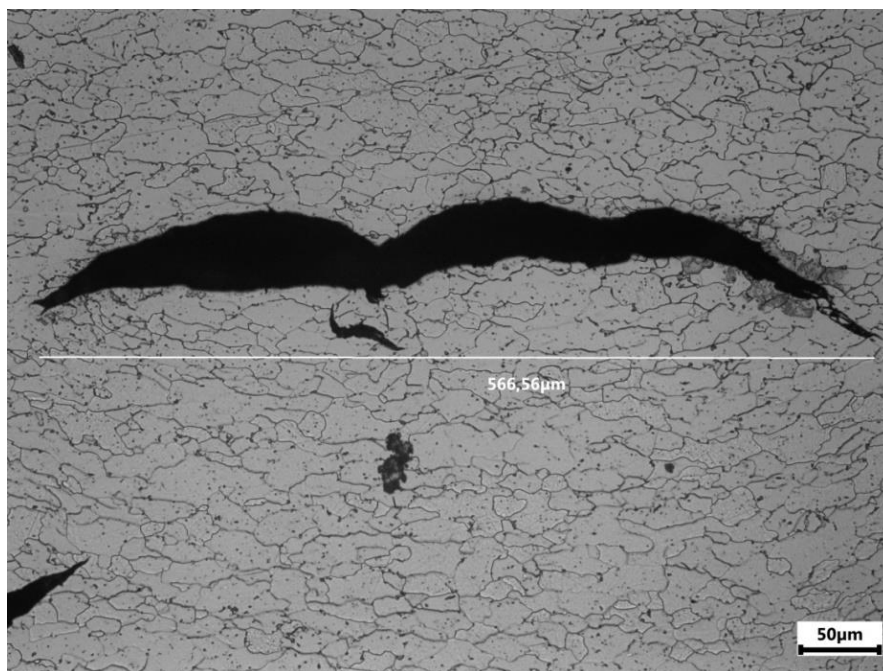


Εικόνα 4.5: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 200$

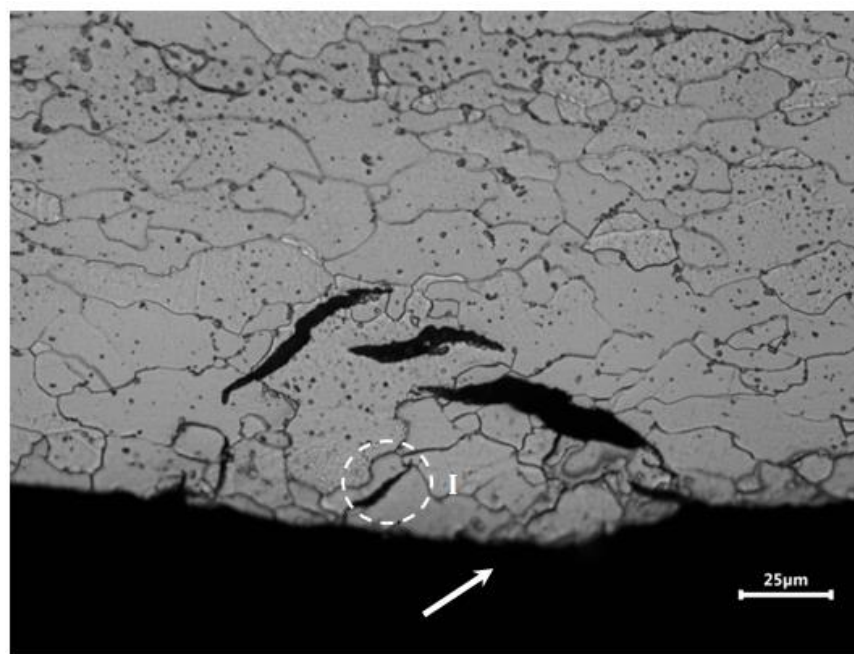


Εικόνα 4.6: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 200$

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



*Εικόνα 4.7: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 200$*



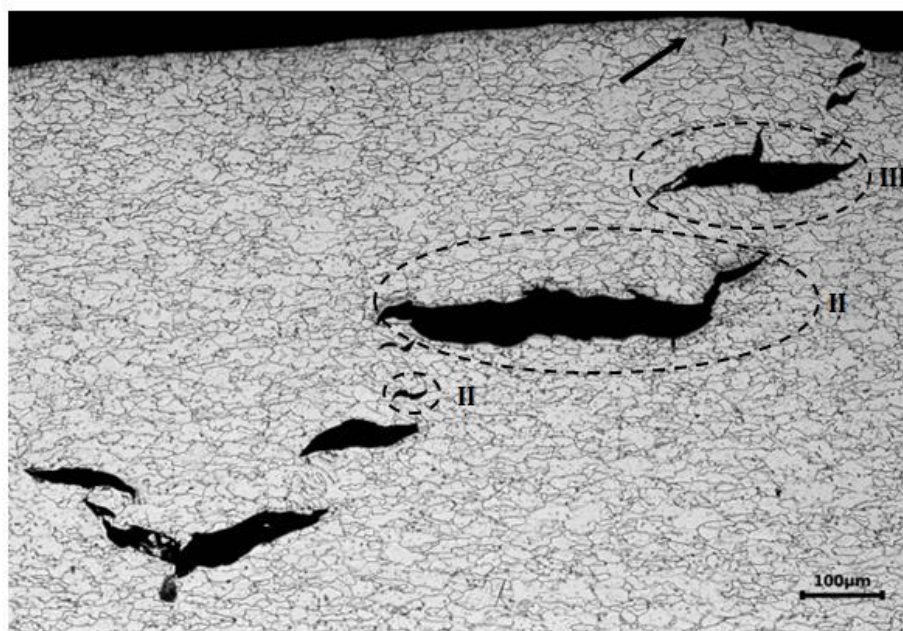
*Εικόνα 4.8: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 500$*



#### 4.1.3. Δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h

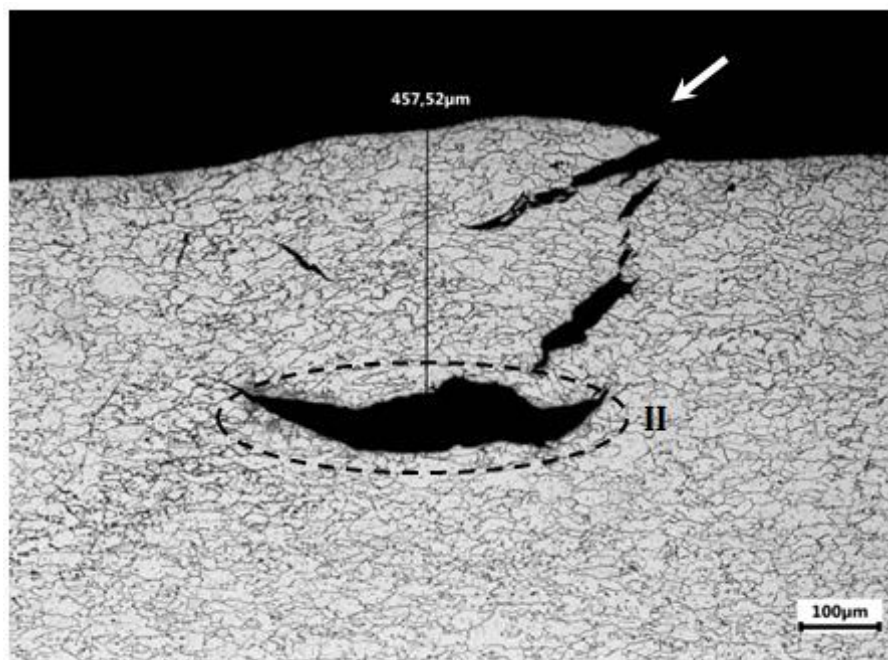
Το δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> για δεκαοκτώ ώρες. Στο δοκίμιο αυτό η επιφάνεια που εντοπίζεται στην πάνω πλευρά των εικόνων είναι η επιφάνεια, που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο στην ηλεκτρολυτική διάταξη. Στις Εικόνες 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 και 4.13 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου σε μεγεθύνσεις x100, x200 και x500.

Στην μικροδομή του δοκιμίου παρατηρείται η έντονη παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου κοντά στην επιφάνεια, που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο, με μέγιστη απόσταση από την επιφάνεια αυτή περίπου 750 μm. Οι ρωγμές αυτές εμφανίζονται κοντά η μια στην άλλη σε κάθε περιοχή του δοκιμίου και συγκριτικά με το δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h, το μέσο μέγεθος τους είναι μεγαλύτερο. Τέλος, οι ρωγμές αυτές εντοπίζονται επίσης κοντά σε φλύκταινες υδρογόνου (Εικόνες 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 και 4.13).

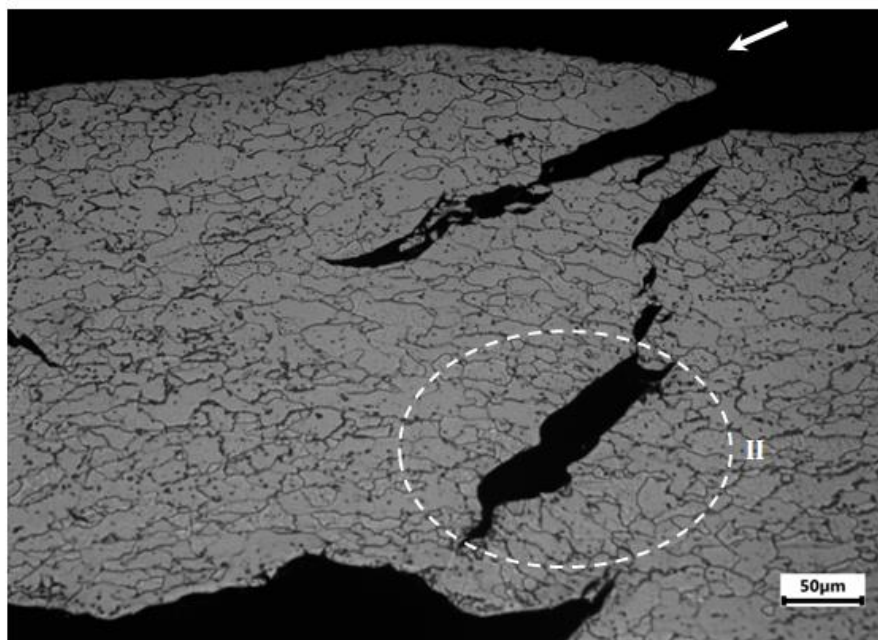


Εικόνα 4.9: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x100

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

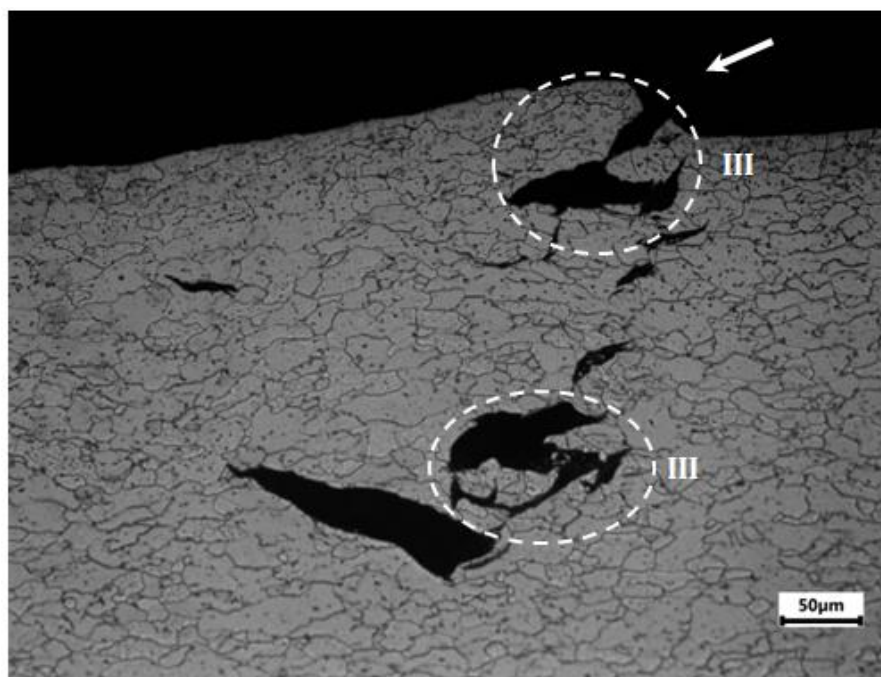


*Εικόνα 4.10: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 100$*

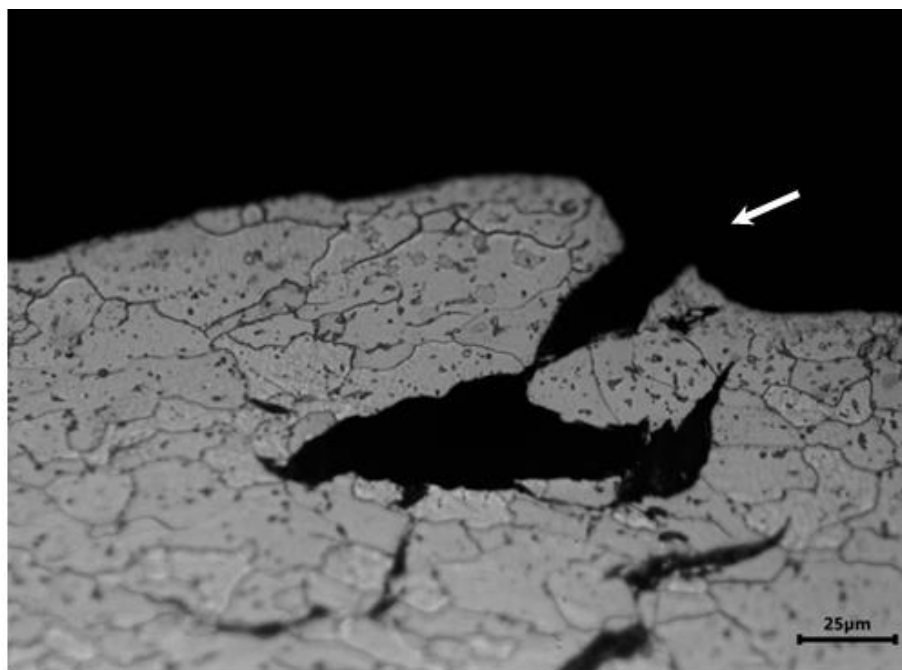


*Εικόνα 4.11: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 200$*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



*Εικόνα 4.12: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  σε μεγέθυνση  $\times 200$*

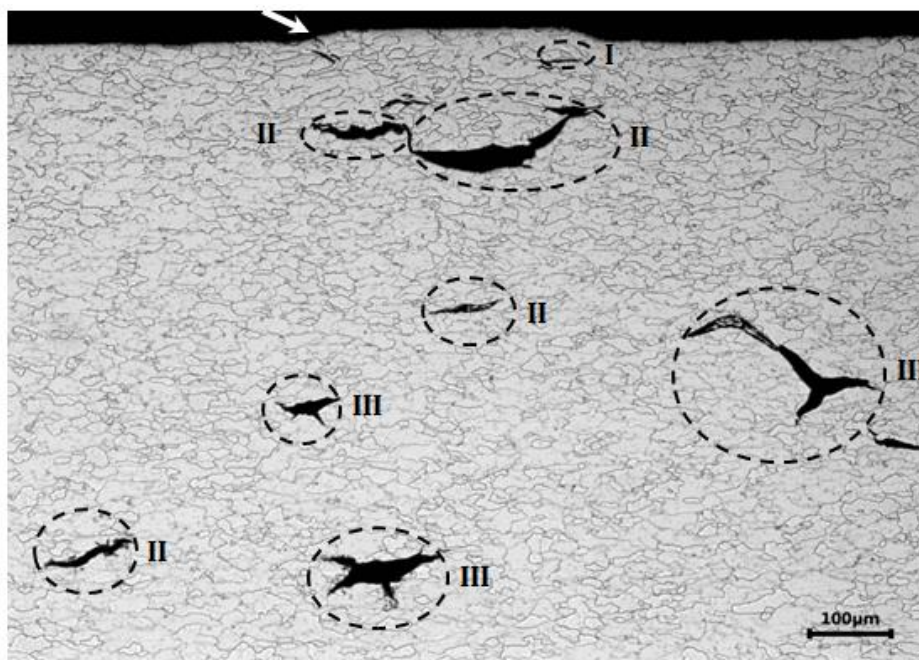


*Εικόνα 4.13: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  σε μεγέθυνση  $\times 500$*

#### 4.1.4. Δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h

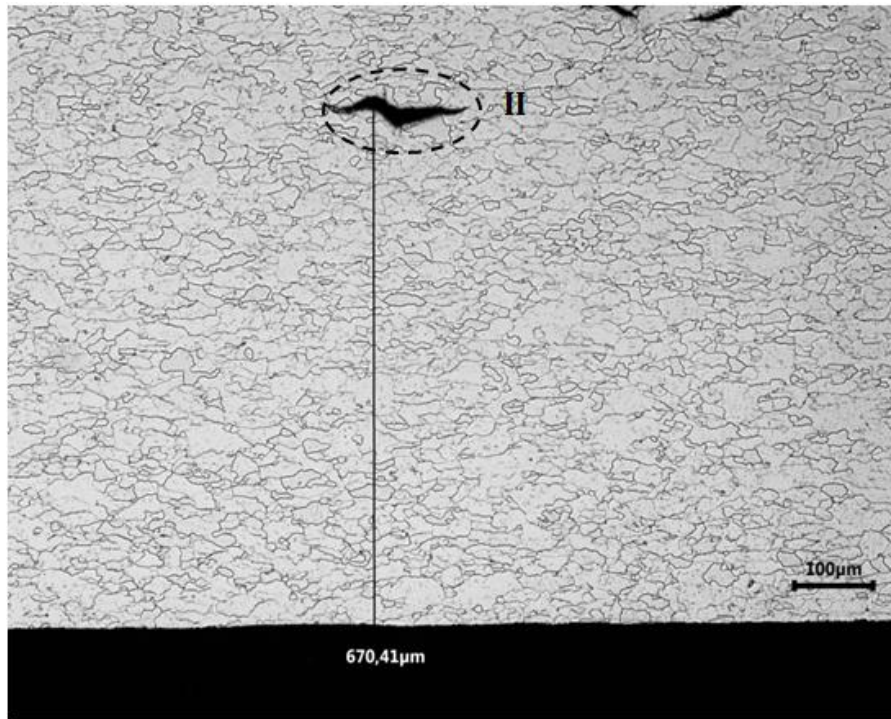
Το δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 20 mA/cm<sup>2</sup> για έξι ώρες. Στο δοκίμιο αυτό η επιφάνεια που εντοπίζεται στην πάνω πλευρά των εικόνων είναι η επιφάνεια, που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο στην ηλεκτρολυτική διάταξη. Στις Εικόνες 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 και 4.18 που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου σε μεγεθύνσεις x100, x200 και x500.

Στην μικροδομή του δοκιμίου παρατηρείται επίσης έντονη παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου κοντά στην επιφάνεια. Το υδρογόνο φαίνεται να έχει εισχωρήσει σε βάθος στο δοκίμιο, καθώς εντοπίζεται ρωγμή σε απόσταση 640,41 μm από την επιφάνεια που δεν ήταν άμεσα εκτεθειμένη στην άνοδο (Εικόνα 4.15). Οι ρωγμές αυτές εντοπίζονται επίσης κοντά σε φλύκταινες υδρογόνου (Εικόνες 4.14, 4.16, 4.17 και 4.18).

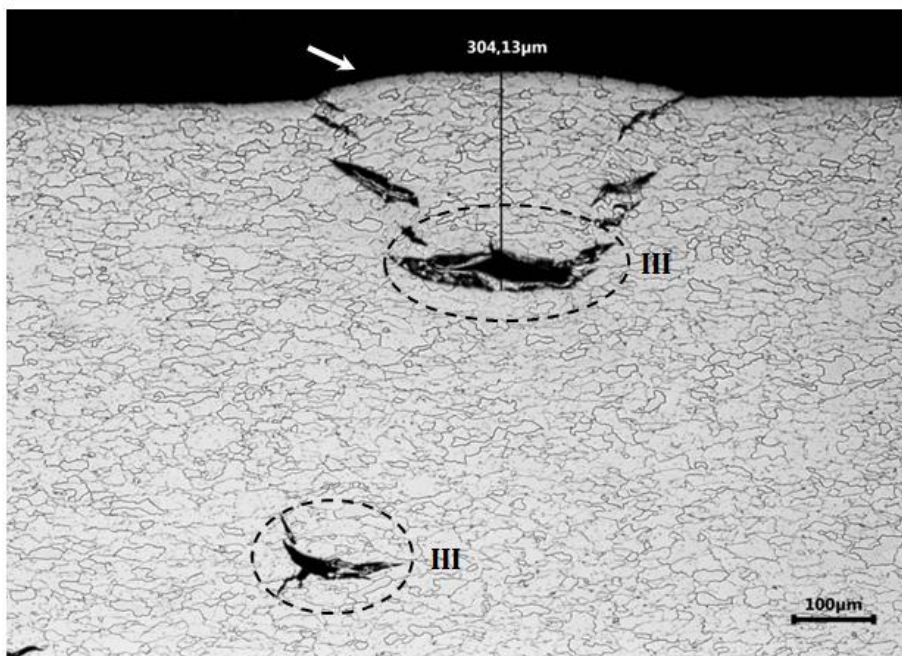


Εικόνα 4.14: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x100

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

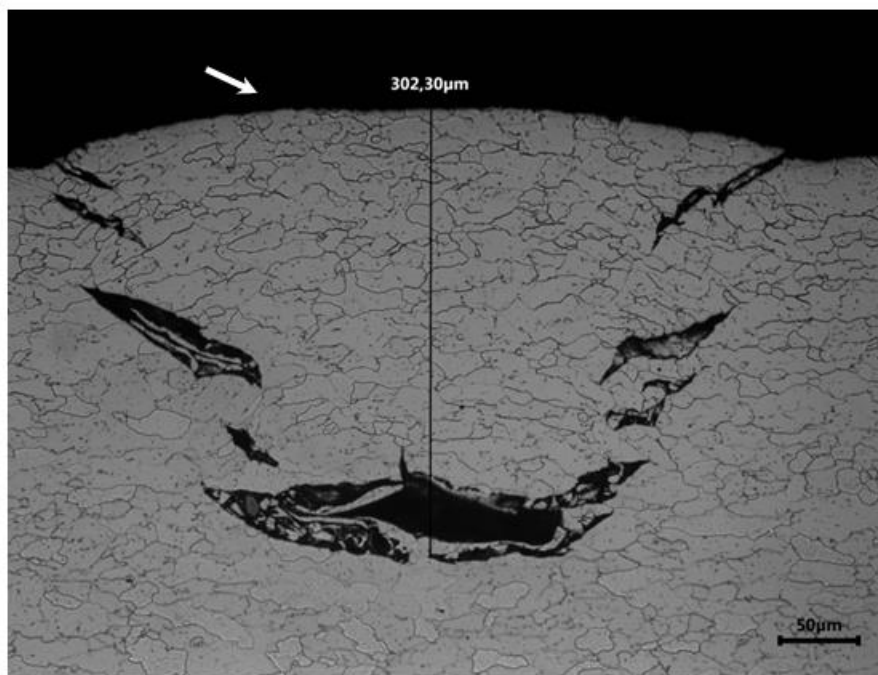


Εικόνα 4.15: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 100$

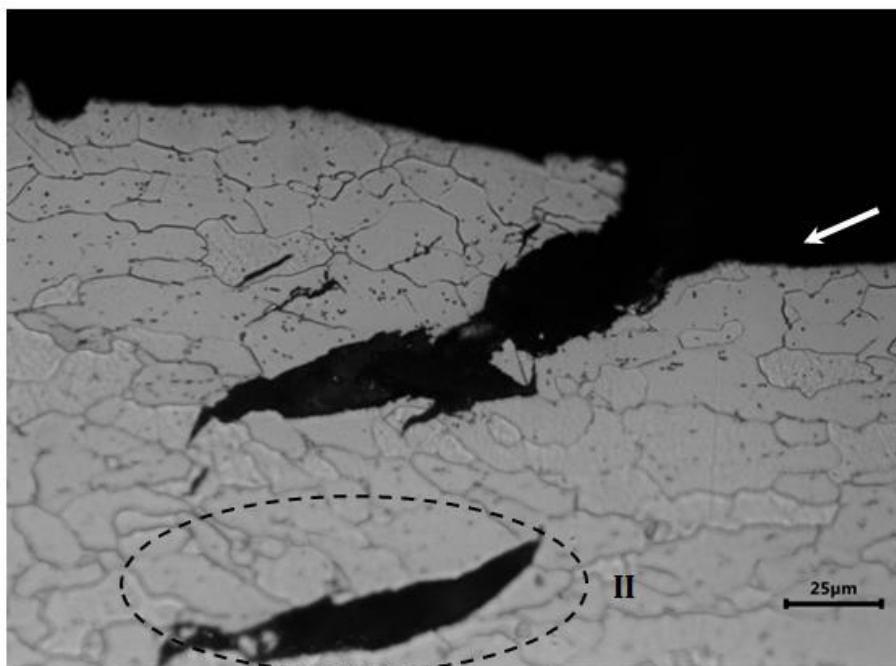


Εικόνα 4.16: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 100$

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



*Εικόνα 4.17: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 200$*

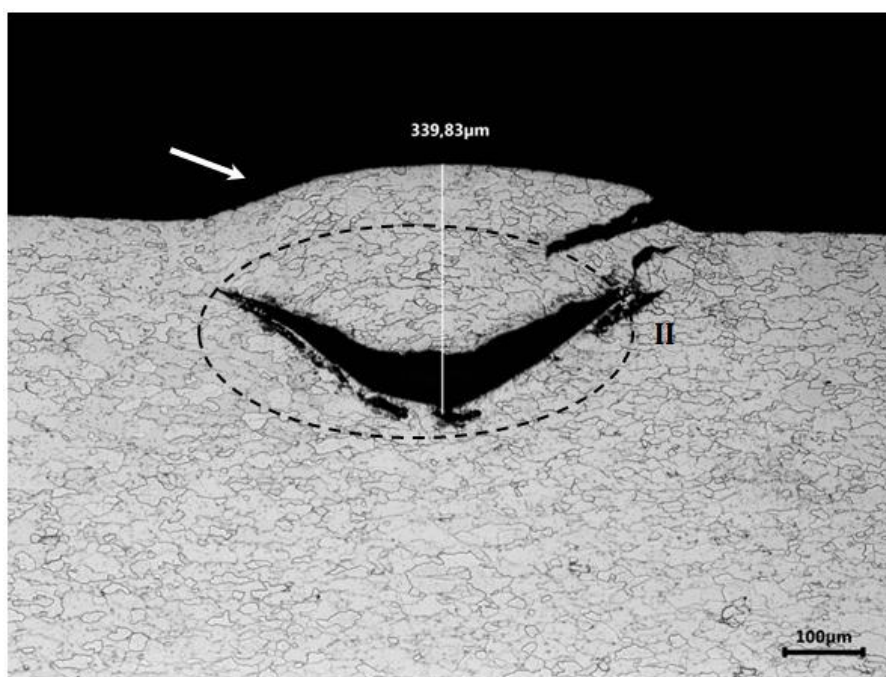


*Εικόνα 4.18: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 500$*

#### 4.1.5. Δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h

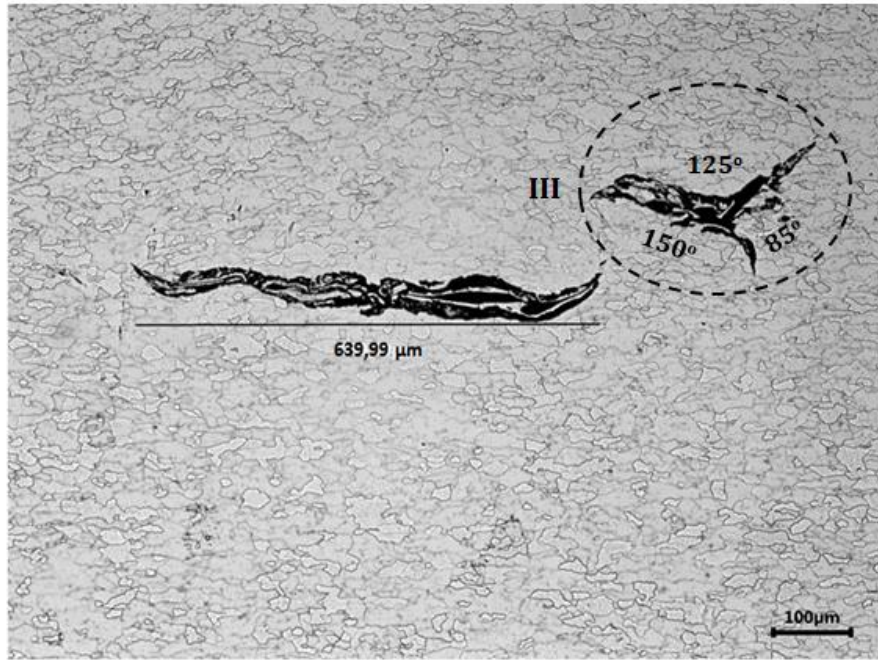
Το δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 20 mA/cm<sup>2</sup> για δεκαοκτώ ώρες. Στο δοκίμιο αυτό η επιφάνεια που εντοπίζεται στην πάνω πλευρά των εικόνων είναι η επιφάνεια, που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο στην ηλεκτρολυτική διάταξη. Στις Εικόνες 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 και 4.23 που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου σε μεγεθύνσεις x100, x200 και x500.

Στην μικροδομή του δοκιμίου εμφανίζονται επίσης ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου διάφορων μεγεθών, οι οποίες εντοπίζονται ομαδοποιημένες κυρίως στην επιφάνεια που έχει προσβληθεί περισσότερο μέχρι και σε βάθος περίπου 1000 μm από αυτήν. Το μέγεθος των ρωγμών φαίνεται να έχει αυξηθεί συγκριτικά με τα προηγούμενα δοκίμια και ενδεικτικά αναφέρεται η Εικόνα 4.20, στην οποία εντοπίζεται φλύκταινα με μήκος 639,99 μm. Όπως και στα προηγούμενα δοκίμια, οι ρωγμές αυτές εντοπίζονται κοντά σε φλύκταινες υδρογόνου (Εικόνες 4.19 και 4.22).

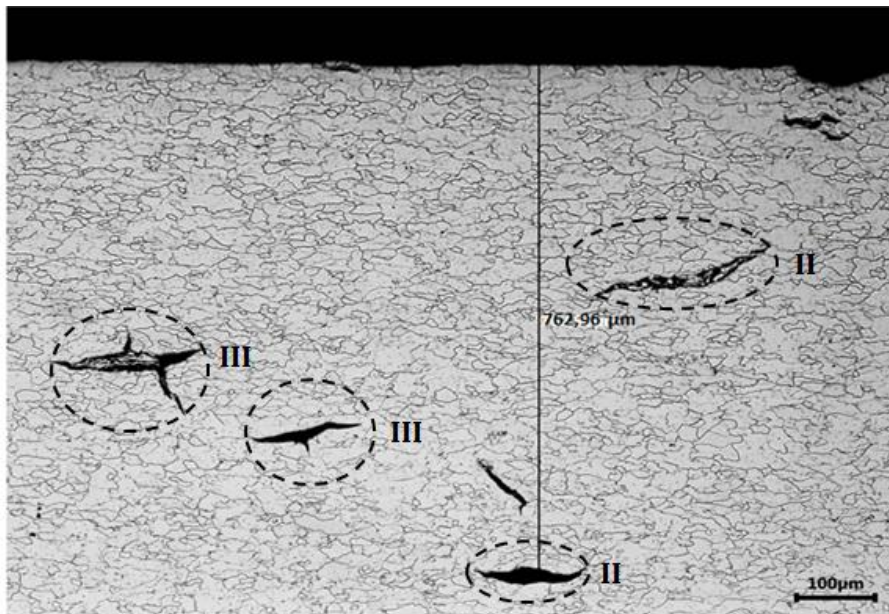


Εικόνα 4.19: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x100

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



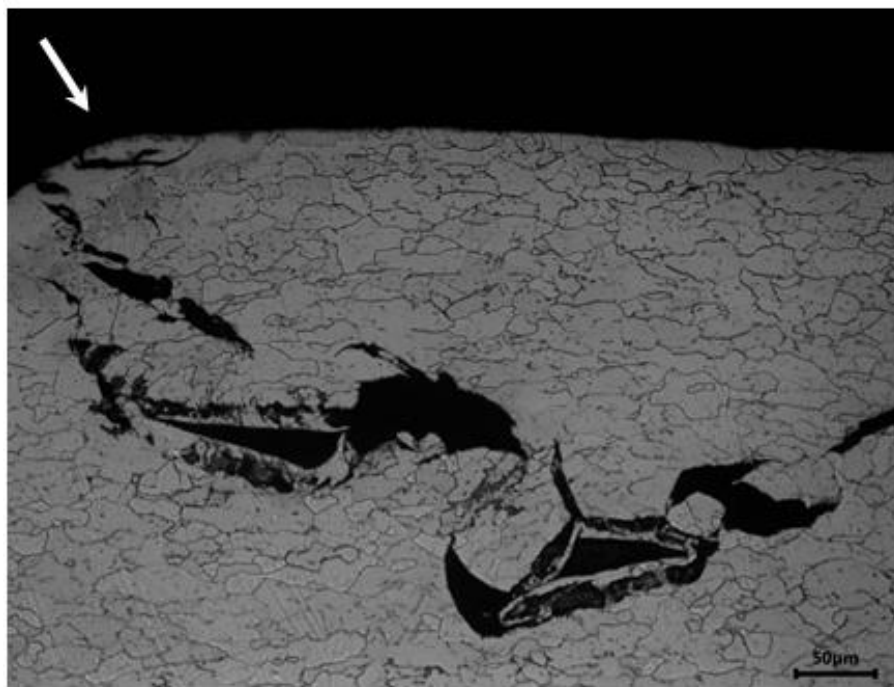
Εικόνα 4.20: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  σε μεγέθυνση  $\times 100$



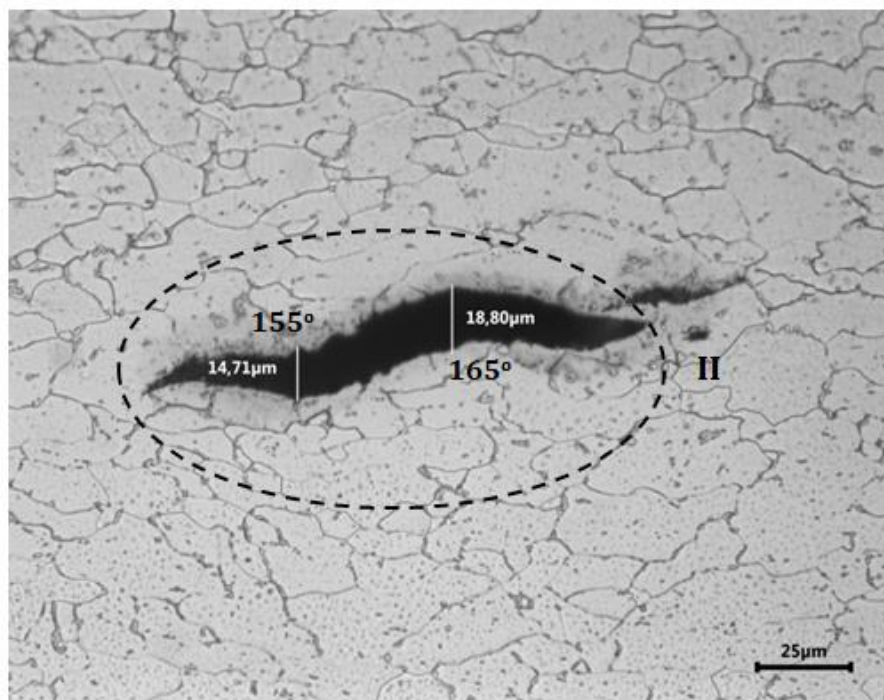
Εικόνα 4.21: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  σε μεγέθυνση  $\times 100$



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Εικόνα 4.22: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  σε μεγέθυνση  $\times 200$



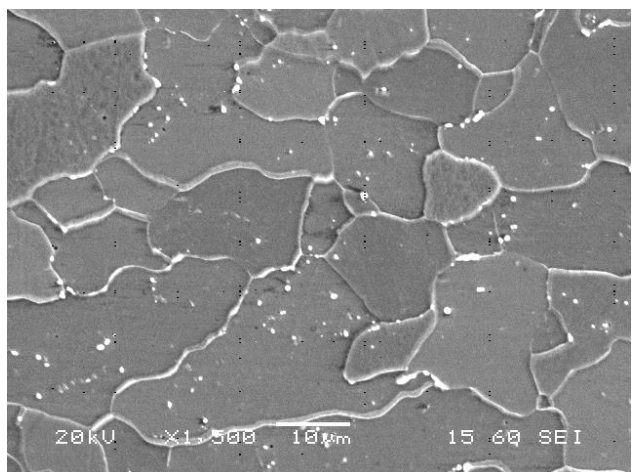
Εικόνα 4.23: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  σε μεγέθυνση  $\times 500$

## 4.2. Μικρογραφίες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM

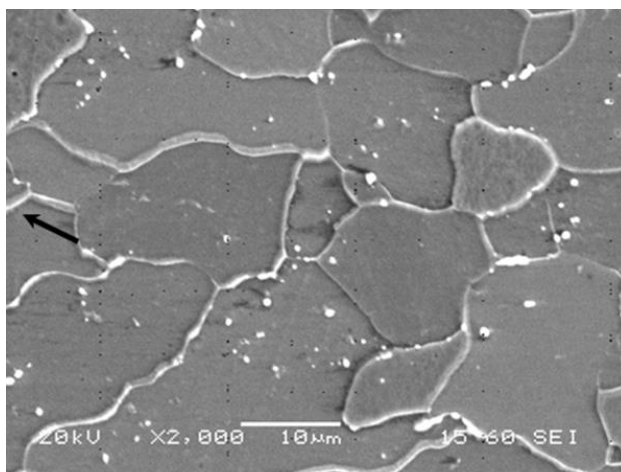
Για την μελέτη των δοκιμίων σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τα δοκίμια οδηγήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου εξετάστηκαν με ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI). Στις εικόνες που ακολουθούν σημειώνονται με βέλος οι φλύκταινες (blister) υδρογόνου και με διακεκομμένο βέλος, τα σημεία στα οποία έγινε στοιχειακή ανάλυση με χρήση της μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS, Energy Dispersive System).

### 4.2.1. Πρότυπο δοκίμιο (As received)

Στις *Εικόνες 4.24 και 4.25* που ακολουθούν απεικονίζεται η μικρογραφία του πρότυπου δοκιμίου. Στην μικροδομή του πρότυπου δοκιμίου κυριαρχούν οι φερριτικοί κόκκοι. Όπως παρατηρήθηκε και στις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου, στα όρια των φερριτικών κόκκων διακρίνεται η παρουσία σεμεντίτη.



*Εικόνα 4.24: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου σε μεγέθυνση x1500*

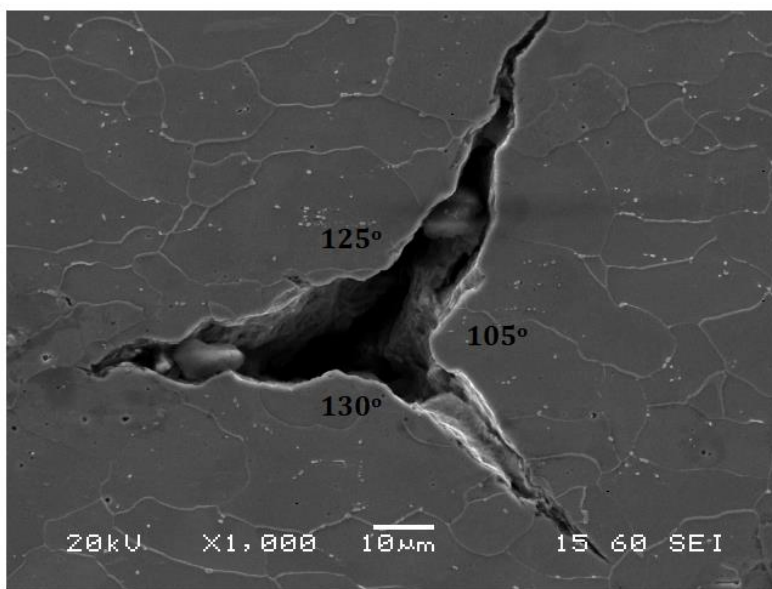


*Εικόνα 4.25: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου σε μεγέθυνση x2000*

### 4.2.2. Δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h

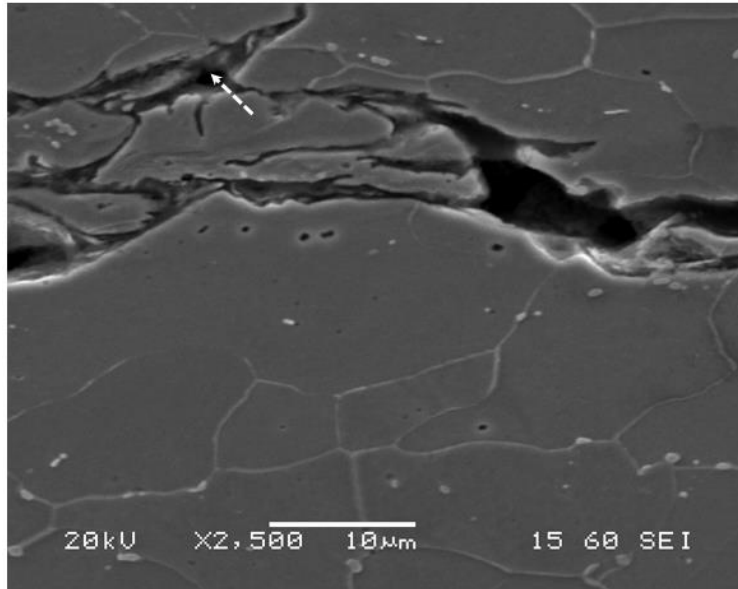
Το δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm<sup>2</sup> για έξι ώρες. Στις *Εικόνες 4.26, 4.27, 4.28 και 4.19* παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα στην *Εικόνα 4.26* διακρίνεται μια ρωγμή τύπου III, η οποία έχει αναπτυχθεί προς τις τρεις διευθύνσεις και στο τριπλό σημείο φαίνεται να εντοπίζεται το μεγαλύτερο βάθος. Στην *Εικόνα 4.27* πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σε ένα σημείο της ρωγμής (*Σχήμα 4.1*) και εντοπίστηκε ποσότητα πυριτίου. Πιθανότατα να είναι καρβίδια του πυριτίου (SiC), τα οποία έχουν εγκλωβιστεί στην ρωγμή από το στάδιο της λείανσης. Στην *Εικόνα 4.28* πραγματοποιείται στοιχειακή ανάλυση (*Σχήμα 4.2*) σε ένα σημείο μιας ανοιχτόχρωμης περιοχής, που έχει γωνιώδη μορφολογία και έχει αναπτυχθεί

στο όριο των κόκκων του φερρίτη. Στην στοιχειακή ανάλυση εντοπίστηκε ποσότητα μαγγανίου και σύμφωνα με την μορφολογία της περιοχής, συμπεραίνεται πως πρόκειται για σουλφίδιο του μαγγανίου (MnS). Τα σουλφίδια του μαγγανίου, όπως φαίνεται και στις υπόλοιπες εικόνες, συγκεντρώνονται κυρίως στα όρια των κόκκων του φερρίτη και ίσως να αποτελούν θέσεις έναρξης ρωγμής. Αυτό επιβεβαιώνεται από την θεωρία της εσωτερικής πίεσης (Internal Pressure Theory) που αναπτύχθηκε στο Θεωρητικό Μέρος. Στην θεωρία αυτή διατυπώνεται πως το υδρογόνο συγκεντρώνεται και παγιδεύεται συνήθως στις ατέλειες του πλέγματος, όπως είναι στην συγκεκριμένη περίπτωση τα όρια των κόκκων και τα σουλφίδια του μαγγανίου και στην συνέχεια επανασχηματίζεται το μόριο του. Εξαιτίας των υψηλών εσωτερικών πιέσεων που δημιουργούνται, παραμορφώνεται πλαστικά το κρυσταλλικό πλέγμα και όταν η εσωτερική πίεση υπερβεί την αντοχή σε εφελκυσμό, τότε αρχίζει ρωγμάτωση του υλικού [20]. Τέλος στην *Εικόνα 4.29* πραγματοποιείται στοιχειακή ανάλυση (*Σχήμα 4.3*) σε ένα σημείο στο άκρο της ρωγμής και εντοπίζονται ποσότητες μαγγανίου και θείου, όπου πρόκειται επίσης για σουλφίδιο του μαγγανίου (MnS).



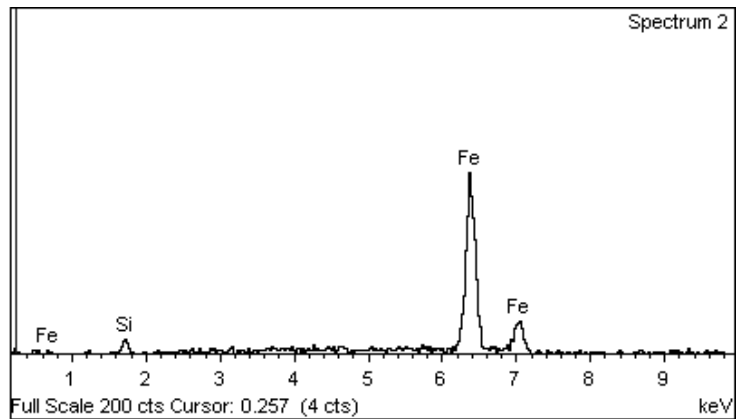
*Εικόνα 4.26: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x1000*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



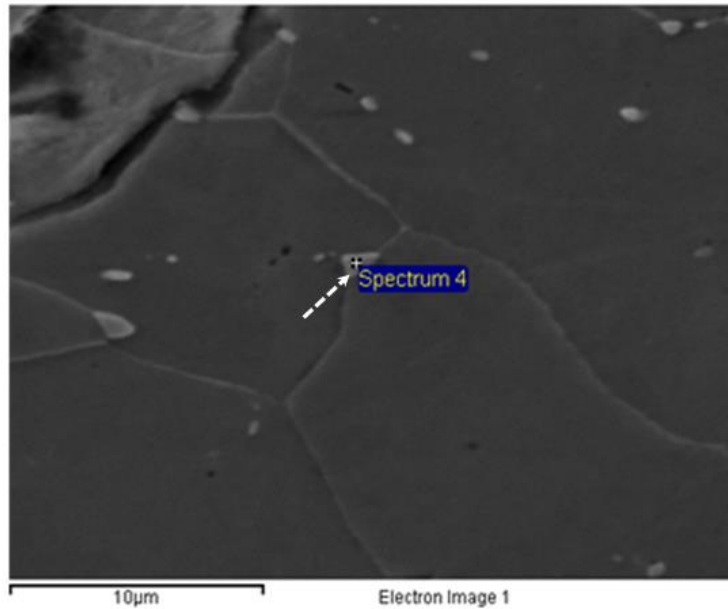
**Εικόνα 4.27:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 2500$

Element	Weight %	Atomic %
Si K	2.59	5.02
Fe K	97.41	94.98
Totals	100.00	



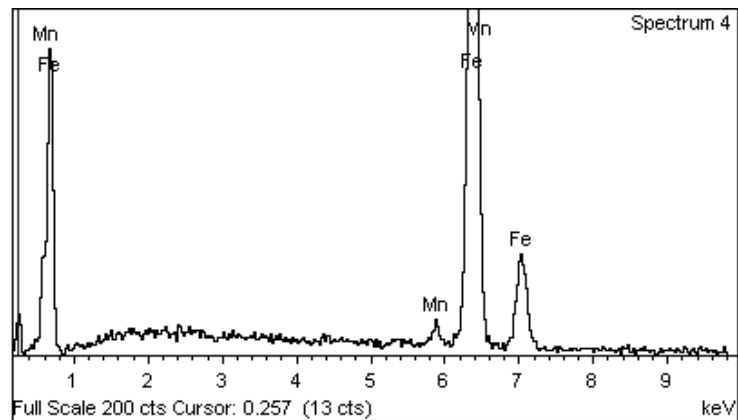
**Σχήμα 4.1:** Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνας 4.27

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



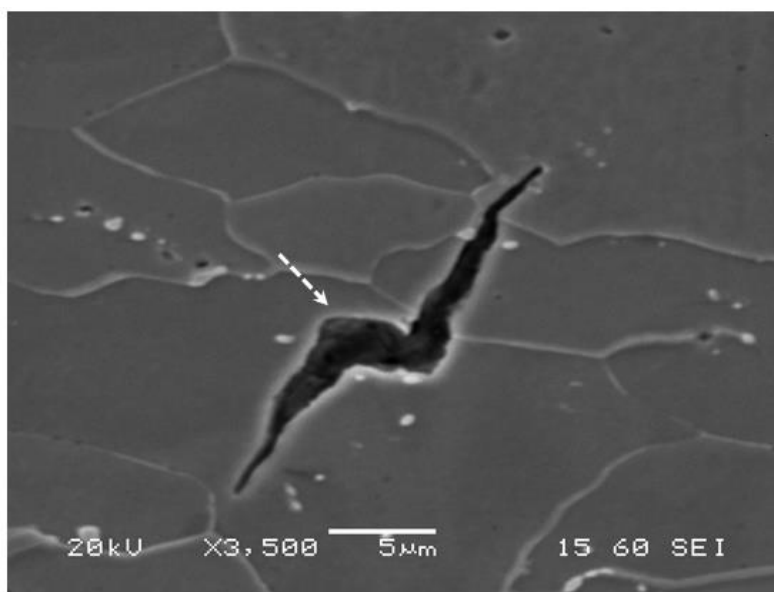
**Εικόνα 4.28:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x2500

Element	Weight %	Atomic%
Mn K	2.14	2.17
Fe K	97.86	97.83
Totals	100.00	

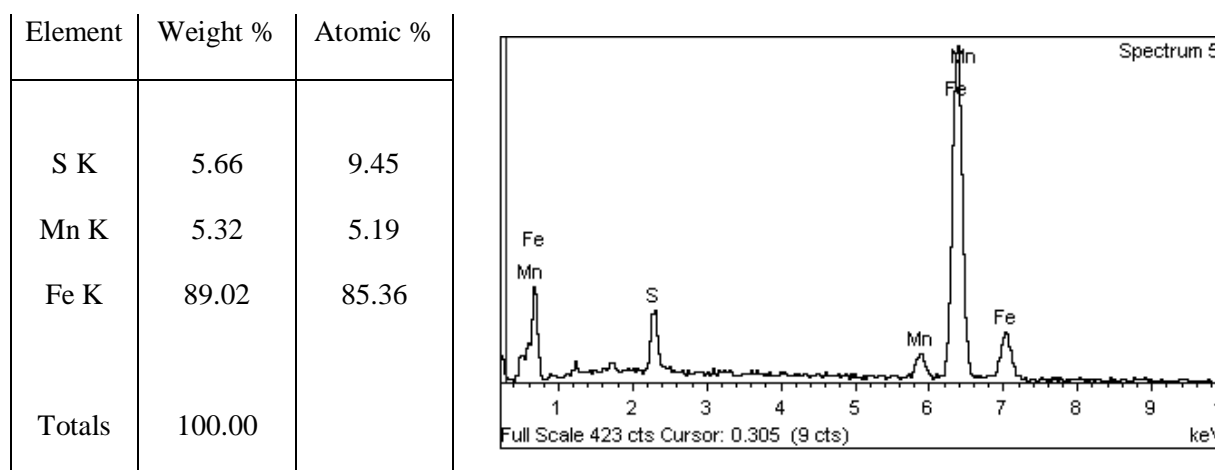


**Σχήμα 4.2:** Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνας 4.28

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



**Εικόνα 4.29:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 3500$



**Σχήμα 4.3:** Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνας 4.29

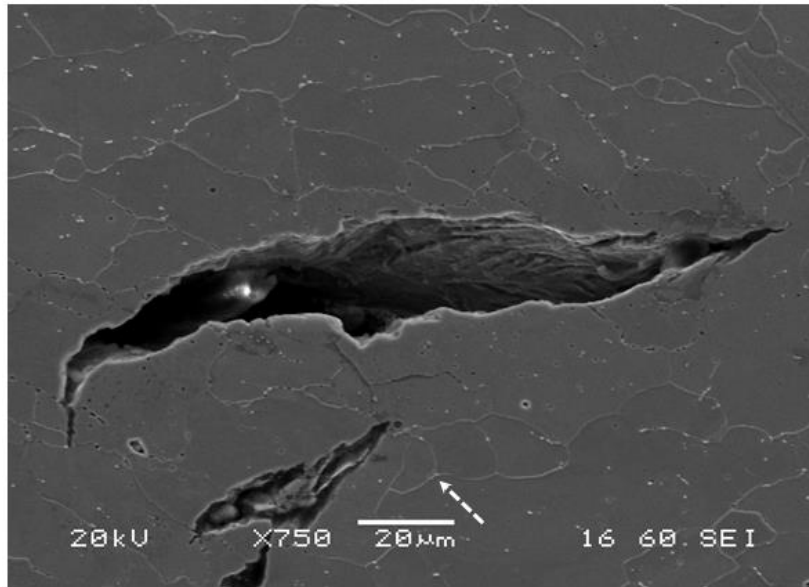
#### 4.2.3. Δοκίμιο $10 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$

Το δοκίμιο  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  για δεκαοκτώ ώρες. Στις Εικόνες 4.30, 4.31, 4.32 και 4.33 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ειδικότερα, στην Εικόνα 4.30 πραγματοποιείται στοιχειακή ανάλυση (Σχήμα 4.4) σε ένα σημείο μιας ανοιχτόχρωμης περιοχής, που έχει γωνιώδη μορφολογία και βρίσκεται στο τριπλό σημείο των ορίων τριών κόκκων φερρίτη. Στην στοιχειακή ανάλυση εντοπίστηκε ποσότητα μαγγανίου και συμπεραίνεται πως

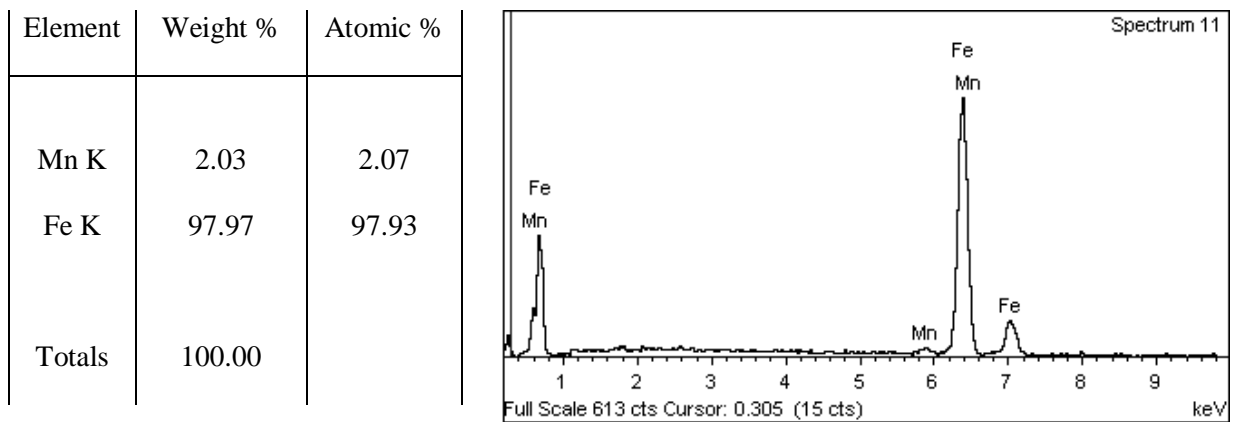
πρόκειται για σουλφίδιο του μαγγανίου (MnS), όπως στην περίπτωση του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$ . Τα σουφίδια του μαγγανίου, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως για το δοκίμιο  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$ , ίσως να αποτελούν θέσεις έναρξης ρωγμής.

Στην συνέχεια, στις *Εικόνες 4.31* και *4.33* πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση (*Σχήματα 4.5* και *4.6*) σε σημεία στο άκρο των ρωγμών και εντοπίστηκαν ποσότητες πυριτίου, τα οποία πιθανότατα είναι καρβίδια του πυριτίου (SiC), τα οποία έχουν εγκλωβιστεί στην ρωγμή από το στάδιο της λείανσης. Στην *Εικόνα 4.32* φαίνεται ένα σύνθετο δίκτυο ρωγμών με μήκος τουλάχιστον 142  $\mu\text{m}$ . Η σύνθετη αυτή μορφολογία δεν αποτελεί κάτι το ασυνήθιστο, καθώς μια φλύκταινα υδρογόνου βρίσκεται αρκετά κοντά, στην κατεύθυνση που δείχνει το βέλος και όπως έχει αναλυθεί στο Θεωρητικό Μέρος η σχέση φλυκταίνων υδρογόνου και ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC) είναι αλληλένδετη. Πιο συγκεκριμένα, είναι γεγονός πως όσο πληθαίνουν οι ρωγμές συνδέονται μεταξύ τους και δημιουργούνται δίκτυα ρωγμών. Όταν τα δίκτυα αυτά δημιουργούνται κοντά στην επιφάνεια και αυξάνεται η πίεση στα κενά, μέρος του υλικού ωθείται προς τα πάνω και δημιουργούνται οι χαρακτηριστικές φλύκταινες στην επιφάνεια [20].

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



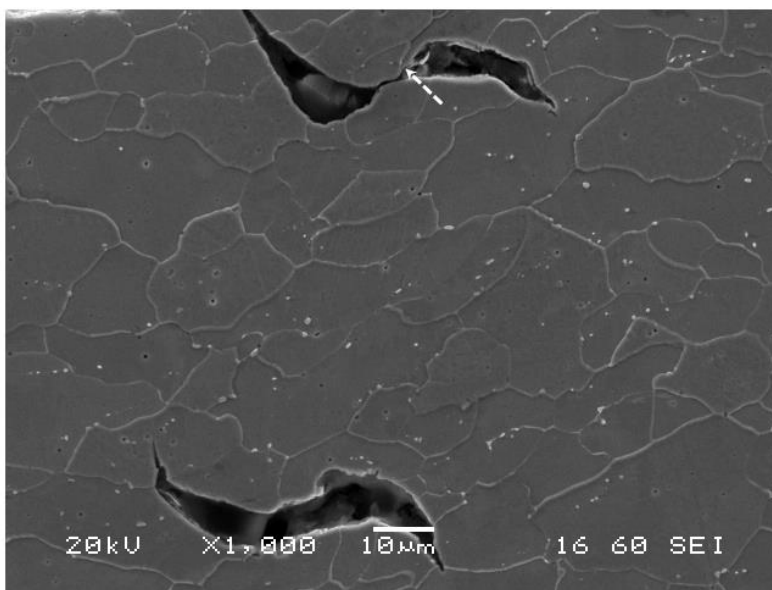
**Εικόνα 4.30:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση x750



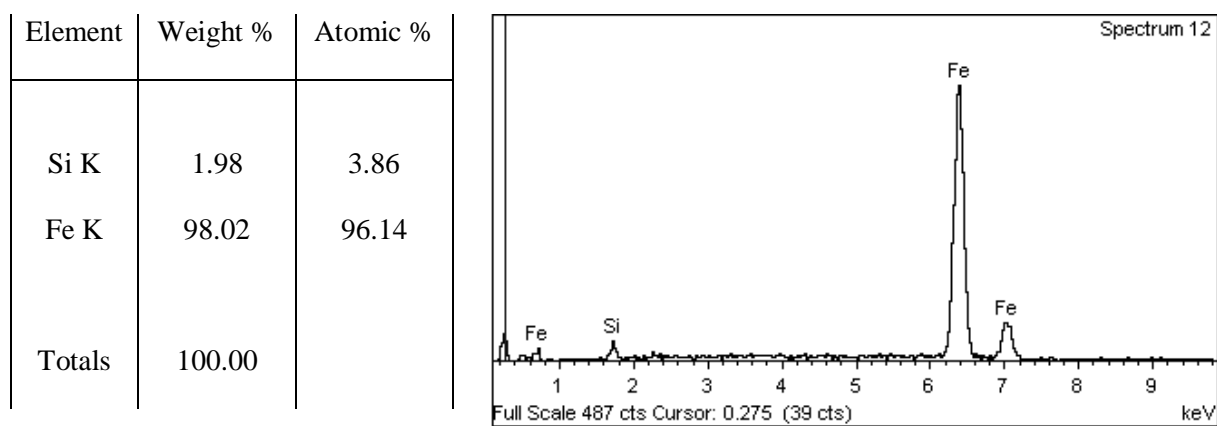
**Σχήμα 4.4:** Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνας 4.30



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

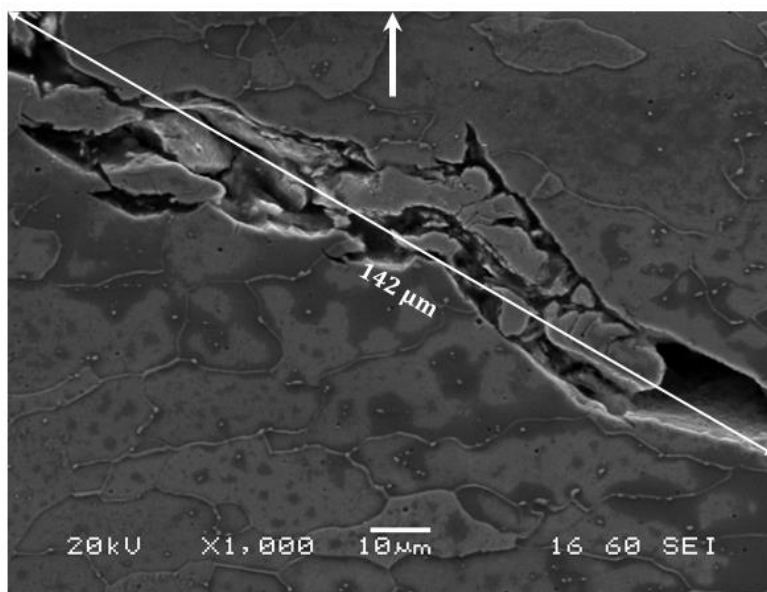


**Εικόνα 4.31:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 1000$

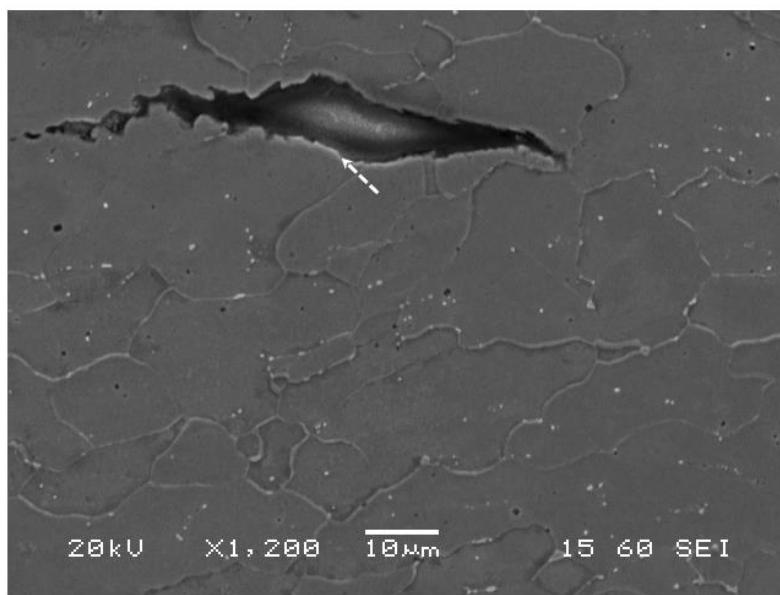


**Σχήμα 4.5:** Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνας 4.31

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

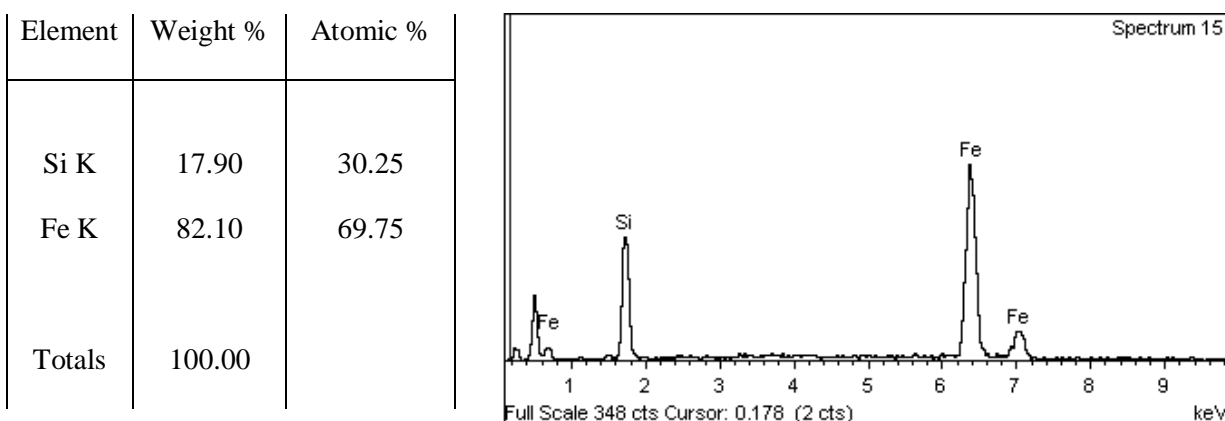


*Εικόνα 4.32: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 1000$*



*Εικόνα 4.33: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 1200$*

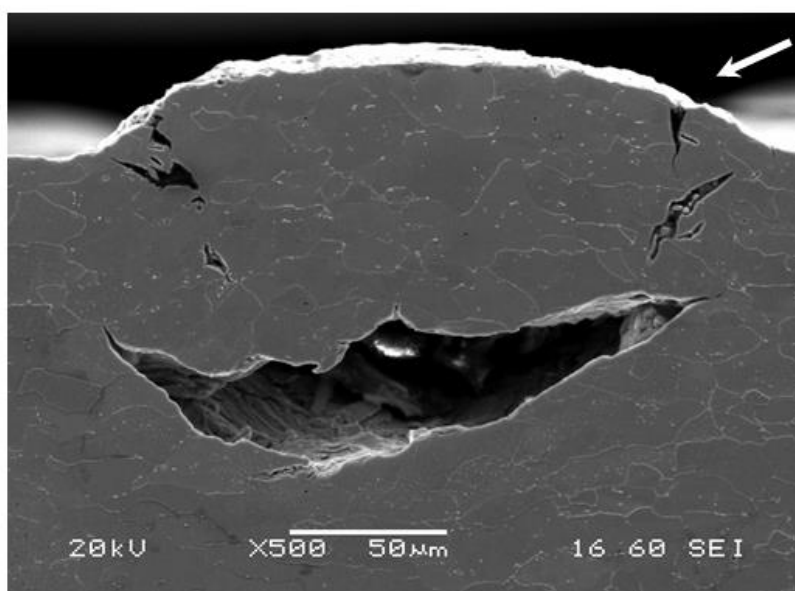
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Σχήμα 4.6: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνας 4.33

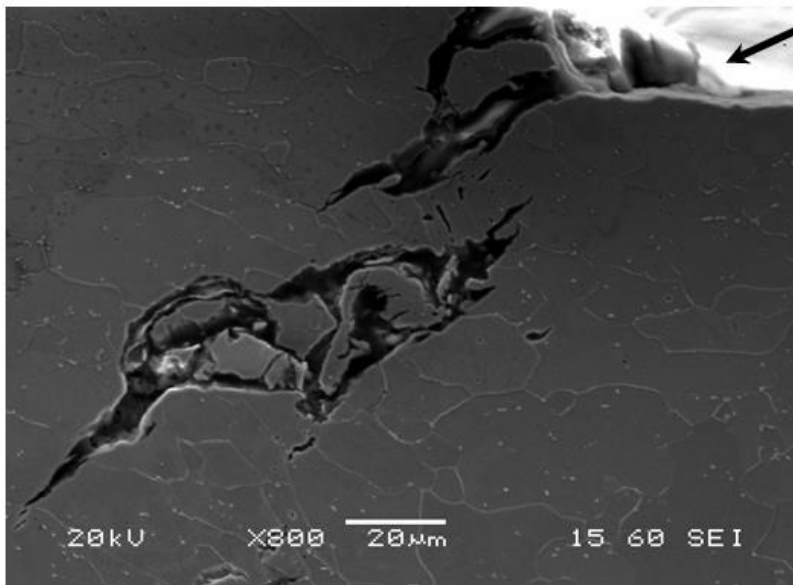
#### 4.2.4. Δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Το δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος 20 mA/cm<sup>2</sup> για έξι ώρες. Στις Εικόνες 4.34, 4.35, 4.36 και 4.37 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ειδικότερα, στις μικρογραφίες αυτές παρατηρούνται μεγάλες και σύνθετες ρωγματώσεις, οι οποίες βρίσκονται πολύ κοντά σε φλύκταινες υδρογόνου, όπως φαίνεται από το βέλος σε κάθε περίπτωση. Το φαινόμενο ψαθυροποίησης, φαίνεται να αυξάνονται με τον διπλασιασμό της πυκνότητας ρεύματος. Τέλος, στην Εικόνα 4.36 πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (Σχήμα 4.7) στο άκρο της ρωγμής (διακεκομμένο βέλος) και εντοπίστηκαν ποσότητες πυριτίου, που είναι επίσης καρβίδια του πυριτίου (SiC), από το στάδιο της λείανσης.

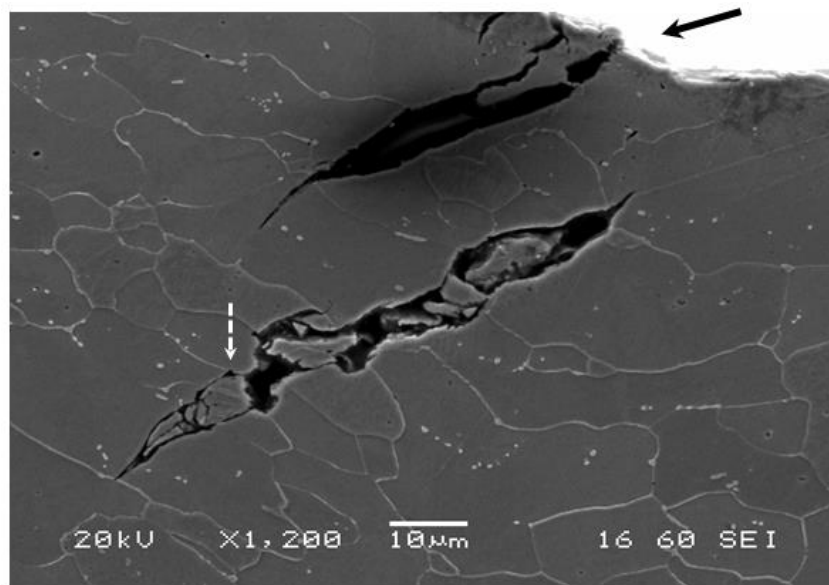


Εικόνα 4.34: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x500

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

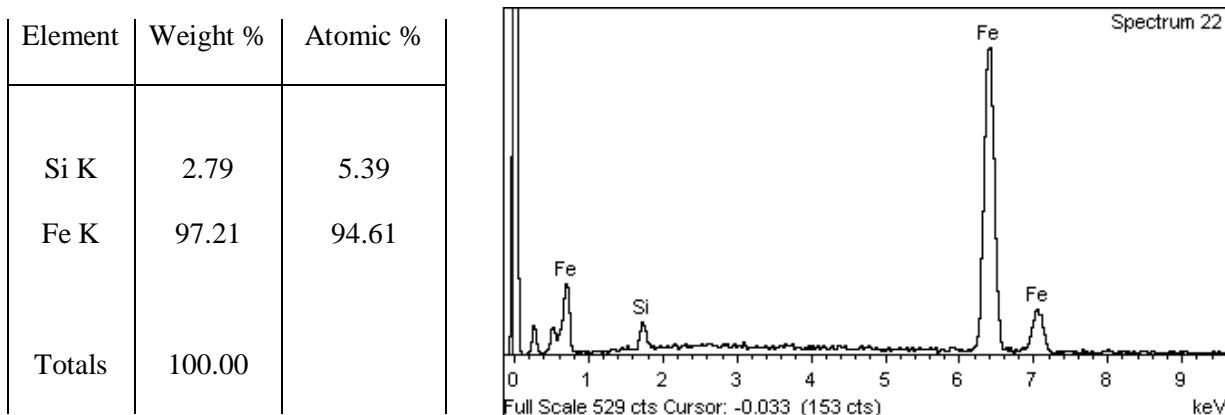


*Εικόνα 4.35: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x800*

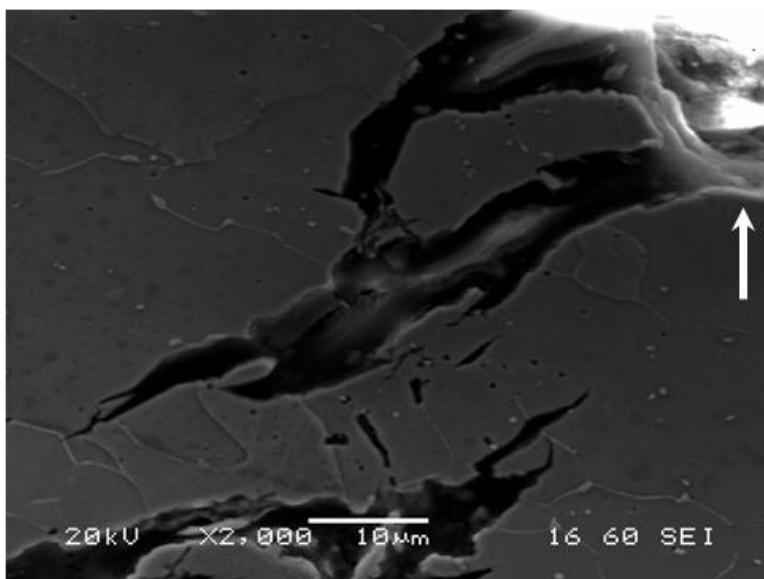


*Εικόνα 4.36: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x1200*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Σχήμα 4.7: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνας 4.36



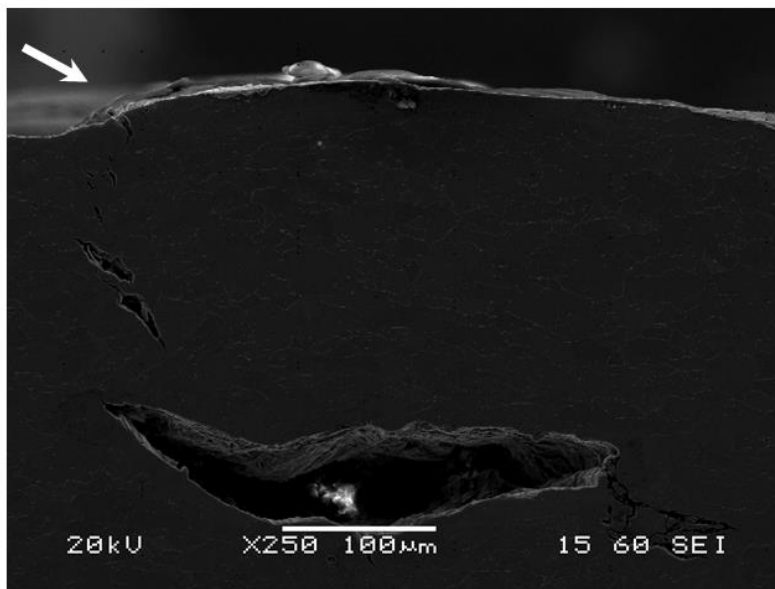
Εικόνα 4.37: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2$ -6h σε μεγέθυνση  $\times 2000$

#### 4.2.5. Δοκίμιο $20 \text{ mA/cm}^2$ -18h

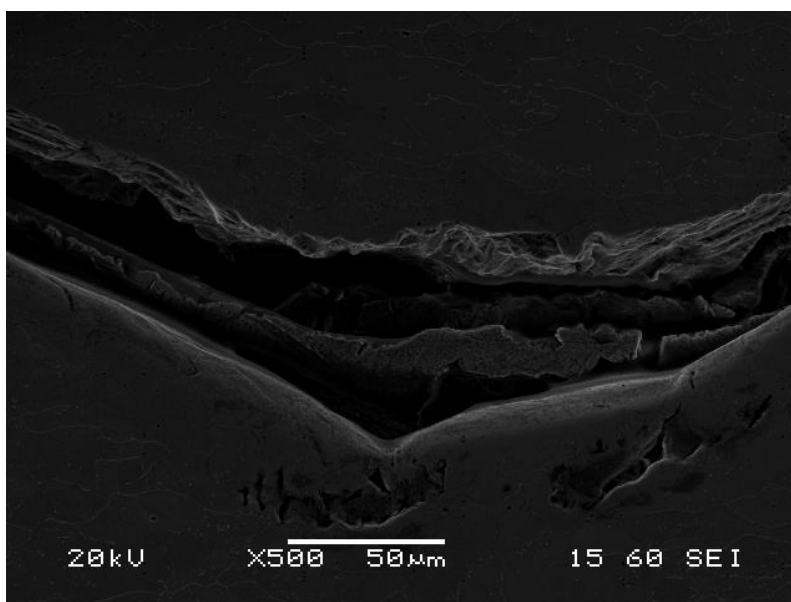
Το δοκίμιο  $20 \text{ mA/cm}^2$ -18h υπέστη καθοδική φόρτιση με πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$  για δεκαοκτώ ώρες. Στις Εικόνες 4.38, 4.39, 4.40 και 4.41 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες του δοκιμίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Ειδικότερα, στις εικόνες αυτές παρατηρούνται μεγάλες και σύνθετες ρωγματώσεις. Τα φαινόμενα ψαθυροποίησης παρουσιάζονται συγκριτικά με τα δοκίμια που εκτέθηκαν λιγότερες ώρες και σε χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος. Στην Εικόνα 4.40 πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση (Σχήμα 4.8) σε

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

σημείο της σύνθετης ρωγμής (διακεκομμένο βέλος) και εντοπίστηκαν ποσότητες πυριτίου, που είναι καρβίδια του πυριτίου (SiC), από το στάδιο της λείανσης.

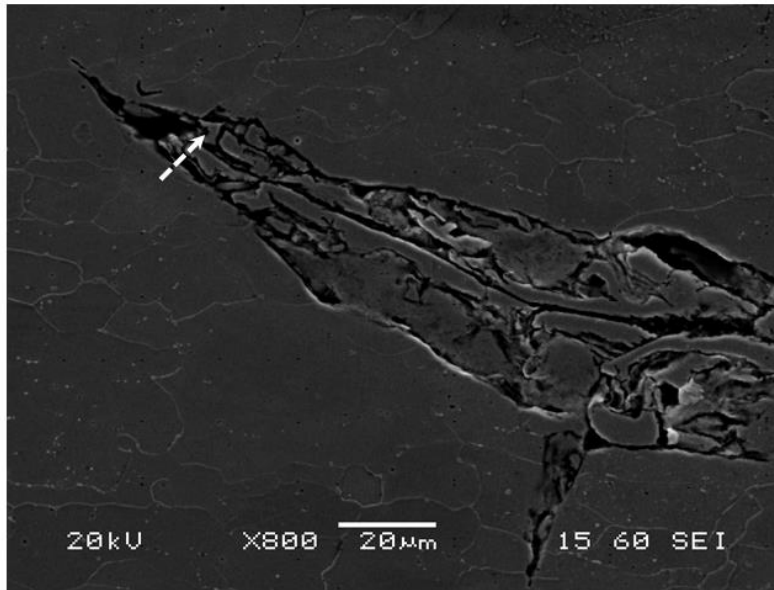


**Εικόνα 4.38:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση x250



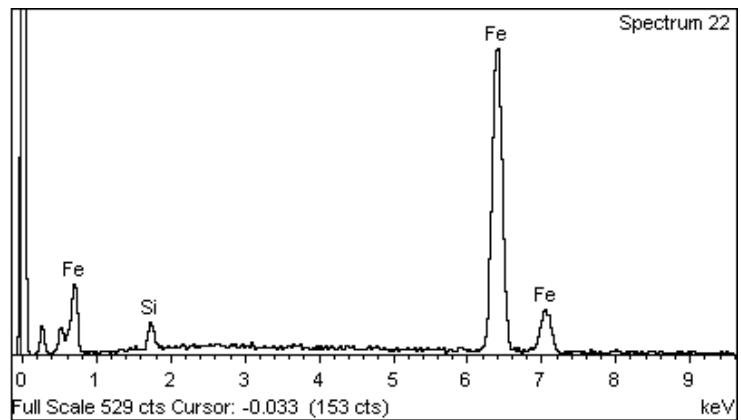
**Εικόνα 4.39:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση x500

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

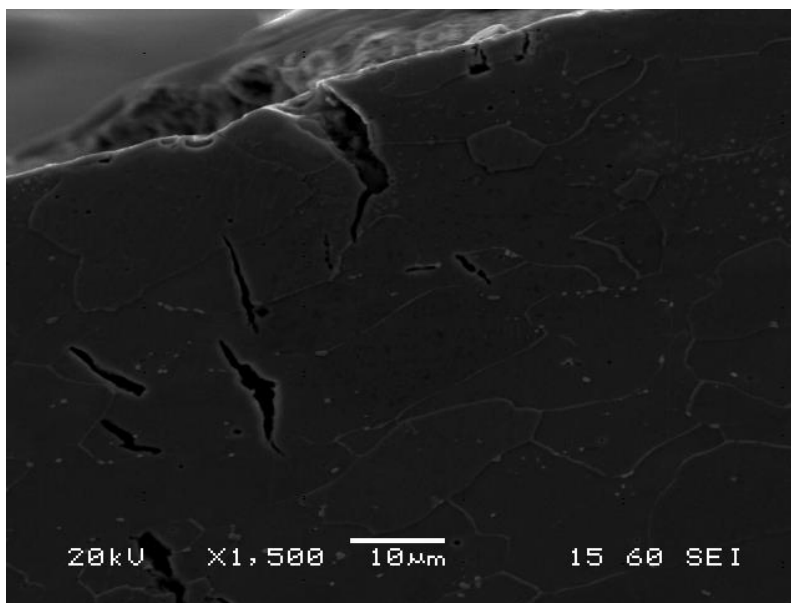


**Εικόνα 4.40:** Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση x800

Element	Weight%	Atomic%
Si K	1.72	3.36
Fe K	98.28	96.64
Totals	100.00	



**Σχήμα 4.8:** Στοιχειακή ανάλυση του σημείου της Εικόνα 4.40



*Εικόνα 4.41: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x1500*

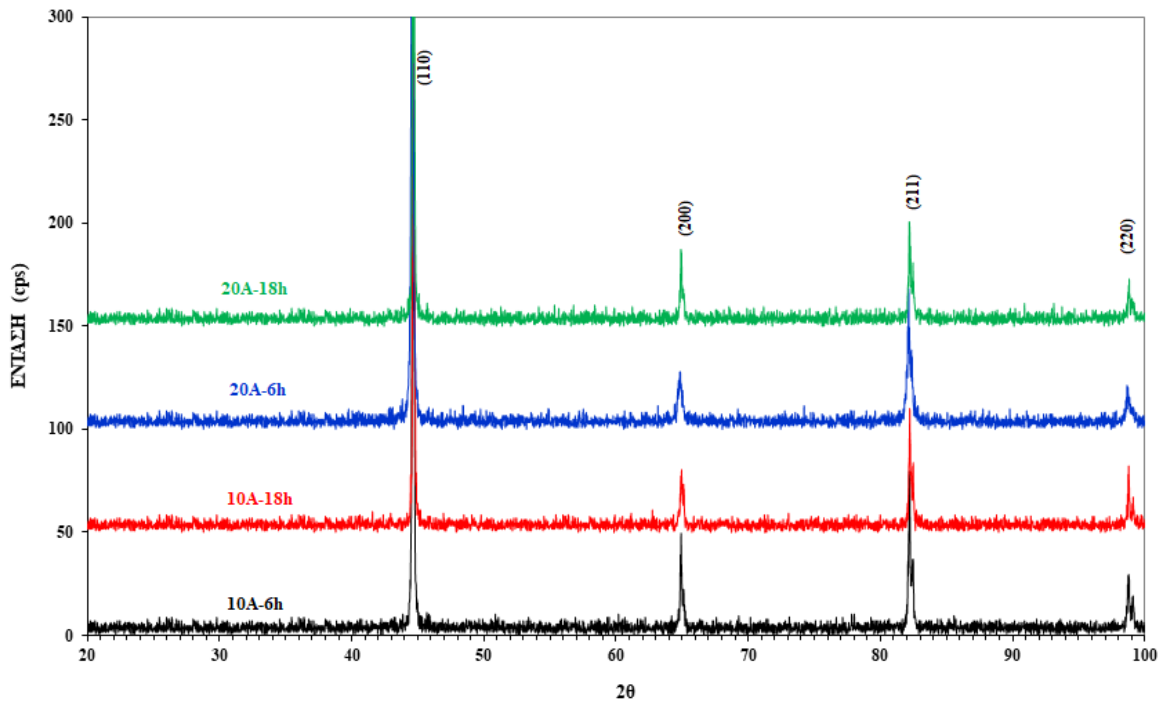
### **4.3. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)**

Όπως αναφέρθηκε στο Πειραματικό Μέρος, πραγματοποιήθηκαν δύο σαρώσεις. Στην πρώτη περίπτωση (Διάγραμμα 4.1) η σάρωση έχει πραγματοποιηθεί με βήμα 0.02°/sec, σε εύρος 20° - 100°. Στην δεύτερη περίπτωση (Διάγραμμα 4.2) έχει πραγματοποιηθεί χαμηλού ρυθμού σάρωση με βήμα επίσης 0.02°, με παραμονή όμως σε κάθε βήμα για 3 sec και σε εύρος 30°-50°.

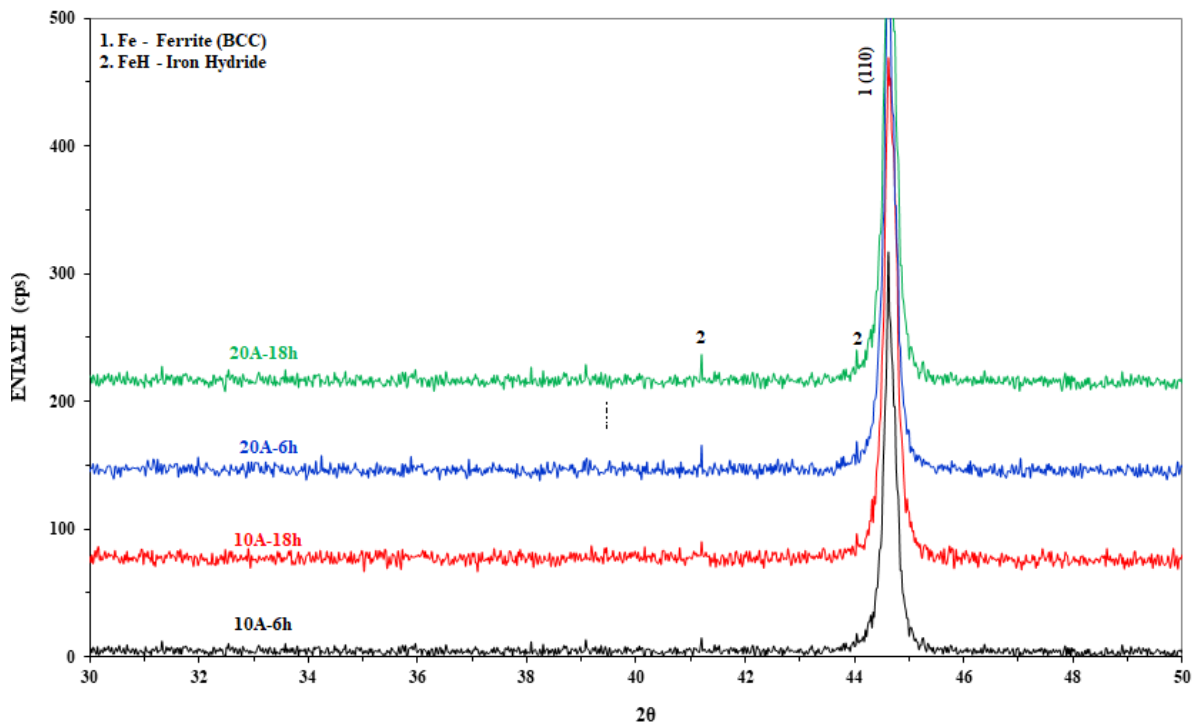
Στο Διάγραμμα 4.1 σε κάθε δοκίμιο έχουν ανιχνευτεί οι κορυφές του φερριτή. Στο Διάγραμμα 4.2, όπου έγινε χαμηλού ρυθμού σάρωση έχουν ανιχνευτεί υδρίδια του σιδήρου. Ειδικότερα, τα άτομα του υδρογόνου, που έχουν διαχυθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα των δοκιμίων, έχουν αντιδράσει με τον σίδηρο και έχουν δημιουργήσει υδρίδια του σιδήρου. Πρόκειται για ψαθυρές φάσεις, οι οποίες μπορούν να δράσουν ως πιθανές θέσεις έναρξης ρωγμών και φαίνεται να αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του χρόνου έκθεσης.



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Διάγραμμα 4.1: Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X με σάρωση με βήμα 0.02°/sec, σε εύρος 20° -100°.



Διάγραμμα 4.2: Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X με χαμηλού ρυθμού σάρωση με βήμα 0.02°, με παραμονή σε κάθε βήμα για 3sec και σε εύρος 30°-50°

#### 4.4. Μακροσκληρομετρήσεις

Στα πέντε αυτά δοκίμια πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μακροσκληρομετρήσεων κατά μήκος του δοκιμίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων κάθε δοκιμίου παρατίθενται στους Πίνακες 4.1-4.5.

##### 4.4.1. Πρότυπο Δοκίμιο (As Received)

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας που μετρήθηκαν στο πρότυπο δοκίμιο (A.R.). Οι τιμές δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ τους και ο μέσος όρος τους είναι 82,05 HV, με τυπική απόκλιση 2,78.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων πρότυπου δοκιμίου (A.R.)

Σκληρότητα (HV)		
1 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	2 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	3 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων
78,92	84,55	84,89
82,93	78,04	86,57
79,52	80,74	82,29

##### 4.4.2. Δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h. Αρχικά, παρατηρείται πως η 2<sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων έχει υψηλότερες τιμές σκληρότητας από τις άλλες σειρές σκληρομετρήσεων. Αυτό συμβαίνει καθώς, οι μετρήσεις αυτές έγιναν πολύ κοντά σε ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου. Επιπλέον, οι τιμές αυτές δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ τους και μέσος όρος τους είναι 87,03 HV, με τυπική απόκλιση 3,72. Ο μέσος όρος των τιμών σκληρότητας έχει αυξηθεί κατά 6,07% συγκριτικά με τον μέσο όρο του πρότυπου δοκιμίου.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Σκληρότητα (HV)		
1 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	2 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	3 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων
86,91	93,06	79,52
85,89	90,45	87,95
83,25	89,01	87,26

#### 4.4.3. Δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h. Στην περίπτωση του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h παρατηρείται πως η 3<sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων έχει υψηλότερες τιμές σκληρότητας, από τις άλλες δύο. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες, διότι οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πολύ κοντά σε ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου. Ο μέσος όρος των τιμών του δοκιμίου είναι 84,72 HV, με τυπική απόκλιση 5,58. Ο μέσος όρος έχει αυξηθεί κατά 3,25% συγκριτικά με τον μέσο όρο του πρότυπου δοκιμίου.

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h

Σκληρότητα (HV)		
1 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	2 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	3 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων
85,89	75,2	89,01
81,04	84,22	96,18
80,43	86,91	83,57

#### 4.4.4. Δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h. Οι τιμές δεν παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση μεταξύ τους και όσες είναι ελαφρώς αυξημένες είναι επειδή η μέτρηση έγινε κοντά σε ρωγμή λόγω διάχυσης υδρογόνου. Ο μέσος όρος των τιμών του δοκιμίου είναι 86,85 HV, με τυπική απόκλιση 3,25. Ο μέσος όρος των τιμών σκληρότητας έχει αυξηθεί κατά 5,85% συγκριτικά με τον μέσο όρο του πρότυπου δοκιμίου.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Σκληρότητα (HV)		
1 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	2 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	3 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων
89,01	85,22	89,01
86,91	93,06	88,65
84,55	82,93	82,29

#### 4.4.5. Δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι τιμές σκληρότητας του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h. Αρχικά πρέπει να σημειωθεί πως, η τρίτη σειρά σκληρομετρήσεων ήταν πολύ κοντά σε ρωγμές λόγω

διάχυσης υδρογόνου. Επιπλέον, οι τιμές αυτές δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις και ο μέσος όρος τους είναι 85,36 HV, με τυπική απόκλιση 1,87. Παρατηρείται, λοιπόν, αύξηση του μέσου όρου κατά 4,03% συγκριτικά με τον μέσο όρο του πρότυπου δοκιμίου. Συνεπώς, όπως και στα προηγούμενα δοκίμια, παρατηρείται πως με την προσρόφιση υδρογόνου αυξάνεται η σκληρότητα.

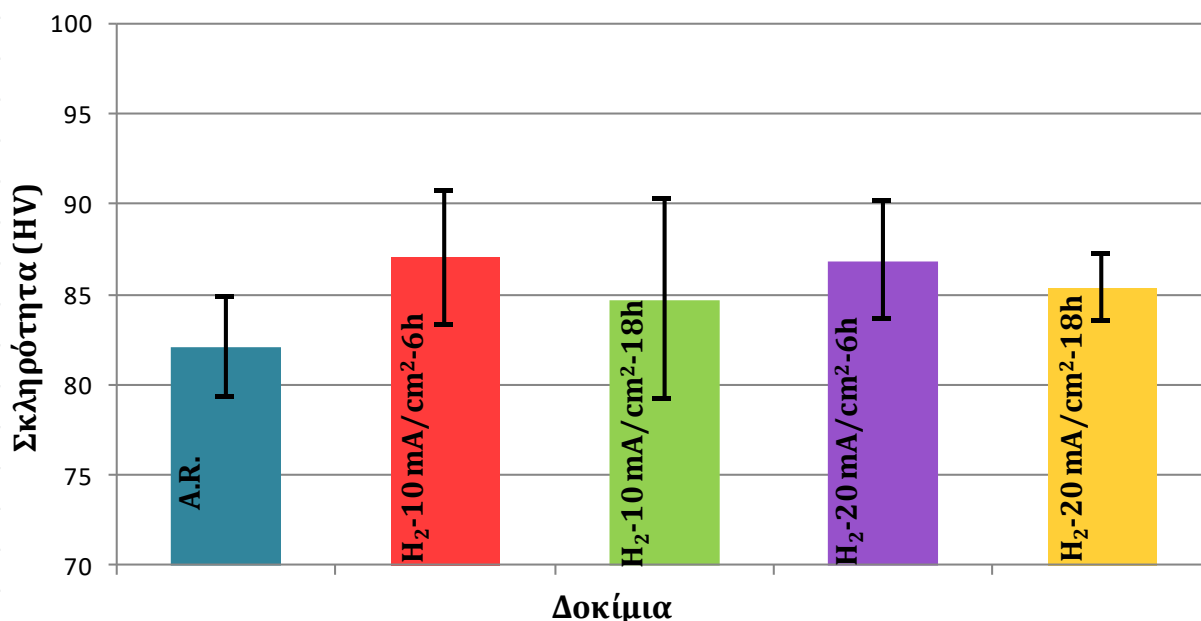
**Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα μακροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h**

Σκληρότητα (HV)		
1 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	2 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων	3 <sup>η</sup> σειρά σκληρομετρήσεων
81,35	88,3	85,55
84,22	86,91	86,57
85,22	84,22	85,89

#### 4.4.6. Συγκριτικό διάγραμμα και πίνακας βασικών μεγεθών

Στο *Διάγραμμα 4.3* παρουσιάζονται οι πέντε μέσες τιμές σκληρότητας του κάθε δοκιμίου με τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις. Στον *Πίνακα 4.6* που ακολουθεί αναγράφεται επίσης ο συντελεστής διασποράς για κάθε μέση τιμή. Είναι φανερό, πως οι σκληρότητες έχουν την τάση να αυξάνονται με την αύξηση των συνθηκών φόρτισης. Ο συντελεστής διασποράς είναι μικρός, επομένως οι τιμές των σκληρομετρήσεων σε κάθε δοκίμιο είναι πολύ κοντά στην μέση τιμή και συνεπώς όλες οι σκληρομετρήσεις θεωρούνται αξιόπιστες. Αξιοσημείωτο είναι πως, θα αναμενόταν το δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h να έχει μεγαλύτερη μέση τιμή σκληρότητας από το δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h, όμως πειραματικά προκύπτει το αντίθετο. Αυτή η μικρή διαφορά ίσως να εξηγείται από το γεγονός ότι το δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h έχει μεγαλύτερο συντελεστή διασποράς από τα υπόλοιπα δοκίμια. Αυτό σημαίνει, πως οι τιμές της σκληρότητας έχουν μεγαλύτερο εύρος γύρω από την μέση τιμή, επομένως η μέση τιμή της σκληρότητας ίσως να παρουσιάστηκε λίγο μικρότερη από την πραγματική.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Διάγραμμα 4.3: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών σκληρότητας

Πίνακας 4.6: Πίνακας βασικών μεγεθών των τιμών σκληρότητας

Δοκίμια	A.R.	H <sub>2</sub> -10 mA/cm <sup>2</sup> -6h	H <sub>2</sub> -10 mA/cm <sup>2</sup> -18h	H <sub>2</sub> -20 mA/cm <sup>2</sup> -6h	H <sub>2</sub> -20 mA/cm <sup>2</sup> -18h
Μέση τιμή (HV)	82,05	87,03	84,72	86,85	85,36
Τυπική απόκλιση	2,78	3,72	5,58	3,25	1,87
Συντελεστής διασποράς	0,034	0,043	0,066	0,037	0,022

#### 4.5. Μικροσκληρομετρήσεις

Σε κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μικροσκληρομετρήσεων κατά μήκος του δοκιμίου. Εξάιρεση αποτέλεσε το πρότυπο δοκίμιο (As received), στο οποίο έγινε ενδεικτικά μια σειρά μικροσκληρομετρήσεων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων κάθε δοκιμίου παρατίθενται στους Πίνακες 4.7-4.19.

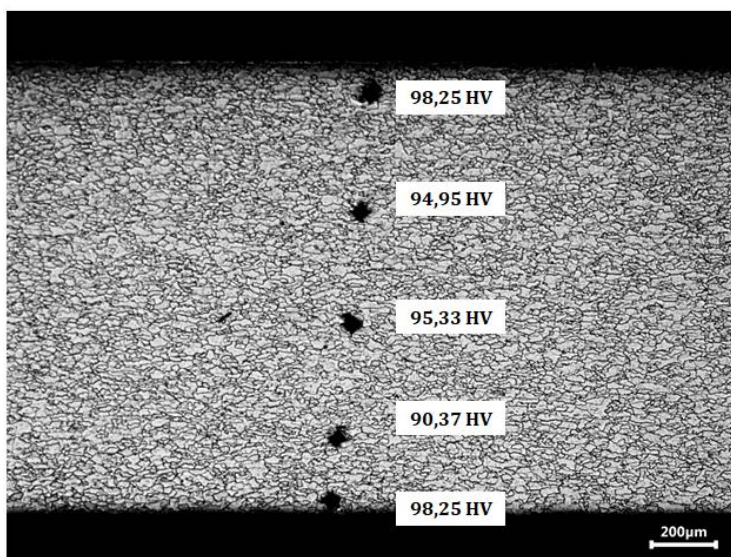
#### 4.5.1. Πρότυπο Δοκίμιο (As Received)

Οι τιμές σκληρότητας που μετρήθηκαν (Πίνακας 4.7) έχουν μέγιστη απόκλιση μεταξύ τους 8%. Η απόκλιση αυτή οφείλεται πιθανότατα σε μηχανικές κατεργασίες που είχε υποστεί το υλικό, καθώς οι τιμές στις επιφάνειες του δοκιμίου είναι υψηλότερες από αυτές στο εσωτερικό του. Επομένως, η διακύμανση των τιμών οφείλεται σε κάποια προγενέστερη κατεργασία του υλικού, η οποία μετέβαλε λίγο την σκληρότητα σε κάποιες περιοχές του. Επιπλέον, οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά σε αυτές που θα αναμενόταν σε ένα χάλυβα AISI 1010 (108 HV).

Τα σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν οι σκληρομετρήσεις και οι αντίστοιχες τιμές, παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.42.

**Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων πρότυπου δοκιμίου (A.R.)**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	98,25
400	94,95
780	95,33
1180	90,37
1380	98,25



**Εικόνα 4.42: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του πρότυπου δοκιμίου (A.R.) σε μεγέθυνση x50**

#### 4.5.2. Δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h

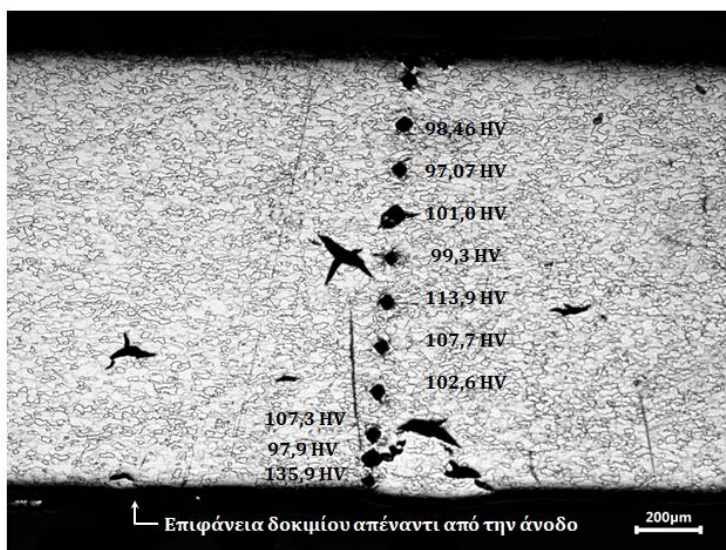
Στο δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μικροσκληρομετρήσεων. Οι τιμές σκληρότητας της πρώτης σειράς παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8, της δεύτερης σειράς στον Πίνακα 4.9 και τέλος της τρίτης σειράς στον Πίνακα 4.10. Τα σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν οι σκληρομετρήσεις και οι αντίστοιχες τιμές, παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.43, 4.44 και 4.45. Τέλος, στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της απόστασης σε κάθε σειρά σκληρομετρήσεων για τις τρεις σειρές σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

Σε γενικές γραμμές, σε κάθε σειρά σκληρομετρήσεων η σκληρότητα παρουσιάζεται αυξημένη συγκριτικά με τις τιμές του πρότυπου δοκιμίου (As received), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.1. Πιο συγκεκριμένα, καταγράφονται υψηλές τιμές σκληρότητας σε σημεία, τα οποία είναι κοντά σε ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου. Επιπλέον, ιδιαίτερα στην πρώτη και δεύτερη σειρά σκληρομετρήσεων, καταγράφονται υψηλές τιμές σκληρότητας κοντά στην επιφάνεια που ήταν απέναντι από την άνοδο στην ηλεκτρολυτική διάταξη.

**Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	135,9
150	97,27
300	107,3
450	102,6
600	107,7
750	113,9
900	99,3
1050	101
1200	97,07
1350	98,46

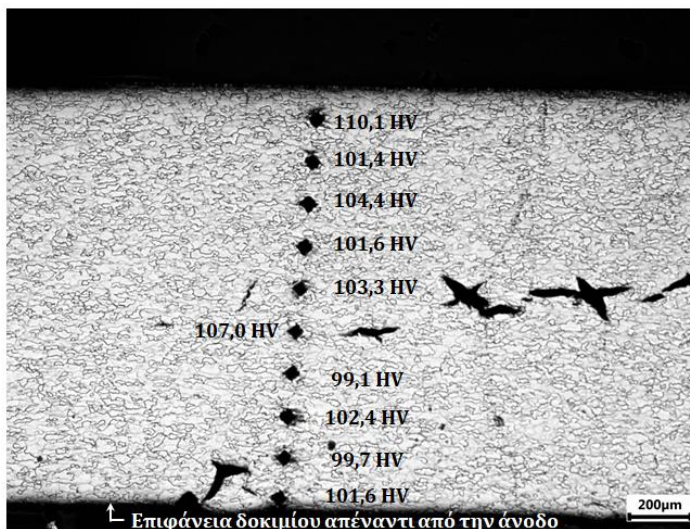


**Εικόνα 4.43: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x50**

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

**Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h**

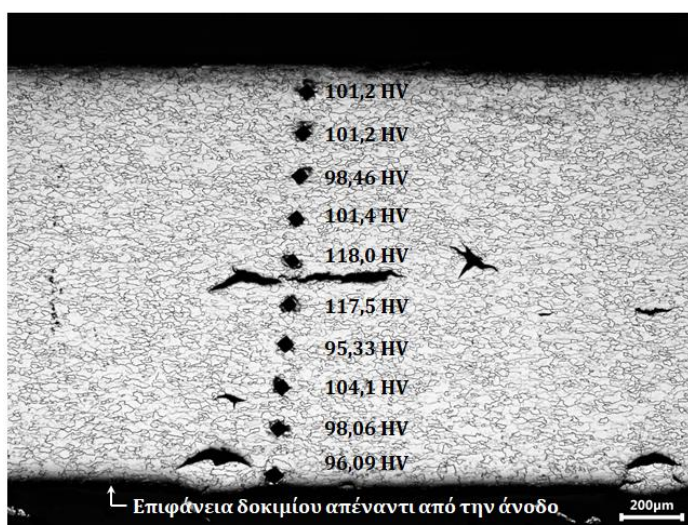
Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	101,6
150	99,7
300	102,4
450	99,1
600	107
750	103,3
900	101,6
1050	104,4
1200	101,4
1350	110,1



**Εικόνα 4.44: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x50**

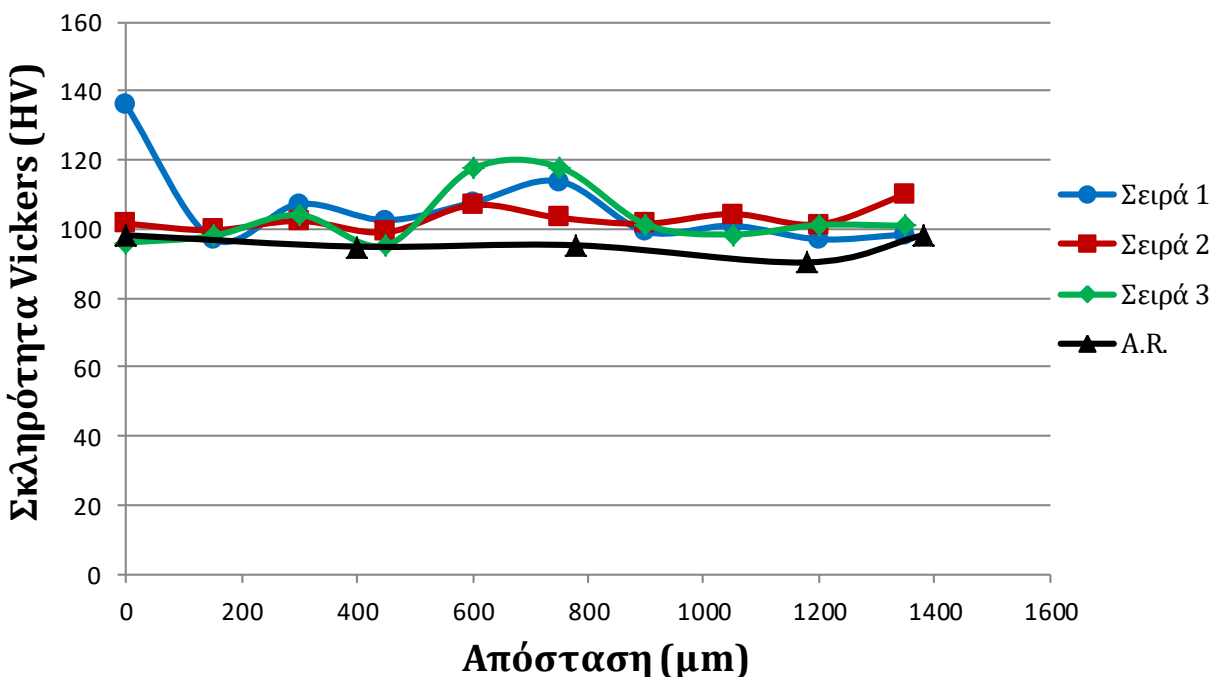
**Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	96,09
150	98,06
300	104,1
450	95,33
600	117,5
750	118
900	101,4
1050	98,46
1200	101,2
1350	101



**Εικόνα 4.45: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x50**





Διάγραμμα 4.4: Μεταβολή σκληρότητας δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).

#### 4.5.3. Δοκίμιο $10 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$

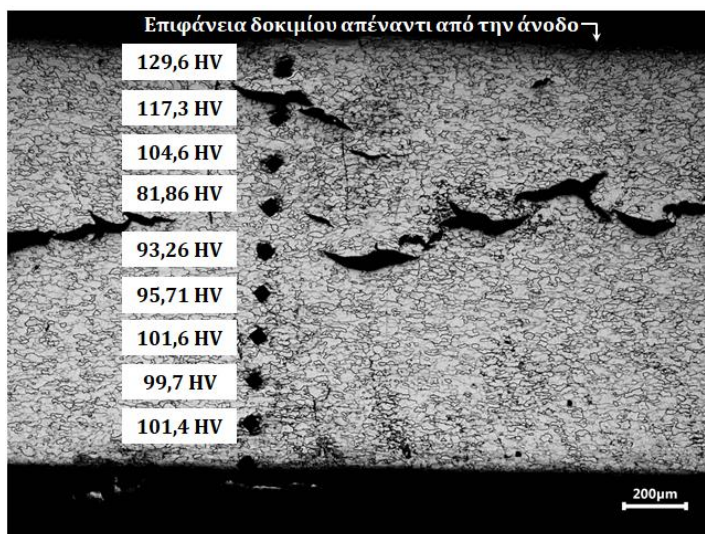
Στο δοκίμιο  $10 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μικροσκληρομετρήσεων. Οι τιμές σκληρότητας της πρώτης σειράς παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11, της δεύτερης σειράς στον Πίνακα 4.12 και τέλος της τρίτης σειράς στον Πίνακα 4.13. Τα σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν οι σκληρομετρήσεις και οι αντίστοιχες τιμές, παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.46, 4.47 και 4.48. Τέλος, στο Διάγραμμα 4.5 παρουσιάζεται η μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της απόστασης σε κάθε σειρά σκληρομετρήσεων για τις τρεις σειρές σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).

Σε κάθε σειρά σκληρομετρήσεων η σκληρότητα κοντά στην επιφάνεια δοκιμίου απέναντι από την άνοδο και σε σημεία, τα οποία είναι κοντά ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου, είναι σημαντικά υψηλή. Επιπλέον, η σκληρότητα παρουσιάζεται αυξημένη συγκριτικά με τις τιμές του πρότυπου δοκιμίου (As received), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.5. Εξάιρεση αποτελούν δύο τιμές της πρώτης σειράς σκληρομετρήσεων που είναι οριακά μικρότερες από αυτές του πρότυπου δοκιμίου (As received). Αυτή η απόκλιση οφείλεται πιθανότατα σε κάποιο σφάλμα κατά την μέτρηση.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

**Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς  
μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10  
mA/cm<sup>2</sup>-18h**

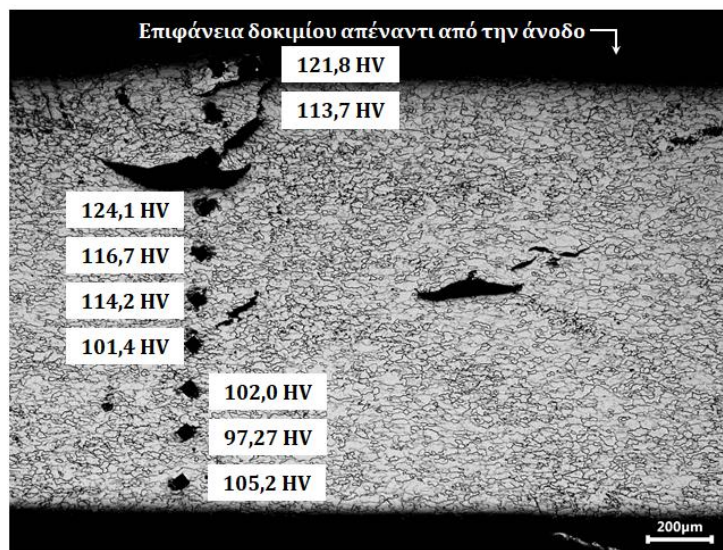
Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	129,6
150	117,3
300	104,6
450	81,86
600	93,26
750	95,71
900	101,6
1050	99,7
1200	101,4



**Εικόνα 4.46: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x50**

**Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς  
μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 10  
mA/cm<sup>2</sup>-18h**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	121,8
150	113,7
300	124,1
450	116,7
600	114,2
750	101,4
900	102
1050	97,27
1200	105,2
1350	121,8

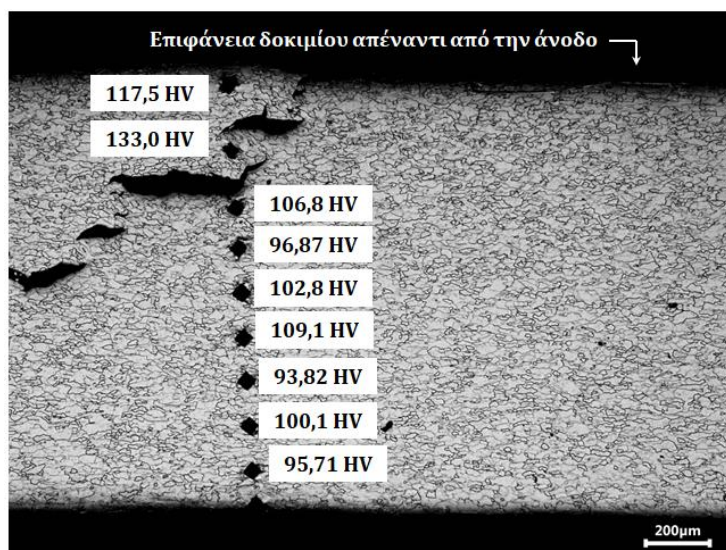


**Εικόνα 4.47: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x50**

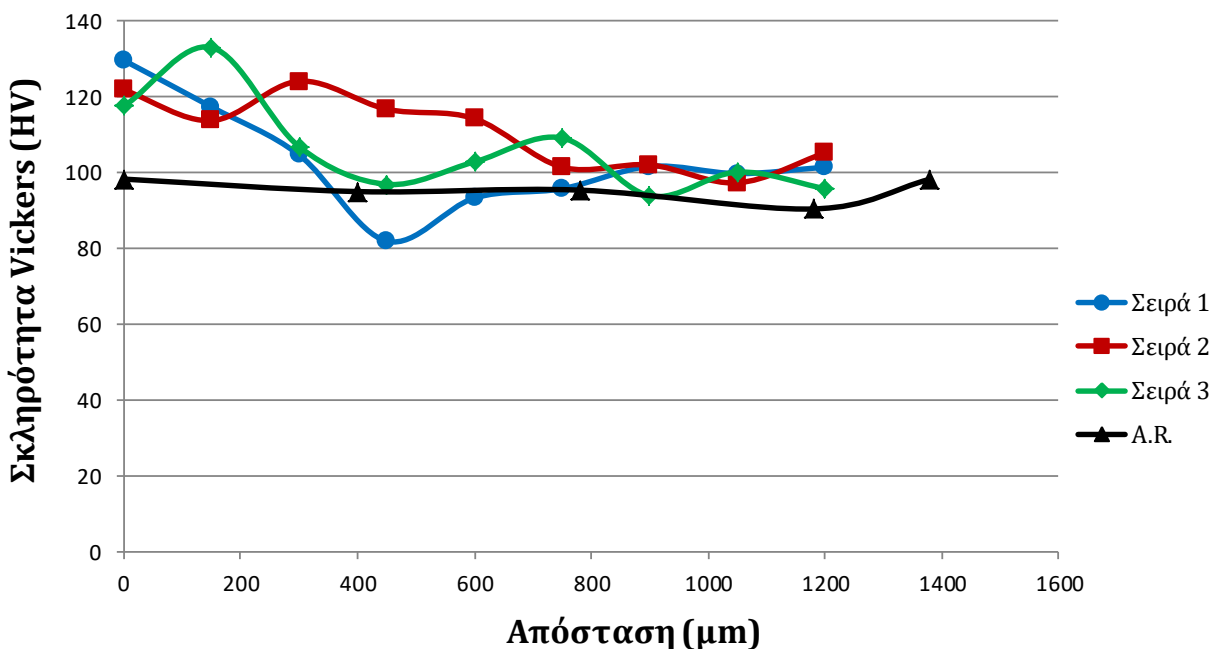
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

**Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκίμιον 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	117,5
150	133
300	106,8
450	96,87
600	102,8
750	109,1
900	93,82
1050	100,1
1200	95,71



**Εικόνα 4.48: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκίμιον 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x50**



**Διάγραμμα 4.5: Μεταβολή σκληρότητας δοκίμιον 10 mA/cm<sup>2</sup>-18h συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).**

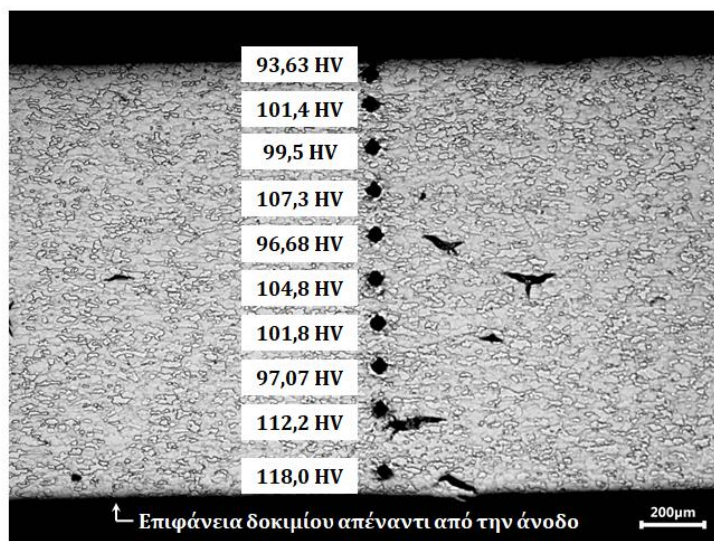
#### 4.5.4. Δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Στο δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μικροσκληρομετρήσεων. Οι τιμές σκληρότητας της πρώτης σειράς παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.14, της δεύτερης σειράς στον Πίνακα 4.15 και τέλος της τρίτης σειράς στον Πίνακα 4.16. Τα σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν οι σκληρομετρήσεις και οι αντίστοιχες τιμές, παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.49, 4.50 και 4.51. Τέλος, στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζεται η μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της απόστασης σε κάθε σειρά σκληρομετρήσεων για τις τρεις σειρές σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).

Στο δοκίμιο 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h παρατηρείται επίσης, σε κάθε σειρά σκληρομετρήσεων αυξημένη σκληρότητα κοντά στην επιφάνεια δοκιμίου απέναντι από την άνοδο και σε σημεία, τα οποία είναι κοντά σε ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου. Επίσης, η σκληρότητα ως επί το πλείστον παρουσιάζεται αυξημένη συγκριτικά με τις τιμές του πρότυπου δοκιμίου (As received), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.6. Αξιοσημείωτο είναι πως κάποιες τιμές παρουσιάζονται χαμηλότερες από αυτές του πρότυπου δοκιμίου, με μέγιστη απόκλιση των τιμών 10%, η οποία ίσως να οφείλεται σε σφάλμα κατά την μέτρηση.

Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	118
150	112,2
300	97,07
450	101,8
600	104,8
750	96,68
900	107,3
1050	99,5
1200	101,4
1350	93,63

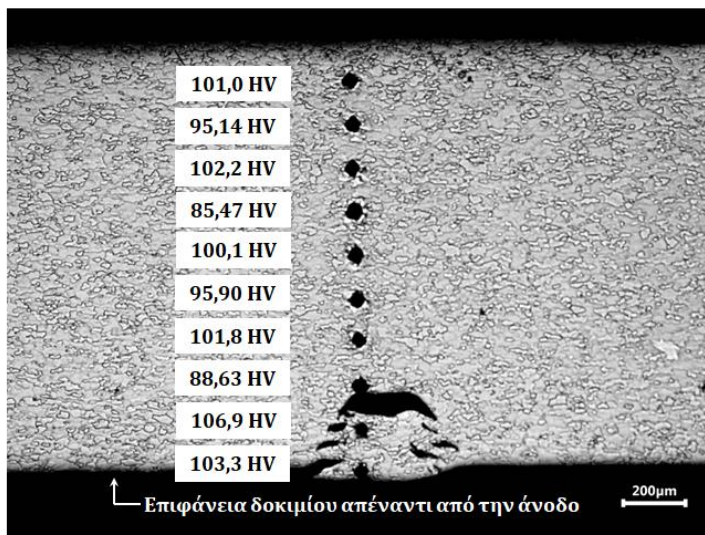


Εικόνα 4.49: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x50

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

**Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h**

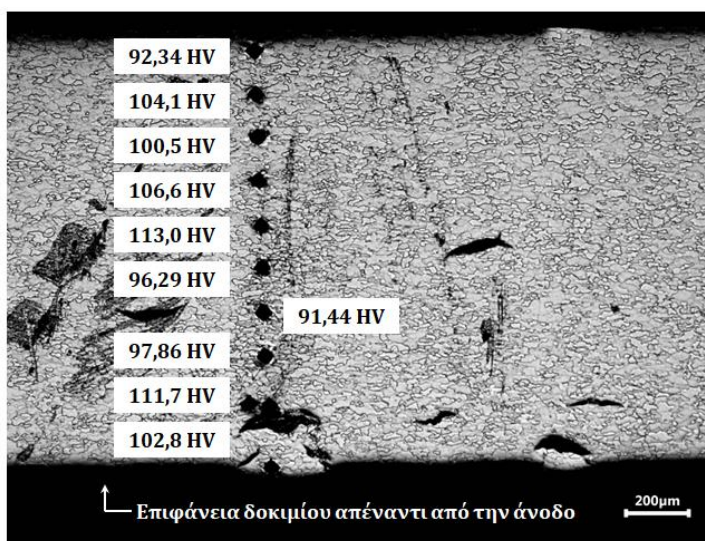
Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	103,3
150	106,9
300	88,63
450	101,8
600	95,9
750	100,1
900	85,47
1050	102,2
1200	95,14
1350	101



**Εικόνα 4.50: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x50**

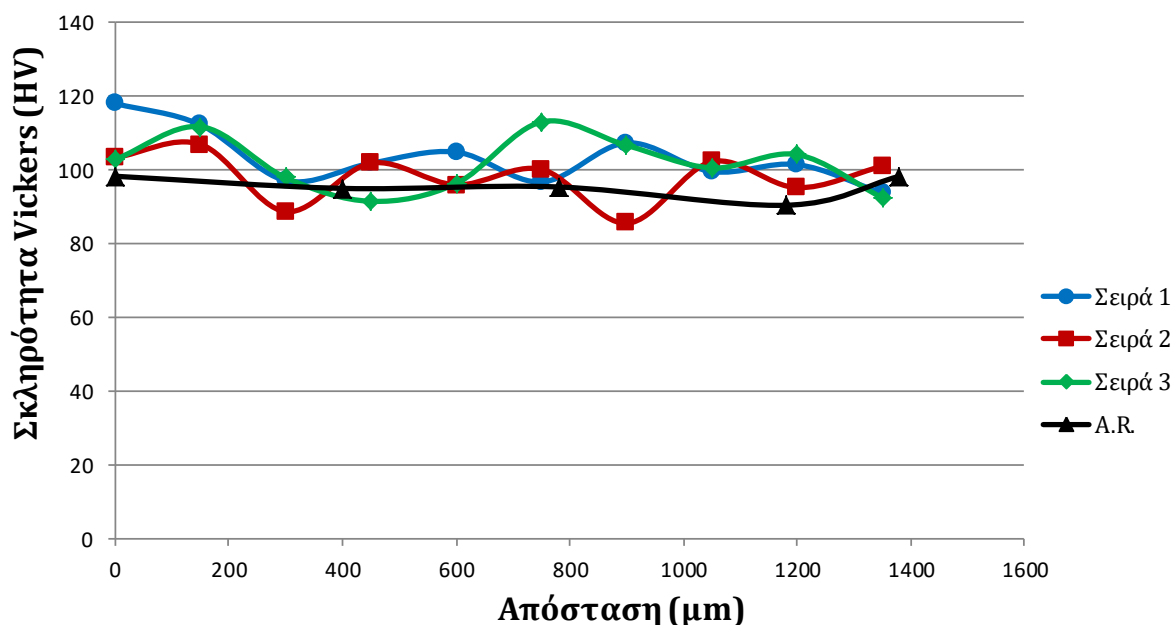
**Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	102,8
150	111,7
300	97,86
450	91,44
600	96,29
750	113
900	106,6
1050	100,5
1200	104,1
1350	92,34



**Εικόνα 4.51: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x50**

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Διάγραμμα 4.6: Μεταβολή σκληρότητας δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).

#### 4.5.5. Δοκίμιο $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$

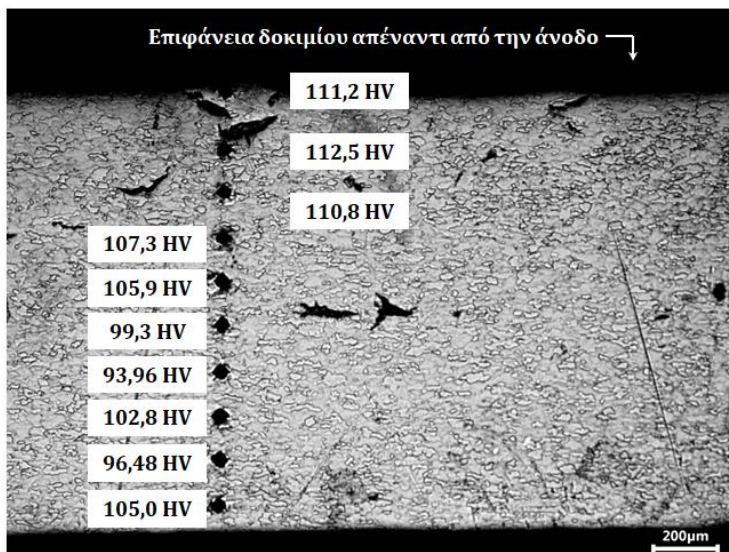
Στο δοκίμιο  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μικροσκληρομετρήσεων. Οι τιμές σκληρότητας της πρώτης σειράς παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.17, της δεύτερης σειράς στον Πίνακα 4.18 και τέλος της τρίτης σειράς στον Πίνακα 4.19. Τα σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν οι σκληρομετρήσεις και οι αντίστοιχες τιμές, παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.52, 4.53 και 4.54. Τέλος, στο Διάγραμμα 4.7 παρουσιάζεται η μεταβολή της σκληρότητας συναρτήσει της απόστασης σε κάθε σειρά σκληρομετρήσεων για τις τρεις σειρές σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).

Η σκληρότητα παρουσιάζεται αυξημένη κοντά στην επιφάνεια δοκιμίου απέναντι από την άνοδο και στα σημεία, τα οποία είναι κοντά σε ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου. Εξαίρεση αποτελεί η δεύτερη τιμή της τρίτης σειράς σκληρομετρήσεων, η οποία είναι χαμηλότερη από το αναμενόμενο. Αυτό εξηγείται, καθώς μέρος της πυραμίδας ήταν οριακά σε φλύκταινα υδρογόνου, επομένως η τιμή δεν θεωρείται αντιπροσωπευτική. Η σκληρότητα παρουσιάζεται αυξημένη, συγκριτικά με τις τιμές του πρότυπου δοκιμίου (As received), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.7. Κάποιες τιμές της δεύτερης και τρίτης σειράς παρεκκλίνουν και είναι χαμηλότερες από το αναμενόμενο, όμως η απόκλιση αυτή δεν ξεπερνάει το 4,5% και επομένως οι τιμές αυτές είναι αποδεκτές.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

**Πίνακας 4.17: Αποτελέσματα 1<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h**

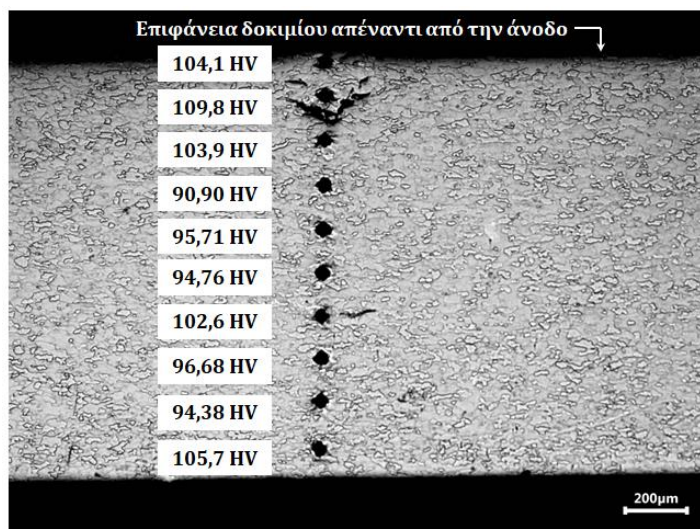
Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	111,2
150	112,5
300	110,8
450	107,3
600	105,9
750	99,3
900	93,26
1050	102,8
1200	96,48
1350	105



**Εικόνα 4.52: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x50**

**Πίνακας 4.18: Αποτελέσματα 2<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	104,1
150	109,8
300	103,9
450	90,9
600	95,71
750	94,76
900	102,6
1050	96,68
1200	94,38
1350	105,7

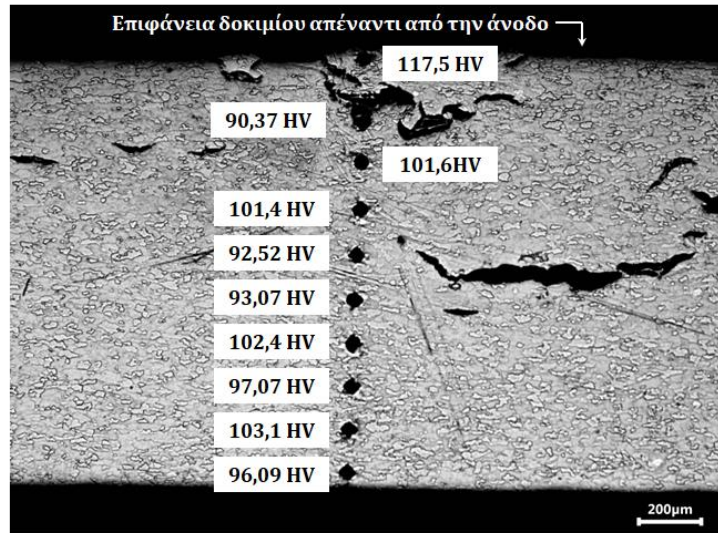


**Εικόνα 4.53: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x50**

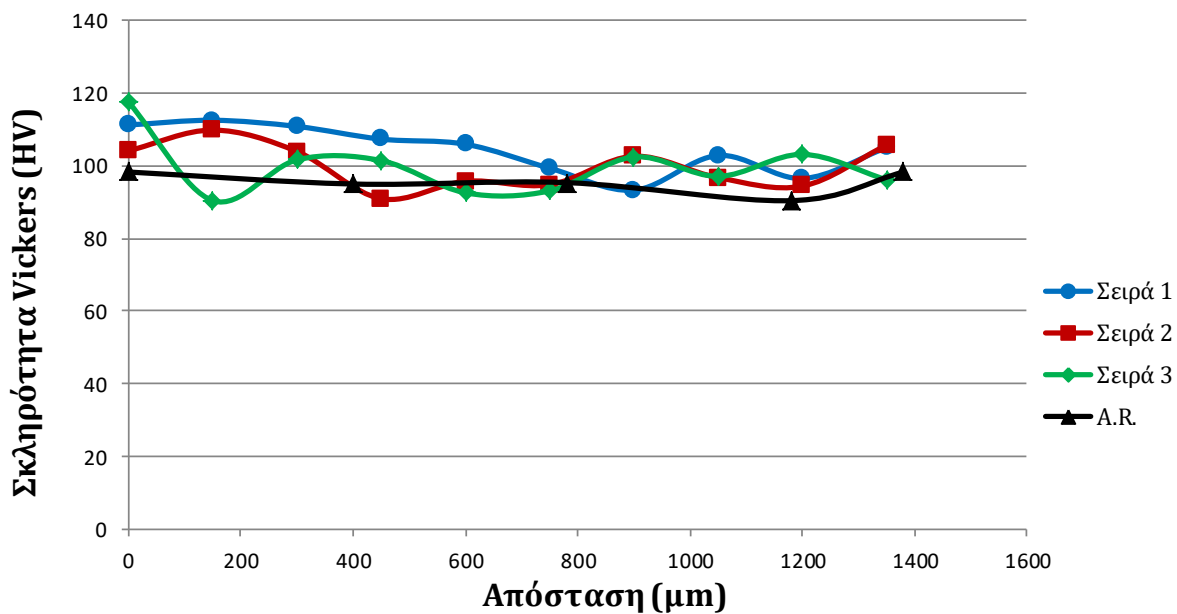
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

**Πίνακας 4.19: Αποτελέσματα 3<sup>ης</sup> σειράς μικροσκληρομετρήσεων δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h**

Απόσταση (μm)	Σκληρότητα (HV)
0	117,5
150	90,38
300	101,6
450	101,4
600	92,52
750	93,07
900	102,4
1050	97,07
1200	103,1
1350	96,09



**Εικόνα 4.54: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x50**



**Διάγραμμα 4.7: Μεταβολή σκληρότητας δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h συναρτήσει της απόστασης για κάθε σειρά σκληρομετρήσεων και για το πρότυπο δοκίμιο (As received).**



#### 4.6. Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού

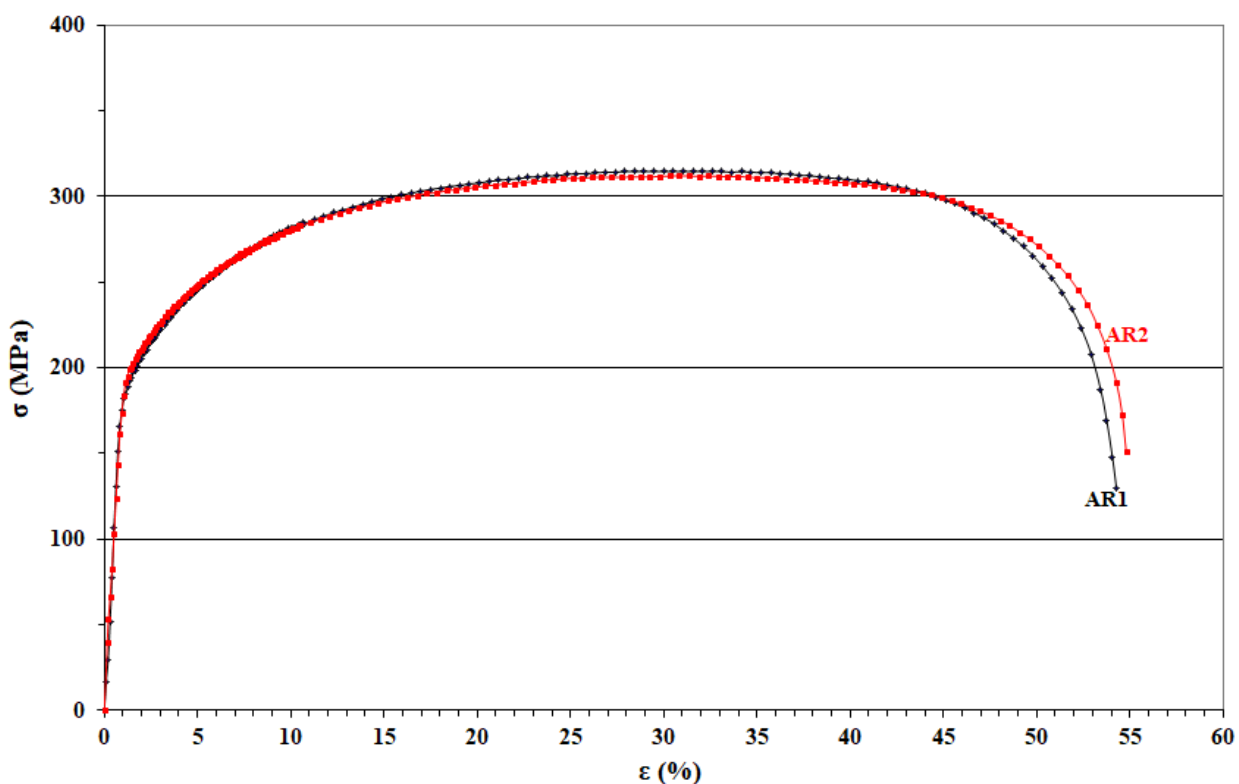
Όπως αναφέρθηκε και στο Πειραματικό Μέρος, στην δοκιμή εφελκυσμού οδηγήθηκαν, δέκα δοκίμια. Τα οκτώ είχαν υποστεί καθοδική φόρτιση, εκ των οποίων δύο με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  για 6 ώρες, δύο με πυκνότητα ρεύματος  $10 \text{ mA/cm}^2$  για 18 ώρες, δύο με πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$  για 6 ώρες, δύο με πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$  για 18 ώρες. Τέλος, τα δύο δεν είχαν υποστεί φόρτιση και αποτελούν τα πρότυπα δοκίμια (As received). Στους Πίνακες 4.20-4.24 παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων και οι αντίστοιχες καμπύλες εφελκυσμού παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.8-4.13.

Σύμφωνα με τα Διαγράμματα 4.8-4.13, που ακολουθούν τα πρότυπα δοκίμια παρουσιάζουν όλκιμη συμπεριφορά, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα που παρουσιάζουν ψαθυρή. Η διαφορά στους δύο τύπους θραύσεων φαίνεται καθαρά στο συγκριτικό διάγραμμα (Διάγραμμα 4.12), στο οποίο η παραμόρφωση των πρότυπων δοκιμίων φτάνει το 54%, ενώ των υπολοίπων δεν ξεπερνάει το 23%.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

*Πίνακας 4.20: Μηχανικές ιδιότητες πρότυπων δοκιμίων (A.R.) 1 και 2*

Μηχανικές Ιδιότητες	Πρότυπο Δοκίμιο (A.R.) 1	Πρότυπο Δοκίμιο (A.R.) 2
Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (MPa)	314,8	312,0
Όριο θραύσης (MPa)	129,8	151,1
Όριο διαρροής (0,2%) (MPa)	174,9	195,3
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	209,5	198,6

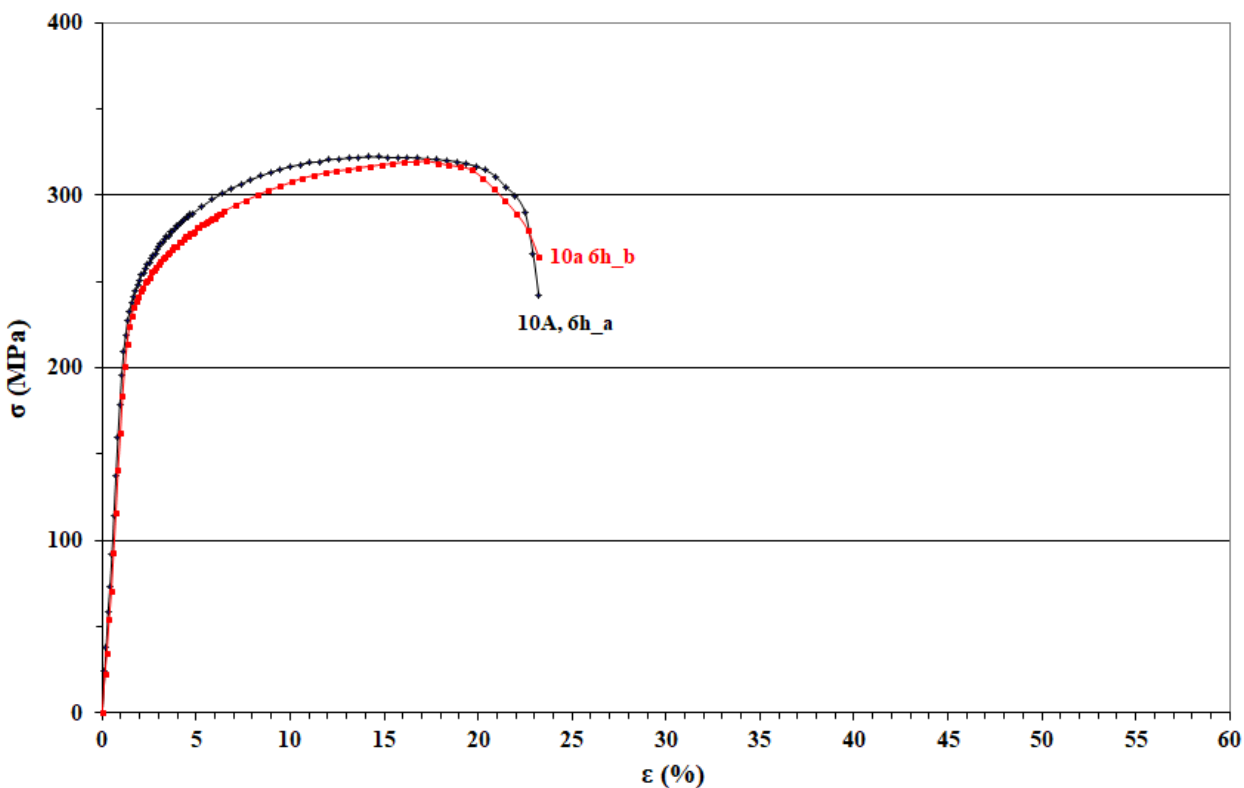


*Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων (A.R.) 1 και 2*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

*Πίνακας 4.21: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων H<sub>2</sub>-10 mA/cm<sup>2</sup>-6h a και b*

Μηχανικές Ιδιότητες	H <sub>2</sub> -10 mA/cm <sup>2</sup> -6h_a	H <sub>2</sub> -10 mA/cm <sup>2</sup> -6h_b
Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (MPa)	322,3	319,9
Όριο θραύσης (MPa)	241,7	264,1
Όριο διαρροής (0,2%) (MPa)	232,7	229,8
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	188,3	167,7

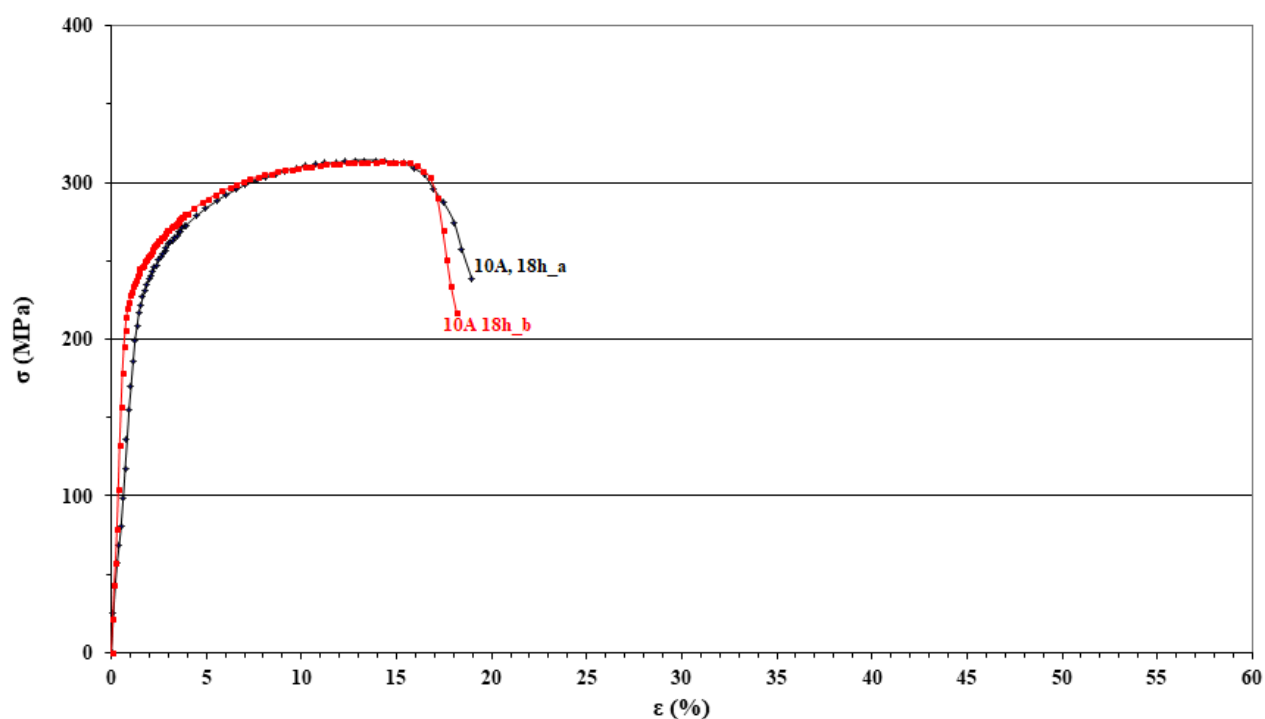


*Διάγραμμα 4.9: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων H<sub>2</sub>-10 mA/cm<sup>2</sup>-6h a και b*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

*Πίνακας 4.22: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμών H<sub>2</sub>-10 mA/cm<sup>2</sup>-18h a και b*

Μηχανικές Ιδιότητες	H <sub>2</sub> -10 mA/cm <sup>2</sup> -18h_a	H <sub>2</sub> -10 mA/cm <sup>2</sup> -18h_b
Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (MPa)	314,2	313,2
Όριο θραύσης (MPa)	238,7	216,8
Όριο διαρροής (0,2%) (MPa)	231,3	224,0
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	155,9	269,4

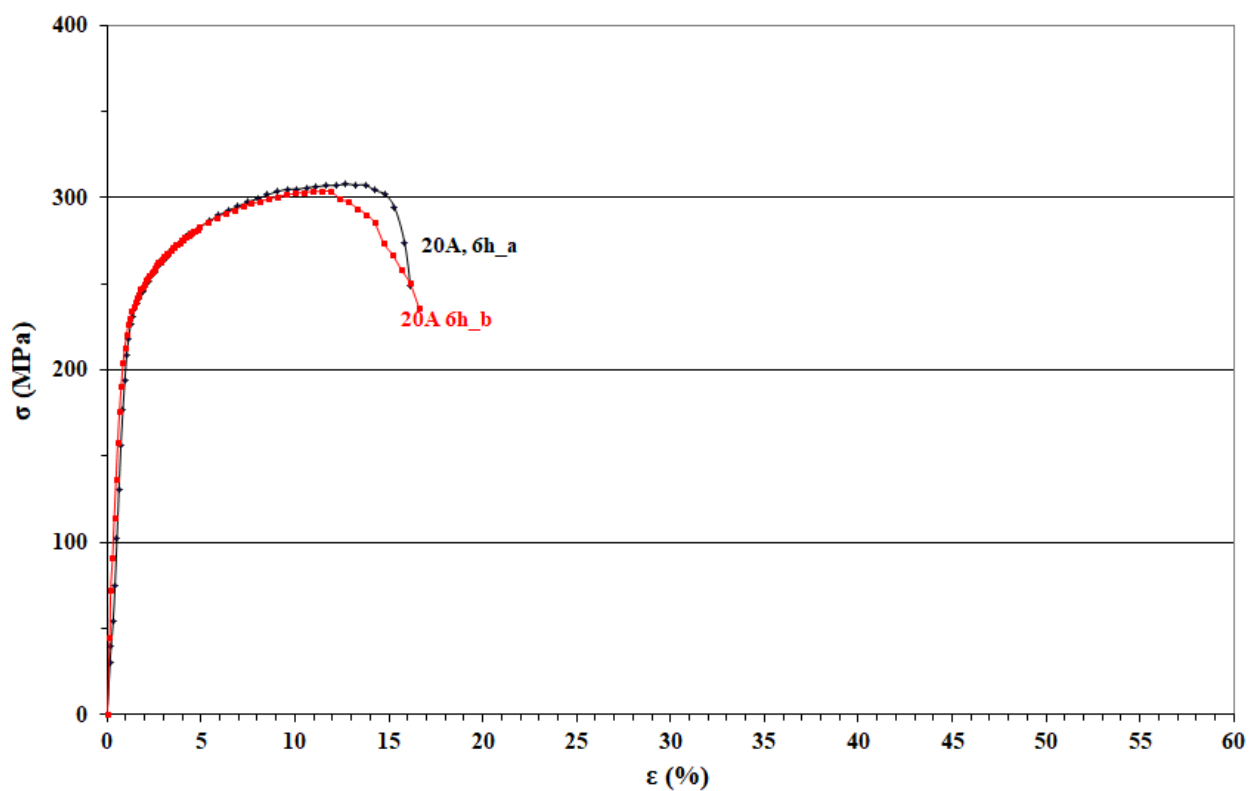


*Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμών H<sub>2</sub>-10 mA/cm<sup>2</sup>-18h a και b*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

*Πίνακας 4.23: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων H<sub>2</sub>-20 mA/cm<sup>2</sup>-6h a και b*

Μηχανικές Ιδιότητες	H <sub>2</sub> -20 mA/cm <sup>2</sup> -6h_a	H <sub>2</sub> -20 mA/cm <sup>2</sup> -6h_b
Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (MPa)	308,0	303,7
Όριο θραύσης (MPa)	249,1	236,3
Όριο διαρροής (0,2%) (MPa)	218,4	236,6
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	208,9	291,8

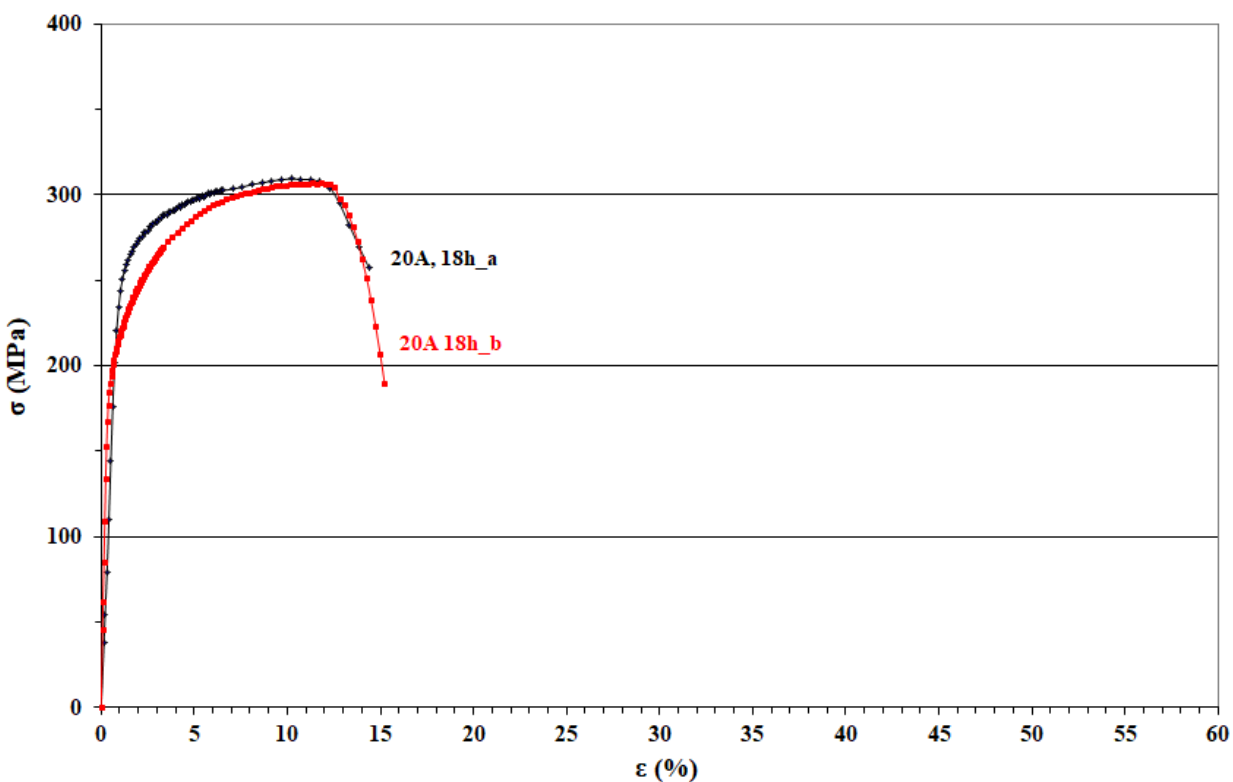


*Διάγραμμα 4.11: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων H<sub>2</sub>-20 mA/cm<sup>2</sup>-6h a και b*

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

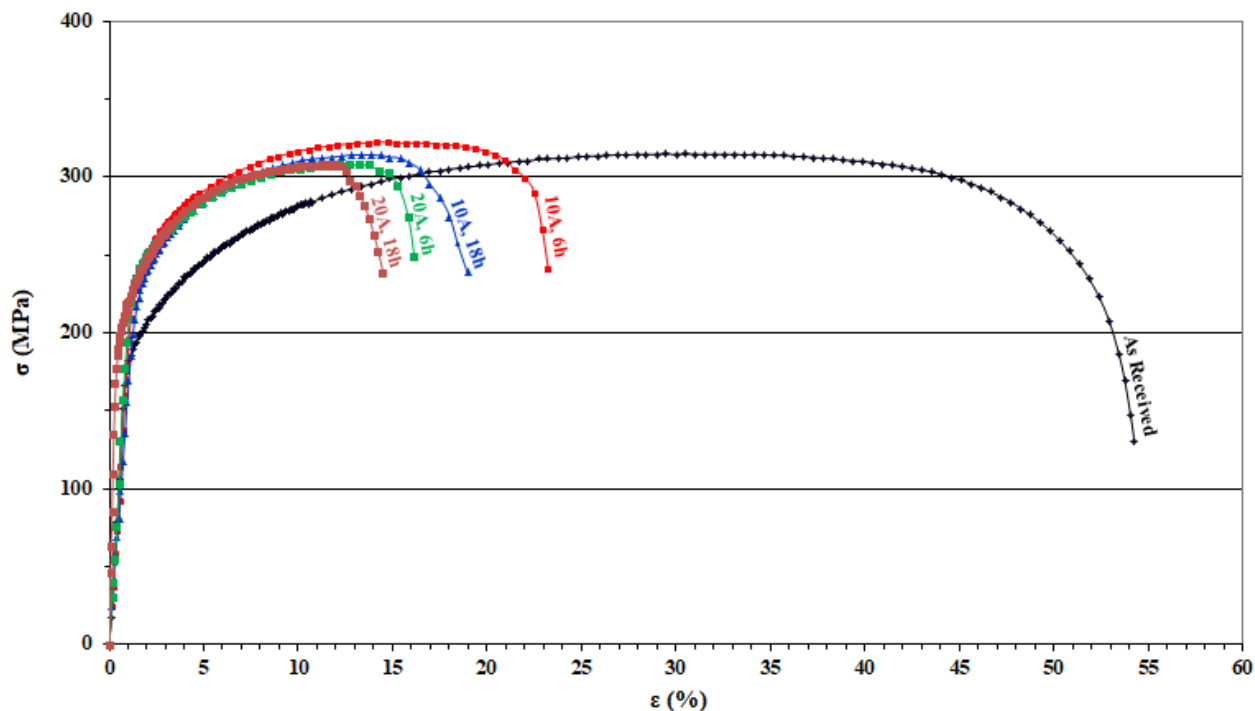
*Πίνακας 4.24: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων H<sub>2</sub>-20 mA/cm<sup>2</sup>-18h a και b*

Μηχανικές Ιδιότητες	H <sub>2</sub> -20 mA/cm <sup>2</sup> -18h_a	H <sub>2</sub> -20 mA/cm <sup>2</sup> -18h_b
Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (MPa)	309,4	307,0
Όριο θραύσης (MPa)	257,5	189,6
Όριο διαρροής (0,2%) (MPa)	250,4	197,2
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	282,2	526,2



*Διάγραμμα 4.12: Καμπύλες εφελκυσμού πρότυπων δοκιμίων H<sub>2</sub>-20 mA/cm<sup>2</sup>-18h a και b*

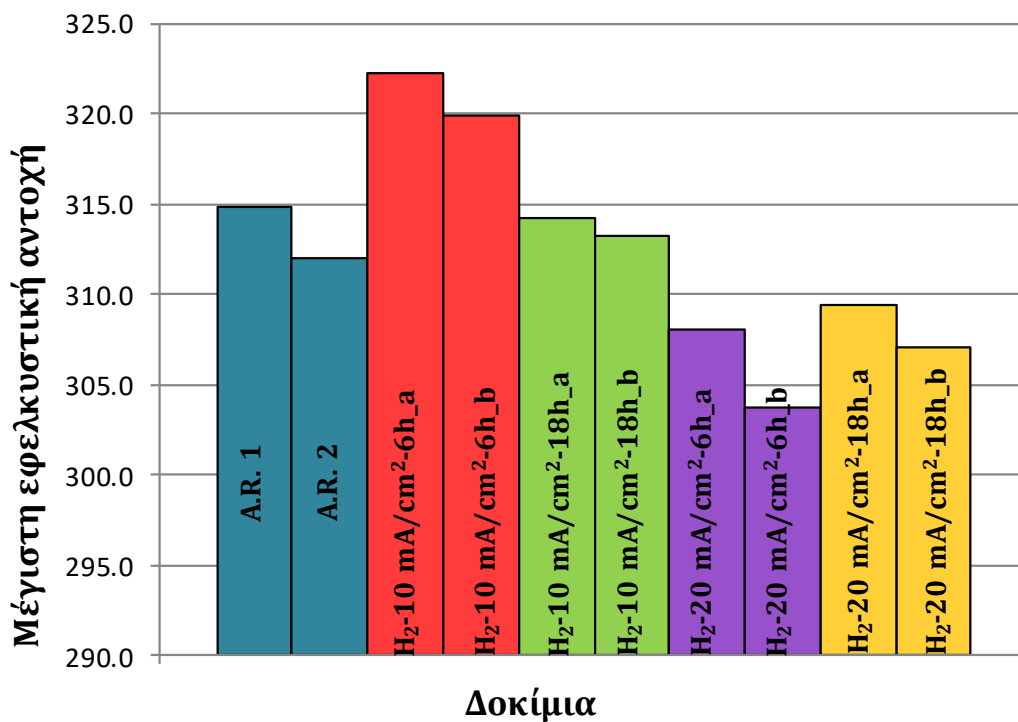
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



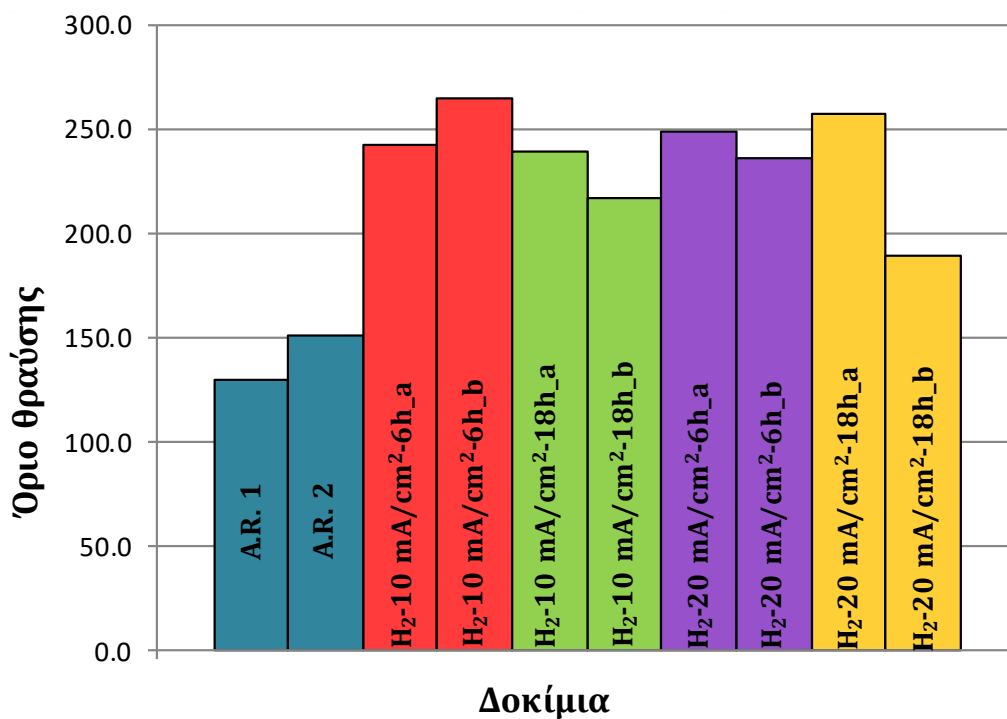
Διάγραμμα 4.13: Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών εφελκυσμού όλων των δοκιμίων

Στα συγκριτικά Διαγράμματα 4.14, 4.15, 4.16 και 4.17 που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του χρόνου έκθεσης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση του ορίου θραύσης, του ορίου διαρροής και του μέτρου ελαστικότητας στα δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση υδρογόνου συγκριτικά με το πρότυπο δοκίμιο. Αντιθέτως, η μέγιστη εφελκυστική αντοχή φαίνεται να μειώνεται όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος και ο χρόνος έκθεσης των δοκιμίων. Εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια  $H_2-10 \text{ mA/cm}^2-6h\_a$  και  $H_2-10 \text{ mA/cm}^2-6h\_b$ , στα οποία η μέγιστη εφελκυστική αντοχή παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη. Οι παραπάνω μεταβολές της μηχανικής συμπεριφοράς του υλικού αποδίδονται στα φαινόμενα ψαθυροποίησης, τα οποία φαίνεται να εντείνονται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του χρόνου έκθεσης. Παρατηρείται δηλαδή, πως τα δοκίμια αποκτούν ψαθυρή συμπεριφορά, που επαληθεύεται και από τις καμπύλες εφελκυσμού (Διαγράμματα 4.8-4.13)

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



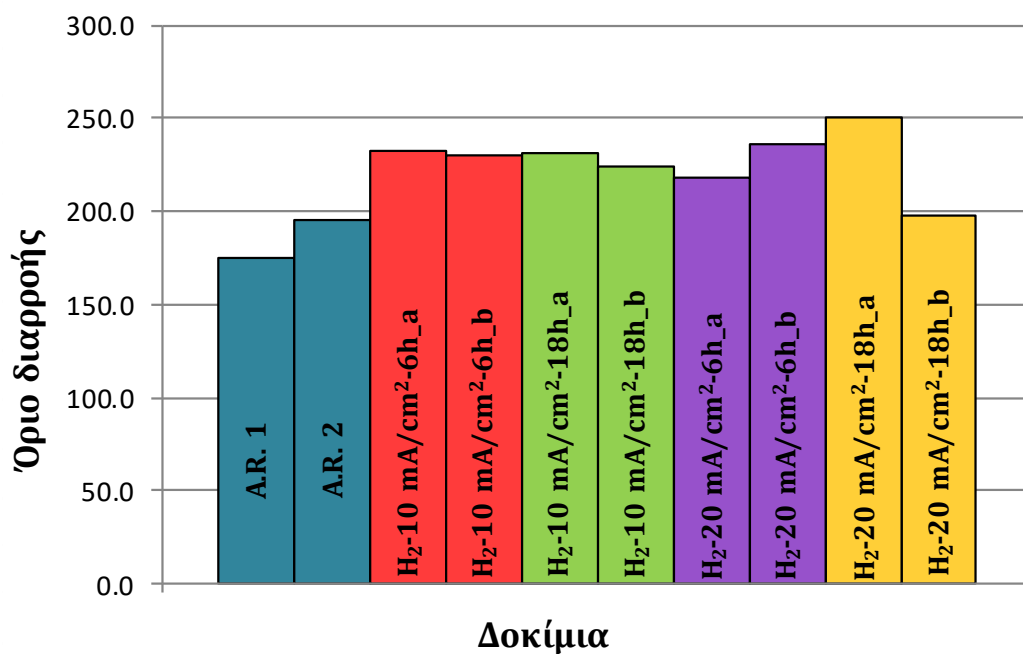
Διάγραμμα 4.14: Συγκριτικό διάγραμμα μέγιστης εφελκυστικής αντοχής των δοκιμίων



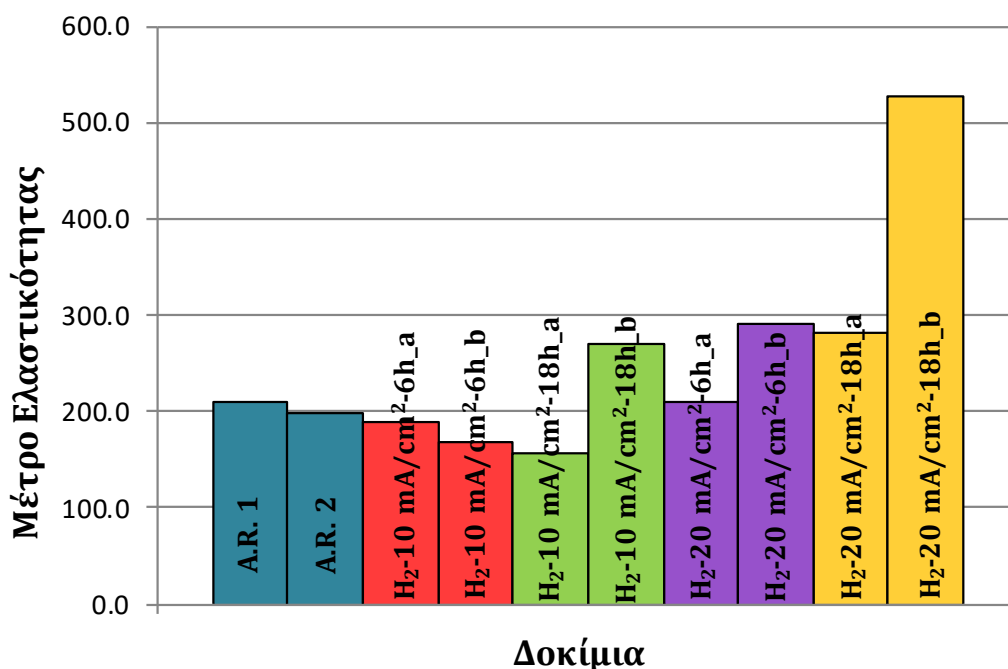
Διάγραμμα 4.15: Συγκριτικό διάγραμμα ορίου θραύσης των δοκιμίων



Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Διάγραμμα 4.16: Συγκριτικό διάγραμμα ορίου διαρροής των δοκιμών



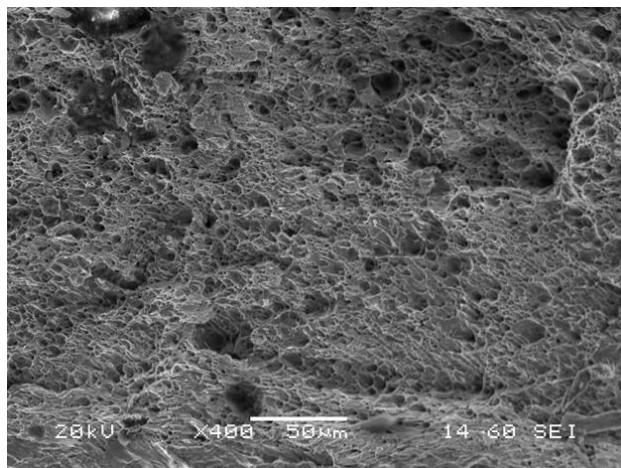
Διάγραμμα 4.17: Συγκριτικό διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας των δοκιμών

#### 4.7. Θραυστογραφίες στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM

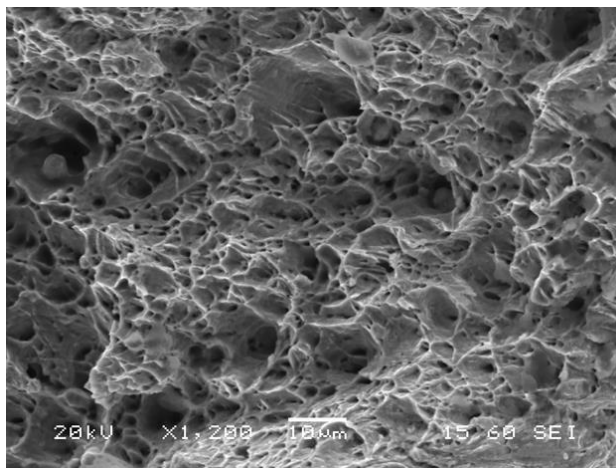
Για καλύτερη μελέτη των δοκιμών κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν οι επιφάνειες θραύσης των δοκιμών που αστόχησαν στην δοκιμή εφελκυσμού. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε ένα από τα δυο πρότυπα δοκίμια και για κάθε διαφορετική πυκνότητα ρεύματος και χρόνο έκθεσης εξετάστηκε επίσης ένα δοκίμιο. Οι θραυστογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προέρχονται τόσο από την ανίχνευση δευτερογενών (SEI) όσο και από την ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES).

##### 4.7.1. Πρότυπο Δοκίμιο 2 (As Received)

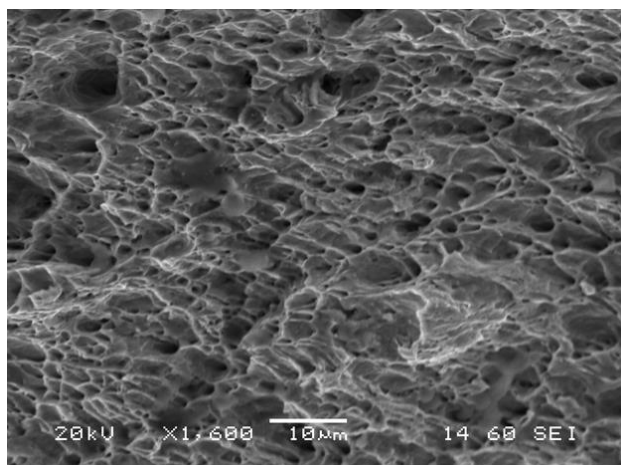
Στις *Εικόνες 4.55, 4.56, 4.57 και 4.58* που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιφάνεια θραύσης του πρότυπου δοκιμίου 2 (As Received) στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, στις *Εικόνες 4.55, 4.56 και 4.57* όπου έγινε ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων, απεικονίζεται καθαρά το ανάγλυφο της επιφάνειας θραύσης. Πρόκειται για όλκιμη θραύση, καθώς η επιφάνεια θραύσης έχει την μορφολογία κυπέλλου-κώνου χαρακτηριστική της πλαστικής παραμόρφωσης που έχει υποστεί το δοκίμιο. Στις θραυστογραφίες χαρακτηριστικές είναι οι μικρές κοιλότητες της επιφάνειας θραύσης, οι οποίες αναπτύχθηκαν κατά την πλαστική παραμόρφωση στην δοκιμή εφελκυσμού. Επιπλέον, η όλκιμη θραύση επαληθεύεται από τις καμπύλες εφελκυσμού των δύο πρότυπων δοκιμών. Στην *Εικόνα 4.58* αποτυπώνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας και δεν παρατηρείται κάποια έντονη διαφοροποίηση στην φωτεινότητα των θραυστογραφιών καθώς τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια σκεδάζονται κυρίως από άτομα σιδήρου.



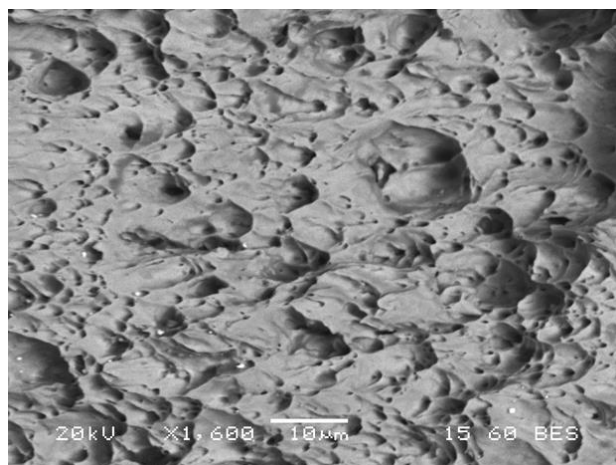
*Εικόνα 4.55: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x400*



*Εικόνα 4.56: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x1200*



*Εικόνα 4.57: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x1600*

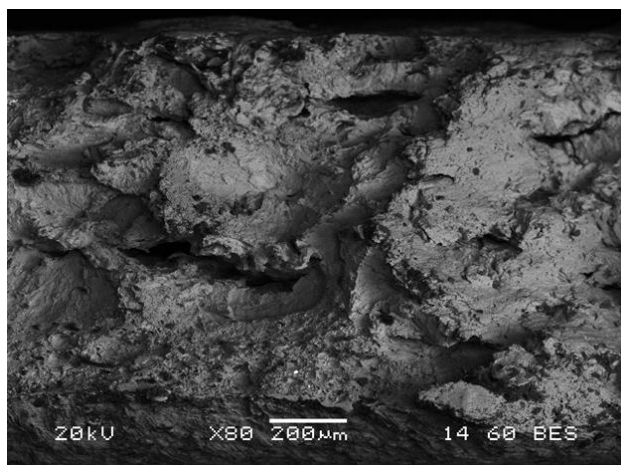


*Εικόνα 4.58: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) πρότυπου δοκιμίου 2 σε μεγέθυνση x1600*

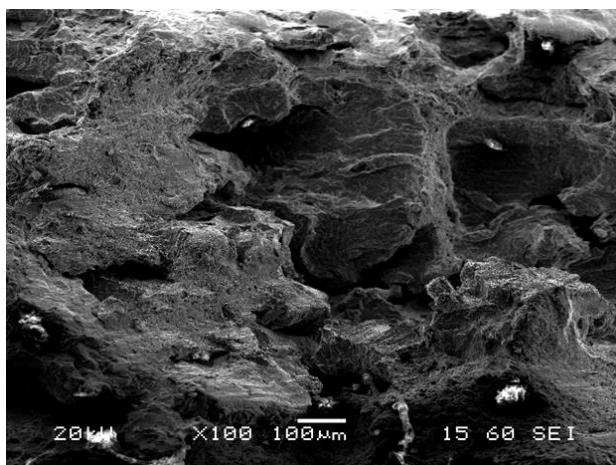
#### 4.7.2. Δοκίμιο 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h

Στις *Εικόνες 4.59, 4.60, 4.61, 4.62 και 4.63* που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h, όπως παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στην *Εικόνα 4.60* απεικονίζεται καθαρά το ανάγλυφο της επιφάνειας θραύσης. Από τις θραυστογραφίες αυτές φαίνεται πως πρόκειται για ψαθυρή θραύση και πιο συγκεκριμένα η θραύση έγινε περικρυσταλλικά, εξαιτίας της εξασθένησης των ορίων των κόκκων λόγω της προσρόφησης ατόμων υδρογόνου στο δοκίμιο. Η ψαθυρή θραύση των δοκιμίων 10 mA/cm<sup>2</sup>-6h φαίνεται και από τις καμπύλες εφελκυσμού. Παρατίθενται επίσης, εικόνες από ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) (*Εικόνες 4.59, 4.61 και 4.63*). Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί η παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου στην επιφάνεια θραύσης.

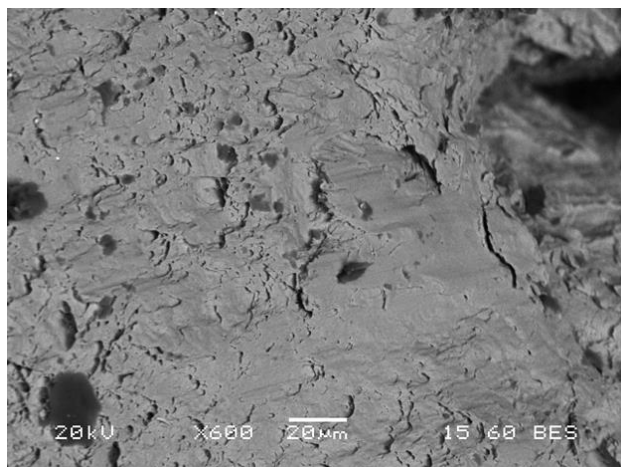
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



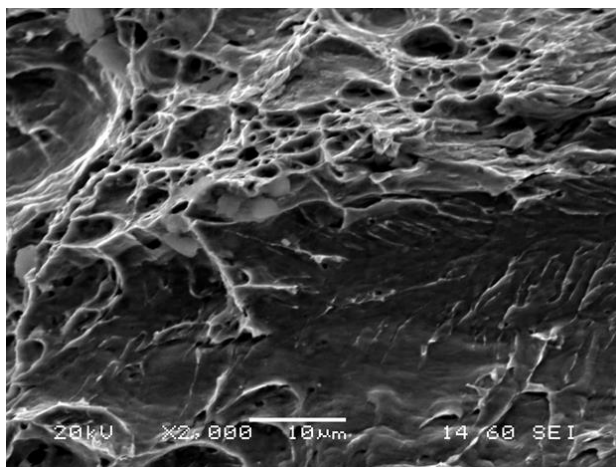
**Εικόνα 4.59:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -6h σε μεγέθυνση x80



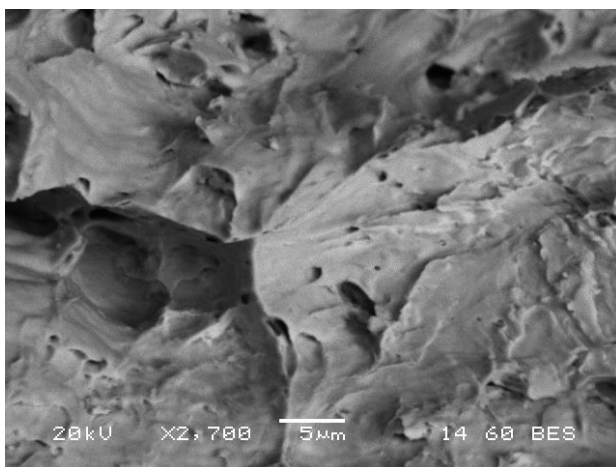
**Εικόνα 4.60:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -6h σε μεγέθυνση x100



**Εικόνα 4.61:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -6h σε μεγέθυνση x600



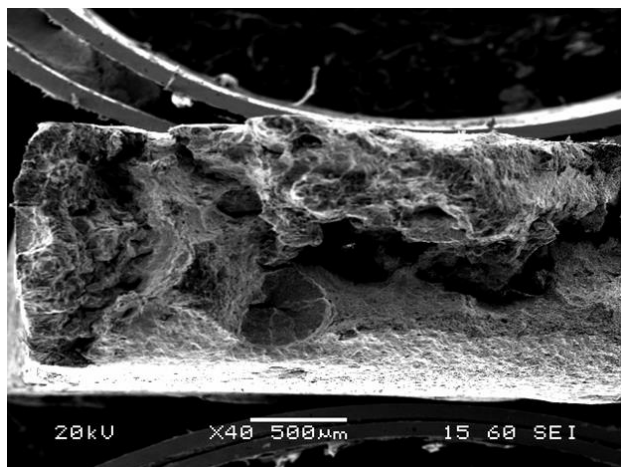
**Εικόνα 4.62:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -6h σε μεγέθυνση x2000



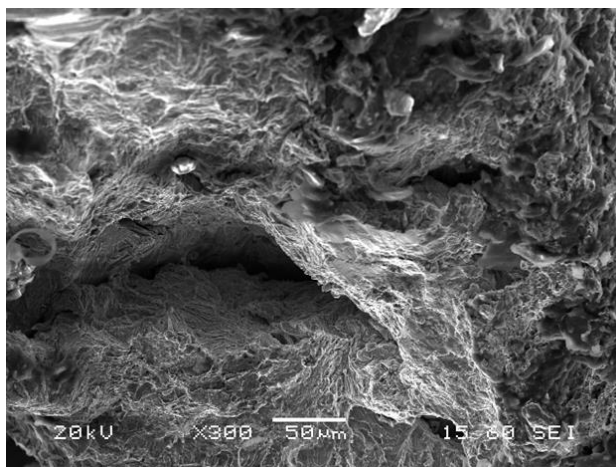
**Εικόνα 4.63:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -6h σε μεγέθυνση  $\times 2700$

#### 4.6.3. Δοκίμιο $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h

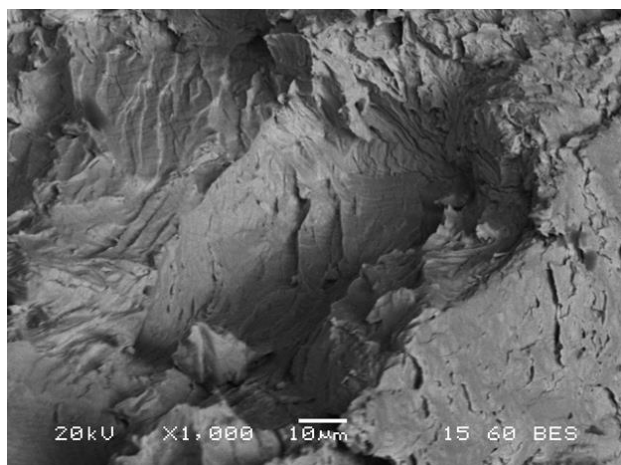
Στις Εικόνες 4.64, 4.65, 4.66, 4.67 και 4.68 που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h, όπως παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στις Εικόνες 4.64, 4.65, 4.67 και 4.68 έγινε ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων και απεικονίζεται το ανάγλυφο της επιφάνειας θραύσης. Στις εικόνες αυτές φαίνεται πως πρόκειται για ψαθυρή θραύση και πιο συγκεκριμένα η θραύση έγινε επίσης περικρυσταλλικά. Παρατίθεται επίσης, εικόνα με ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) (Εικόνα 4.65). Στο δοκίμιο  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h παρατηρείται επίσης η παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου.



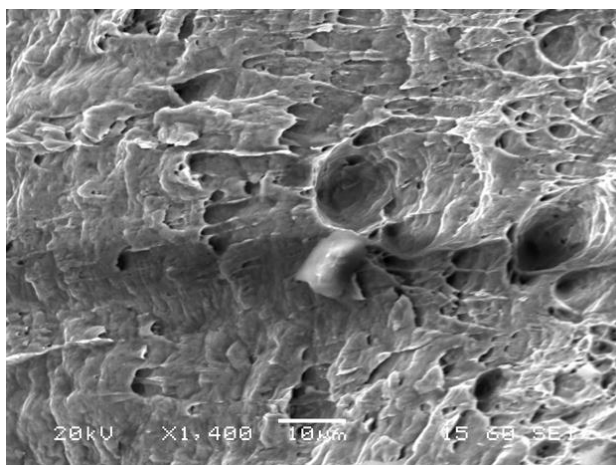
**Εικόνα 4.64:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 40$



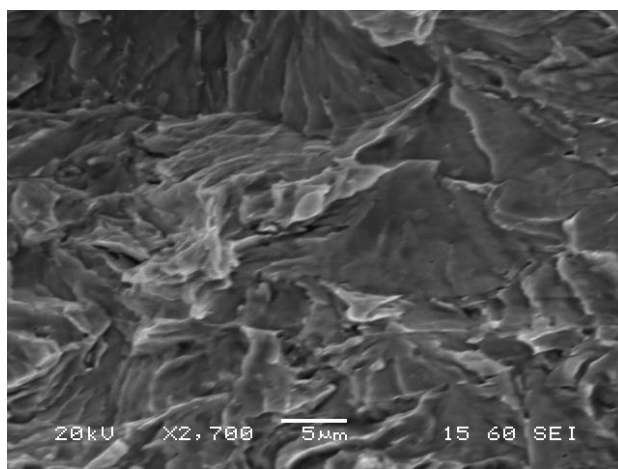
**Εικόνα 4.65:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 300$



**Εικόνα 4.66:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 1000$



**Εικόνα 4.67:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 1400$

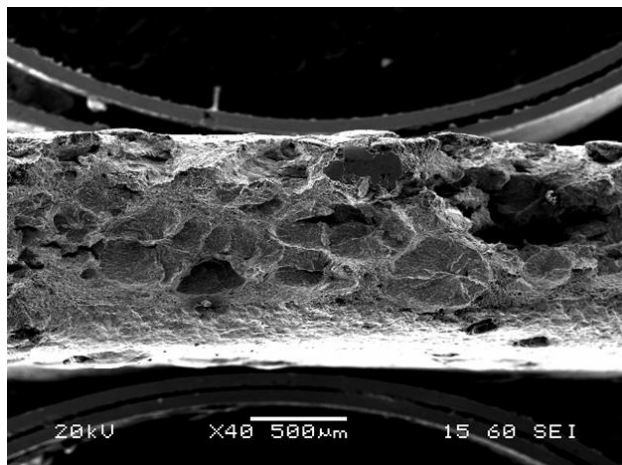


**Εικόνα 4.68:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $10 \text{ mA/cm}^2$ -18h σε μεγέθυνση  $\times 2700$

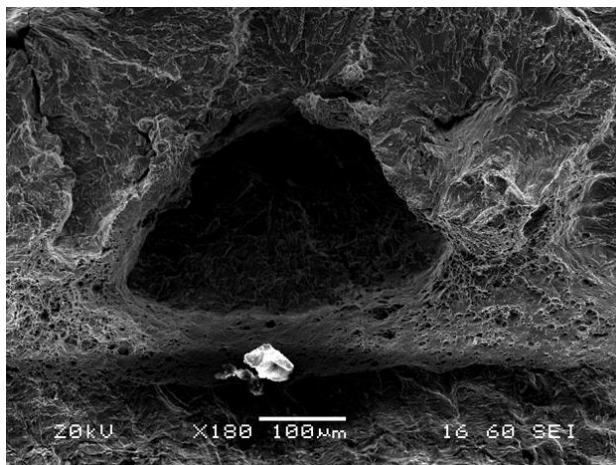
#### 4.6.4. Δοκίμιο $20 \text{ mA/cm}^2$ -6h

Στις Εικόνες 4.69, 4.70, 4.71, 4.72 και 4.73 που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2$ -6h, όπως παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στις εικόνες αυτές απεικονίζεται η επιφάνεια θραύσης και φαίνεται πως πρόκειται για ψαθυρή θραύση και πιο συγκεκριμένα η θραύση έγινε επίσης περικρυσταλλικά. Στο δοκίμιο αυτό παρατηρούνται επίσης οι χαρακτηριστικές ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου.

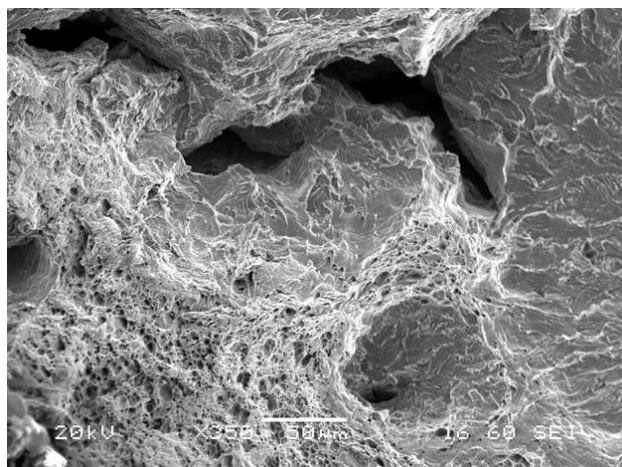
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



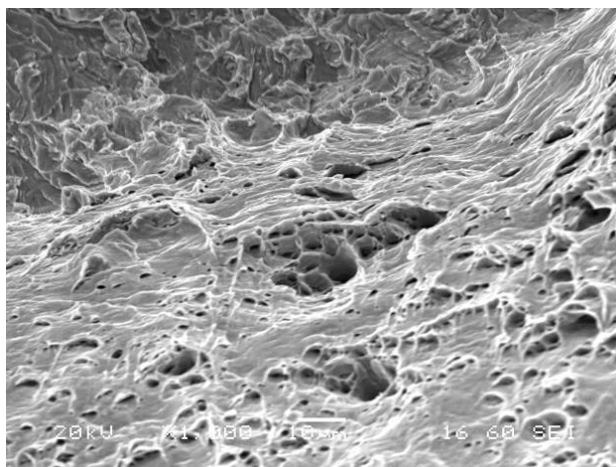
*Εικόνα 4.69: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x40*



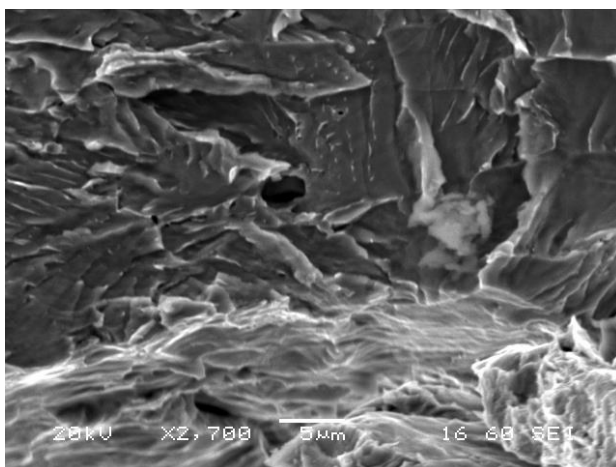
*Εικόνα 4.70: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x180*



*Εικόνα 4.71: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x350*



*Εικόνα 4.72: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-6h σε μεγέθυνση x1000*



**Εικόνα 4.73:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-6h}$  σε μεγέθυνση  $\times 2700$

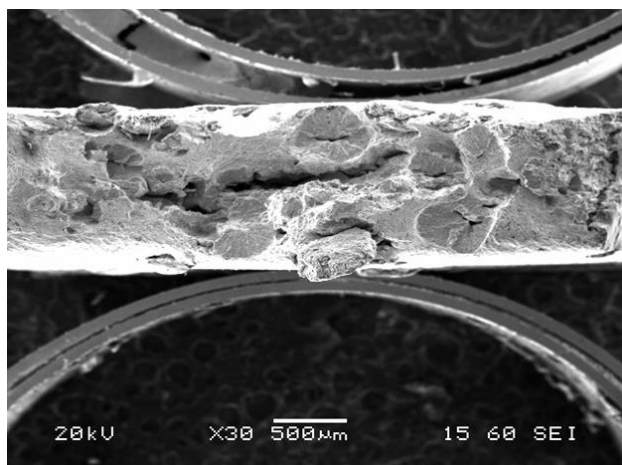
#### 4.6.5. Δοκίμιο $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$

Στις Εικόνες 4.74-4.79 που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι θραυστογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προέρχονται τόσο από την ανίχνευση δευτερογενών (SEI) όσο και από την ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES). Στις Εικόνες 4.74-4.79 έγινε ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων και απεικονίζεται το ανάγλυφο της επιφάνειας θραύσης. Στις εικόνες αυτές φαίνεται πως πρόκειται για ψαθυρή θραύση και πιο συγκεκριμένα η θραύση έγινε επίσης περικρυσταλλικά.

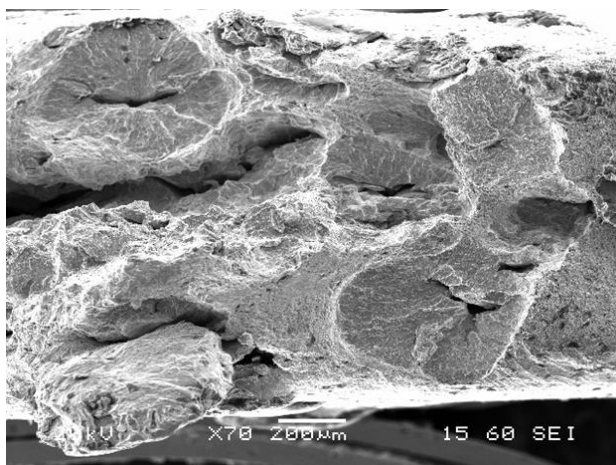
Σε κάθε δοκίμιο που υπέστη καθοδική φόρτιση παρατηρείται η παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου. Στην περίπτωση του δοκιμίου  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  η παρουσία τους είναι εκτεταμένη και το μέγεθος τους πολύ μεγαλύτερο από τις προηγούμενες περιπτώσεις. Επιπλέον, στο δοκίμιο αυτό είναι έντονες οι μορφολογίες τύπου «μάτι ψαριού» (fisheyes morphologies) (Εικόνες 4.75 και 4.76) οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της ψαθυρής θραύσης. Στο δοκίμιο αυτό η επιφάνεια θραύσης είναι πιο επίπεδη και τα φαινόμενα ψαθυροποίησης πιο έντονα από τα προηγούμενα, καθώς το δοκίμιο  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$  έχει φορτιστεί με την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος σε συνδυασμό με τον μεγαλύτερο χρόνο έκθεσης, επομένως τα φαινόμενα ψαθυροποίησης είναι εντονότερα.



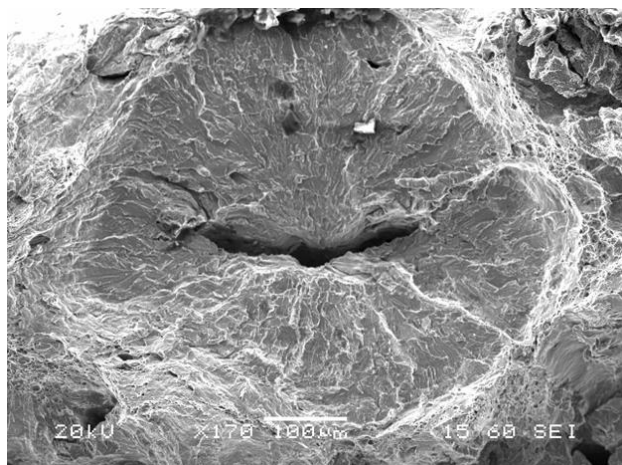
Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



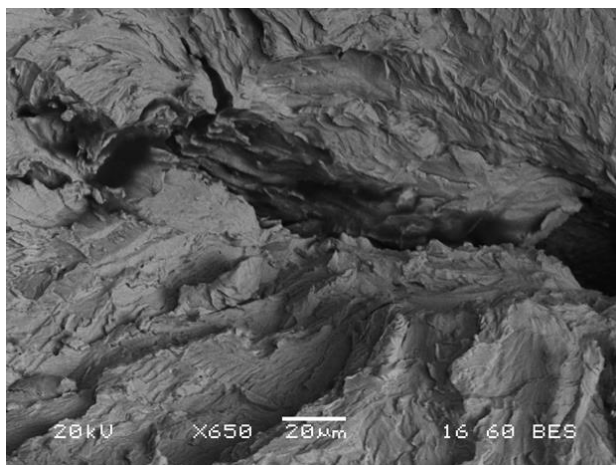
*Εικόνα 4.74: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x30*



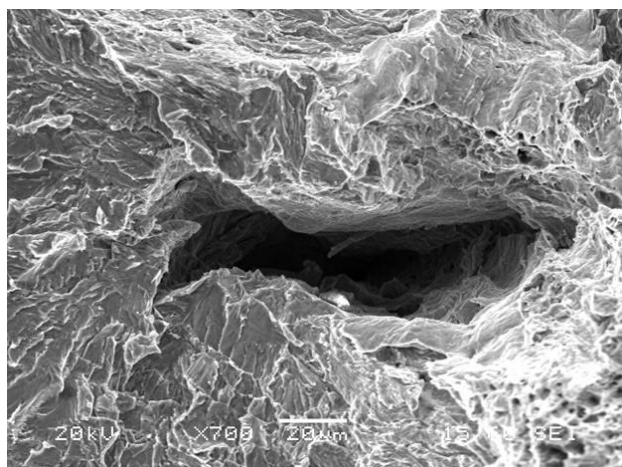
*Εικόνα 4.75: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x70*



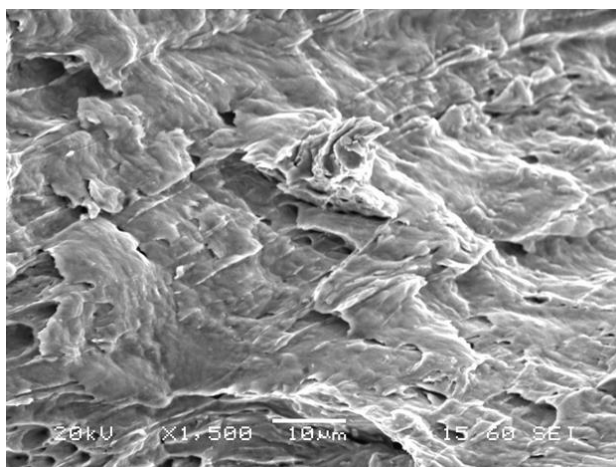
*Εικόνα 4.76: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x170*



*Εικόνα 4.77: Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) δοκιμίου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x650*



**Εικόνα 4.78:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκίμιου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x700



**Εικόνα 4.79:** Θραυστογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) δοκίμιου 20 mA/cm<sup>2</sup>-18h σε μεγέθυνση x1500

#### 4.8. Αποτελέσματα δοκιμών Charpy

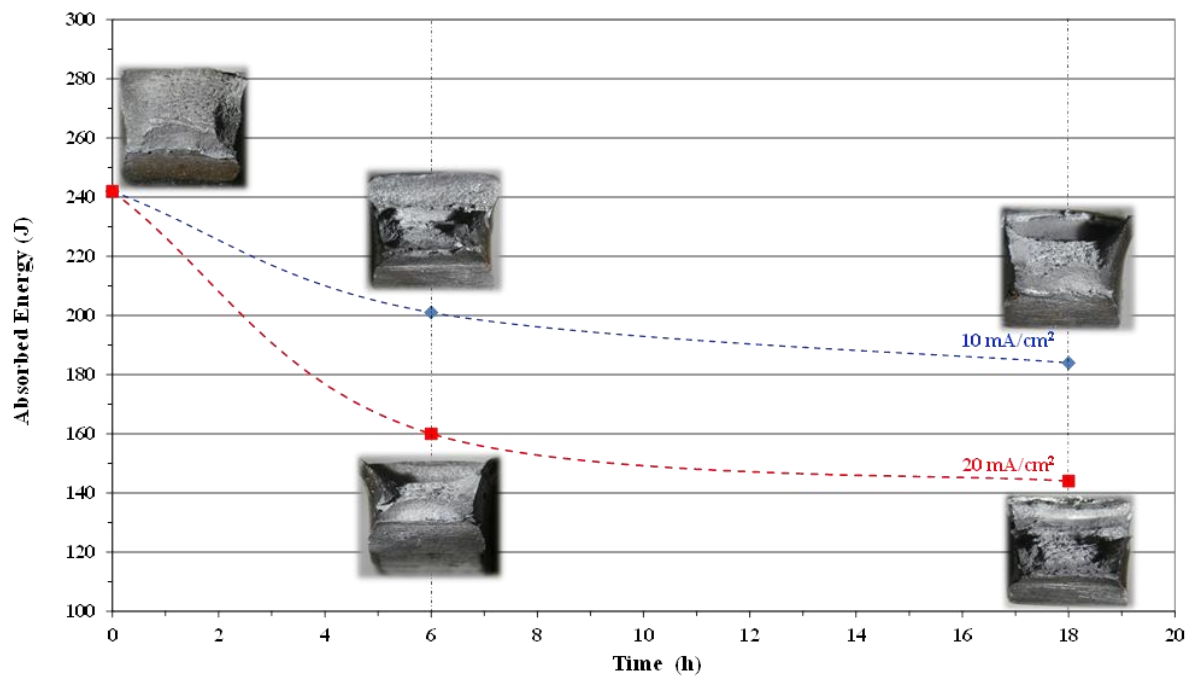
Τα αποτελέσματα των δοκιμών δυσθραυστότητας για τα τέσσερα δοκίμια, που υπέστησαν καθοδική φόρτιση και για το πρότυπο δοκίμιο (A.R.) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.25.

**Πίνακας 4.25:** Αποτελέσματα δοκιμών δυσθραυστότητας

10 mA/cm <sup>2</sup>		20 mA/cm <sup>2</sup>	
Χρόνος (h)	Ενέργεια (J)	Χρόνος (h)	Ενέργεια (J)
0	242	0	242
6	201	6	160
18	184	18	144

Στο Διάγραμμα 4.18 παρουσιάζεται η απορροφούμενη ενέργεια κατά την θραύση των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου. Με την αύξηση του χρόνου έκθεσης και της πυκνότητας του ρεύματος παρατηρείται πως η απορροφούμενη ενέργεια μειώνεται, συνεπώς η ολκιμότητα επίσης μειώνεται. Επομένως όσο εντείνονται οι συνθήκες φόρτισης και τα φαινόμενα ψαθυροποίησης τόσο μειώνεται η ολκιμότητα και η δυσθραυστότητα.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων



Διάγραμμα 4.18: Διάγραμμα απορροφούμενης ενέργειας συναρτήσει του χρόνου

## Κεφάλαιο 5. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στις μικρογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των τεσσάρων δοκιμίων που υπέστησαν καθοδική φόρτιση παρατηρείται η παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου (Hydrogen Induced Cracking) και φλύκταινων υδρογόνου (Hydrogen Blister). Οι φλύκταινες υδρογόνου (HB) εντοπίζονται στην επιφάνεια του δοκιμίου, που βρισκόταν απέναντι από την άνοδο στην καθοδική φόρτιση λόγω της υψηλής συγκέντρωσης υδρογόνου. Οι ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC), εντοπίζονται κυρίως κοντά στην επιφάνεια που ήταν απέναντι από την άνοδο και συνήθως κοντά στις φλύκταινες. Επιπλέον, η πλειονότητα των ρωγμών που είναι κοντά στις φλύκταινες υδρογόνου έχουν σύνθετο σχήμα (συνήθως τύπου III) και σχηματίζουν δίκτυα ρωγμών. Αυτή η παρατήρηση επαληθεύεται από την θεωρία της εσωτερικής πίεσης (Internal Pressure Theory), κατά την οποία οι φλύκταινες στην επιφάνεια είναι το αποτέλεσμα της εσωτερικής διόγκωσης των ρωγμών αυτών [20].

Αρχικά, παρατηρείται στα δοκίμια πως οι ρωγμές αυτές δεν έχουν λεία επιφάνεια αλλά κυματιστή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, η ανάπτυξη μιας ρωγμής έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τοπικής πίεσης υδρογόνου και οδηγεί σε διακοπή της διάδοσης της ρωγμής. Με την πάροδο του χρόνου εισέρχεται στις ρωγμές επιπλέον υδρογόνο και έτσι συνεχίζεται η διάδοση τους. Αυτή η επαναλαμβανόμενη διακοπή και έναρξη της διάδοσης της ρωγμής έχει ως αποτέλεσμα την κυματιστή αυτή επιφάνεια. Η μορφολογία αυτή των ρωγμών και ο τρόπος δημιουργίας τους αναφέρεται στην έρευνα του Xinfeng Li και των συνεργατών του για την επίδραση του χρόνου φόρτισης του υδρογόνου στις φλύκταινες υδρογόνου και στις ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου στον καθαρό σίδηρο [1]. Στην ερευνητική εργασία του Xinfeng Li και των συνεργατών του, αναφέρεται επίσης πως, στα όρια των κόκκων παρατηρούνται μικρές μετατοπίσεις. Οι μικρές αυτές μετατοπίσεις λειτουργούν ως μικροδομικές ατέλειες, οι οποίες παρεμποδίζουν τη διάχυση του υδρογόνου, με αποτέλεσμα την συσσώρευση του στα σημεία αυτά. Η υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου προκαλεί αύξηση των τάσεων στην κορυφή μιας ρωγμής και παράλληλα αποδυνάμωση των δυνάμεων συνοχής στα όρια των κόκκων. Αποτέλεσμα της ταυτόχρονης δράσης των δύο αυτών φαινομένων, είναι η εμφάνιση και η διάδοση των ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC). Τέτοιες μικρές μετατοπίσεις παρατηρούνται και στις μικρογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου (Εικόνα 4.3) της παρούσας διπλωματικής εργασίας και είναι πιθανό να αποτελούν σημεία έναρξης των ρωγμών.

Επιπλέον, οι ρωγμές αυτές εμφανίζονται με τρεις τύπους. Ο τύπος I, όπου η ρωγμή είναι ευθύγραμμη, ο τύπος II, όπου η ρωγμή είναι τεθλασμένη και ο τύπος III, όπου η μορφή της ρωγμής είναι πιο σύνθετη και εμφανίζεται τριπλό σημείο [1]. Παρατηρείται, πως όσο αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος φόρτισης, αλλά και ο χρόνος έκθεσης, τα φαινόμενα ψαθυροποίησης εντείνονται. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζονται περισσότερες ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC) και περισσότερες φλύκταινες υδρογόνου (HB). Επίσης με την αύξηση της πυκνότητας

ρεύματος και του χρόνου φόρτισης παρατηρείται πως το σχήμα των ρωγμών είναι πιο σύνθετο και οι τύποι που συναντώνται κυρίως είναι ο τύπος II και περισσότερο ο τύπος III. Μια ακόμη παρατήρηση είναι πως με την αύξηση των δύο αυτών παραγόντων οι φλύκταινες υδρογόνου εντοπίζονται πιο κοντά η μια στην άλλη και θα μπορούσε αυτό να θεωρηθεί σε κάποιες περιπτώσεις ως σύμπλεγμα.

Σε γενικές γραμμές, οι τιμές σκληρότητας των δοκιμίων που υπέστησαν καθοδική φόρτιση είναι αυξημένες συγκριτικά με αυτές του πρότυπου δοκιμίου (As received) (*Διαγράμματα 4.4, 4.5, 4.6 και 4.7*) όπως αναμενόταν από την θεωρητική προσέγγιση. Ειδικότερα, καταγράφονται υψηλές τιμές σκληρότητας κοντά στην άμεσα εκτιθέμενη επιφάνεια του δοκιμίου και σε σημεία, τα οποία είναι κοντά σε φλύκταινες και σε ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου. Τέλος, οι χαμηλές τιμές του συντελεστή διασποράς προσδίδουν αξιοπιστία στις μετρήσεις, καθώς υποδηλώνουν πως οι τιμές των σκληρομετρήσεων σε κάθε δοκίμιο είναι πολύ κοντά στην μέση τιμή.

Ακόμη, από τα αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού προκύπτει πως τα πρότυπα δοκίμια παρουσιάζουν όλκιμη συμπεριφορά, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα, που υπέστησαν καθοδική φόρτιση, τα οποία παρουσιάζουν ψαθυρή. Στα δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση παρατηρήθηκε αύξηση του ορίου θραύσης, ορίου διαρροής και του μέτρου ελαστικότητας. Ενώ παρατηρήθηκε μείωση της μέγιστης εφελκυστικής αντοχής στα δοκίμια αυτά (*Διαγράμματα 4.14, 4.15, 4.16 και 4.17*). Η μεταβολή αυτή της μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμίων αποδίδεται στα φαινόμενα ψαθυροποίησης. Η όλκιμη και ψαθυρή θραύση αντίστοιχα, αποτυπώνεται και στις θραυστογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Πιο συγκεκριμένα, στις θραυστογραφίες του πρότυπου δοκιμίου, εντοπίζονται οι μορφολογίες «κυπέλλου-κώνου», οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της πλαστικής παραμόρφωσης που υπέστη το δοκίμιο κατά την όλκιμη θραύση. Στα δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση οι επιφάνειες θραύσεις είναι πιο επίπεδες και έντονη είναι η παρουσία ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου. Επιπλέον, παρατηρούνται οι μορφολογίες τύπου «μάτι ψαριού» (fisheyes morphologies) (*Εικόνες 4.75 και 4.76*) οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της ψαθυρής θραύσης. Τέλος, η αστοχία των δοκιμίων φαίνεται να έγινε περικρυσταλλικά των κόκκων φερρίτη.

Πρόσθετα, τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X υποδεικνύουν την ύπαρξη υδριδίων του σιδήρου (FeH), τα οποία φαίνεται να αυξάνονται με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του χρόνου έκθεσης. Σύμφωνα με την θεωρία σχηματισμού υδριδίων ως μηχανισμός αστοχίας, τα υδρίδια φαίνεται να ενισχύουν την διάδοση των ρωγμών, άρα και το φαινόμενο της ψαθυροποίησης λόγω υδρογόνου. Ειδικότερα, σύμφωνα με αυτή την θεωρία σχηματίζονται υδρίδια σε περιοχές μπροστά από τις ρωγμές, λόγω της παρουσίας υδρογόνου και όταν φτάσουν στο κρίσιμο μέγεθος διασπώνται και με αυτόν τον τρόπο ενισχύουν την διάδοση της ρωγμής [25, 20]. Συνεπώς, η ανίχνευση των υδριδίων από την περίθλαση ακτίνων X αποδεικνύει την ύπαρξη τους, η οποία συντελεί στα φαινόμενα ψαθυροποίησης του υλικού.

Επίσης, κατά την εξέταση των δοκιμίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πραγματοποιήθηκαν σε κάποια σημεία στοιχειακές αναλύσεις με χρήση της μικροανάλυσης ακτίνων Χ (EDS, Energy Dispersive System). Πιο συγκεκριμένα, έγιναν αναλύσεις σε κάποιες μικρές ανοιχτόχρωμες περιοχές, οι οποίες είχαν αναπτυχθεί στα όρια των κόκκων του φερρίτη (Εικόνα 4.28). Στις αναλύσεις εντοπίστηκε ποσότητα μαγγανίου και σύμφωνα με την μορφολογία της περιοχής (γωνιώδης), συμπεραίνεται πως πρόκειται για σουλφίδια του μαγγανίου (MnS). Σύμφωνα με την θεωρία της εσωτερικής πίεσης (Internal Pressure Theory) τα σουλφίδια του μαγγανίου μπορεί να αποτελούν θέσεις έναρξης ρωγμής. Αυτό συμβαίνει διότι αρχικά τα άτομα του υδρογόνου συγκεντρώνονται και παγιδεύονται στα όρια των κόκκων και στα σουλφίδια του μαγγανίου. Στην συνέχεια σχηματίζονται ξανά μόρια και εξαιτίας των υψηλών εσωτερικών πιέσεων που δημιουργούνται, παραμορφώνεται πλαστικά το κρυσταλλικό πλέγμα. Τέλος, όταν η εσωτερική πίεση υπερβεί την αντοχή σε εφελκυσμό, τότε αρχίζει η ανάπτυξη ρωγμών στο υλικό [20].

Τα αποτελέσματα από τη δοκιμή δυσθραυστότητας ήταν τα αναμενόμενα με βάση τη θεωρία. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση του χρόνου έκθεσης και της πυκνότητας του ρεύματος παρατηρείται μείωση της απορροφούμενης ενέργειας (Διάγραμμα 4.2), της ολκιμότητας και κατά συνέπεια μείωση της δυσθραυστότητας του υλικού. Συνεπώς τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τα προαναφερθέντα, επιβεβαιώνουν την θεωρία πως όσο εντείνονται οι συνθήκες φόρτισης τόσο αυξάνεται η ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου του υλικού.

## Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα

- Συνοπτικά, όλα τα παραπάνω φαινόμενα ψαθυροποίησης που εντοπίζονται (ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC), φλύκταινες υδρογόνου (HB), υψηλές τιμές σκληρότητας, ψαθυρή συμπεριφορά, υδρίδια του σιδήρου, μορφολογίες τύπου «μάτι ψαριού» κ.λ.π.) δημιουργήθηκαν λόγω της διάχυσης ατόμων υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του χάλυβα. Τα φαινόμενα αυτά φαίνεται να αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του χρόνου έκθεσης.
- Ειδικότερα, οι φλύκταινες υδρογόνου (HB) φαίνεται να αυξάνονται σε μέγεθος και πολλές φορές εμφανίζονται σε συμπλέγματα. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί, πως σύμφωνα με την θεωρία της εσωτερικής πίεσης (Internal Pressure Theory) οι φλύκταινες στην επιφάνεια είναι αποτέλεσμα της εσωτερικής διόγκωσης των ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC). Ακόμη, οι ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC) φαίνεται να αποκτούν πιο σύνθετα μορφολογικά σχήματα και όσο εντείνονται οι συνθήκες φόρτισης συνενώνονται και δημιουργούν δίκτυα ρωγμών. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί πως η πλειονότητα των ρωγμών αυτών στις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται να ξεκινούν από τα όρια των κόκκων.
- Η σκληρότητα των δοκιμίων που υπέστησαν καθοδική φόρτιση είναι υψηλότερη συγκριτικά με του πρότυπου δοκιμίου (As received). Πιο συγκεκριμένα, υψηλές τιμές σκληρότητας μετρήθηκαν κοντά στην άμεσα εκτιθέμενη επιφάνεια του δοκιμίου και κοντά σε περιοχές με φλύκταινες και ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου.
- Στα αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού παρουσιάζεται η μεταβολή της μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμίων από όλκιμη (πρότυπο δοκίμιο) σε ψαθυρή (δοκίμια που υπέστησαν καθοδική φόρτιση). Χαρακτηριστικό είναι πως η παραμόρφωση των πρότυπων δοκιμίων φτάνει το 54%, ενώ του δοκιμίου  $20\text{ mA/cm}^2\text{-18h}$ , το οποίο εκτέθηκε στις εντονότερες συνθήκες φόρτισης, το 14,5%.
- Στα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X ανιχνεύονται υδρίδια του σιδήρου (FeH), οι κορυφές των οποίων φαίνεται να αυξάνονται με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του χρόνου έκθεσης. Τα ψαθυρά αυτά υδρίδια συντελούν στα φαινόμενα ψαθυροποίησης των δοκιμίων.
- Στις θραυστογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) φαίνεται επίσης η μεταβολή της μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμίων από όλκιμη σε ψαθυρή. Η πλαστική παραμόρφωση του πρότυπου δοκιμίου επιβεβαιώνεται από τις μορφολογίες «κυπέλλου-κόνου». Αντίθετα στην επιφάνεια θραύσης των δοκιμίων που υπέστησαν καθοδική φόρτιση εντοπίζονται ρωγμές λόγω διάχυσης υδρογόνου και οι μορφολογίες τύπου «μάτι ψαριού» (fisheyes morphologies), χαρακτηριστικές της ψαθυρής θραύσης.
- Στις στοιχειακές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) εντοπίστηκε ποσότητα μαγγανίου και σύμφωνα με την μορφολογία της

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

περιοχής, προέκυψε πως πρόκειται για σουλφίδια του μαγγανίου (MnS). Τα σουλφίδια αυτά μπορεί να αποτελούν θέσεις έναρξης ρωγμής και να συντελούν στα φαινόμενα ψαθυροποίησης.

- Στα αποτελέσματα από τη δοκιμή δυσθραυστότητας (Δοκιμή Charpy) παρατηρείται μείωση της απορροφώμενης ενέργειας και κατά συνέπεια μείωση της ολκιμότητας και της δυσθραυστότητας όσο εντείνονται οι συνθήκες καθοδικής φόρτισης. Ειδικότερα, το δοκίμιο  $20 \text{ mA/cm}^2\text{-18h}$ , το οποίο εκτέθηκε στις εντονότερες συνθήκες φόρτισης, παρουσιάζει μείωση της απορροφώμενης ενέργειας κατά 40% συγκριτικά με το πρότυπο δοκίμιο.
- Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, οι θεωρίες μηχανισμών της αστοχίας, οι οποίες μπορεί να λειτούργησαν συνδυαστικά στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είναι η θεωρία σχηματισμού υδριδίων (Hydride Formation Theory) και η θεωρία της εσωτερικής πίεσης (Internal Pressure Theory).



## Κεφάλαιο 7. Μελλοντική Έρευνα

Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης υδρογόνου αποτελεί είναι πολύ σημαντικό θέμα, καθώς η αιφνίδια αστοχία υλικών και κατασκευών μπορεί να είναι καταστροφική. Πλήθος μελετών έχουν διεξαχθεί ανά τα χρόνια, όμως πτυχές του του φαινομένου αυτού δεν έχουν διασαφηνιστεί πλήρως. Συνεπώς, προτάσεις για μελλοντική έρευνα αποτελούν:

- Η διερεύνηση του φαινομένου ψαθυροποίησης σε διαφορετικές συνθήκες καθοδικής φόρτισης (πυκνότητα ρεύματος, χρόνος έκθεσης, θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού διαλύματος)
- Η μελέτη του φαινομένου σε υλικά με διαφορετική κραμάτωση (για παράδειγμα με λιγότερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο, με διαφορετικές περιεκτικότητες άνθρακα).
- Η χαρτογράφηση των ρωγμών λόγω διάχυσης υδρογόνου (HIC), των φλυκταίνων υδρογόνου (HB) και γενικότερα των μορφολογιών που δημιουργήθηκαν λόγω της ψαθυροποίησης υδρογόνου. Η χαρτογράφηση αυτή θα έχει ως σκοπό την εύρεση θέσεων με την μέγιστη πιθανότητα αστοχίας, με κύρια εφαρμογή την πρόβλεψη θέσεων αστοχίας σε μεγάλες κατασκευές.
- Τέλος, μεγάλη σημασία έχει η αντιμετώπιση των αστοχιών και η μελέτη για την βέλτιστη λύση ανάλογα τις συνθήκες (για παράδειγμα επικαλύψεις σωληνώσεων για την αποφυγή του φαινομένου).

## Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] X. Li, W. Huang, W. Xubin, Z. Jin, Y. Wang, E. Akiyama και D. Hou, «Effect of hydrogen charging time on hydrogen blister and,» *Corrosion Science* , τόμ. 181, p. 18, 2021.
- [2] I. M. Robertson, P. Sofronis, . A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross και K. E. Nygren , «Hydrogen Embrittlement Understood,» *Metallurgical and Materials Transactions* , τόμ. 46, p. 1085–1103, 2015.
- [3] P. A. Schweitzer, *Fundamentals of Corrosion*, United States of America: Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
- [4] Κ. Γ. Τσαϊμου, *Αρχαιογνωσία των μετάλλων*, Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών, 1997.
- [5] Γ. Ν. Χαϊδεμενόπουλος, *Φυσική Μεταλλουργία*, Αθήνα: ΤΖΙΟΛΑ, 2020.
- [6] Ε. Ν. Ζευγώλης, *Μεταλλουργία Σιδήρου*, Αθήνα : ΟΜΙΛΟΣ ΙΩΝ, 2014.
- [7] Α. Ρεϊζης, *Μελέτη μικροδομής χάλυβα χαμηλής κραμάτωσης μετά από εφαρμογή τάχιστου θερμικού κύκλου*, Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2021.
- [8] Γ. Κ. Τριανταφυλλίδης, *Μεταλλογνωσία*, Αθήνα : ΤΖΙΟΛΑ, 2016.
- [9] N. h. Dhaher, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, Νατζάφ: International Energy and Environment Foundation, 2019.
- [10] Χ.-Σ. Ελευθερίου, *Συσχέτιση μαγνητικών ιδιοτήτων με την μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες φερρομαγνητικών συγγολιμένων χάλυβων*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014.
- [11] A. Benschoter και B. Bramfitt, «Metallography and Microstructures of Low-Carbon and Coated Steels,» *ASM Handbook, ASM International,*, τόμ. 9, p. 588–607, 2004.
- [12] P. Strathern, *Το όνειρο του Μεντελέγιεφ, Η αναζήτηση των στοιχείων από την Αλχημεία στη Χημεία*, Αθήνα : ΤΡΑΥΛΟΣ, 2004.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

- [13] Χ. Φαράντος, ΜΕΛΕΤΗ ΨΑΘΥΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΩΝ ΕΛΑΣΜΑΤΩΝ ΑΑ6082-ΑΑ5083 ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΔΙΑ ΤΡΙΒΗΣ ΜΕ ΑΝΑΔΕΥΣΗ, Αθήνα: ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ , 2018.
- [14] L. Cai, B. Guangqian, G. Xiufeng, L. Yun και H. Yanfang, «Experimental investigation on the hydrogen embrittlement characteristics and mechanism of natural gas-hydrogen transportation pipeline steels,» *Materials Research Express*, τόμ. 1, αρ. 9, 2022.
- [15] T. Carter και L. Cornish, «Hydrogen in metals,» *Engineering Failure Analysis* , τόμ. 8, p. 113–121, 2001.
- [16] Π. Τσακίριδης, Βασικές Αρχές Τεχνολογίας Επιφανειών, Επιφανειακές Κατεργασίες, Αθήνα: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2023.
- [17] Q. Liu, A. D. Atrens, Z. Shi, K. Verbeken και A. Atrens, «Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel,» *Corrosion Science*, τόμ. 87, pp. 239-258, 2014.
- [18] C. G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Las Cruces, New Mexico, USA: Elsevier, 2007.
- [19] K. I. Popov, S. S. Djokic και B. N. Grgur, FUNDAMENTAL ASPECTS OF ELECTROMETALLURGY, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
- [20] Ε. – Α. Π. ΚΥΡΙΑΚΟΠΟΥΛΟΥ, Μελέτη Επίδρασης του Υδρογόνου στη Μηχανική Συμπεριφορά Μεταλλικών Σωληνώσεων Μεταφοράς Πετρελαιοειδών και Υδρογονανθράκων, Αθήνα : ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, 2020.
- [21] K. Christmann, «HYDROGEN ADSORPTION ON METAL SURFACES,» σε *Atomistics of Fracture*, New York , Plenum Press, 1983, pp. 363-389.
- [22] Τ. ΚΩΝ/ΝΟΣ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ X-70, Αθήνα: ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, 2008.
- [23] H. Kozima, «Cold Fusion Phenomenon in Open, Nonequilibrium, Multi-component Systems – Self-organization of Optimum Structure,» *Research Gate*, pp. 134-157, 2012.

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

- [24] O. Barrera, E. Tarleton , H. Tang και A. Cocks , «Modelling the coupling between hydrogen diffusion and the mechanical behaviour of metals,» *Computational Materials Science*, τόμ. 122, pp. 219-228, 2016.
- [25] S. Lynch, «Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms,» σε *Stress Corrosion Cracking*, τόμ. 30, Melbourne , Australia., Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2011, pp. 90-130.
- [26] A. McNabb και P. Foster, «A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels,» *Trans. Met. Soc. AIME*, τόμ. 227, pp. 618-627, 1963.
- [27] H. H. Johnson, N. Quick και A. J. Kumuick, «HYDROGEN TRAPPING MECHANISMS BY PERMEATION TECHNIQUES,» *Scripta METALLURGICA* , τόμ. 13, pp. 67-72, 1979.
- [28] A. Krom, . R. Koers και A. Bakker , «Hydrogen transport near a blunting crack tip,» *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, τόμ. 47, αρ. 4, pp. 971-992, 1999.
- [29] A. Khare, M. Vishwakarma και V. Parashar, «A Review on Failures of Industrial Components due to Hydrogen Embrittlement & Techniques for Damage Prevention,» *International Journal of Applied Engineering Research*, τόμ. 12, αρ. 8, pp. 1784-1792, 2017.
- [30] X. Li, X. Ma, J. Zhang, . E. Akiyama, Y. Wang και X. Song, «Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Difusion,» *Acta Metallurgica Sinica*, τόμ. 33, p. 759–773, 2020.
- [31] I. Robertson, «The effect of hydrogen on dislocation dynamics,» *Engineering Fracture Mechanics*, τόμ. 68, αρ. 6, pp. 671-692, 2001.
- [32] X. REN, Q. ZHOU, G. SHAN, W. CHU, J. LI, Y. SU και L. QIAO, «A Nucleation Mechanism of Hydrogen Blister in Metals,» *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* , τόμ. 39A, pp. 87-97, 2007.
- [33] Δ. ΙΩΑΝΝΙΔΟΥ, ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΗ ΚΑΤΑΝΑΛΙΣΚΟΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΑΔΡΑΝΟΥΣ ΑΕΡΙΟΥ (TIG / GTAW), Αθήνα: ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, 2022.
- [34] Σ. Τριανταφυλλίδης, ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΡΥΚΤΩΝ-ΠΙΕΤΡΩΜΑΤΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ-ΚΡΑΜΑΤΩΝ-ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Αθήνα: Σημειώσεις

Μελέτη Φαινομένων Ψαθυροποίησης Υδρογόνου σε Χάλυβες Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα υπό την Επίδραση Καθοδικής Φόρτισης σε Ηλεκτρολύτη Υψηλής Συγκέντρωσης Υδρογονοκατιόντων

Μαθήματος Ορυκτολογίας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2018.

[35] H. Young και R. Freedman, Πανεπιστημιακή Φυσική, Ηλεκτριμαγνητισμός-Οπτική, Αθήνα : ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΠΑΠΑΖΗΣΗ, 2010.

[36] L. Cai, G. Bai, X. Gao, Y. Li και Y. Hou, «Experimental investigation on the hydrogen embrittlement characteristics and mechanism of natural gas-hydrogen transportation pipeline steels,» *Materials Research Express*, τόμ. 9, 2022.