

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΣΗ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ CASE STUDY

Ανατολίωτη Μαρία

Διπλωματική εργασία

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, Ελλάδα Σεπτέμβριος 2021

© 2021 Ανατολίωτη Μαρία

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπουσα)	Δρ. Ζερβάκη Άννα Εργαστηριακό διδακτικό προσωπικό, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Χαϊδεμενόπουλος Γρηγόρης Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Κερμανίδης Αλέξης Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κυρία Ζερβάκη Άννα για την εμπιστοσύνη που έδειξε κατά τη διάρκεια του ερευνητικού μου έργου, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές της και την ανεκτίμητη βοήθειά της ώστε να μπορέσει να ολοκληρωθεί η διπλωματική μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Χαϊδεμενόπουλο Γρηγόρη και τον κύριο Κερμανίδη Αλέξη για τη συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή εξέτασης. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου Λουλάκη Νικήτα και Ζερλέντη Θοδωρή για την πολύτιμη βοήθειά τους σχετικά με την συγγραφή της συγκεκριμένης εργασίας στη LATEX.

Περίληψη

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη βλάβη ενός αυλού εναλλάκτη θερμότητας εξαιτίας μεταλλικής κονιοποίησης. Η μεταλλική κονιοποίηση είναι ένας τύπος διάβρωσης που εξελίσσεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο εναλλάκτης χρησιμοποιείται για την ψύξη υδρογόνου κατά την διάρκεια της βιομηχανικής διαδικασίας και αποτελεί τμήμα του εξοπλισμού εταιρείας ενέργειας. Το υδρογόνο διέρρεε διαμέσου του σωλήνα, ενώ στην εξωτερική πλευρά του αυλού βρισκόταν βιομηχανικό νερό, το οποίο λειτουργούσε ως ψυκτικό μέσο. Το ρευστό οδηγούνταν στον εναλλάκτη θερμότητας μέσω ενός φέρουλου κατασκευασμένου από κράμα Ni-Cr 602 CA, ενώ ο σωλήνας ήταν κατασκευασμένος από χαμηλά κραματωμένο χάλυβα P11. Η θερμοκρασία εξόδου του ρευστού από τον εναλλάκτη ήταν 370°C. Με σκοπό τη διερεύνηση των αιτιών της αστοχίας και τον προσδιορισμό του προβλήματος πραγματοποιήθηκαν ορισμένες εργαστηριακές πειραματικές αναλύσεις. Στις αναλύσεις αυτές περιλαμβάνονταν οπτικός έλεγχος, χημική ανάλυση, μεταλλογραφία, SEM/EDX και XPS αναλύσεις.

KEYWORDS: μεταλλική κονιοποίηση, διάβρωση, εναλλάκτης θερμότητας, αυλός, σωλήνας, χάλυβας P11, κράμα Ni-Cr 602 CA

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	10
1.1	Σκοπός της εργασίας	10
1.2	Διάβρωση	10
1.3	Περιγραφή του προβλήματος	11
1.4	Γενική περιγραφή και χαρακτηριστικά της μεταλλικής κόνιοποίησης	15
1.4.1	Περιγραφή	15
1.4.2	Χαρακτηριστικά/Προϋποθέσεις	15
2	Βιβλιογραφική ανασκόπηση	16
2.1	Ιστορική αναδρομή	16
2.2	Μεταλλική κόνιοποίηση	16
2.3	Αντιδράσεις	17
2.4	Θερμοκρασίες μεταλλικής κόνιοποίησης	18
2.5	Μηχανισμοί Μεταλλικής Κόνιοποίησης	18
2.5.1	Μηχανισμός αποσύνθεσης των μετασταθών καρβιδίων	19
2.5.2	Μηχανισμός αποσύνθεσης γραφίτη	22
2.5.3	Μηχανισμός επιλεκτικής οξείδωσης καρβιδίων	22
2.6	Μηχανισμοί μεταλλικής κόνιοποίησης σε κράματα σιδήρου, νικελίου και χρωμίου	23
2.7	Θερμοδυναμική	24
2.8	Κινητική	27
3	Εργαστηριακός έλεγχος	29
3.1	Υλικά	29
3.1.1	Χάλυβας P11	29
3.1.2	Κράμα Ni-Cr 602CA	30
3.2	Πειραματική διαδικασία	30
3.2.1	Οπτικός έλεγχος	31
3.2.2	Μεταλλογραφική ανάλυση	31
3.2.3	Χημική ανάλυση	31
3.2.4	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης/τοπικές χημικές αναλύσεις - SEM/EDX	31
3.2.5	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X - XPS	32

4	Αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών	33
4.1	Οπτικός έλεγχος	33
4.2	Μελέτη μικροδομής	38
4.3	Χημική σύσταση του χάλυβα P11	47
4.4	Αποτελέσματα αναλύσεων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης/τοπικές χημικές αναλύσεις - SEM/EDX	47
4.5	Αποτελέσματα αναλύσεων φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X - XPS	58
4.5.1	C-1S και O-1s	59
4.5.2	Fe -2p _{3/2} και Cr -2p _{3/2}	61
5	Συμπεράσματα/Προτάσεις	64
5.1	Συμπεράσματα	64
5.2	Αντιμετώπιση Αστοχίας	66
	Βιβλιογραφία	67

Περιεχόμενα σχημάτων

1.1	Λεπτομέρειες του αυλού εναλλάκτη θερμότητας	12
1.2	Λεπτομέρειες του αυλού εναλλάκτη θερμότητας, υποδεικνύεται το τμήμα το αυλού που μελετήθηκε, καθώς και το σημείο παρουσίασης της διάβρωσης	12
1.3	Λεπτομέρειες αυλού του εναλλάκτη θερμότητας, υποδεικνύονται τα στοιχεία των υλικών	13
1.4	Αυλός που μελετήθηκε	14
1.5	Εσωτερική πλευρά σωλήνα στο σημείο διάβρωσης	14
2.1	Σχηματισμός σεμεντίτη στην επιφάνεια του υλικού	19
2.2	Σχηματισμός γραφίτη πάνω από το στρώμα σεμεντίτη	20
2.3	Αύξηση του στρώματος γραφίτη και μείωση του στρώματος του σεμεντίτη	20
2.4	Αποσύνθεση του σεμεντίτη σε γραφίτη και σίδηρο	20
2.5	Τελικό στάδιο μεταλλικής κονιοποίησης	21
2.6	Εξέλιξη της μεταλλικής κονιοποίησης σε κράματα Ni	22
2.7	Απεικόνιση του τρίτου μηχανισμού μεταλλικής κονιοποίησης	23
2.8	: Διαγράμματα των μηχανισμών μεταλλικής κονιοποίησης που λειτουργούν ως συνάρτηση της σύνθεσης κράματος σε υψηλότερες θερμοκρασίες	24
4.1	Αυλός που μελετήθηκε	33
4.2	Εσωτερική επιφάνει του σωλήνα μετά την κοπή στα τμήματα A1, A2, B1, B2	34
4.3	Εσωτερική επιφάνεια των τμημάτων A1 και B1 στα σημεία εκδήλωσης της διάβρωσης	34
4.4	Διάβρωση στην εσωτερική επιφάνεια του αυλού	35
4.5	Εστιασμένη εικόνα στο σημείο της μεταλλικής κονιοποίησης	35
4.6	Εστιασμένη εικόνα στο σημείο της μεταλλικής κονιοποίησης	36
4.7	Εστιασμένη εικόνα στο σημείο της μεταλλικής κονιοποίησης	36
4.8	Εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα, υποδεικνύεται το τμήμα του αυλού που προστατεύεται από το σωλήνα κράματος Ni-Cr	37
4.9	Εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα	38
4.10	Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της μικροδομής	39
4.11	Μικροδομή της εσωτερικής επιφάνειας του αυλού σε περιοχή που δεν έχει προσβληθεί από μεταλλική κονιοποίηση	39
4.12	Μικροδομή της εσωτερικής επιφάνειας του αυλού σε περιοχή που δεν έχει προσβληθεί από μεταλλική κονιοποίηση	40

4.13	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.1	40
4.14	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, μεγένθυση του σχήματος 4.13	41
4.15	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, μεγένθυση του σχήματος 4.13	41
4.16	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.2	42
4.17	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.2	42
4.18	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.2	43
4.19	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.3	44
4.20	Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.3	44
4.21	Προστατευμένη από το σωλήνα κράματος Ni-Cr περιοχή	45
4.22	Μικροδομή της προστατευμένης από το σωλήνα κράματος Ni-Cr περιοχή	45
4.23	Μικροδομή εξωτερικής επιφάνειας του αυλού	46
4.24	Μικροδομή εξωτερικής επιφάνειας του αυλού	46
4.25	Μικρογραφία SEM σε μία κοιλότητα όπου παρουσιάστηκε μεταλλική κωνιοποίηση (A1.1SEM) και η σχετική ανάλυση EDX	48
4.26	Μικρογραφία SEM σε περιοχή που δεν είχε υποστεί μεταλλική κωνιοποίηση (A1.2) και η σχετική ανάλυση EDX	49
4.27	Μικρογραφία SEM σε μία κοιλότητα όπου παρουσιάστηκε μεταλλική κωνιοποίηση και η σχετική ανάλυση EDX	50
4.28	Μικρογραφία SEM σε μία χαρακτηριστική κοιλότητα εκδήλωσης μεταλλικής κωνιοποίησης και η σχετική ανάλυση EDX	51
4.29	Μικρογραφία SEM σε ένα ελαφρώς προσκολλημένο στοιχείο και η σχετική ανάλυση EDX	52
4.30	Μικρογραφία SEM σε σημείο το οποίο έχει υποστεί μεταλλική κωνιοποίηση και η σχετική ανάλυση EDX	53
4.31	Μικρογραφία SEM σε σημείο το οποίο έχει υποστεί μεταλλική κωνιοποίηση και η σχετική ανάλυση EDX	54
4.32	Σαρώσεις γραμμής στην εσωτερική επιφάνεια του αυλού	55
4.33	Μικρογραφία SEM στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού (τμήμα A1.3) και η σχετική ανάλυση EDX	56
4.34	Μικρογραφία SEM στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού (τμήμα A1.1) και η σχετική ανάλυση EDX	57
4.35	XPS αναλύσεις	58
4.36	Κορυφές HR του C και του O	60
4.37	Κορυφές HR του Fe	62
4.38	Κορυφές HR του Cr	63
5.1	Απεικόνιση του επιπλέον σωλήνα κράματος Ni-Cr	66

Περιεχόμενα πινάκων

3.1	Χημική Σύσταση (%κ.β.) του P11	29
3.2	Χημική Σύσταση (%κ.β.) του κράματος Ni-Cr 602 CA	30
4.1	Χημική Σύσταση του αυλού που μελετήθηκε	47

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Σε πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών απαιτείται η μεταφορά θερμότητας μεταξύ ρευστών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται μέσω των εναλλακτών θερμότητας. Οι εναλλάκτες θερμότητας είναι συσκευές που επιτρέπουν την εύκολη μετάδοση θερμότητας από το ένα ρευστό στο άλλο και συναντώνται σε διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και ανάκτησης θερμότητας, σε συστήματα θέρμανσης και ψύξης, καθώς και σε πολλές άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Ανά τα χρόνια έχει παρατηρηθεί μεγάλος αριθμός αστοχιών στους εξοπλισμούς που χρησιμοποιούνται στα συστήματα εναλλακτών θερμότητας. Οι αστοχίες αυτές αναπτύσσονται με την πάροδο του χρόνου ή/και εξαιτίας των συνθηκών στις οποίες λειτουργεί ο εναλλάκτης. Μία συνηθισμένη αστοχία είναι η διάβρωση που μπορεί να προκληθεί στη μεταλλική κατασκευή του εναλλάκτη και κυρίως στο εσωτερικό των σωλήνων του.

1.1 Σκοπός της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε με σκοπό την εξέταση της αστοχίας αυλού ενός εναλλάκτη θερμότητας. Συγκεκριμένα, στόχος ήταν ο προσδιορισμός και η κατανόηση του μηχανισμού της διάβρωσης που προκάλεσε την αστοχία. Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων πραγματοποιήθηκαν ορισμένες παρατηρήσεις σχετικά με τις συνθήκες και το περιβάλλον λειτουργίας του εναλλάκτη. Τα ακριβή, βέβαια, συμπεράσματα επήλθαν μετά από μια σειρά αναλύσεων του δοκιμίου, που πραγματοποιήθηκαν τόσο σε τμήμα του αυλού που είχε προσβληθεί όσο και σε τμήμα του που είχε παραμείνει αμετάβλητο. Οι αναλύσεις αυτές περιελάμβαναν οπτικό έλεγχο του σωλήνα, χημική ανάλυση του υλικού, μεταλλογραφική ανάλυση, καθώς και αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης/φασματοσκοπία ακτίνων X διάχυσης ενέργειας και με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρικών ακτίνων X σε διάφορα σημεία του δοκιμίου.

1.2 Διάβρωση

Ο όρος διάβρωση αναφέρεται κυρίως σε μεταλλικά υλικά, αλλά μπορεί να αφορά και μη μεταλλικά (πολυμερή, κεραμικά), ενώ περιγράφει την σταδιακή καταστροφή ή φθορά ενός

υλικού εξαιτίας της χημικής ή ειδικότερα ηλεκτροχημικής αντίδρασης του με το περιβάλλον γύρω του. Ο μεγαλύτερος αριθμός μετάλλων συνδέεται χημικά με άλλες ουσίες (οξειδία, σουλφίδια, καρβίδια κ.α.) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα αυτά να μην παρουσιάζονται στην φύση στην καθαρή τους μορφή. Για την απόκτηση καθαρών μετάλλων και την εξαγωγή τους από τις πρόσθετες ουσίες χρειάζεται να δαπανηθεί ενέργεια, η οποία παραμένει στα αμιγή μέταλλα που δημιουργούνται και αντιπροσωπεύει μια πιο υψηλή ενεργειακά κατάσταση από εκείνη που βρίσκονται στη φύση. Όπως είναι λογικό τα καθαρά μέταλλα τείνουν να ελαττώσουν την ενέργεια τους και να επανέλθουν σε εκείνη που διέθεταν στην αρχική τους κατάσταση, με συνέπεια τη διάβρωσή τους. [1] [2]

Αναφέρθηκε και πιο πάνω ότι η διάβρωση επέρχεται είτε από τη χημική είτε από την ηλεκτροχημική αντίδραση του υλικού με το περιβάλλον. Η χημική διάβρωση πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της επίδρασης ξηρών αερίων. Τα μέταλλα όταν βρίσκονται σε ξηρό αέρα δημιουργούν ένα λεπτό στρώμα οξειδίου, το οποίο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος δεν επεκτείνεται καθώς η αντίδραση λαμβάνει τέλος και χρησιμεύει στην προστασία του μετάλλου από περαιτέρω διάβρωση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, βέβαια, το μέταλλο θα συνεχίσει να οξειδώνεται χωρίς περιορισμούς και θα καταλήξει σε οξείδιο. [2]

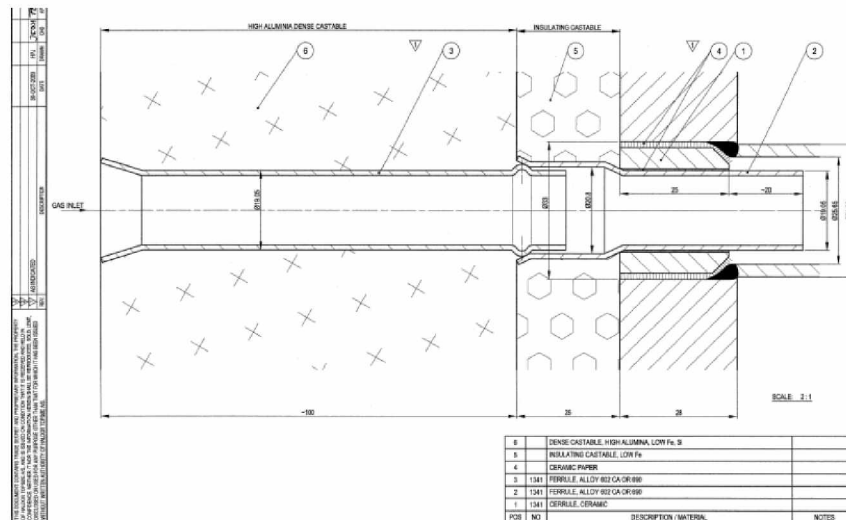
Η ηλεκτροχημική διάβρωση, από την άλλη, λαμβάνει μέρος σε υγρά περιβάλλοντα από αντιδράσεις ηλεκτροδίων. Σε αυτήν τη μορφή διάβρωσης η διαδικασία περιλαμβάνει μία ανοδική αντίδραση, που παράγεται μέσω διαλυτικού μετάλλου, το οποίο παράγει ηλεκτρόνια. Τα τελευταία πρέπει να καταναλώνονται περαιτέρω από μια άλλη διαδικασία που ονομάζεται καθοδική αντίδραση. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την αντίδραση μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω της ηλεκτρικής σύνδεσης. Οι δύο αυτές αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα στην επιφάνεια του υλικού [1].

Η πιο διαδεδομένη μορφή διάβρωσης είναι ο σχηματισμός σκουριάς σε χάλυβες, μια διαδικασία ηλεκτροχημική κατά την οποία όταν το υλικό έρχεται σε επαφή με περιβάλλον που παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά υγρασίας μπορεί να παράγει ηλεκτρόνια, γεγονός που οδηγεί στην αλλοίωση του υλικού δημιουργώντας είτε οπές είτε ρωγμές.

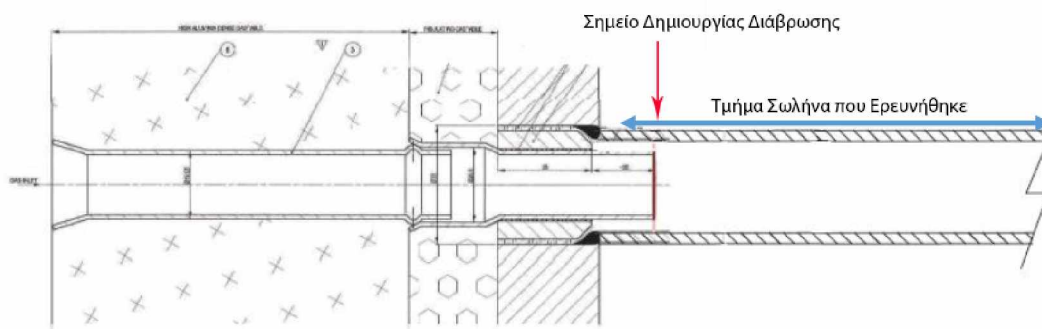
1.3 Περιγραφή του προβλήματος

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αστοχία λόγω φαινομένων διάβρωσης που εντοπίστηκαν σε αυλό που άνηκε σε εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος αποτελούσε τμήμα του εξοπλισμού εταιρείας ενέργειας. Ο εναλλάκτης χρησιμοποιήθηκε για ψύξη υδρογόνου. Πριν τον αυλό το ρευστό διέρρεε εντός ενός σωλήνα προστασίας, ο οποίος είχε σαν σκοπό να δώσει ο κατάλληλος χρόνος, ώστε να μειωθεί σταδιακά η θερμοκρασία του ρευστού, με αποτέλεσμα να προστατεύεται ο αυλός. Ο αυλός είναι κατασκευασμένος από από χάλυβα P11, ενώ το υλικό κατασκευής του προστατευτικού σωλήνα είναι κράμα Ni-Cr 602 CA. Ουσιαστικά η αστοχία που παρουσίασε ο αυλός ήταν μία διαρροή ακριβώς μετά το τέλος της προστατευμένης από το σωλήνα κράματος Ni-Cr περιοχής. Στα σχήματα 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται λεπτομέρειες του αυλού που παρουσίασε διάβρωση. Συγκεκριμένα στο σχήμα 1.2 διακρίνεται με μπλε βέλος το τμήμα του σωλήνα που διερευνήθηκε και το οποίο είχε μήκος 750mm, ενώ με κόκκινο βέλος απεικονίζεται το σημείο που παρουσιάστηκε η

διάβρωση.

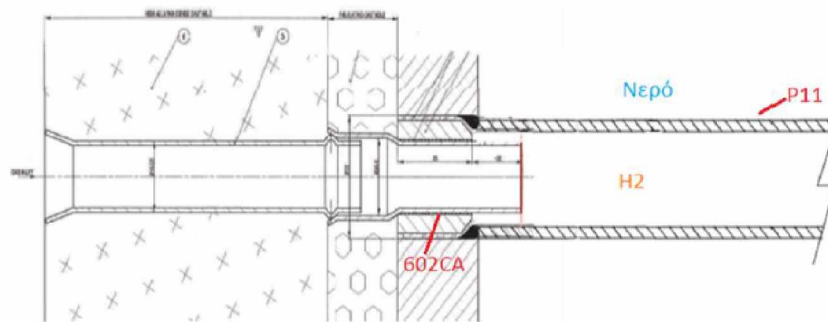


Σχήμα 1.1: Λεπτομέρειες του αιλού εναλλάκτη θερμότητας



Σχήμα 1.2: Λεπτομέρειες του αιλού εναλλάκτη θερμότητας, υποδεικνύεται το τμήμα το αιλού που μελετήθηκε, καθώς και το σημείο παρουσίασης της διάβρωσης

Στο σχήμα 1.3 απεικονίζεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το σύστημα που αστόχησε. Διακρίνεται στα αριστερά ο σωλήνας κράματος Ni-Cr. Εντός του σωλήνα διέρρηε υδρογόνο, το οποίο κατά την έξοδο του από το κράμα Ni-Cr συνέχιζε να ρέει εντός του αυλού (κατασκευασμένος από χάλυβα P11). Παρατηρείται στο σχήμα 1.3 πως ένα κομμάτι του εσωτερικού δακτύλιου περικλείεται από ένα τμήμα του εξωτερικού σωλήνα, δηλαδή ότι ο δακτύλιος εισχωρεί στο σωλήνα για μήκος περίπου 20 mm. Το υδρογόνο που διαπερνούσε το εσωτερικό του κραματικού σωλήνα βρισκόταν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία και πιο συγκεκριμένα στους 370°C. Η επαφή ρευστού-αυλού είναι ανεπιθύμητη όταν το πρώτο έχει αποκτήσει αυτού του ύψους θερμοκρασίες. Για τον παραπάνω λόγο χρησιμοποιήθηκε ο επιπλέον δακτύλιος από κράμα Ni-Cr καθώς θα έδινε τον χρόνο ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία του ρευστού πριν την επαφή του με τον αυλό. Η μείωση της θερμοκρασίας του ρευστού θα επερχόταν σταδιακά εξαιτίας του γεγονότος ότι στην εξωτερική πλευρά του αυλού ερρέε βιομηχανικό νερό που λειτουργούσε ως ψυκτικό μέσο. Όπως θα αναλυθεί και σε επόμενη ενότητα το κράμα Ni-Cr 602 CA παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα διάβρωσης στις υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμα, αξίζει να αναφερθεί ότι το ρευστό αυτό πέρα από υδρογόνο περιείχε κι άλλα στοιχεία, όπως άνθρακα και οξυγόνο.



Σχήμα 1.3: Λεπτομέρειες αυλού του εναλλάκτη θερμότητας, υποδεικνύονται τα στοιχεία των υλικών

Το τμήμα του σωλήνα που δείχνεται με μπλε βέλος στο σχήμα 1.2 παρουσιάζεται και στο σχήμα 1.4. Ο αυλός παραμορφώθηκε στην άκρη (όπως φαίνεται δεξιά) κατά την αφαίρεσή του από τον εναλλάκτη. Στη συνέχεια παρουσιάζεται στο σχήμα 1.5 μία εικόνα από την εσωτερική πλευρά του αυλού στο σημείο της διάβρωσης με εμφανή τα σημάδια της. Πιο εκτεταμένη ανάλυση της μορφολογίας του φαινομένου της διάβρωσης θα ακολουθήσει στο κεφάλαιο 4.



Σχήμα 1.4: Αυλός που μελετήθηκε



Σχήμα 1.5: Εσωτερική πλευρά σωλήνα στο σημείο διάβρωσης

1.4 Γενική περιγραφή και χαρακτηριστικά της μεταλλικής κονιοποίησης

1.4.1 Περιγραφή

Η μεταλλική κονιοποίηση είναι ένας τύπος διάβρωσης που συναντάται συνήθως σε θερμοκρασίες μεταξύ 400-800°C. Αποτελεί ένα σημαντικό και επικίνδυνο πρόβλημα που απασχολεί ιδιαίτερα τις βιομηχανίες πετροχημικών, τους φούρνους πυρόλυσης και τις μονάδες αναμόρφωσης, δηλαδή όσο αναφορά τη σύνθεση αέριου υδρογονάνθρακα που περιέχει κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο με μερικούς υδρατμούς. Ακόμα δυσχεραίνει την λειτουργία βιομηχανικών διαδικασιών θερμικής επεξεργασίας, διαδικασιών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και χημικών διεργασιών στις οποίες λαμβάνουν μέρος οργανικές ενώσεις. Εξαιτίας της δημιουργίας νέων διεργασιών στη βιομηχανία πετροχημικών και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, το φαινόμενο της μεταλλικής κονιοποίησης παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια [3], [4] [5].

1.4.2 Χαρακτηριστικά/Προϋποθέσεις

Τα κύρια χαρακτηριστικά του φαινομένου είναι σύμφωνα με προηγούμενους ερευνητές [4], [5] είναι:

- περιβάλλον με έντονη την παρουσία άνθρακα
- εύρος θερμοκρασίας συνήθως 400-800°C
- όψη τοπικών ή γενικών κοιλιοτήτων ή/και ολική απώλεια της επιφάνειας
- προϊόν σε μορφή σκόνης που αποτελείται από γραφίτη, καρβίδια και οξείδια

Κεφάλαιο 2

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Ιστορική αναδρομή

Το φαινόμενο της μεταλλικής κονιοποίησης έχει αναγνωριστεί πριν από τις αρχές του εικοστού αιώνα. Από το 1876 παρατηρήθηκαν σημάδια φθοράς σιδήρου σε περιβάλλον που περιείχε μονοξειδίο του άνθρακα από τον Pattinson [4], [3]. Τον όρο, όμως, συγκεκριμένα «μεταλλική κονιοποίηση» χρησιμοποίησε για πρώτη φορά ο Camp το 1945 [4], [3]. Στη συνέχεια ακολούθησαν αρκετοί ερευνητές που ασχολήθηκαν με αυτή τη μορφή ενανθράκωσης, όπως ο Prange, ο οποίος ξεκίνησε τις μελέτες σχετικά με τους μηχανισμούς της μεταλλικής κονιοποίησης, ενώ όπως θα αναφερθεί και σε επόμενες ενότητες οι τρεις βασικοί μηχανισμοί αναπτύχθηκαν από τους Hochman, Grabke και Pippel που ερεύνησαν τον πρώτο τύπο, τους Hultgren, Hillert και Natesan που ανέπτυξαν το δεύτερο μηχανισμό, καθώς και τον Chun που ασχολήθηκε με την τρίτη μορφή εκδήλωσης της μεταλλικής κονιοποίησης.

2.2 Μεταλλική κονιοποίηση

Η μεταλλική κονιοποίηση είναι ένας τύπος διάβρωσης μετάλλων όπου χαρακτηρίζεται και ως καταστροφική μορφή ενανθράκωσης. Λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες μετά από κάποια αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας, είτε από επισκευές ή από αλλαγές του υλικού. Έχει τη μορφή τοπικών ή/και γενικών κοιλιοτήτων και οπών, οι οποίες μπορούν να εξελιχθούν και να οδηγήσουν σε απώλεια υλικού από την επιφάνεια του μετάλλου. Κατά το φαινόμενο η εναπόθεση άνθρακα πάνω και μέσα στα μέταλλα ή στα κράματά τους οδηγεί σε αποσύνθεση με την μορφή λεπτών μεταλλικών καρβιδίων, καθαρού μετάλλου και σε σκόνη άνθρακα [6].

Εξελίσσεται κυρίως σε περιβάλλον όπου η ενεργότητα του άνθρακα πρέπει να υπερβαίνει κατά πολύ τη μονάδα ($a_c \gg 1$). Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του άνθρακα στο περιβάλλον όπου βρίσκεται το υλικό θα πρέπει να είναι αρκετά ισχυρή. Ακόμα, αναπτύσσεται σε περιβάλλοντα που περιέχουν μονοξειδίο του άνθρακα ή/και υδρογονάνθρακες, με γραφίτη ως πρότυπη κατάσταση και με χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου, καθώς επίσης εξελίσσεται και σε επιλεκτικά οξειδωτικές ατμόσφαιρες. Το φαινόμενο αυτό προκαλείται

από την υψηλή θερμοδυναμική τάση σχηματισμού γραφίτη. Ουσιαστικά, ο σχηματισμός του τελευταίου στα υλικά και η ανάπτυξη του είναι η αιτία που οδηγεί στην καταστροφή τους. Αυτή η κατάσταση μπορεί να προκύψει καθώς σημαντικές αντιδράσεις αέριας φάσης καθυστερούν να έλθουν σε ισορροπία και παράλληλα εξαιτίας της έλλειψης καταλύτη δεν αποθέτουν άνθρακα. Αυτός ο υπερκορεσμός του αερίου οδηγεί σε μεταλλική κωνιοποίηση. Το εύρος της θερμοκρασίας όπου εμφανίζεται το φαινόμενο είναι συνήθως 400-800°C. Ο ρυθμός αύξησης των κοιλοτήτων που δημιουργούνται, δηλαδή η ταχύτητα του φαινομένου μπορεί να φτάσει και το 1mm/μήνα στους ανοξειδωτες χάλυβες και μία τάξη μεγέθους πιο πάνω στους χαμηλά κραματωμένους χάλυβες, γεγονός που καθιστά τη μεταλλική κωνιοποίηση μία αρκετά επικίνδυνη μορφή διάβρωσης [4].

Η μεταλλική κωνιοποίηση προσβάλλει κυρίως υλικά που παρουσιάζουν ευαισθησία στο φαινόμενο, όπως είναι ο σίδηρος, οι υψηλά και χαμηλά κραματωμένοι χάλυβες, το νικέλιο, το κοβάλτιο, καθώς και τα κράματά τους [7]. Εξαιτίας αυτής της μορφής διάβρωσης τα παραπάνω υλικά αποσυντίθενται σε μορφή σκόνης με αποτέλεσμα να χάνουν κάποιες επιθυμητές ιδιότητες τους. Είναι ένα σημαντικό πρόβλημα στις βιομηχανίες πετροχημικών, κυρίως στους φούρνους πυρόλυσης και στις μονάδες αναμόρφωσης, δηλαδή στο αέριο σύνθεσης υδρογονανθράκων που περιέχει κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο καθώς και μερικούς υδρατμούς. Ακόμα, αποτελεί πρόβλημα στις βιομηχανικές διαδικασίες θερμικής επεξεργασίας, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και σε χημικές διεργασίες στις οποίες λαμβάνουν μέρος οργανικές ενώσεις [4], [3].

Συνοψίζοντας η μεταλλική κωνιοποίηση πραγματοποιείται κάτω από κάποιες προϋποθέσεις. Αρχικά, θα πρέπει να υπάρχει η παρουσία μετάλλου που δεν χαρακτηρίζεται από αντοχή σε αυτή τη μορφή διάβρωσης, έπειτα η ενεργότητα του άνθρακα απαιτείται να είναι πολύ μεγαλύτερη της μονάδας ($a_c \gg 1$) και τέλος να υπάρχει παρουσία υψηλής θερμοκρασίας.

2.3 Αντιδράσεις

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις μεταφοράς άνθρακα από την ατμόσφαιρα στο υλικό είναι οι εξής:

η ανοδική αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO):



η αντίδραση Boudouard:



και η διάσπαση υδρογονανθράκων, όπως το μεθάνιο:



Η αντίδραση Boudouard (σχέση 2.2) επηρεάζει το φαινόμενο της μεταλλικής κονιοποίησης αποκλειστικά όταν η αναλογία p_{CO} / p_{H_2} παίρνει μεγάλες τιμές, όπου p_{CO} και p_{H_2} είναι η μερική πίεση του CO και η μερική πίεση του H_2 αντίστοιχα. Από την άλλη, η αντίδραση που δίνεται από την σχέση 2.3 είναι σημαντική για το φαινόμενο μόνο όταν είναι και η p_{H_2} αρκετά υψηλή [8].

2.4 Θερμοκρασίες μεταλλικής κονιοποίησης

Η θερμοκρασία επηρεάζει τους ρυθμούς με τους οποίους πραγματοποιούνται οι διεργασίες που λαμβάνουν μέρος στη δημιουργία της μεταλλικής κονιοποίησης, καθώς και τις κινητήριες δυνάμεις της αντίδρασης που εκφράζει τον υπερκορεσμό της αέριας φάσης με άνθρακα.

Η ανοδική αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα (σχέση 2.1) καθώς και η αντίδραση Boudouard (σχέση 2.2) χρειάζονται χαμηλές θερμοκρασίες με σκοπό την αύξηση της ενεργότητας του άνθρακα άνω της μονάδας. Αντίθετα, η διάσπαση υδρογονανθράκων που καθορίζεται από την σχέση 2.3 απαιτεί αποκλειστικά υψηλές θερμοκρασίες ώστε να επιτευχθεί η προϋπόθεση για την επίτευξη μεταλλικής κονιοποίησης, δηλαδή $a_c > 1$. [9]

Η μεταλλική κονιοποίηση, θεωρητικά, έχει τη δυνατότητα να πραγματοποιηθεί σε οποιαδήποτε υψηλή θερμοκρασία, με την προϋπόθεση η ενεργότητα του άνθρακα να είναι αρκετά μεγαλύτερη της μονάδας. Πρακτικά όμως λαμβάνει μέρος συνήθως σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400-800°C [8], [7]. Ωστόσο το εύρος της θερμοκρασίας δεν έχει προσδιοριστεί απόλυτα, καθώς διαφέρει ανάλογα τις πηγές. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι η θερμοκρασία λαμβάνει τιμές από 400-900°C [10], [6], [11] ή 450-800°C [4], [12]. Ακόμα, η καταστροφική αυτή μορφή ενανθράκωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε θερμοκρασίες ως της τάξης των 1100°C στη βιομηχανία θερμικής επεξεργασίας [3].

Σε κρίσιμες θερμοκρασίες 400-800°C χρησιμοποιούνται κυρίως χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο καθώς και κράματα νικελίου. Εκεί η μεταλλική κονιοποίηση αρχίζει τοπικά, όπου η επίστρωση οξειδίου αποτυγχάνει και καταλήγει σε δημιουργία κοιλοτήτων και οπών. Το προϊόν της διάβρωσης αναπτύσσεται από τις οπές και παρασύρεται κυρίως με τα αέρια της διεργασίας ταχείας ροής, ενώ έχει την όψη προεξοχών [7].

2.5 Μηχανισμοί Μεταλλικής Κονιοποίησης

Έχουν διατυπωθεί κυρίως τρεις μηχανισμοί μεταλλικής κονιοποίησης:

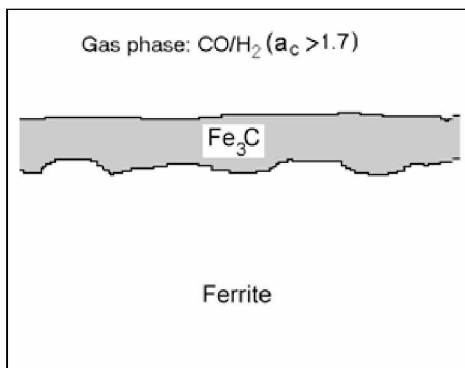
- Πρώτος μηχανισμός: αποσύνθεση των μετασταθών καρβιδίων
- Δεύτερος μηχανισμός: αποσύνθεση γραφίτη
- Τρίτος μηχανισμός: επιλεκτική οξείδωση καρβιδίων

Στις επόμενες υποενότητες θα αναλυθεί λεπτομερώς ο κάθε μηχανισμός ξεχωριστά.

2.5.1 Μηχανισμός αποσύνθεσης των μετασταθών καρβιδίων

Ο πρώτος μηχανισμός, που υποστηρίχθηκε αρχικά από τον Hochman [3],[10] και στη αργότερα ερευνήθηκε κι από τους Grabke και Pippel [10],[12] αναφέρει ότι σε υλικά όπως ο Fe και χαμηλά κραματωμένοι χάλυβες, σε περιβάλλοντα H_2 -CO- H_2O , κατά το φαινόμενο της μεταλλικής κονιοποίησης, αρχικά γίνεται μεταφορά άνθρακα από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του υλικού και το μέταλλο γίνεται υπερκορεσμένο, $a_c > 1.7$ (σχέση 2.1 και σχέση 2.2). Ο άνθρακας που απορροφάται από το μέταλλο αντιδρά, οπότε δημιουργείται ένα στρώμα σεμεντίτη (Fe_3C) (σχήμα 2.1) κυρίως στην επιφάνεια αλλά και στα όρια των κόκκων, με χαρακτηριστικές προεξοχές στη φάση του χυτού μετάλλου [7]. Το στρώμα αυτό λειτουργεί σαν εμπόδιο για περαιτέρω μεταφορά άνθρακα στο μέταλλο, με αποτέλεσμα η ενεργότητα του άνθρακα να αυξάνεται.

Η αντίδραση σχηματισμού σεμεντίτη δίνεται από την σχέση:



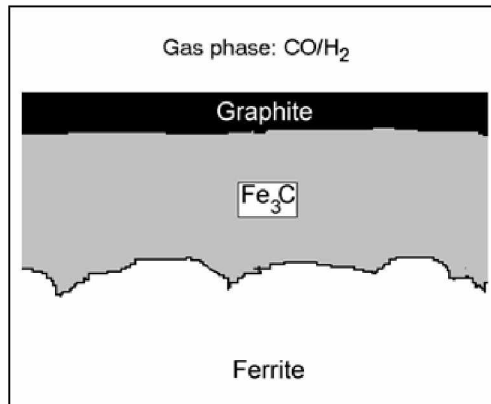
Σχήμα 2.1: Σχηματισμός σεμεντίτη στην επιφάνεια του υλικού

Στη συνέχεια καθώς ο άνθρακας διαχέεται στο υλικό παρουσιάζεται κορεσμός του σεμεντίτη. Αυτό έχει ως απόρροια την εναπόθεση γραφίτη στην επιφάνεια του υλικού. Στο σχήμα 2.2 που ακολουθεί απεικονίζεται ο σχηματισμός γραφίτη πάνω από το στρώμα του σεμεντίτη.

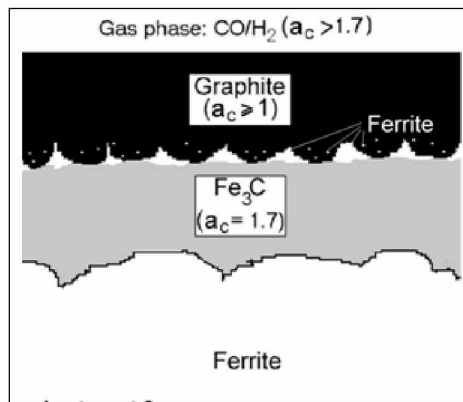
Καθώς το στρώμα του γραφίτη μεγαλώνει, (σχήμα 2.3), παρατηρείται μείωση της ενεργότητας του άνθρακα, γεγονός που καθιστά το σεμεντίτη ασταθή και έτσι οδηγεί σε αποσύνθεση του σε γραφίτη και σίδηρο (σχήμα 2.4). Ο τελευταίος διαχέεται προς τα έξω μέσω του γραφίτη. Τα άτομα του συσσωρεύονται σχηματίζοντας λεπτά σωματίδια. Ο άνθρακας μεταφέρεται σε αυτά τα σωματίδια πάλι από την ατμόσφαιρα, σε περιβάλλον ενεργότητας του άνθρακα $a_c > 1$, μέσω της αντίδρασης που δίνεται από την σχέση 2.1. Τα άτομα άνθρακα του σεμεντίτη προσκολλώνται στον γραφίτη, τα οποία αναπτύσσονται κάθετα στον Fe_3C .

Η αντίδραση αποσύνθεσης του σεμεντίτη είναι:

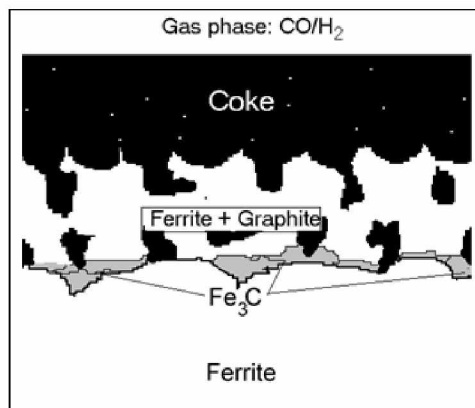




Σχήμα 2.2: Σχηματισμός γραφίτη πάνω από το στρώμα σεμενίτη



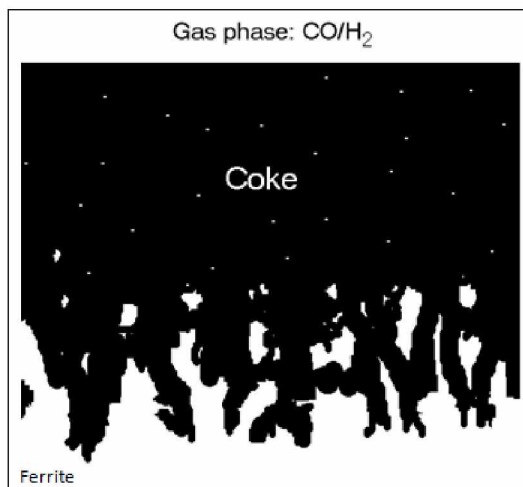
Σχήμα 2.3: Αύξηση του στρώματος γραφίτη και μείωση του στρώματος του σεμενίτη



Σχήμα 2.4: Αποσύνθεση του σεμενίτη σε γραφίτη και σίδηρο

Σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 650-700°C η ταχύτητα της διάχυσης του άνθρακα αυξάνεται με αποτέλεσμα ένα μέρος αυτού να διαχέεται στον επιφανειακό γραφίτη και έτσι τοπικά μειώνεται ο γραφίτης. Αυτή η διαδικασία μείωσης του ίδιου στρώματος με γραφίτοποίηση είναι μία διαδικασία σταθερής κατάστασης και έτσι δεν σχηματίζεται πλέον σεμεντίτης σε επαφή με τον γραφίτη (σχήμα 2.5). Πάνω, όμως από τους 700°C τα προϊόντα της σχέσης 2.4 αλλάζουν μορφολογία, δηλαδή ο σίδηρος δε σχηματίζει λεπτά σωματίδια αλλά δημιουργεί μία μάζα ενός στρώματος σιδήρου μέσω του οποίου διαχέεται ο άνθρακας με σκοπό να προσκολληθεί στο εξωτερικό στρώμα γραφίτη. Έτσι σε φερριτικούς χάλυβες η διαδικασία της μεταλλικής κονιοποίησης μπορεί να ελεγχθεί από τη διάχυση του άνθρακα, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμβαίνει σε ωστενιτικούς χάλυβες. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης των 900-1000°C, δε δημιουργείται σεμεντίτης, αλλά σε αυτή την περίπτωση ο άνθρακας διαχέεται στον γραφίτη της επιφάνειας δια μέσου ενός στρώματος ωστενίτη. Μετά από ένα χρονικό διάστημα το υλικό αρχίζει να αποσυντίθεται, γεγονός που αποδεικνύει ότι η μεταλλική κονιοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί και στους 900-1000°C, απλά δεν σχηματίζεται με ενδιάμεση φάση το σεμεντίτη. Τα τελικά προϊόντα μεταλλικής κονιοποίησης μπορεί να αποτελούνται από φερρίτη ή/και από σεμεντίτη, ανάλογα με την τοπική ενεργότητα του άνθρακα [6].

Από θερμοδυναμική άποψη αυτός τύπος μεταλλικής κονιοποίησης παρουσιάζει προβλήματα καθώς απαιτείται η διάχυση του άνθρακα να πραγματοποιείται και σε αντίθετη κατεύθυνση προς τη βαθμίδα ενεργότητας του άνθρακα.



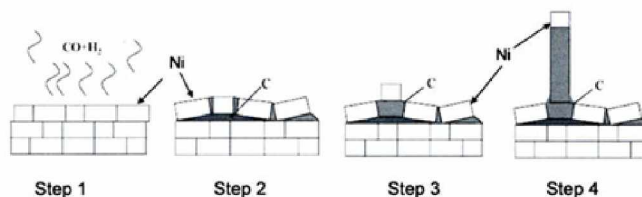
Σχήμα 2.5: Τελικό στάδιο μεταλλικής κονιοποίησης

Βέβαια, ο Zeng διατύπωσε λίγο διαφορετικά το συγκεκριμένο μηχανισμό [13],[10]. Σύμφωνα με αυτόν ο άνθρακας προσκολλάται στην επιφάνεια του υλικού αλλά υπάρχει υπερχορεσμός σιδήρου αυτή τη φορά. Δημιουργείται σεμεντίτης στην επιφάνεια του σιδήρου δημιουργώντας όγκο μέσω του οποίου διαχέεται ο άνθρακας και καθίεται στις ελαττωματικές επιφάνειες όπου υπάρχει σεμεντίτης. Η συσσώρευση του άνθρακα οδηγεί σε διαχωρισμό των σωματιδίων του σεμεντίτη σε μικρότερα σωματίδια με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από το υλικό. Όσο πιο υψηλή η θερμοκρασία τόσο γρηγορότερα αποσυν-

τίθεται ο σεμεντίτης. Έτσι δίνεται η δυνατότητα περισσότερης εναπόθεσης άνθρακα μέσω των ρωγμών που δημιουργούνται προκαλώντας με τον τρόπο αυτό μεταλλική κονιοποίηση.

2.5.2 Μηχανισμός αποσύνθεσης γραφίτη

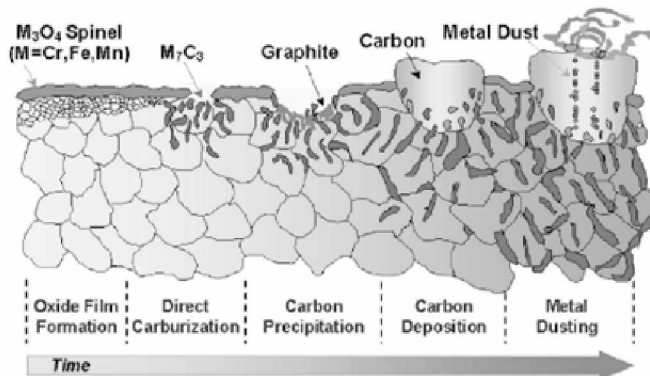
Ο δεύτερος μηχανισμός αναπτύχθηκε κυρίως από τον Natesan [14] [10], ο οποίος υποστήριξε ότι το νικέλιο, το κοβάλτιο και τα κράματά τους έχουν παρόμοιο μηχανισμό με εκείνο των κραμάτων σιδήρου με τη μόνη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση γίνεται αποσύνθεση απευθείας σε γραφίτη, δηλαδή χωρίς να υπάρχει η ενδιάμεση φάση δημιουργίας σεμεντίτη. Σε αυτόν τον μηχανισμό αντί για σχηματισμό μετασταθών καρβιδίων το μέταλλο και ο γραφίτης δρουν σαν καταλύτες στην εξέλιξη του φαινομένου (σχήμα 2.6). Για τον παραπάνω λόγο μία λύση για αποφυγή του φαινομένου βρίσκεται σε κραματικά συστήματα που είναι χωρίς καρβιδικούς παράγοντες και απαλλαγμένα από παράγοντες σχηματισμού γραφίτη.



Σχήμα 2.6: Εξέλιξη της μεταλλικής κονιοποίησης σε κράματα Ni

2.5.3 Μηχανισμός επιλεκτικής οξείδωσης καρβιδίων

Ο Chun [11],[10] ανέπτυξε τον τρίτο μηχανισμό για ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα, κατά τον οποίο αρχικά υπάρχει σχηματισμός οξειδίων (M_3O_4), τα οποία προστατεύουν το υλικό από τον άνθρακα. Όμως λόγω έλλειψης οξυγόνου παύουν να σχηματίζονται οξείδια κι αυτό οδηγεί σε άμεση καύση προκαλώντας καρβίδια M_7C_3 (όπου $M \rightarrow Cr, Fe, Mn$), πλούσια σε χρώμιο και καρβίδια $M_{23}C_6$ στα όρια των κόκκων. Στη συνέχεια ο άνθρακας από τον αέρα μεταφέρεται στην επιφάνεια που δεν έχει χρώμιο και έπειτα διαλύεται και διαχέεται στο χάλυβα. Τέλος ο γραφίτης τοποθετείται στην επιφάνεια με χαμηλό χρώμιο και με υψηλό Ni οδηγώντας έτσι στη μεταλλική κονιοποίηση (σχήμα 2.7). Τα προϊόντα της διάβρωσης θα είναι σωματίδια σιδήρου ή νικελίου, γραφίτης και σωματίδια καρβιδίων πλούσια σε χρώμιο.

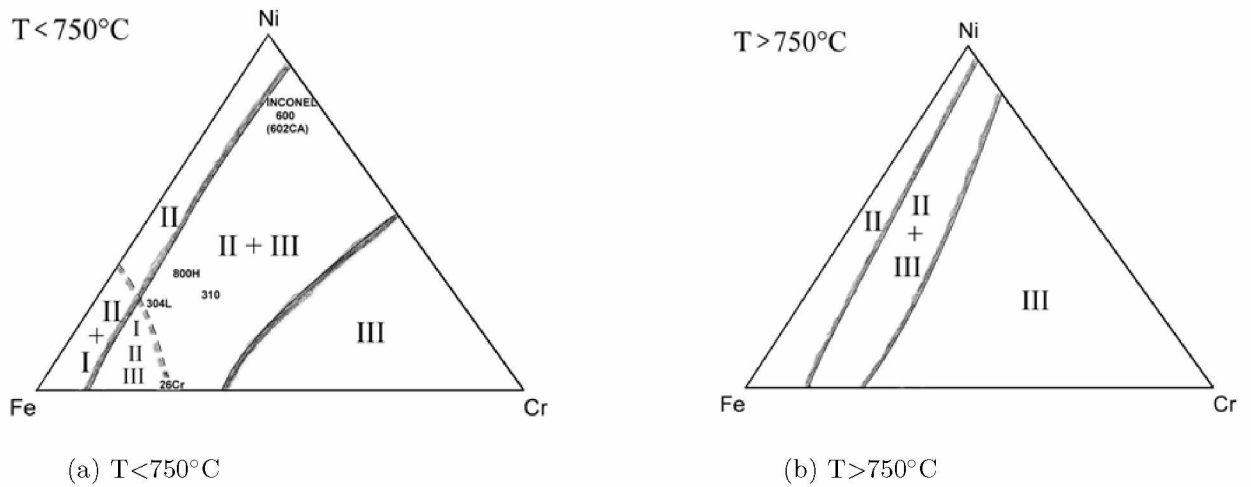


Σχήμα 2.7: Απεικόνιση του τρίτου μηχανισμού μεταλλικής κονιοποίησης

Ο πρώτος μηχανισμός εξελίσσεται μόνο κατά τα πρώτα στάδια της μεταλλικής κονιοποίησης στο σίδηρο και δεν είναι μία διαδικασία σταθερής κατάστασης, σε αντίθεση με τον δεύτερο και τον τρίτο που αποτελούν διαδικασίες σταθερής κατάστασης, σε όλες τις περιπτώσεις εξαιτίας θερμοδυναμικών λόγων. Τα οξειδία, τα καρβίδια ή και άλλες φάσεις που μπορεί να σχηματιστούν κατά τη μεταλλική κονιοποίηση οδηγούν σε αισθητή αύξηση του όγκου του υλικού κι αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την γρήγορη αποσύνθεση του.

2.6 Μηχανισμοί μεταλλικής κονιοποίησης σε κράματα σιδήρου, νικελίου και χρωμίου

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι μηχανισμοί μεταλλικής κονιοποίησης σε κράματα σιδήρου, νικελίου και χρωμίου σε πιο χαμηλές, (σχήμα 2.8a) και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, (σχήμα 2.8b). Τα σύμβολα I, II, III δείχνουν τον πρώτο, το δεύτερο και τον τρίτο μηχανισμό αντίστοιχα. Η σύσταση του κράματος καθώς και η θερμοκρασία στην οποία εκτίθεται καθορίζουν τον μηχανισμό που επικρατεί. Ο σεμεντίτης σταματά να σχηματίζεται περίπου σε θερμοκρασία 750°C κατά τη διάρκεια της μεταλλικής κονιοποίησης, γι' αυτό και στα δύο διαγράμματα είναι η καθοριστική θερμοκρασία αλλαγής. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω ο μηχανισμός I είναι μία διαδικασία μη σταθερής κατάστασης σε αντίθεση με τους άλλους δύο τύπους. Έχει βγει το συμπέρασμα ότι η κινητική της μεταλλικής κονιοποίησης αλλάζει ανάλογα με τον μηχανισμό και ότι από τύπο σε τύπο γίνεται πιο αργή. Ισχύει, έτσι, $I > II > III$, δηλαδή στα διαγράμματα πηγαινόντας από τη γωνία του Fe στη γωνία του Ni η κινητική μειώνεται και από τη γωνία του Ni σε εκείνη του Cr μειώνεται ακόμα περισσότερο. Βέβαια, όταν υπάρχει συνδυασμός του δεύτερου και του τρίτου μηχανισμού μακριά από τη γωνία του Cr, η κινητική του φαινομένου αυξάνει [4].



Σχήμα 2.8: Διαγράμματα των μηχανισμών μεταλλικής κονιοποίησης που λειτουργούν ως συνάρτηση της σύνθεσης κράματος σε υψηλότερες θερμοκρασίες

2.7 Θερμοδυναμική

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες δημιουργείται ο γραφίτης μπορούν να δηλώσουν την ύπαρξη μεταλλικής κονιοποίησης. Η ενεργότητα του άνθρακα μπορεί να εκτιμηθεί με την προϋπόθεση ότι βρίσκεται σε ισορροπία με τον σεμεντίτη, δηλαδή ότι ισχύει [3]:



Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από την σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{\alpha_{\text{Fe}_3\text{C}}}{\alpha_{\text{Fe}}^3 \alpha_{\text{C}}} \right) \quad (2.7)$$

όπου το ΔG° είναι η τυπική τιμή ελεύθερης ενέργειας Gibbs, το R είναι η ιδανική σταθερά αερίου ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) και το T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Τα $\alpha_{\text{Fe}_3\text{C}}$, α_{Fe} , α_{C} είναι οι ενεργότητες του σεμεντίτη, του σιδήρου και του άνθρακα αντίστοιχα. Η αντίδραση σχηματισμού σεμεντίτη έχει ελεύθερη ενέργεια ίση με:

$$\Delta G^\circ = 29037 - 28T \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (2.8)$$

Επομένως, απαιτείται τιμή $a_{\text{C}} > 1$ για το σχηματισμό του σε $T < 764^\circ\text{C}$. Σε κατάσταση ισορροπίας ισχύει $\Delta G = 0$, οπότε :

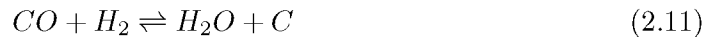
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{\alpha_{\text{Fe}_3\text{C}}}{\alpha_{\text{Fe}}^3 \alpha_{\text{C}}} \right) \quad (2.9)$$

Αν η ενεργότητα των σεμεντίτη και σιδήρου ισούται με ένα τότε η σχέση μπορεί να έχει τη μορφή :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{1}{\alpha_c} \right) \quad (2.10)$$

Ισχύει ΔG° όταν υπάρχει ισορροπία με τον γραφίτη όπου η ενεργότητα του άνθρακα ισούται με ένα. Όταν $\Delta G < 0$, τότε η αντίδραση απελευθερώνει ενέργεια και ευνοείται ο σχηματισμός σεμεντίτη. Αν, όμως, $\Delta G > 0$, τότε η αντίδραση χρειάζεται ενέργεια και έτσι προτιμάται η αντίστροφη αντίδραση. Αυτό καθιστά τον σεμεντίτη θερμοδυναμικά ασταθής και έτσι οδηγεί σε αποσύνθεσή του σε σωματίδια σιδήρου και άνθρακα.

Μία από τις αντιδράσεις που προκαλούν μεταλλική κονιοποίηση είναι η ανοδική αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα που δίνεται από την αντίδραση 2.11:



έτσι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αλλάζει και δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{\alpha_{C_1} p_{H_2O}}{p_{CO} p_{H_2}} \right) \quad (2.12)$$

όπου p είναι η μερική πίεση για τις συγκεκριμένες ενώσεις.

Οπότε, η ενεργότητα του άνθρακα μπορεί να γραφτεί ως:

$$\alpha_{C_1} = K_1 \left(\frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.13)$$

Ο διαχωρισμός CO είναι καθοριστικός κι αυτό αποδεικνύεται από την εξίσωση ρυθμού που θα εκφραστεί αργότερα, δηλαδή:



και το προσροφημένο οξυγόνο αφαιρείται γρήγορα μέσω της αντίδρασης:



συνεπώς, οι αντιδράσεις (2.14 + 2.15) = αντίδραση 2.11 Η δεύτερη αντίδραση που οδηγεί σε έναρξη του φαινομένου είναι 2.16:



η οποία προκύπτει από τις:



οπότε, οι αντιδράσεις (2.17 + 2.18) = αντίδραση 2.16

Η αντίδραση 2.17 είναι ίδια με την αντίδραση 2.14, αλλά η 2.18 είναι πολύ πιο αργή από την 2.15. Έτσι, η αντίδραση 2.16 δεν έχει την ίδια βαρύτητα με την 2.11 ούτε στην κινητική ούτε στη θερμοδυναμική των μιγμάτων αερίων μη ισορροπίας σε σχέση με τη μείωση του CO, η οποία είναι καθοριστική για την α_c .

Για τη δεύτερη αντίδραση που αναφέρθηκε πιο πάνω η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{\alpha_{C_2} p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \right) = -RT \ln K_2 \quad (2.19)$$

άρα, η ενεργότητα είναι:

$$\alpha_{C_2} = K_2 \left(\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \right) \quad (2.20)$$

και η σταθερά ισορροπίας δίνεται από:

$$\log K_2 = \frac{8817}{T} - 9.071 \quad (2.21)$$

Σε ατμόσφαιρες που δεν υπάρχει ισορροπία οι τιμές α_{C_1} και α_{C_2} διαφέρουν και μπορεί να είναι πολύ υψηλές. Όπως φαίνεται και από τις παραπάνω σχέσεις και οι δύο αυτές τιμές αυξάνονται όταν μειώνεται η θερμοκρασία. Όταν υπάρχει καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, δηλαδή ελεύθερη μεταλλική επιφάνεια, επέρχεται σταθερή κατάσταση α_c η οποία ισούται σχεδόν με την α_{C_1} , εξαιτίας της ταχύτερης κινητικής της αντίδρασης 2.11.

Η τρίτη αντίδραση που πραγματοποιείται στη μεταλλική κονιοποίηση είναι η διάσπαση υδρογονανθράκων:



η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της παραπάνω αντίδρασης:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{\alpha_{C_3} p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \right) = -RT \ln K_3 \quad (2.23)$$

η ενεργότητα δίνεται από:

$$\alpha_{C_3} = K_3 \left(\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \right) \quad (2.24)$$

Στο εύρος θερμοκρασίας της μεταλλικής κονιοποίησης η αντίδραση 2.22 δεν προκαλεί το φαινόμενο καθώς η παραγωγή άνθρακα είναι πολύ αργή γι' αυτό και δε λαμβάνεται υπόψη.

Μία άλλη θερμοδυναμική τιμή είναι η πίεση του οξυγόνου, η οποία είναι σημαντική για τον σχηματισμό οξειδίων. Δύο αντιδράσεις αποδίδουν O_2 , οι εξής:



και



Αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε καταλυτικά δραστικές επιφάνειες σε θερμοκρασίες εύρους 400-800°C Επίσης, πραγματοποιείται και η παρακάτω αντίδραση, η οξείδωση του CH_4 :



από την οποία παράγεται το αέριο σύνθεσης και μείωσης. Χρειάζεται καταλυτική επιτάχυνση και πραγματοποιείται σε καταλύτες Ni σε $T > 700^{\circ}\text{C}$. Η μεθανοποίηση, δηλαδή η αντίστροφη αντίδραση, συμβαίνει όταν η μεταλλική κονιοποίηση έχει παράγει μικρά σωματίδια μετάλλου, καταλύοντας τη μεθανοποίηση ήδη σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ο σχηματισμός μεθανίου μπορεί να υποδεικνύει την εμφάνιση της μεταλλικής κονιοποίησης. Οι θερμοδυναμικές εκτιμήσεις μπορούν να προβλέψουν μόνο την τάση μεταλλικής κονιοποίησης χρησιμοποιώντας τη δραστηριότητα του άνθρακα του αερίου και τη μερική πίεση οξυγόνου. Ωστόσο, η εμφάνιση του φαινομένου δεν μπορεί να προβλεφθεί πλήρως με βάση αυτές τις εκτιμήσεις δεδομένης της διαφορετικής συμπεριφοράς κραμάτων στην ίδια ατμόσφαιρα αερίου.

Η θερμοδυναμική ενός μείγματος αερίων μπορεί να υποδηλώνει την πιθανότητα εμφάνισης μεταλλικής κονιοποίησης, ενώ δεν είναι εμφανές σε πρακτικές καταστάσεις. Στην πραγματικότητα, διαφορετικά κράματα έχουν διαφορετικές περιόδους επώασης πριν από την έναρξη της μεταλλικής κονιοποίησης. Αυτές οι περίοδοι φαίνεται να ελέγχονται από πολλούς παράγοντες όπως η σύνθεση κράματος, η σταθερότητα της κλίμακας οξειδίου, η πίεση λειτουργίας και η θερμοκρασία λειτουργίας. Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι περιοχές χαμηλής ταχύτητας αερίου πάνω από ένα κράμα τείνουν να ευνοούν τη μεταλλική κονιοποίηση. Οι επιδράσεις του υδρογόνου, των υδρατμών, του οξυγόνου, των προσμείξεων, του ρυθμού ροής αερίου, της θερμοκρασίας και της πίεσης στην έναρξη της μεταλλικής κονιοποίησης δεν έχουν ακόμη καθοριστεί με σαφήνεια. [3]

2.8 Κινητική

Η μεταλλική κονιοποίηση μπορεί να χαρακτηριστεί είτε ομοιόμορφη είτε τοπική ανάλογα με τη χημεία του κράματος και τις συνθήκες έκθεσης του υλικού. Ο σίδηρος, το νικέλιο και οι χάλυβες χαμηλού κράματος συνήθως υπόκεινται σε γενική διάβρωση. Ωστόσο, καθώς η συγκέντρωση χρωμίου αυξάνεται σε ένα κράμα, ο συνολικός ρυθμός διάβρωσης μειώνεται σημαντικά και η προσβολή του υλικού γίνεται πιο τοπική.

Κατά συνέπεια, τα κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και νικέλιο είναι συνήθως ευαίσθητα στη μεταλλική κονιοποίηση [15]. Ως εκ τούτου, η κινητική αυτής της μορφής ενανθράκωσης αναμένεται να ποικίλλει από κράμα στο άλλο με βάση τη χημική τους σύνθεση. Η κινητική επηρεάζεται επίσης σημαντικά από την αλλαγή στη θερμοκρασία έκθεσης του υλικού [3]. Σύμφωνα με τον Grabke [15],[12], η ενεργότητα άνθρακα σε σταθερή κατάσταση καθιερώνεται στην ελεύθερη μεταλλική επιφάνεια του σιδήρου κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε ένα περιβάλλον, ενώ έχει τιμή κοντά στο a_{c1} καθώς η ανοδική αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα (2.1) έχει ταχύτερη κινητική σε σύγκριση με την αντίδραση Boudouard (2.2). Στην πραγματικότητα, η αντίδραση Boudouard η οποία είναι πολύ πιο αργή από την αντίδραση 2.1, παίζει μικρό ρόλο στην κινητική και τη θερμοδυναμική των μιγμάτων αερίων μη ισορροπίας. Επομένως, η αντίδραση 2.1 θεωρείται ότι είναι το κυρίαρχο για την καθιέρωση της ενεργότητας του άνθρακα σταθερής κατάστασης στην ελεύθερη επιφάνεια σιδήρου [3].

Η κινητική μπορεί να αναπτυχθεί [8],[12],[7]:

- με βάση το ρυθμό απώλειας μετάλλου r_1

- με βάση το ρυθμό εναπόθεσης άνθρακα r_2

Κατά την πρώτη περίπτωση ο ρυθμός απώλειας μετάλλου δίνεται από την σχέση:

$$r_1 = \frac{dm_{Me}}{A dt} = k_1 \quad (2.28)$$

όπου

m_{Me} : μετρήσεις από την απώλεια του μετάλλου,

A: περιοχή του δείγματος και

k_1 : σταθερά του ρυθμού αντίδρασης της 2.4.

Ομοίως κατά την δεύτερη περίπτωση ο ρυθμός απώλειας μετάλλου δίνεται από την σχέση:

$$r_2 = \frac{\Delta m_{Me}}{A} \kappa_2 \quad (2.29)$$

όπου

κ_2 : ο συντελεστής ρυθμού και δίνεται από την σχέση:

$$\kappa_2 = k_2 \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} \quad (2.30)$$

Από τις δύο προηγούμενες σχέσεις συμπεραίνεται:

$$r_2 = k_2 \frac{dm_{Me}}{A dt} \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}} \quad (2.31)$$

Κεφάλαιο 3

Εργαστηριακός έλεγχος

3.1 Υλικά

3.1.1 Χάλυβας P11

Το υλικό στο οποίο παρουσιάστηκε η αστοχία, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή ήταν χάλυβας P11. Ο συγκεκριμένος είναι ένας χαμηλά κραματωμένος φερριτικός χάλυβας, στη μικροδομή του οποίου υπάρχουν καρβίδια του σιδήρου (Fe_3C) και του χρωμίου (Cr_xC_y). Πρόκειται για ένα υλικό χαμηλού κόστους γι' αυτό και διατίθεται σε μεγάλες ποσότητες στο εμπόριο. Δεν εμφανίζει, όμως, ανθεκτικότητα στη μεταλλική κονιοποίηση, καθώς η έναρξη της πραγματοποιείται περίπου στους 400°C [6].

Η χημική σύστασή του (%κ.β.) σύμφωνα με το ASTM είναι [16]:

Πίνακας 3.1: Χημική Σύσταση (%κ.β.) του P11

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo
ASTM A335-P11	0.15 max	0.3-0.6	0.025 max	0.025	0.25-1	1-1.5	0.44-0.65

Όπως αναφέραμε ο P11 αποτελείται από φερρίτη και από καρβίδια. Ο ένας τύπος καρβιδίων είναι ο σεμεντίτης (Fe_3C), ο οποίος έχει ορθορομβική δομή, ενώ αποτελείται κυρίως από Fe σε ποσοστό περίπου 93% κ.β., καθώς και από ένα πιο μικρό ποσοστό C της τάξης του 7% κ.β. Ακόμα, αποτελεί μία σκληρή και εύθραυστη στερεά φάση. Ο δεύτερος τύπος είναι τα καρβίδια του χρωμίου (Cr_xC_y), η ύπαρξη των οποίων προσδίδει στο υλικό μεγαλύτερη σκληρότητα και αντιτριβικές ιδιότητες, καθώς επίσης αυξάνει την εμβαπτότητα και την αντοχή του σε οξείδωση και σε διάβρωση. Μετά τη μεταλλική κονιοποίηση στην περιοχή όπου δημιουργήθηκε αλλάζει η μικροδομή του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνεται το ποσοστό καρβιδίων σε σχέση με τις περιοχές που δεν έχουν προσβληθεί [6].

Σε χάλυβες τύπου P11 ο ρυθμός της διάβρωσης είναι αρκετά χαμηλός και αυξάνεται αργά με τη θερμοκρασία. Το ποσοστό του γραφίτη αυξάνεται (ελαφρώς) με τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες 425-455°C τα άτομα από το διαχωρισμό του Fe_3C (σχέση 2.5) δεν

μπορούν να μετακινήθουν αρκετά και έτσι σταματάει ο ρυθμός διάβρωσης, με αποτέλεσμα να φτάσει η επιφάνεια του Fe_3C σε θραύση. Σε θερμοκρασίες 455-565°C υπάρχει αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Πραγματοποιείται μια αισθητή αύξηση του γραφίτη στην εναπόθεση άνθρακα και αυτή με τη σειρά της οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού διάβρωσης σε σχέση με τη θερμοκρασία. Ο γραφίτης που σχηματίζεται κάθετα στην επιφάνεια του Fe_3C δημιουργεί μία δίοδο για την απομάκρυνση των ατόμων από τη διάσπαση του σεμεντίτη. Η αποσύνθεση του Fe_3C δίνει άτομα άνθρακα τα οποία συνδέονται με τον γραφίτη, ενώ προκαλείται από εναπόθεση άνθρακα με την οποία η ενεργότητα του άνθρακα στη διεπιφάνεια Fe_3C/C γίνεται ένα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της α_c . Ο ρυθμός πυρήνωσης των μεταλλικών σωματιδίων με τον διαχωρισμό του Fe_3C θα πρέπει να συσχετίζεται με τη διαφορά χημικού δυναμικού του άνθρακα σε χυτό σεμεντίτη και γραφίτη. Αυτή η διαφορά μειώνεται με τη θερμοκρασία κι αυτό εξηγεί γιατί υπάρχει μείωση του ρυθμού διάβρωσης με τη θερμοκρασία ($T > 565^\circ C$). Έτσι, καθώς ελαττώνεται ο ρυθμός αποσύνθεσης δημιουργούνται και παχύτερα στρώματα Fe_3C [9].

3.1.2 Κράμα Ni-Cr 602CA

Στην διάταξη του εναλλάκτη θερμότητας λίγο πριν την εισροή του υδρογόνου στον αυλό από P11 υπήρχε ένας σωλήνας κατασκευασμένος από κράμα Ni-Cr 602 CA. Η τοποθέτηση του συγκεκριμένου κράματος αποσκοπούσε στην μείωση της θερμοκρασίας του ρευστού προκειμένου όταν το ρευστό θα έρρεε στον P11 να υπήρχε αποφυγή τυχόν διάβρωσης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του ρευστού. Το συγκεκριμένο υλικό εμφανίζει μεγάλη περιεκτικότητα σε νικέλιο και χρώμιο καθώς και σε αλουμίνιο, γεγονός που το καθιστά εξαιρετικά ικανό να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, λόγω της σύστασης του κράματος που παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα παρατηρήθηκε μετά από πειράματα που έγιναν από τον Grabke [17] ότι το υλικό μέχρι και τους 650°C διατηρεί πάρα πολύ καλές ιδιότητες απέναντι στον μηχανισμό της μεταλλικής κονιοποίησης. Αυτά τα κράματα, ωστόσο, έχουν αρκετά υψηλό κόστος και δεν είναι πάντα διαθέσιμα με τη μορφή που επιθυμείται [6], [10].

Πίνακας 3.2: Χημική Σύσταση (%κ.β.) του κράματος Ni-Cr 602 CA

Alloy	Fe	Ni	Cr	Si	C	Others(Y,Zr, Al)
602CA	9,5	Bal	25	-	0,18	2.2

Κράματα με υψηλή συγκέντρωση σε Cr, Al ή/και Si σχηματίζουν στρώμα οξειδίου το οποίο προστατεύει το μέταλλο από διαφορές μορφές οξείδωσης με άνθρακα αυξάνοντας έτσι την αντοχή του σε διάβρωση.

3.2 Πειραματική διαδικασία

Σκοπός των πειραματικών ελέγχων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ήταν η ανάλυση και ο πλήρης προσδιορισμός της αστοχίας του αυλού [18]. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού ακολουθήθηκαν οι εξής πειραματικές διαδικασίες:

- οπτικός έλεγχος
- μεταλλογραφική ανάλυση
- χημική ανάλυση
- ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης/φασματοσκοπία ακτίνων X διάχυσης ενέργειας
- φασματοσκοπία φωτοηλεκτρικών ακτίνων X

3.2.1 Οπτικός έλεγχος

Ο σωλήνας που παρουσίασε την αστοχία αρχικά μελετήθηκε με την χρήση στερεοσκοπικού μικροσκοπίου Leica "Wild M3Z" σε μεγέθυνση 6,5x - 40x, ώστε να προσδιοριστεί σε μακροσκοπικό επίπεδο η μορφή εκδήλωσης της αστοχίας.

3.2.2 Μεταλλογραφική ανάλυση

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μεταλλογραφική ανάλυση, η οποία πραγματοποιήθηκε σε ένα Οπτικό Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο, Leitz «Aristomet» με μεγέθυνση 50x -1000x, προηγήθηκε πρώτα κάποια προετοιμασία του δοκιμίου η οποία περιλάμβανε τα εξής στάδια:

- τομή με Struers "Accutom 2" σε μικρότερα τμήματα στο επιθυμητό σημείο και στο κατάλληλο σχήμα τόσο σε εγκάρσιες όσο και σε διαμήχεις τομές στον αυλό
- εγκιβωτισμός, κατά τον οποίο πραγματοποιήθηκε η τοποθέτηση του δείγματος σε ειδικό κυλινδρικό καλούπι και η χύτευση εποξικής ρητίνης
- λείανση με χαρτιά SiC 120, 320, 500, 800, 1000 και 2000 grit καθώς και στίλβωση με πάστα διαμαντιών διαμέτρου 1 και 3 μm
- χημική προσβολή ώστε να γίνουν ορατή η μικροδομή. Η χάραξη έγινε με Nital 2

3.2.3 Χημική ανάλυση

Με σκοπό την εύρεση της χημικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής σε ένα δείγμα του αυλού.

3.2.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης/τοπικές χημικές αναλύσεις - SEM/EDX

Το υλικό εξετάστηκε περαιτέρω με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με τοπικές χημικές αναλύσεις (EDX) στην εσωτερική αλλά και στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Οι συγκεκριμένες αναλύσεις έγιναν σε SEM JEOL- 840A σε συνδυασμό με ανάλυση EDX.

3.2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X - XPS

Τέλος, οι αναλύσεις XPS πραγματοποιήθηκαν στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα χρησιμοποιώντας ένα σύστημα Kratos Analytical AXIS UltraDLD, με μονοχρωματική πηγή ακτίνων X αλουμινίου ($\lambda_{\text{Ka}} = 1.4866 \text{ \AA}$), υπό συνθήκες υψηλού κενού (10^{-8} torr). Τα φάσματα σε όλες τις περιπτώσεις βαθμονομήθηκαν με τη συνήθη μέθοδο και σταθεροποιήθηκαν σύμφωνα με την C 1s στα $284,6 \pm 0,2 \text{ eV}$ της ενέργειας δέσμευσης. Τα φάσματα ευρείας σάρωσης (πλήρης εμβέλειας) καταγράφηκαν από 160 eV ενέργειας διέλευσης, ενώ οι περιοχές υψηλής ανάλυσης (HR) περνούν από ενέργεια 40 eV κατά την τεσσάρων επιπέδων σάρωση. Η βασική γραμμή Shirley (μη γραμμική) χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση του φόντου από τις κορυφές HR και οι πειραματικές καμπύλες προσαρμόστηκαν με συνδυασμό κατανομών Gaussian (70%) και Lorentzian (30%). Σε ορισμένες περιπτώσεις που η βασική γραμμή Shirley δεν μπόρεσε να αφαιρέσει το φόντο με επιτυχία κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η γραμμή Tougaard.

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα πειραματικών διαδικασιών

4.1 Οπτικός έλεγχος

Αρχικά, ο σωλήνας στον οποίο έγιναν οι έλεγχοι παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1. Στο στερεοσκόπιο παρατηρήθηκε η περιοχή του σωλήνα που παρουσίαζε την αστοχία. Για τον σκοπό αυτό, ο αυλός του σχήματος 4.1 κόπηκε πρώτα στη μέση και στη συνέχεια με μία διαμήκη τομή δημιουργήθηκαν τέσσερα κομμάτια του, τα τμήματα A1, A2, B1 και B2 (σχήμα 4.2). Κατά την κοπή του δεν έγινε χρήση νερού.



Σχήμα 4.1: Αυλός που μελετήθηκε



Σχήμα 4.2: Εσωτερική επιφάνει του σωλήνα μετά την κοπή στα τμήματα A1, A2, B1, B2

Τα τμήματα που παρουσίαζαν τη μορφή διάβρωσης στην εσωτερική επιφάνεια του αυλού ήταν το A1 και το B1, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3: Εσωτερική επιφάνεια των τμημάτων A1 και B1 στα σημεία εκδήλωσης της διάβρωσης

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα, στην οποία είναι εμφανής η διαφορά μεταξύ του τμήματος που παρουσιάζει τη διάβρωση και εκείνου που παραμένει απρόσβλητο. Ακόμα, η διαφορά του φαίνεται και από το ότι στο διαβρωμένο κομμάτι, το οποίο έχει μήκος περίπου 30-35mm, το πάχος είναι μικρότερο του κανονικού. Το γεγονός αυτό συμβαίνει εξαιτίας των πολλών τοπικών κοιλιοτήτων και μικροσπών που σχηματίστηκαν. Η μορφή των οπών αυτών ήταν περίπου κυκλική, ενώ το βάθος τους διαφέρει από θέση σε θέση.



Σχήμα 4.4: Διάβρωση στην εσωτερική επιφάνεια του αιλού

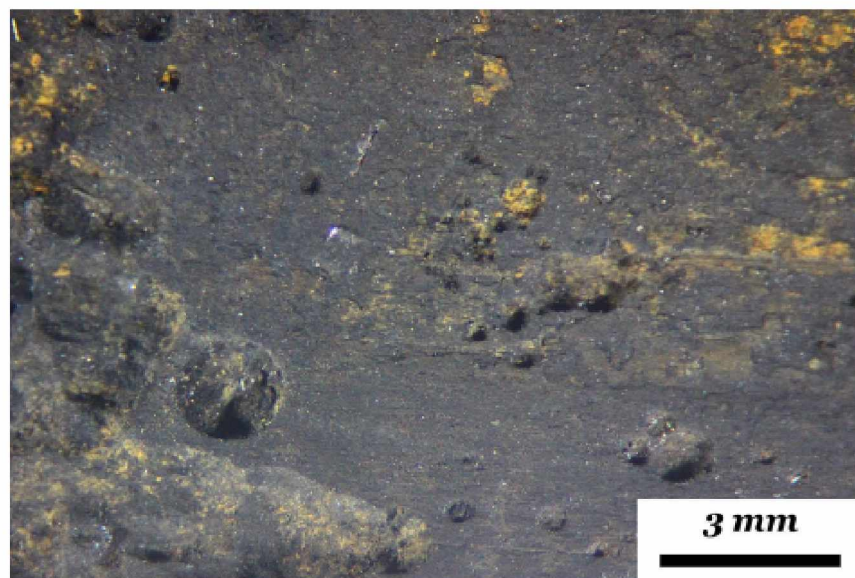
Πιο κοντινές εικόνες από το σημείο της μεταλλικής κωνιοποίησης προβάλλονται στα σχήματα (4.5, 4.6, 4.7). Στο τέλος του σωλήνα παρατηρείται και ένα τμήμα που δεν παρουσιάζει οπές και βαθουλώματα και ουσιαστικά είναι το τμήμα του αιλού το οποίο είναι προστατευμένο από το κράμα Ni - Cr 602 CA (σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.5: Εστιασμένη εικόνα στο σημείο της μεταλλικής κωνιοποίησης



Σχήμα 4.6: Εστιασμένη εικόνα στο σημείο της μεταλλικής κονιοποίησης



Σχήμα 4.7: Εστιασμένη εικόνα στο σημείο της μεταλλικής κονιοποίησης



Σχήμα 4.8: Εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα, υποδεικνύεται το τμήμα του αυλού που προστατεύεται από το σωλήνα κράματος Ni-Cr

Τέλος, στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.9 εντοπίζεται μια μικρή διάβρωση, παρόλα αυτά δεν προκαλεί αρκετά αυξημένη μείωση του πάχους οπότε δεν προκαλεί και ιδιαίτερο πρόβλημα στον αυλό, ειδικά συγκρίνοντάς την με την εσωτερική πλευρά.



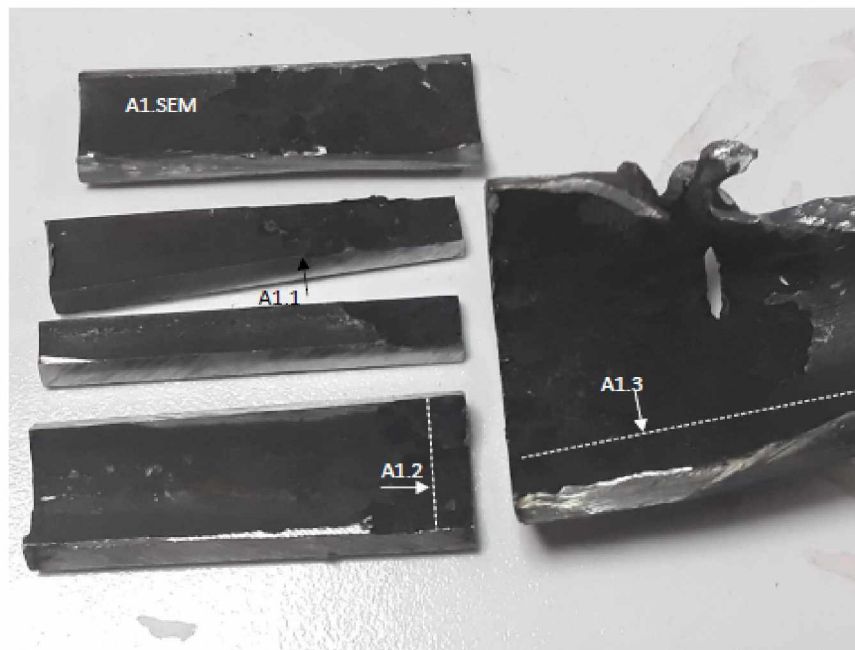
Σχήμα 4.9: Εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα

4.2 Μελέτη μικροδομής

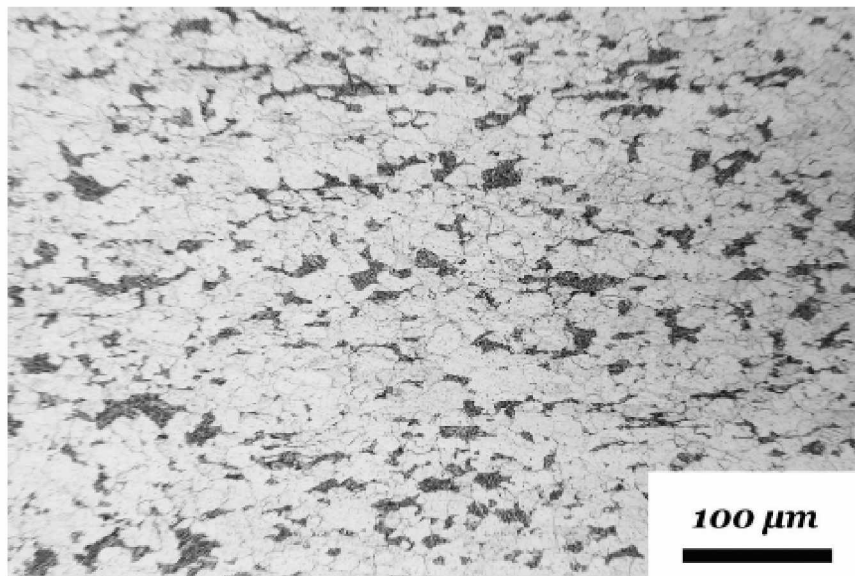
Η μεταλλογραφική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε μικρότερα κομμάτια του τμήματος A1 (σχήμα 4.3), τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 4.10. Πρώτα από όλα, στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκε τμήμα το δοκιμίου που δεν έχει προσβληθεί καθώς δεν παρουσιάζει σημάδια διάβρωσης (σχήματα 4.11, 4.12). Στη μικροδομή φαίνεται ένα μείγμα φερρίτη και καρβιδίων, που είναι τυπικό από χάλυβες φερριτικού χαμηλού κράματος Cr-Mo, όπως ακριβώς συμβαίνει και στον χάλυβα P11.

Στο σχήμα 4.10 παρατηρείται το δείγμα A1.1 και A1.3, τα οποία κόπηκαν με διαμήκεις τομές, καθώς και το δείγμα A1.2, στο οποίο η τομή έγινε εγκάρσια. Στη εσωτερική επιφάνεια της προσβεβλημένης περιοχής του A1.1, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.13 στη μικροδομή παρουσιάζεται σχηματισμός καρβιδίων (πιθανόν $M_{23}C_6$) με μορφή σκούρων περιοχών στα όρια των κόκκων. Στα σχήματα 4.14 και 4.15 παρατηρούνται σε μεγέθυνση τα τμήματα που έχουν σημειωθεί στο σχήμα 4.13 και στις οποίες διακρίνονται και πάλι τα καρβίδια.

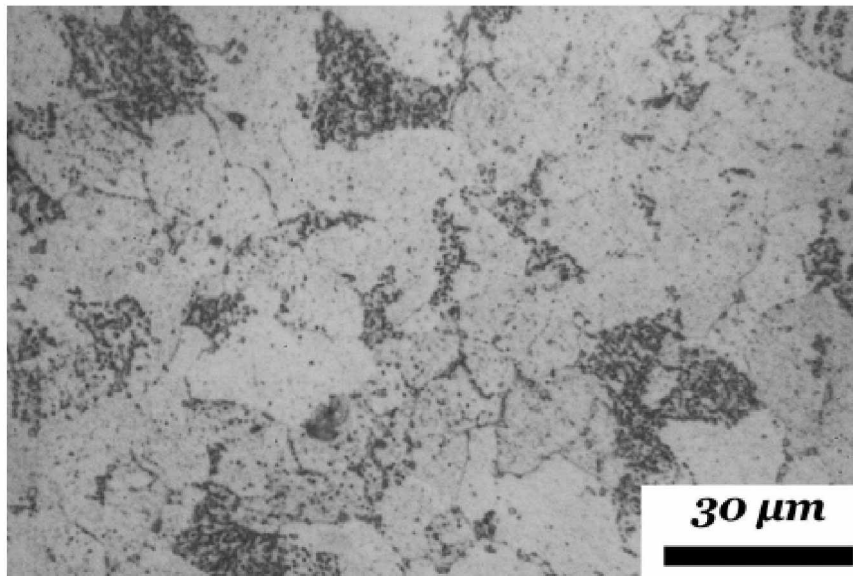
Παρόμοιες εικόνες παρουσιάζονται και στα σχήματα 4.16, 4.17, 4.18 που απεικονίζουν το δείγμα A1.2. Στο σχήμα 4.17 συγκεκριμένα παρατηρούνται κάποιοι κόκκοι με γκρι σκούρο χρώμα, οι οποίοι αποτελούνται από μεγάλη ποσότητα άνθρακα στους οποίους σχηματίζονται ελαφρώς κολλημένες μεμβράνες. Οι τελευταίες καταλήγουν να αποκόπτονται από την επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα να δημιουργείται τοπικά αραιώση στο υλικό με μορφή οπών και κοιλωμάτων, γεγονός που χαρακτηρίζει τη μεταλλική κωνιοποίηση. Στην περιοχή κάτω από την επιφάνεια του δοκιμίου που έχει προσβληθεί υπάρχει αυξημένη πυκνότητα καρβιδίων.



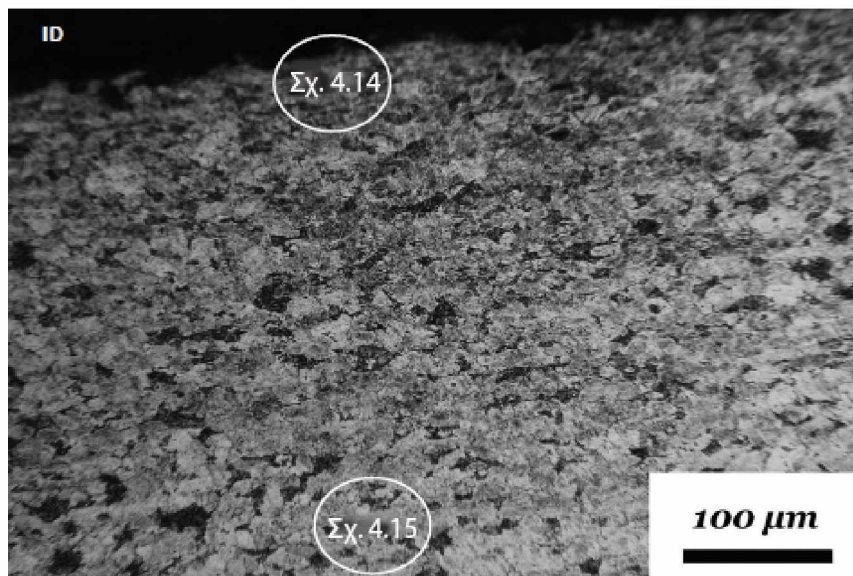
Σχήμα 4.10: Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της μικροδομής



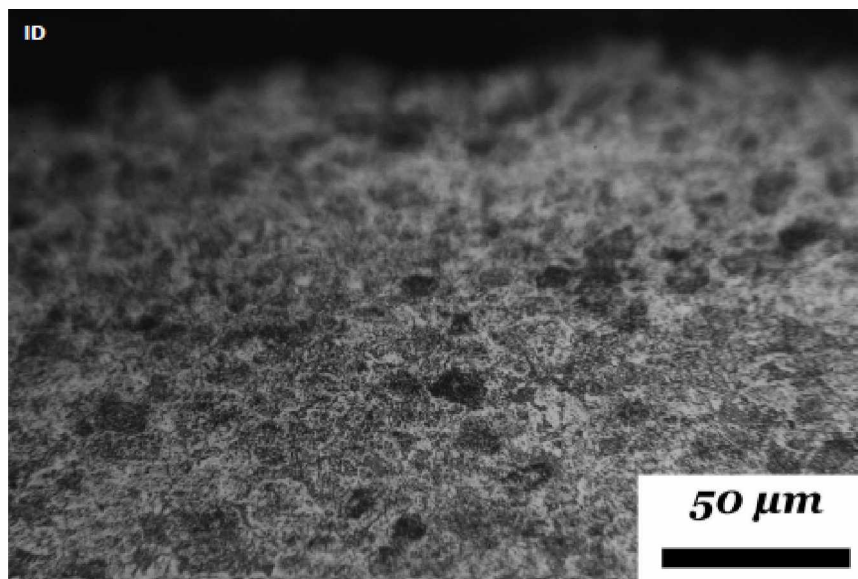
Σχήμα 4.11: Μικροδομή της εσωτερικής επιφάνειας του αυλού σε περιοχή που δεν έχει προσβληθεί από μεταλλική κονιοποίηση



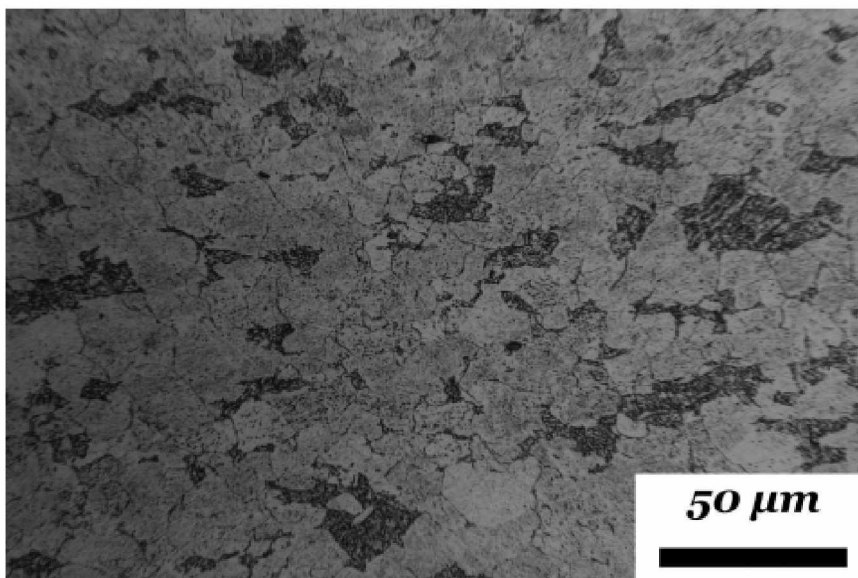
Σχήμα 4.12: Μικροδομή της εσωτερικής επιφάνειας του αλού σε περιοχή που δεν έχει προσβληθεί από μεταλλική κόνιποίηση



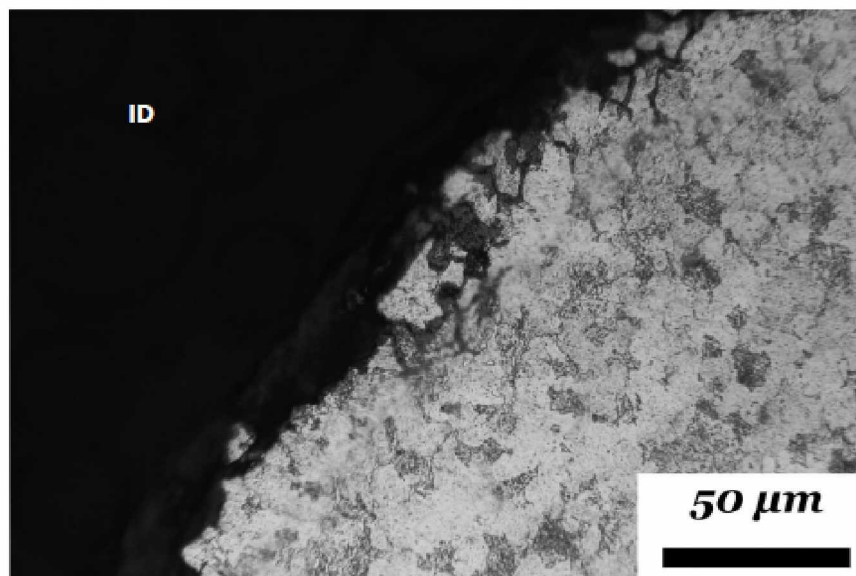
Σχήμα 4.13: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αλού, τμήμα A1.1



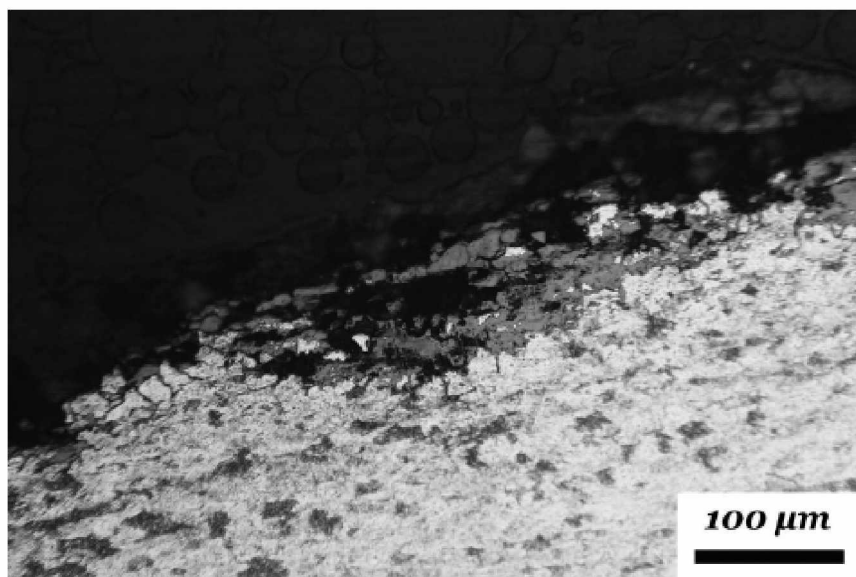
Σχήμα 4.14: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αιλού, μεγένθυση του σχήματος 4.13



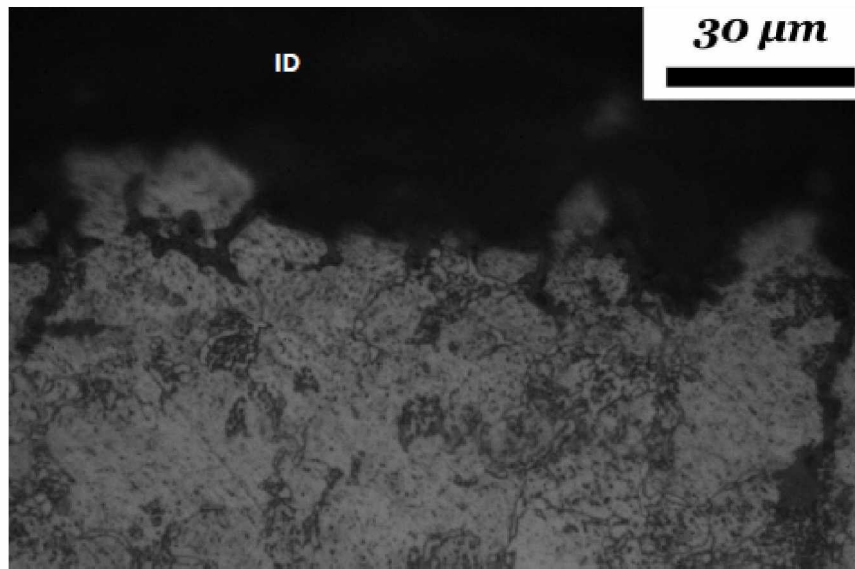
Σχήμα 4.15: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αιλού, μεγένθυση του σχήματος 4.13



Σχήμα 4.16: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αλού, τμήμα A1.2



Σχήμα 4.17: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αλού, τμήμα A1.2

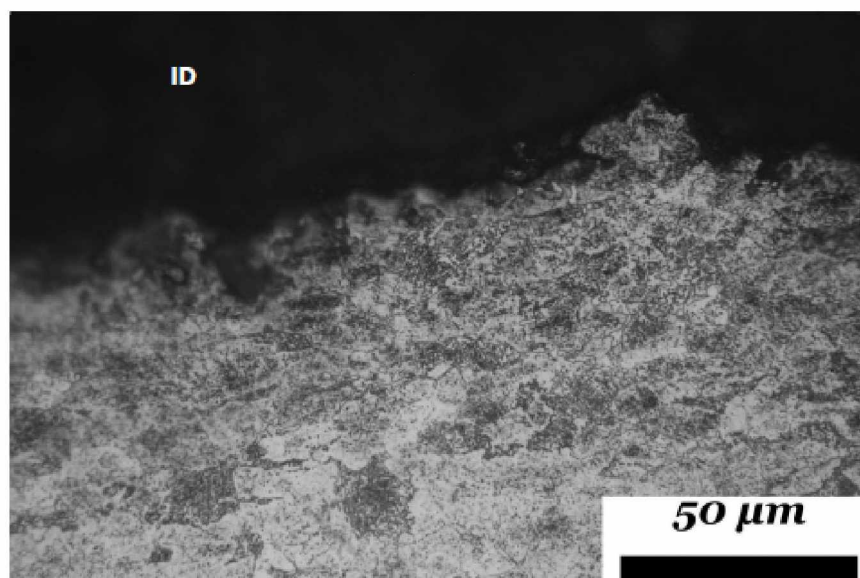


Σχήμα 4.18: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.2

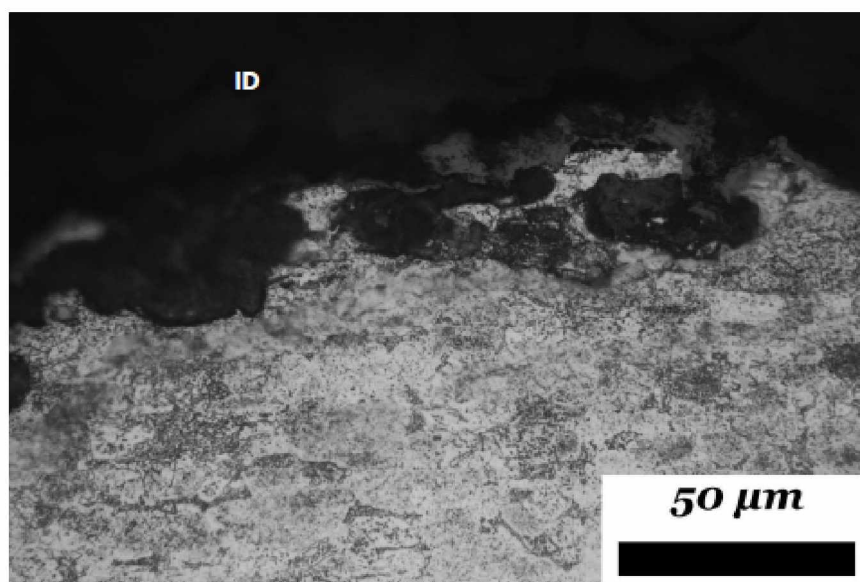
Η μικροδομή του κομματιού A1.3 απεικονίζεται στα σχήματα 4.19, 4.20. Παρόλο που και στις δύο εικόνες φαίνεται ευδιάκριτα στα όρια των κόκκων η δημιουργία καρβιδίων, στο σχήμα 4.20 διακρίνεται καλύτερα η παρουσία υλικού με περίσσεια άνθρακα στην επιφάνεια του A1.3 που στη συνέχεια αποκολλάται από την εσωτερική επιφάνεια αφήνοντας έτσι διαβρωμένο το υλικό.

Παραπάνω στο σχήμα 4.8 απεικονίστηκε η εσωτερική επιφάνεια του δείγματος A1.1 όπου ο αυλός προστατεύεται από τον εσωτερικό σωλήνα Ni-Cr. Η συγκεκριμένη προστατευόμενη περιοχή παρουσιάζεται με το μπλε βέλος και στο σχήμα 4.21. Γίνεται αντιληπτό εξαιτίας της μη ελάττωσης του πάχους του σωλήνα και εξαιτίας της έλλειψης οπών στην επιφάνεια του υλικού ότι δεν έχει διαβρωθεί αυτό το τμήμα. Το γεγονός ότι η περιοχή αυτή δεν έχει προσβληθεί από τη διάβρωση αποδεικνύεται και από τη μεταλλογραφία (σχήμα 4.22), καθώς δεν φανερώνεται έντονη πυκνότητα καρβιδίων στα όρια των κόκκων και αποκόλληση προϊόντων από το υλικό. Η μικροδομή του μη επηρεασμένου χάλυβα P11 φαίνεται στο σχήμα 4.22 από μικρογραφίες που λαμβάνονται στο μεσαίο πάχος μακριά από την πληγείσα περιοχή. Επίσης αποτελείται από ένα μείγμα φερρίτη και καρβιδίων (μικροδομή τύπου μπενίτη) που είναι τυπικό από χάλυβες φερριτικού χαμηλού κράματος Cr-Mo, όπως ο P11.

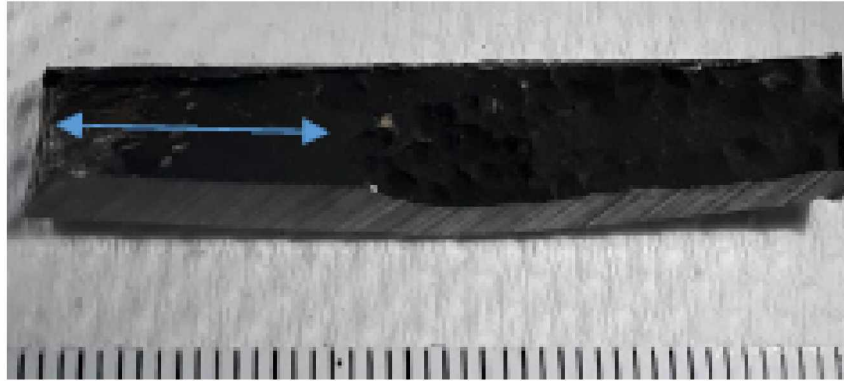
Η εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα φαίνεται στα σχήματα 4.23, 4.24. Στο σημείο αυτό παρουσιάζεται ένα φαινόμενο διάβρωσης, αλλά είναι τοπικό και δεν προκαλεί σοβαρή αραιώση και μείωση του πάχους. Υπάρχει όμως ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης που συσσωρεύονται σε αυτήν την περιοχή της εξωτερικής επιφάνειας με πάχος που κυμαίνεται από 20μm έως 70μm. Η στοιχειακή ανάλυση αυτών των προϊόντων διάβρωσης παρέχεται στην ενότητα SEM / EDX παρακάτω.



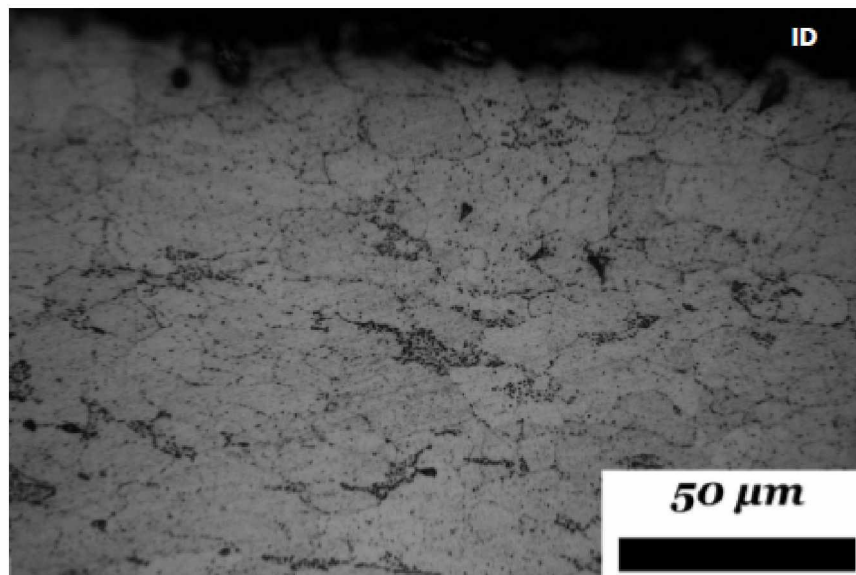
Σχήμα 4.19: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.3



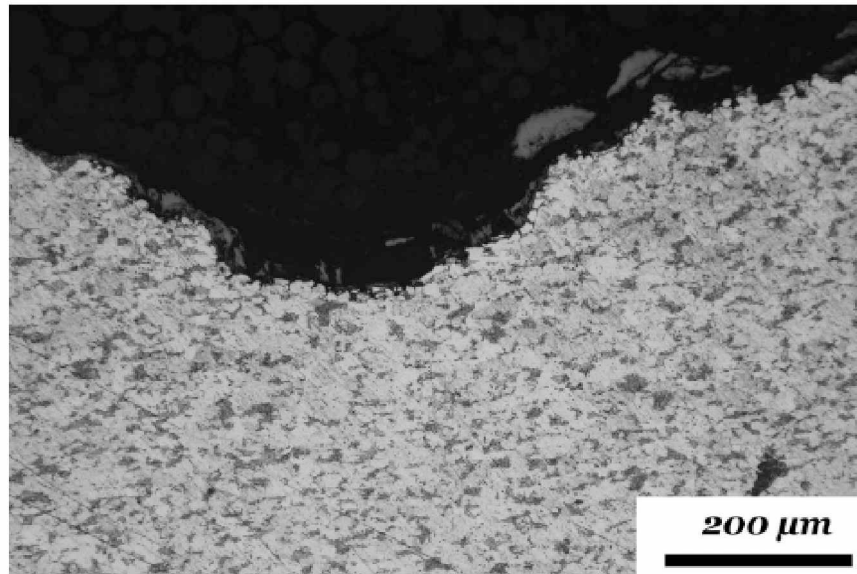
Σχήμα 4.20: Μικροδομή εσωτερικής επιφάνειας του αυλού, τμήμα A1.3



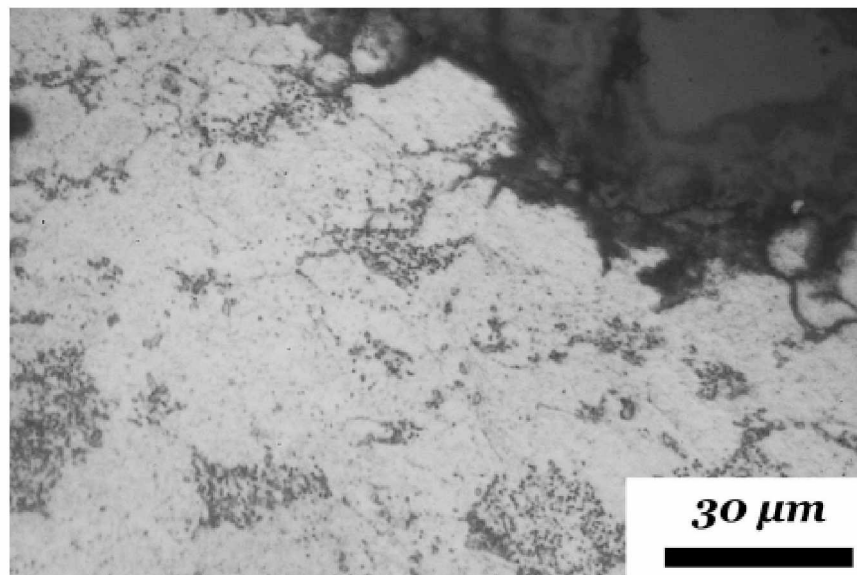
Σχήμα 4.21: Προστατευμένη από το σωλήνα κράματος Ni-Cr περιοχή



Σχήμα 4.22: Μικροδομή της προστατευμένης από το σωλήνα κράματος Ni-Cr περιοχή



Σχήμα 4.23: Μικροδομή εξωτερικής επιφάνειας του αιλού



Σχήμα 4.24: Μικροδομή εξωτερικής επιφάνειας του αιλού

4.3 Χημική σύσταση του χάλυβα P11

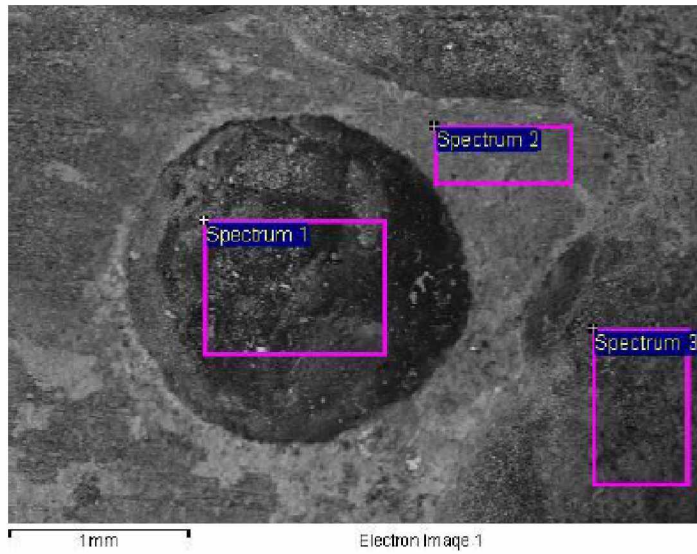
Κατά τη χημική ανάλυση του υλικού παρατηρήθηκε η χημική σύσταση του και καταγράφηκε στον πίνακα 4.1 . Σε σύγκριση του πίνακα 4.1 με τον πίνακα 3.1 γίνεται αντιληπτό ότι το υλικό είναι εντός των προδιαγραφών της σύστασης του P11.

Πίνακας 4.1: Χημική Σύσταση του αυλού που μελετήθηκε

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Cu
Αυλός	0.07	0.49	0.01	<0.01	0.25-1	1.1	0.46	0.09	0.22

4.4 Αποτελέσματα αναλύσεων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης/τοπικές χημικές αναλύσεις - SEM/EDX

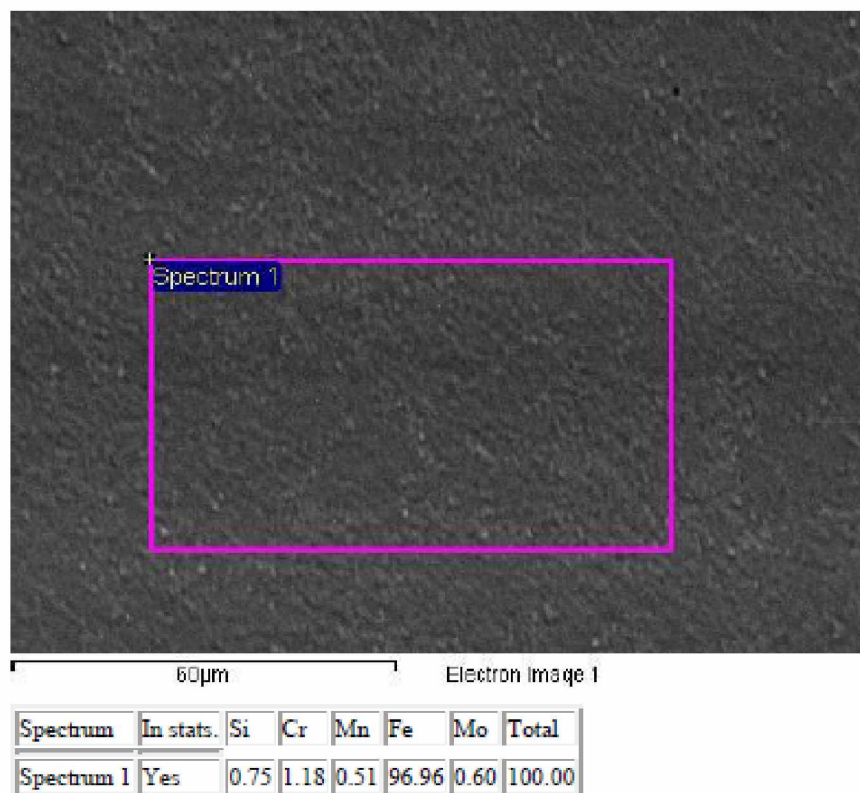
Στην αρχή αυτών των ελέγχων πραγματοποιήθηκε ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και τοπικές αναλύσεις σε μία βαθιά οπή που είχε προκληθεί (σχήμα 4.4) στο δείγμα A1. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.25, που απεικονίζει μία μικροοπή (spectrum 1) και την περιοχή γύρω από αυτή (spectrum 2, spectrum 3). Τόσο στην μικροοπή όσο και στα άλλα δύο σημεία του δείγματος το ποσοστό του άνθρακα ξεπερνά το 40% και του οξυγόνου ξεπερνά το 20%. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι ακόμα και μετά την απομάκρυνση των περισσότερων προϊόντων αντίδρασης, υπάρχουν σημεία με ισχυρή παρουσία άνθρακα και οξυγόνου και ασθενή την παρουσία του χρωμίου, υποδεικνύοντας, έτσι, την εναπόθεση άνθρακα/γραφίτη στο διαβρωμένο υλικό, καθώς και καρβίδια και οξείδια, τυπικά προϊόντα της μεταλλικής κονιοποίησης.



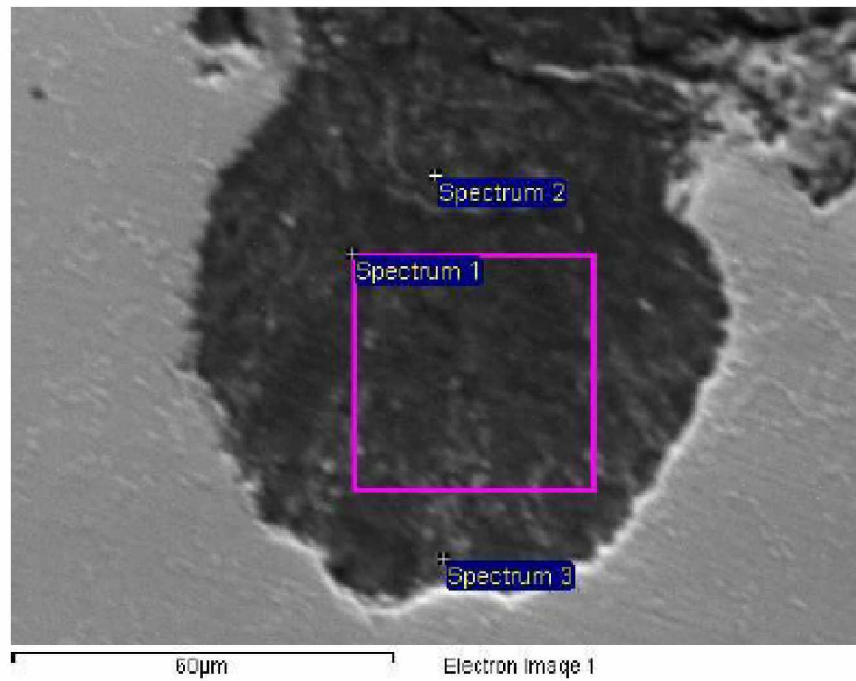
Spectrum	In status.	C	O	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	Yes	65.72	21.18	0.53	0.11	0.44	0.13	-	0.42	0.71	0.12	0.23	10.22	0.23	-	100.00
Spectrum 2	Yes	41.86	25.35	0.80	0.29	0.14	0.28	0.52	1.08	0.36	0.94	0.40	26.23	1.24	0.52	100.00
Spectrum 3	Yes	50.18	27.83	0.64	0.48	0.32	0.17	0.08	0.11	0.22	0.63	0.00	19.03	0.13	0.18	100.00

Σχήμα 4.25: Μικρογραφία SEM σε μία κοιλότητα όπου παρουσιάστηκε μεταλλική κο-
νοποίηση (A1.1SEM) και η σχετική ανάλυση EDX

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις SEM/EDX σε μεταλλογραφικά δείγματα A1.1, A1.2 και A1.3. Το φάσμα αναφοράς που αποκτάται από το μη επηρεασμένο υλικό παρέχεται στο σχήμα 4.26. Παρατηρούμε την απουσία άνθρακα και οξυγόνου στη χημική σύσταση του υλικού. Από την άλλη στο σχήμα 4.27 δίνονται οι αναλύσεις που πραγματοποιούνται σε ένα κοίλωμα και όπως και στο σχήμα 4.25 φανερώθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα και οξυγόνου και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σιδήρου και χρωμίου.



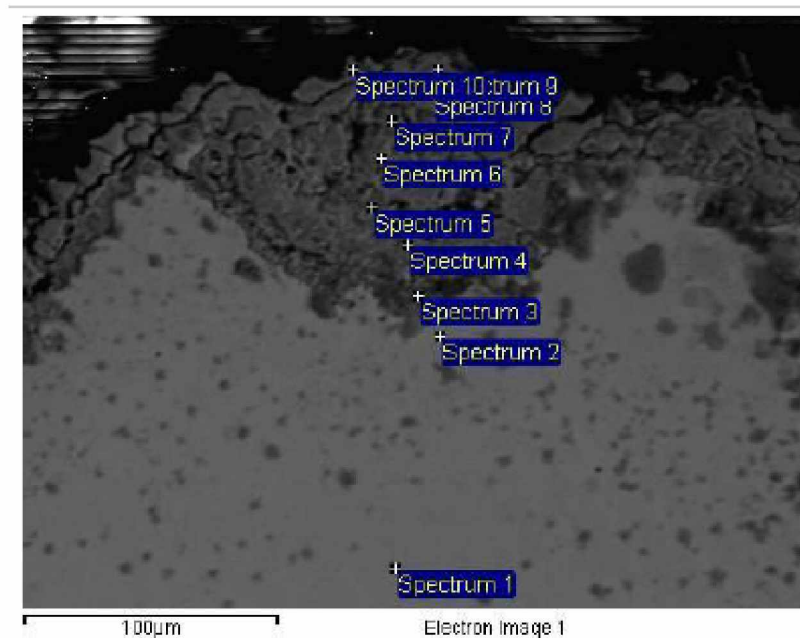
Σχήμα 4.26: Μικρογραφία SEM σε περιοχή που δεν είχε υποστεί μεταλλική κωνιοποίηση (A1.2) και η σχετική ανάλυση EDX



Spectrum	In stats.	C	O	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	78.17	11.42	0.07		10.19	0.15	100.00
Spectrum 2	Yes	61.80	24.31	0.08	0.30	12.99	0.52	100.00
Spectrum 3	Yes	59.24	18.98	0.19	0.15	21.22	0.22	100.00

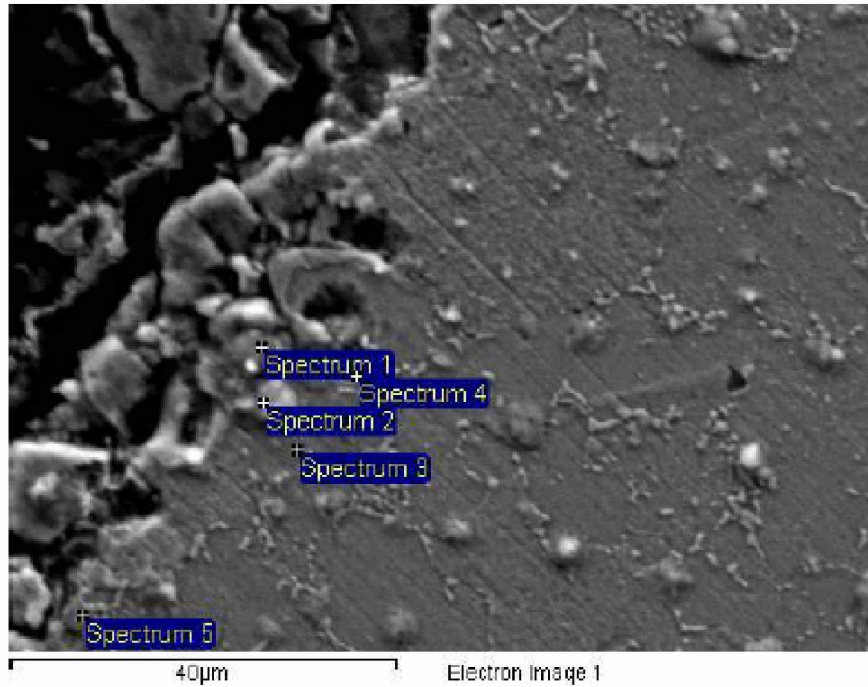
Σχήμα 4.27: Μικρογραφία SEM σε μία κοιλότητα όπου παρουσιάστηκε μεταλλική κο-νιοποίηση και η σχετική ανάλυση EDX

Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται από τις αναλύσεις που διεξήχθησαν στα ελαφρώς κολλημένα καθώς και αποκομμένα στοιχεία σε συνδυασμό με την ενανθράκωση του επιφανειακού στρώματος στην εσωτερική επιφάνεια του αυλού, (σχήματα 4.28,4.29,4.30,4.31). Συγκεκριμένα, με βάση το σχήμα 4.28 βγήκαν τα συμπεράσματα ότι σε ένα σημείο μακριά από το τμήμα των αυξημένων καρβιδίων (spectrum 1) δεν παρουσιάζεται άνθρακας καθώς και οξυγόνο, ενώ σε διάφορα σημεία του τμήματος διάβρωσης εμφανίζεται άνθρακας και οξυγόνο στις αναλύσεις σε ποσοστό εύρους 8-20% ανάλογα με το σημείο. Ανάλογα ερμηνεύονται και οι προαναφερθείσες υπόλοιπες εικόνες των σχημάτων.



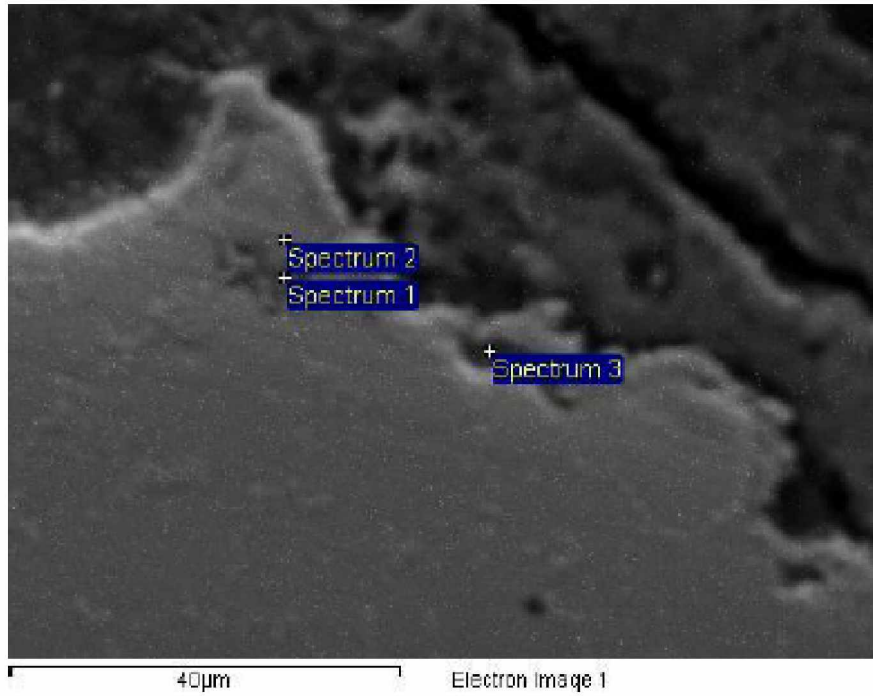
Spectrum	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	-	-	0.80	1.3	0.66	96.12	1.12	100.00
Spectrum 2	8.18	2.27	0.56	1.21	0.50	86.56	0.52	100.00
Spectrum 3	20.32	49.00	0.54	0.77	0.19	24.22	4.69	100.00
Spectrum 4	10.26	38.07	0.55	4.44	0.53	41.59	3.97	100.00
Spectrum 5	12.49	33.63	0.23	2.25	0.72	47.72	2.28	100.00
Spectrum 6	11.45	26.50	0.70	2.76	0.77	54.20	2.83	100.00
Spectrum 7	12.04	27.76	1.10	3.55	0.65	50.33	3.78	100.00
Spectrum 8	5.29	36.72	0.86	2.42	0.37	51.77	1.33	100.00
Spectrum 9	5.90	37.84	0.86	2.55	0.36	49.99	1.40	100.00
Spectrum 10	8.76	30.16	0.64	4.32	0.22	50.72	2.00	100.00

Σχήμα 4.28: Μικρογραφία SEM σε μία χαρακτηριστική κοιλότητα εκδήλωσης μεταλλικής κοριοποίησης και η σχετική ανάλυση EDX



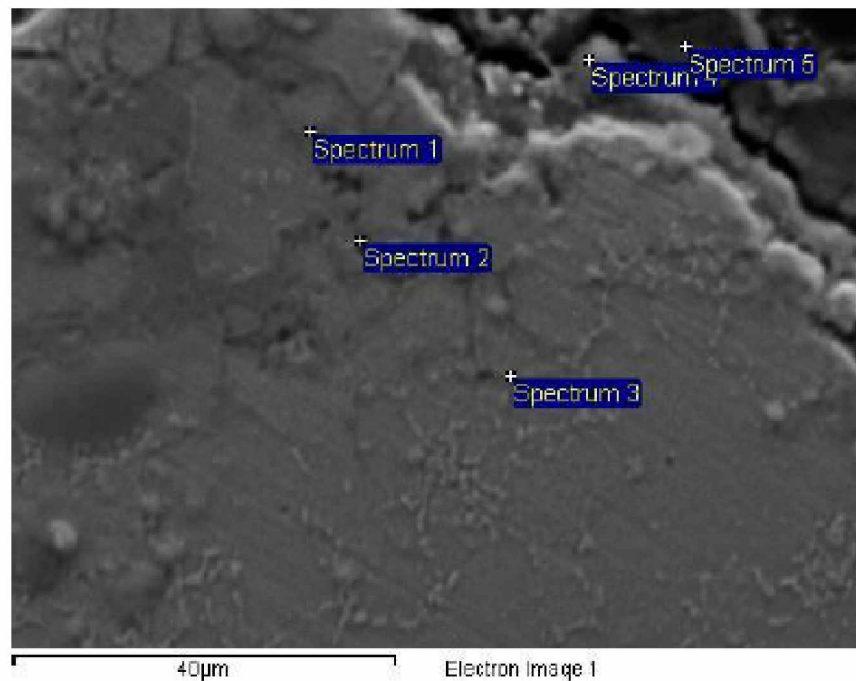
Spectrum	In stats.	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	9.70	46.31	0.38	1.47		41.40	0.75	100.00
Spectrum 2	Yes	21.65	13.22		0.95		63.53	0.64	100.00
Spectrum 3	Yes	7.91	2.22	0.52	0.98	0.58	87.44	0.35	100.00
Spectrum 4	Yes	10.38	2.81	0.57	1.35		84.25	0.63	100.00
Spectrum 5	Yes	7.42	22.14	0.69	0.88	0.15	68.60	0.13	100.00

Σχήμα 4.29: Μικρογραφία SEM σε ένα ελαφρώς προσκολλημένο στοιχείο και η σχετική ανάλυση EDX



Spectrum	In stats.	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	8.65	35.98	0.77	2.08	0.55	50.02	1.96	100.00
Spectrum 2	Yes	9.66		0.61	1.36	0.42	87.19	0.76	100.00
Spectrum 3	Yes	60.76	23.23	0.33	0.21	0.08	15.12	0.28	100.00

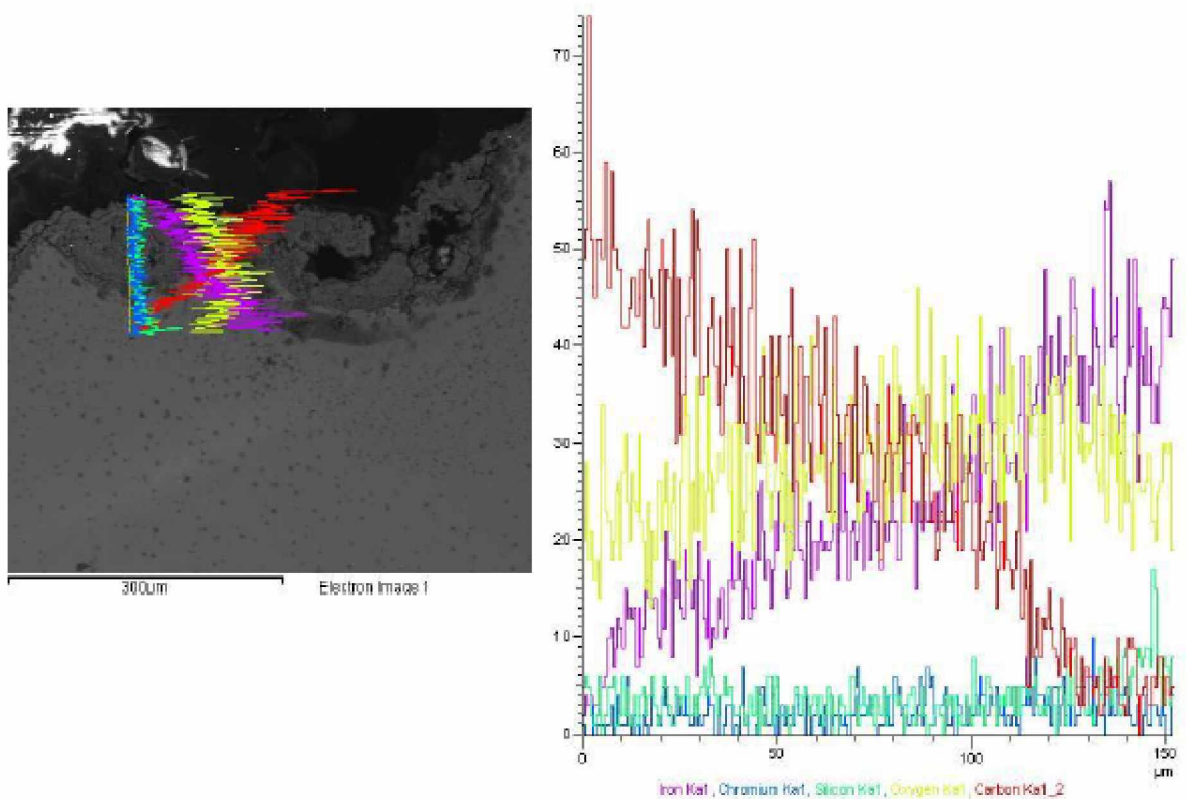
Σχήμα 4.30: Μικρογραφία SEM σε σημείο το οποίο έχει υποστεί μεταλλική κωνιοποίηση και η σχετική ανάλυση EDX



Spectrum	In stats.	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	12.74	12.26	0.49	1.12	0.40	72.12	0.87	100.00
Spectrum 2	Yes	4.89	29.56	0.69	1.21	-0.07	63.42	0.29	100.00
Spectrum 3	Yes	6.69	1.16	0.67	1.12	0.40	89.09	0.87	100.00
Spectrum 4	Yes	19.60	38.99	0.44	2.62	0.52	36.28	1.55	100.00
Spectrum 5	No	4.37	5.07	0.20	8.38	1.20	79.27	1.52	100.00

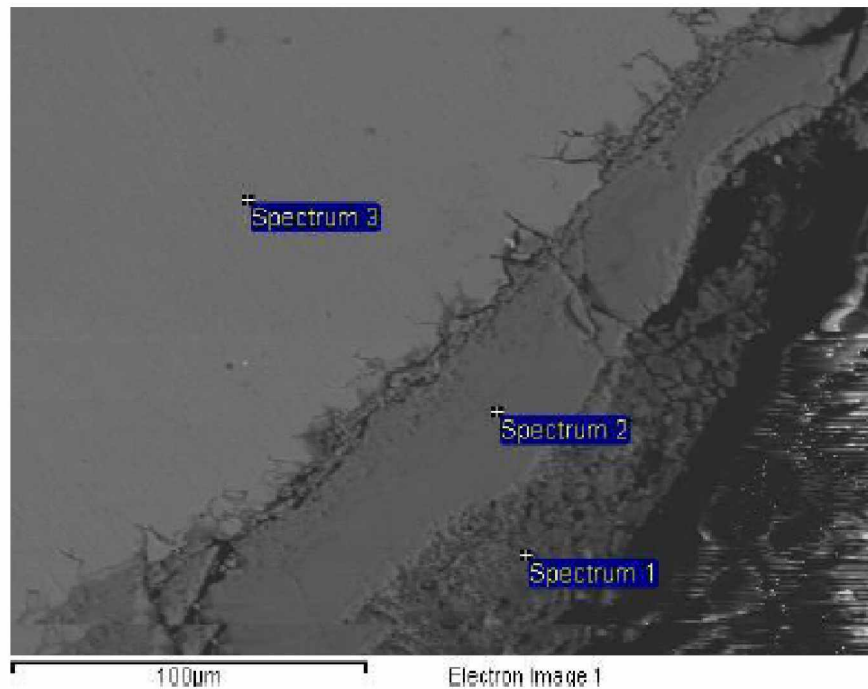
Σχήμα 4.31: Μικρογραφία SEM σε σημείο το οποίο έχει υποστεί μεταλλική κωνιοποίηση και η σχετική ανάλυση EDX

Η υψηλότερη παρουσία άνθρακα στο εσωτερικό μέρος αποδεικνύεται σαφώς στις σαρώσεις γραμμής που δίδονται στο σχήμα 4.32. Τα αποτελέσματα που δώθηκαν από τις αναλύσεις αποδεικνύουν την ύπαρξη μεταλλικής κονιοποίησης.



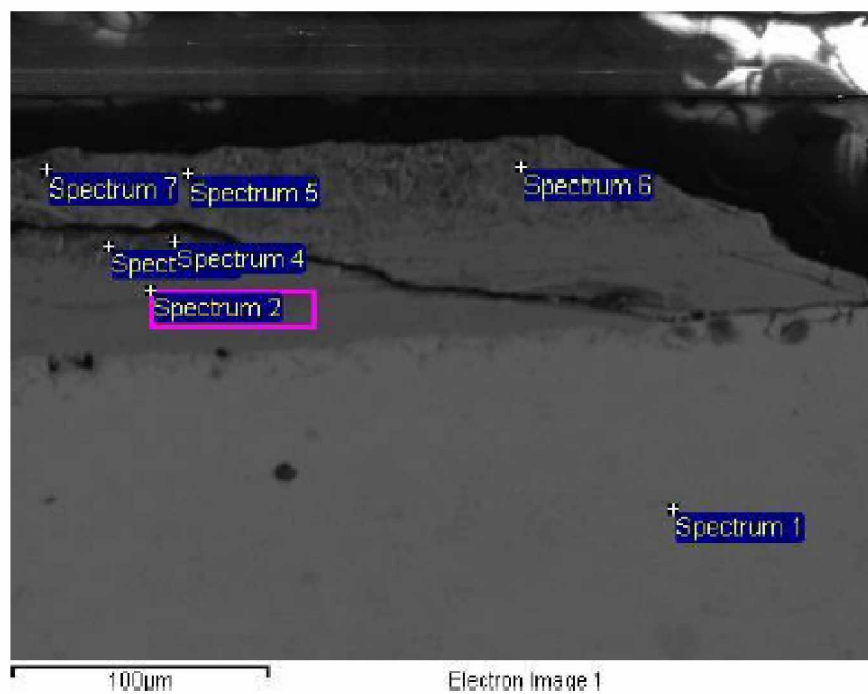
Σχήμα 4.32: Σαρώσεις γραμμής στην εσωτερική επιφάνεια του αυλού

Τέλος, οι αναλύσεις των προϊόντων διάβρωσης που συσσωρεύονται στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού φαίνονται στα σχήματα 4.33 και 4.34 και αντιστοιχούν σε οξειδία σιδήρου.



Spectrum	In stats.	O	Si	Cr	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	36.05	0.60	1.02	60.69	1.63	100.00
Spectrum 2	Yes	40.04	4.43	1.57	51.99	1.97	100.00
Spectrum 3	Yes		0.78	1.58	96.75	0.89	100.00

Σχήμα 4.33: Μικρογραφία SEM στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού (τμήμα A1.3) και η σχετική ανάλυση EDX

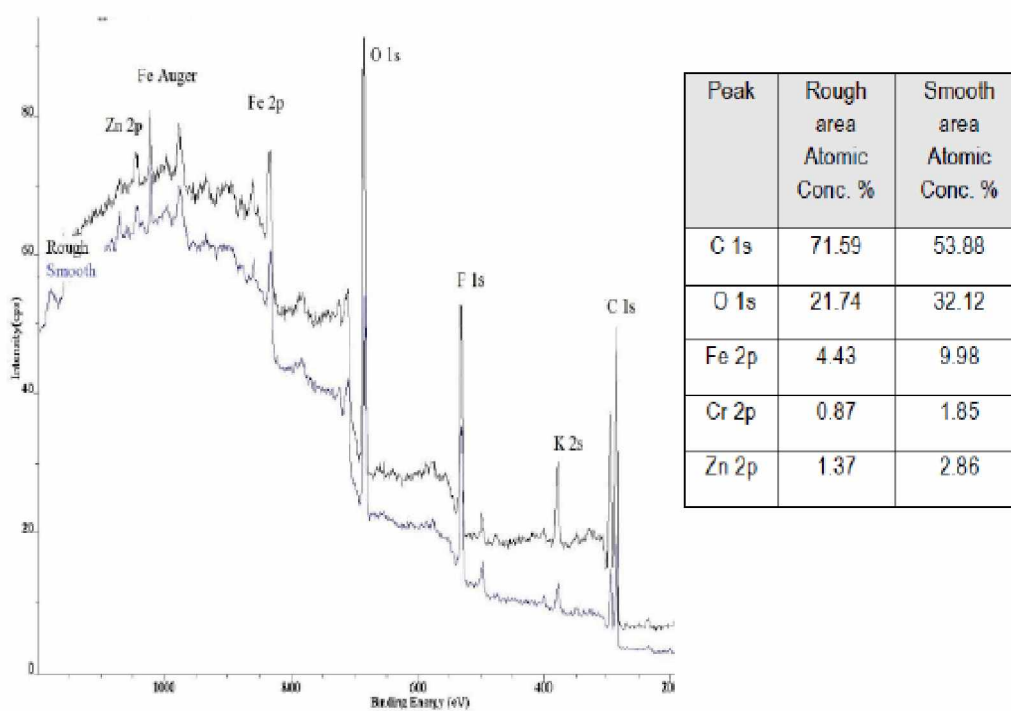


Spectrum	In stats.	O	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	Yes		1.03			0.98	0.11	97.24	0.64	100.00
Spectrum 2	Yes	40.03	0.37	0.20		1.95	0.51	55.22	1.71	100.00
Spectrum 3	Yes	35.15	1.91			0.05	10.44	49.18	3.27	100.00
Spectrum 4	Yes	61.64	1.52			0.18	4.83	27.47	4.36	100.00
Spectrum 5	Yes	54.14	0.37		18.29		2.22	22.29	2.69	100.00
Spectrum 6	Yes	59.13	0.55		12.17		3.63	22.07	2.46	100.00
Spectrum 7	Yes	62.75	0.33		2.64		11.06	23.22		100.00

Σχήμα 4.34: Μικρογραφία SEM στην εξωτερική επιφάνεια του αυλού (τμήμα A1.1) και η σχετική ανάλυση EDX

4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X - XPS

Το δείγμα A1.SEM αναλύθηκε περαιτέρω με XPS σε δύο διαφορετικές περιοχές περίπου $300\mu\text{m}^2$ εντός της μεταλλικής κονιοποίησης (τραχιά περιοχή) και εκτός της περιοχής μεταλλικής κονιοποίησης (ομαλή περιοχή) για σύγκριση, όπως υποδεικνύεται στο σχήμα 4.35. Τα φάσματα της ευρείας κλίμακας ήταν πανομοιότυπα για τις δύο περιοχές, αλλά ορισμένες αλλαγές καθορίστηκαν σε τις εκατό ατομικές συγκεντρώσεις των ταυτοποιημένων ειδών, που δίδονται στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 4.35). Οι κύριες διαφορές είναι ότι στην περιοχή μεταλλικής κονιοποίησης υπάρχει μεγαλύτερη παρουσία άνθρακα καθώς και εξάντληση του σιδήρου και του χρωμίου. Ο σίδηρος υπάρχει με την μορφή οξειδίου ως Fe_2O_3 . Οι λεπτομέρειες της ανάλυσης XPS δίνονται στις παρακάτω ενότητες.



Σχήμα 4.35: XPS αναλύσεις

4.5.1 C-1S και O-1s

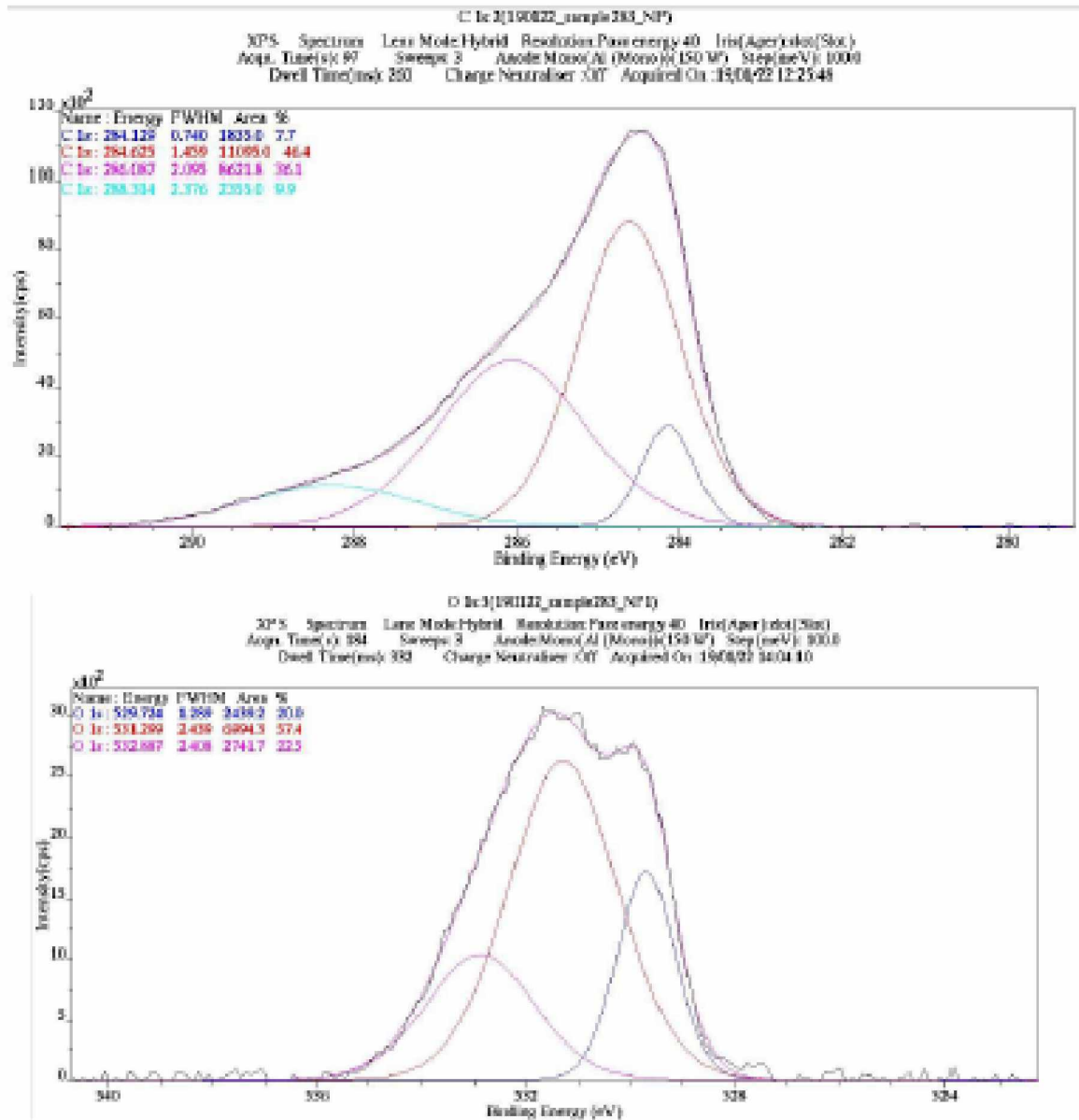
Και στις δύο περιοχές τα τροχιακά C-1s και O-1s κατέγραψαν ίδιες κορυφές HR, με αλλαγές στα ποσοστά κάθε δεσμού. Σε κάθε περίπτωση οι κορυφές HR αυτών των στοιχείων παρουσιάζονται στο σχήμα 4.36.

C-1s δεσμευτικές ενέργειες

- 284.1eV: πιθανώς C-μεταλλικούς δεσμούς
- 284.6eV: από τους δεσμούς άνθρακα C-C - μόλυνση
- 286.1eV: μόλυνση από C-O
- 288.3eV: μόλυνση C = O

O-1s δεσμευτικές ενέργειες :

- 529.7eV: υπο-οξείδια και οξείδια μετάλλων.
- 531.3eV και 532.9eV: από τους δεσμούς .C-O και C = O (οργανικά - μόλυνση).



Σχήμα 4.36: Κορυφές HR του C και του O

4.5.2 Fe -2p_{3/2} και Cr -2p_{3/2}

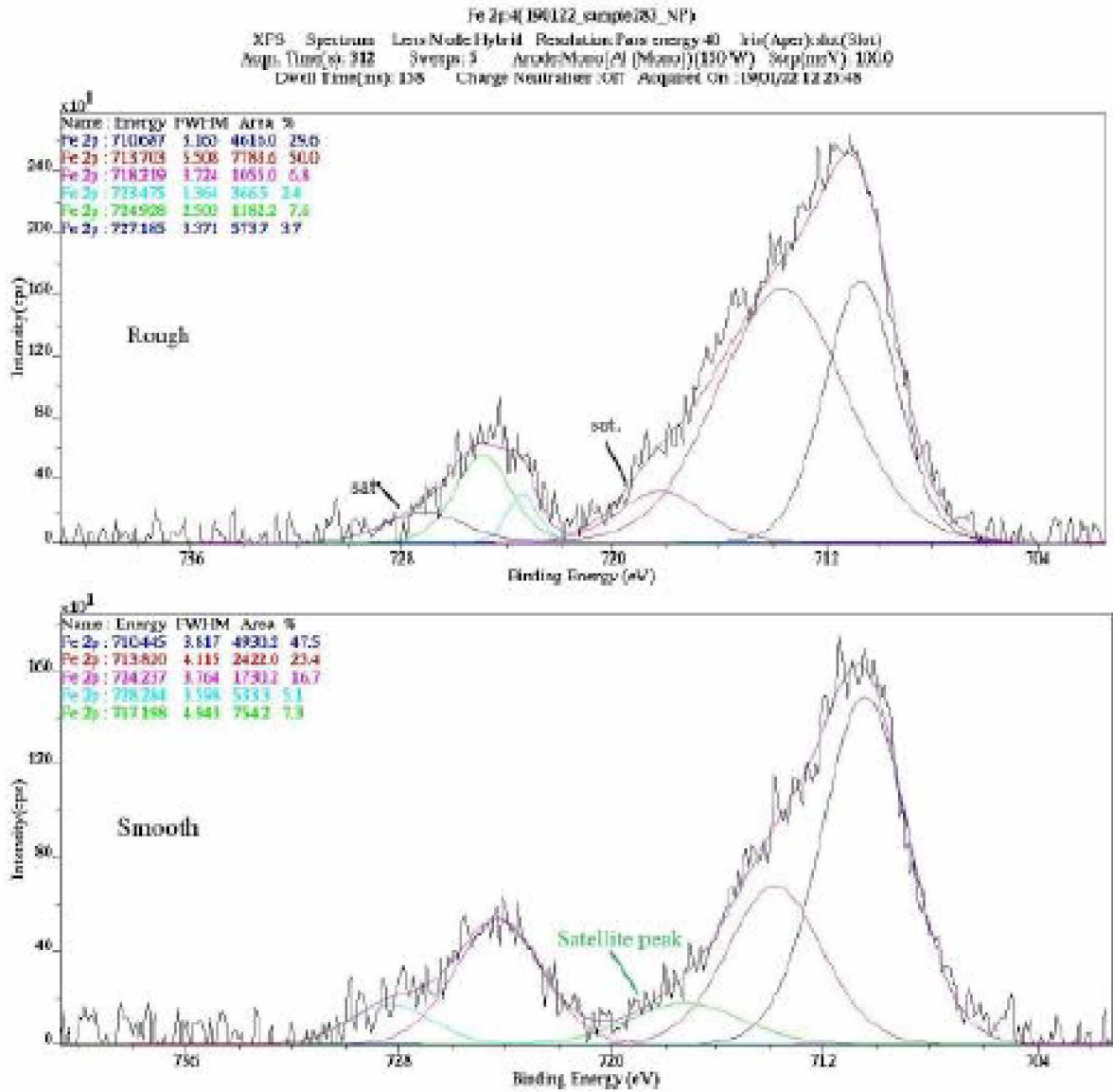
Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία του δείγματος, δηλαδή σίδηρο και χρώμιο, οι κορυφές HR παρουσιάζονται στα σχήματα 4.37 και 4.38.

Fe -2p_{3/2} δεσμευτικές ενέργειες [1–5]:

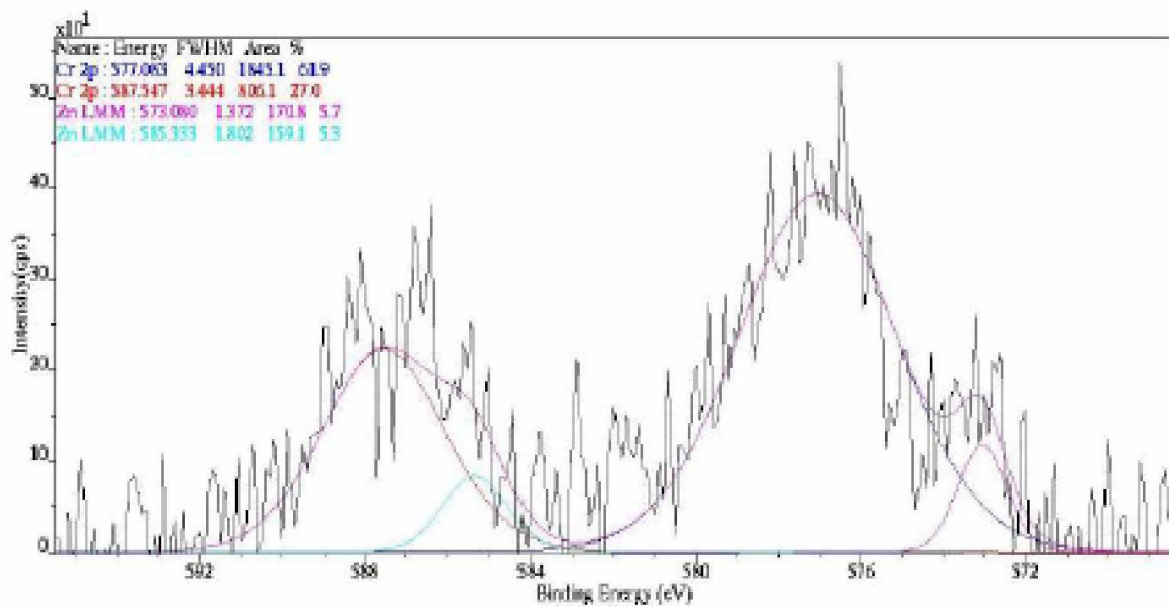
- 710.5eV: για το Fe^{+3} να σχηματίσει καθαρό οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3)
- 713.8eV: Fe^{+3} , που ενδεχομένως περιέχουν δεσμούς Fe-C και ενυδατωμένα οξείδια σιδήρου

Cr -2p_{3/2} δεσμευτικές ενέργειες [6–8]:

- 576.9eV: για το τρισθενές Cr^{+3} στο σχηματισμό οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), ενδεχομένως συμπεριλαμβανομένων των δεσμών Cr-O-Fe και / ή τρισθενούς είδους υδροξειδίου του χρωμίου και στις δύο περιοχές



Σχήμα 4.37: Κορυφές HR του Fe



Σχήμα 4.38: Κορυφές HR του Cr

Η διαφορά μεταξύ των δύο περιοχών είναι τα ποσοστά ποσοστών κάθε ομολόγου σε κάθε ένα, το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με πιθανά δομικά ελαττώματα και δομικές ιδιότητες. Στην τραχιά περιοχή που μετρείται, επικρατεί ο δεσμός με υψηλότερες ενέργειες δέσμησης (713.8 eV) σε αντίθεση με την ομαλή περιοχή.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα/Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του οπτικού ελέγχου που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4, συνοψίζονται τα παρακάτω συμπεράσματα σχετικά με το φαινόμενο της διάβρωσης:

- αναπτύσσεται στον αυλό του εναλλάκτη ακριβώς μετά το τέλος του προστατευτικού σωλήνα
- εξελίσσεται κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια της εσωτερικής πλευράς του αυλού
- εμφανίζεται με τη μορφή μικροοπών και τοπικών κοιλωμάτων
- έχει μήκος 30-35mm

Στην εσωτερική επιφάνεια του υλικού, στην περιοχή που είχε προσβληθεί από τη διάβρωση, η μεταλλογραφική ανάλυση υπέδειξε:

- την παρουσία υλικού με περίσσεια άνθρακα στην επιφάνεια του σωλήνα
- την ύπαρξη αυξημένου αριθμού καρβιδίων στα όρια των κόκκων
- την αποκόλληση καρβιδικών στοιχείων

Παρόμοια αποτελέσματα δόθηκαν και από τις αναλύσεις SEM/EDX που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορα κοιλώματα καθώς και σε στοιχεία του διαβρωμένου υλικού που είχαν αποσπαστεί. Συγκεκριμένα, αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα των αναλύσεων και εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- αυξημένος αριθμός καρβιδίων στην επιφάνεια του υλικού

- μερική και ολική αποκόλληση μικρών τμημάτων με έντονη την παρουσία άνθρακα
- αυξημένα ποσοστά άνθρακα αλλά και οξυγόνου τόσο στις οπές όσο και στις κοντινές σε αυτές περιοχές
- μειωμένα ποσοστά σιδήρου και χρωμίου
- παρά την απόσπαση ορισμένων σημείων, κάτω από την επιφάνεια τους εμφανίζονται αρκετά καρβίδια

και τέλος μέσω των αναλύσεων XPS είναι ακριβώς τα ίδια με τα παραπάνω:

- μεγάλα ποσοστά άνθρακα και χαμηλά σιδήρου και χρωμίου
- ο σίδηρος εμφανίζεται ως οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3)
- το χρώμιο εμφανίζεται ως οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3)

Από τα παραπάνω σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία στην οποία βρισκόταν ο αυλός του εναλλάκτη συνεπάγεται ότι η αστοχία οφείλεται σε μεταλλική κονιοποίηση. Αυτό επιβεβαιώνεται κι από την παρουσία υδρογόνου και υδρογονανθράκων που έρρεαν στο εσωτερικό του αυλού.

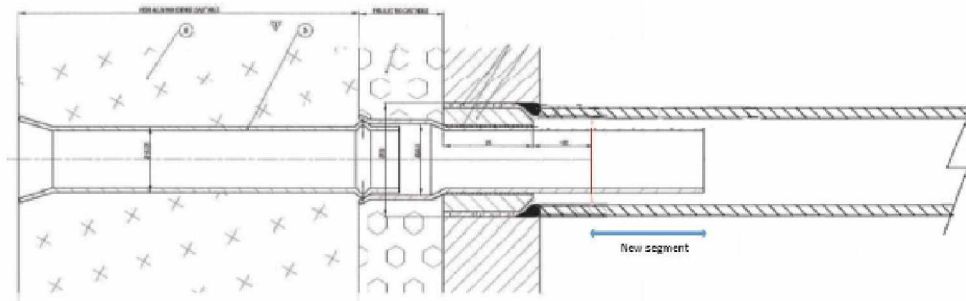
Στην εσωτερική επιφάνεια, βέβαια, υπήρξε κι ένα τμήμα του σωλήνα που δεν προσβλήθηκε από τη διάβρωση. Το συγκεκριμένο τμήμα καλύπτοταν από το σηλόνια κράματος Ni-Cr, το οποίο αποτέλεσε προστασία για τον αυλό.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η σχέδιο-μελέτη που έγινε προέβλεπε ως θερμοκρασία λειτουργίας τους $370^{\circ}C$. Ωστόσο, ο μηχανισμός της μεταλλικής κονιοποίησης για τον P11 χάλυβα ξεκινά από τους $400^{\circ}C$. Με βάση αυτά είναι προφανές ότι κατά την διάρκεια της λειτουργίας του εναλλάκτη η θερμοκρασία του ρευστού ξεπέρασε το όριο των $400^{\circ}C$, γι' αυτό και προκλήθηκε η εν λόγω διάβρωση στον P11. Ωστόσο, η απόκλιση της θερμοκρασίας δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να ξεπεράσει τους $650^{\circ}C$ που είναι η απαιτούμενη θερμοκρασία για την έναρξη της μεταλλικής κονιοποίησης του κράματος Ni-Cr.

Στην εξωτερική επιφάνεια από την άλλη παρόλο που υπήρξε μία μορφή διάβρωσης, ουσιαστικά προκλήθηκε σχηματισμός οξειδίου του σιδήρου. Η διάβρωση αυτή δεν δημιούργησε σοβαρή ζημιά στο σωλήνα, ιδιαίτερα σε σύγκριση με τις επιδράσεις της μεταλλικής κονιοποίησης σε αυτόν.

5.2 Αντιμετώπιση Αστοχίας

Η μεταλλική κονιοποίηση δημιουργήθηκε στον αυλό που ήταν κατασκευασμένος από χαμηλά κραματωμένο χάλυβα P11, ενώ στον εσωτερικό σωλήνα κράματος Ni-Cr 602 CA δεν προκλήθηκε φθορά. Μία λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος θα ήταν η αντικατάσταση του χάλυβα P11 με ένα άλλο υλικό με υψηλότερη αντοχή στη μεταλλική κονιοποίηση όπως είναι και το κράμα 602 CA Ni-Cr. Όμως το κόστος αντικατάστασης θα ήταν ιδιαίτερα μεγάλο εξαιτίας της υψηλής τιμής των υλικών αυτών. Η μεταλλική κονιοποίηση δημιουργήθηκε όταν σταμάτησε να υπάρχει η προστασία που παρείχε το κράμα Ni-Cr και το ρευστό ήρθε σε απευθείας επαφή με τον χάλυβα του αυλού. Στο τμήμα που δόθηκε για εργαστηριακό έλεγχο το μέγεθος της αστοχίας είχε μήκος 30-35mm. Έτσι προκύπτει ως βέλτιστη λύση η επιμήκυνση του σωλήνα κράματος Ni-Cr κατά 35-45mm (σχήμα 5.1) προκειμένου να επεκταθεί η προστασία που αυτό προσφέρει στον P11. Συγκεκριμένα, με το επιπλέον μήκος δίνεται ο απαραίτητος χρόνος στο ρευστό να αποβάλει θερμότητα προκειμένου όταν εισαχθεί στον αυλό του εναλλάκτη (στον P11) να έχει χαμηλότερη θερμοκρασία. Χάρη σ αυτό ο μηχανισμός της μεταλλικής κονιοποίησης δεν θα είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια του αυλού. Εν κατακλείδι η αδυναμία υπολογισμού της πραγματικής θερμοκρασίας λειτουργίας σε συνδυασμό με το ανεπαρκές μήκος του εσωτερικού σωλήνα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αστοχία ήταν απόρροια λάθους κατά τον σχεδιασμό της συγκεκριμένης διάταξης.



Σχήμα 5.1: Απεικόνιση του επιπλέον σωλήνα κράματος Ni-Cr

Βιβλιογραφία

- [1] Swain and Schultz. “CORROSION BASICS”. In: (1996).
- [2] S Bradford. *Corrosion Control*. 1993.
- [3] Abdulaziz I. Al-Meshari. “Metal Dusting of Heat-Resistant Alloys”. PhD thesis. 2010.
- [4] Peter Szakalos. “Morphologies and mechanisms of metal dusting on high-alloy steels”. In: *Corrosion by Carbon and Nitrogen: Metal Dusting, Carburisation and Nitridation* (June 2007), pp. 214–236.
- [5] S. R. Singh. “Catastrophic Carburisation in Petrochemical Industry”. In: *National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur* (2001).
- [6] Christine Geers. “Inhibition of coking and metal dusting on conventional alloys by using a nickel-tin intermetallic coating”. PhD thesis. Jan. 2013.
- [7] H. J. Grabke. “Metal dusting”. In: *Materials and Corrosion* 54.10 (2003), pp. 736–746.
- [8] David Young et al. “Recent advances in understanding metal dusting: A review”. In: *Materials and Corrosion* 62 (Jan. 2011), pp. 7–28. DOI: 10 . 1002 / maco . 201005675.
- [9] David J. Young. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier Science 2008, 2008.
- [10] Xiaoda Xu. “Metal Dusting, Recent progress and industrial experience”. In: (2017).
- [11] C.M. Chun and Trikur Ramanarayanan. “The metal dusting corrosion of steels with varying concentrations of chromium”. In: Dec. 2007, pp. 25–48.
- [12] H. J. Grabke, C. B. Bracho-Troconis, and E. M. Müller-Lorenz. “Metal dusting of low alloy steels”. In: *Materials and Corrosion* 45.4 (1994), pp. 215–221.
- [13] Zuoyu Zeng and K. Natesan. “Relationship of Carbon Crystallization to the Metal-Dusting Mechanism of Nickel”. In: *Chemistry of Materials - CHEM MATER* 15 (Jan. 2003).
- [14] Zuoyu Zeng and K. Natesan. “Relationship between the Growth of Carbon Nanofilaments and Metal Dusting Corrosion”. In: *Chemistry of Materials* 17 (June 2005).
- [15] H. Grabke. “Metal dusting”. In: *Materials and Corrosion* 54 (Oct. 2003), pp. 736–746.

- [16] ASTM International. *Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service1*.
- [17] J. Klöwer, H. J. Grabke, and E. M. Müller-Lorenz. “Metal dusting of nickel-base alloys”. In: *Materials and Corrosion* 49.5 (1998), pp. 328–329.
- [18] G.N.Haidemenopoulos and A.D.Zervaki. *REPORT No. 283/2019*. 2019.