

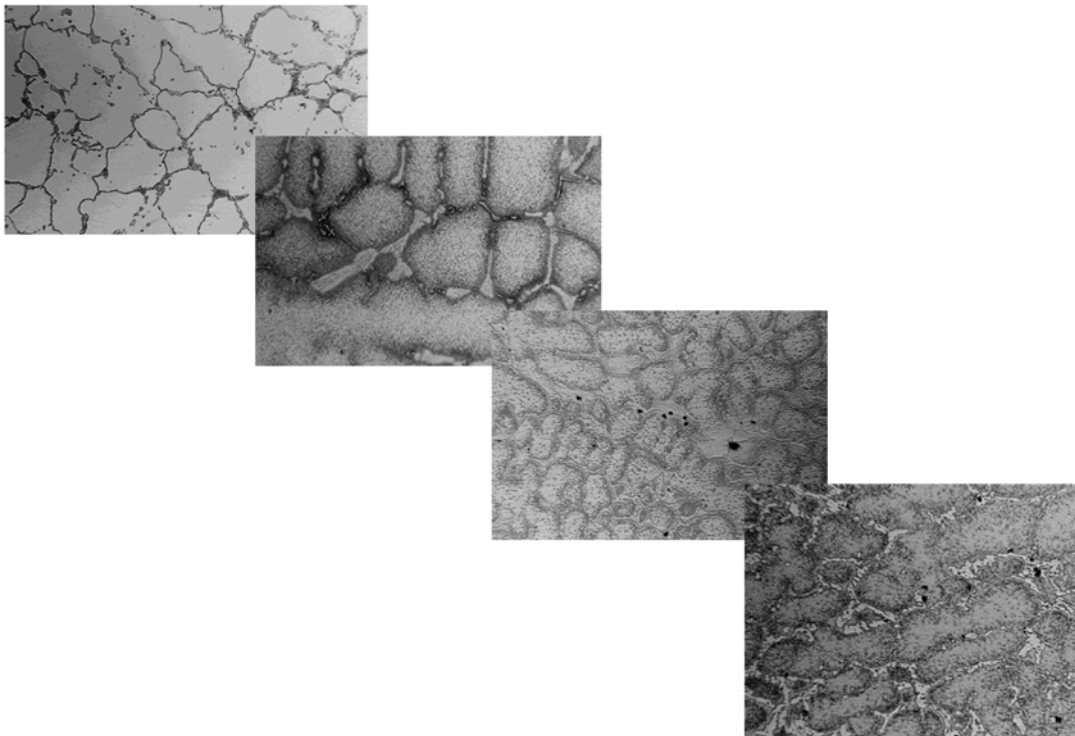


**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ – ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΕΡΠΥΣΜΟΥ ΣΕ ΑΥΛΟΥΣ  
ΦΟΥΡΝΟΥ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΤΜΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ**

**ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΤΑΣΟΛΑΜΠΡΟΥ ΧΡΥΣΟΥΛΑ**



ΒΟΛΟΣ, 2022



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ – ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΕΡΠΥΣΜΟΥ ΣΕ ΑΥΛΟΥΣ  
ΦΟΥΡΝΟΥ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΤΜΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ**

**ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΤΑΣΟΛΑΜΠΡΟΥ ΧΡΥΣΟΥΛΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:  
ΧΑΪΔΕΜΕΝΟΠΟΥΛΟΣ ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ**

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

ΒΟΛΟΣ, 2022

Copyright©2022 Τασολάμπρου Χρυσούλα

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:

(Επιβλέπων) Χαϊδεμενόπουλος Γρηγόριος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων  
Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής:

Ζερβάκη Άννα, Επίκουρη Καθηγήτρια, Σχολή Ναυπηγών Μηχανικών, Εθνικό  
Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Τρίτος Εξεταστής:

Καμούτση Ελένη, Δρ. Μηχανολόγος Μηχανικός, Τεχνική Υποστήριξη Εργαστηρίου  
Υλικών, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και στο Εργαστήριο Υλικών του Τμήματος. Με την ολοκλήρωσή της θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όσους συνέβαλαν στην εκπόνησή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Κ. Χαϊδεμενόπουλο Γρηγόριο, Καθηγητή Φυσικής Μεταλλουργίας και Συγκολλήσεων του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την πολύτιμη καθοδήγησή του καθώς και τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας αλλά και για τις γνώσεις που μου μεταλαμπάδευσε στον τομέα των υλικών, της μεταλλουργίας και των συγκολλήσεων στα πλαίσια των προπτυχιακών μαθημάτων.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κ. Ζερβάκη Άννα, Επίκουρη Καθηγήτρια της Σχολής Ναυπηγών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και την Κ. Καμούτση Ελένη, Δρ. Μηχανολόγο Μηχανικό του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Π.Θ., για τις χρήσιμες υποδείξεις, συμβουλές τους καθώς και την παροχή εργαστηριακού υλικού στα πλαίσια εκπόνησης της εργασίας μου. Επιπλέον, θα ήθελα να τις ευχαριστήσω και για την συνολική τους στήριξη κατά την διάρκεια των σπουδών μου και της ειδίκευσής μου στον Τομέα της Μηχανικής, των Υλικών και των Κατεργασιών, μέσα από την μεταφορά γνώσεων και εμπειριών στα πλαίσια των προπτυχιακών μαθημάτων, των ερευνητικών εργασιών και των εργαστηρίων.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου, και πιο συγκεκριμένα στον σύζυγό μου και στους γονείς μου, για την πολύπλευρη στήριξή τους, βοήθεια αλλά και υπομονή, στα τέσσερα αυτά χρόνια ολοκλήρωσης του δεύτερου πτυχίου μου.

*Αφιερωμένη στις κόρες μου, Άννα και Σωτηρία*

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

### ΜΕΛΕΤΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΕΡΠΥΣΜΟΥ ΣΕ ΑΥΛΟΥΣ ΦΟΥΡΝΟΥ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΤΜΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ

#### ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ:

ΤΑΣΟΛΑΜΠΡΟΥ ΧΡΥΣΟΥΛΑ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας  
Βόλος, 2022

#### ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΧΑΪΔΕΜΕΝΟΠΟΥΛΟΣ ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάμε τα φαινόμενα γήρανσης καθώς και την εξέλιξη του ερπυσμού σε αυλούς αναμόρφωσης ατμού φούρνου διυλιστηρίου οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι με το κράμα HP-Nb (25Cr-35Ni-Nb). Οι αυλοί αποσπάστηκαν μετά από 13 χρόνια λειτουργίας σε θερμοκρασίες κοντά στους 900°C, στα πλαίσια προγραμματισμένης συντήρησης. Η μελέτη στηρίχθηκε στα πειραματικά δεδομένα του Εργαστηρίου Υλικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Π.Θ. και περιλαμβάνει μεταλλογραφικές αναλύσεις, μηχανικές δοκιμές, μικροσκοπημετρήσεις και χημικές αναλύσεις μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Σε όλα τα δείγματα εντοπίσαμε φαινόμενα προχωρημένης γήρανσης, τα οποία καταδεικνύονται μέσω των δευτερογενών κατακρημνίσεων των καρβιδίων, την διεύρυνση των καρβιδίων, και τον μετασχηματισμό των καρβιδίων. Συνολικά παρατηρείται μείωση της ολκιμότητας και της μηχανικής αντοχής όπως και ψαθυροποίηση του υλικού. Εντοπίζονται μεμονωμένες μικροοπές, καταδεικνύοντας ότι το υλικό είναι στο δευτερογενές στάδιο ερπυσμού με μεμονωμένες οπές χωρίς συγκεκριμένο προσανατολισμό. Οι μικροοπές σχηματίζονται κύρια γύρω από τα προενηθητικά διευρυμένα καρβίδια στα όρια των ωστενιτικών κόκκων. Η μέγιστη κλάση βλάβης από ερπυσμό στην οποία κατηγοριοποιούνται οι αυλοί είναι η 2a (Advanced creep exposure, isolated cavities) με βάση το πρότυπο VGB-TW-507. Οι μικροοπές είναι οίονοσ για την συνένωση τους, την ανάπτυξη μικρορωγμών και εν συνέχεια μακρορωγμών και τελικής αστοχίας των αυλών. Ως εκ τούτου καθίσταται αναγκαία η ενσωμάτωση συστημάτων ολοκληρωμένης διαχείρισης των κρίσιμων αυτών κατασκευών, στις πρακτικές των εταιρειών.

**Λέξεις-κλειδιά:** ερπυσμός, αυλοί αναμόρφωσης ατμού, χάλυβας HP-Nb, καρβίδια, γήρανση, οπές, έλεγχος-επιθεώρηση

## **DIPLOMA THESIS**

# **CREEP ASSESSMENT OF HP-Nb REFORMER TUBES IN A REFINERY STEAM REFORMER UNIT**

### **AUTHOR:**

TASOLAMPROU CHRYSOULA  
Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly  
Volos, 2022

### **SUPERVISOR:**

HAIDEMENOPOULOS GREGORY, Professor

## **ABSTRACT**

In the present work, we study the aging phenomena as well as the evaluation of creep damage of HP-Nb reformer tubes, in a refinery steam reformer furnace. The cast reformer tubes were operated at about 900°C for 13 years and replaced due to scheduled maintenance. The study was based on the experimental data of the Materials Laboratory of the Department of Mechanical Engineering and included metallography, mechanical testing, microhardness testing and SEM analysis. In all sample tubes aging phenomena were identified, manifested by carbide precipitation, carbide coarsening and carbide transformation. The room temperature tensile elongation and ultimate strength are significantly reduced during creep exposure. Isolated cavities without specific orientation were detected, indicating an extended secondary creep stage. These cavities were formed preferentially around the primary coarse-structured carbides at grain boundaries. The maximum creep damage class that tubes are classified, is 2a (Advanced creep exposure, isolated cavities) according to VGB-TW-507 standard. The formation of cavities is precursor of micro-cracks and macro-cracks leading to the creep rupture of the tubes. As reformer tubes operate within the creep range and their useful life is finite and highly dependent on operating conditions, the application of effective integrity management practices becomes critical for companies.

**Key-words** : creep; steam reformer tubes; HP-Nb; carbides; aging; cavities; monitoring and inspection;



# Περιεχόμενα

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΕΡΠΥΣΜΟΥ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ανάλυση της καμπύλης ερπυσμού.....	2
1.3. Μηχανισμοί Ερπυσμού .....	6
1.3.1 Γραμμοαταξιακός ερπυσμός.....	9
1.3.2 Ερπυσμός με διαχυτική ροή.....	11
1.4. Μηχανισμοί συσσώρευσης βλάβης και θραύση ερπυσμού .....	14
1.5. Μέθοδοι αναγνώρισης και κατάταξης βλάβης ερπυσμού.....	17
1.6. Διάρκεια ζωής σε ερπυσμό .....	22
1.7. Αντίσταση ερπυσμού μεταλλικών υλικών .....	24
1.8. Χάλυβες με αντοχή στον ερπυσμό.....	27
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΥΛΟΙ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΤΜΟΥ (REFORMER TUBES) ...</b>	<b>30</b>
2.1 Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό .....	30
2.2 Υλικά κατασκευής .....	32
2.3 Ο ωστενιτικός χάλυβας HP-Nb.....	34
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗΣ.....</b>	<b>43</b>
3.1 Εισαγωγή.....	43
3.2 Υλικά κατασκευής και πειραματική διαδικασία.....	45
3.3 Αποτελέσματα.....	48
3.3.1 Χημική ανάλυση .....	48
3.3.2 Μηχανικές ιδιότητες.....	48
3.3.3 Ανάλυση της μικροδομής.....	49
3.3.4 Μικροσκοπήσεις.....	70
3.4 Κατάταξη βλάβης ερπυσμού.....	72
3.5 Συζήτηση.....	75
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....</b>	<b>78</b>
4.1 Κύριοι μηχανισμοί αστοχίας των αυλών αναμόρφωσης ατμού.....	78
4.2 Πρόγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης των αυλών αναμόρφωσης ατμού.....	80
4.3 Έλεγχος και Επιθεώρηση των αυλών (Catalyst Tube Monitoring and Inspection) .....	82
4.3.1 Μέτρηση της θερμοκρασίας μετάλλου των αυλών (Tube Metal Temperature) .....	82
4.3.2 Επιθεώρηση των αυλών (Tube Inspection).....	82
4.3.3 Έλεγχος της θερμικής διαστολής των αυλών (Tube Expansion Monitoring) ..	86
4.3.4 Αξιολόγηση της ζωής λειτουργίας των αυλών (Tube Life Assessment) .....	87
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>88</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>90</b>

## Περιεχόμενα Πινάκων

<b>Πίνακας 1.1:</b> Προσδιορισμός της βλάβης από ερπυσμό με βάση το πρότυπο NORDTEST NT TR 170 [12].	19
<b>Πίνακας 1.2 :</b> Προσδιορισμός της βλάβης από ερπυσμό με βάση το πρότυπο VGB TW 507 [12].	20
<b>Πίνακας 1.3:</b> Σύσχετιση της αξιολόγησης-κατάταξης βλάβης από ερπυσμό μεταξύ των προτύπων VGB TW-57 και NORTEST NT TR 170 [13].	22
<b>Πίνακας 1.4:</b> Σύντομη περιγραφή των σταδίων κατάταξης βλάβης από ερπυσμό με βάση το πρότυπο VGB TW 507 87 [13].	22
<b>Πίνακας 2.1:</b> Χημική σύσταση (wt%) του κράματος HP-40Nb με βάση το πρότυπο ASTM-A608.	35
<b>Πίνακας 2.2:</b> Ελάχιστες μηχανικές ιδιότητες του κράματος HP-40Nb με βάση το πρότυπο ASTM-A608	35
<b>Πίνακας 3.1:</b> Χημική ανάλυση (%κ.β.) του νέου αυλού και της προδιαγραφής ASTM-A608.	46
<b>Πίνακας 3.2:</b> Χημική ανάλυση (%κ.β.) δοκιμών αυλών 1,2 (A,B,C).	48
<b>Πίνακας 3.3:</b> Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού του καινούργιου αυλού.	48
<b>Πίνακας 3.4:</b> Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού των αυλών 1,2 (A,B,C).	49
<b>Πίνακας 3.5:</b> Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων για τον νέο αυλό.	70
<b>Πίνακας 3.6:</b> Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων (HV0.3) για τα δείγματα του αυλού 1.	71
<b>Πίνακας 3.7:</b> Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων (HV0.3) για τα δείγματα του αυλού 2.	71
<b>Πίνακας 3.8:</b> Μέσος όρος μικροσκληρομετρήσεων για τις περιοχές A,B,C των δύο αυλών.	71
<b>Πίνακας 3.9:</b> Κατάταξη βλάβης ερπυσμού με βάση το πρότυπο VGB TW 507.	72
<b>Πίνακας 3.10:</b> Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για τον νέο αυλό.	72
<b>Πίνακας 3.11:</b> Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για τα δείγματα των αυλών στην περιοχή A (830°C).	73
<b>Πίνακας 3.12:</b> Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για δείγματα των αυλών στην περιοχή B (880°C).	74
<b>Πίνακας 3.13:</b> Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για δείγματα των αυλών στην περιοχή C (910°C).	75

## Περιεχόμενα Σχημάτων

<b>Σχήμα 1.1:</b> Πειραματική διάταξη ερπυσμού [2].	2
<b>Σχήμα 1.2:</b> Τυπική καμπύλη ερπυσμού μετάλλου υπό σταθερή στατική τάση και θερμοκρασία [2].	2
<b>Σχήμα 1.3:</b> Κατάταξη των σταδίων ερπυσμού κατά Neubauer και Wedel [11].	3
<b>Σχήμα 1.4:</b> Πτερύγιο στροβλοκινητήρα που έχει αστοχήσει λόγω ερπυσμού [1].	4
<b>Σχήμα 1.5:</b> (α) Επίδραση θερμοκρασίας και επιβαλλόμενου φορτίου στην αντοχή ενός υλικού σε ερπυσμό, (β) Διάγραμμα θραύσης διαφόρων κραμάτων μετά από δοκιμή ερπυσμού 1000 ωρών σε διάφορες θερμοκρασίες [1].	6
<b>Σχήμα 1.6:</b> Τυπικός χάρτης παραμόρφωσης-μηχανισμοί ερπυσμού [4].	7
<b>Σχήμα 1.7:</b> Χάρτες παραμόρφωσης για διάφορα μεταλλικά και μη μεταλλικά υλικά (Ashby)[5].	8
<b>Σχήμα 1.8 :</b> Ισοϋψείς καμπύλες του ρυθμού παραμόρφωσης με την θερμοκρασία (Ashby) [5].	8
<b>Σχήμα 1.9:</b> Συσχέτιση του ρυθμού παραμόρφωσης με το μέγεθος του κόκκου (Ashby) [5].	8
<b>Σχήμα 1.10 :</b> Ερπυσμός με ολίσθηση και αναρρίχηση των γραμμοταξιών [6].	11
<b>Σχήμα 1.11:</b> Μεταβολή σχήματος κόκκων ως αποτέλεσμα διάχυσης κενών θέσεων-ατόμων (οπών) σε αντίθετες κατευθύνσεις [7].	12
<b>Σχήμα 1.12:</b> Διαχυτική ροή οπών σύμφωνα με τον μηχανισμό α) Nabarro-Herring b) Coble [5].	13
<b>Σχήμα 1.13:</b> Μηχανισμός δημιουργίας οπών στα όρια των κόκκων [5].	15
<b>Σχήμα 1.14:</b> Κάθετη τομή αγωγού μεταφοράς υπέρθερμου ατμού, ο οποίος έχει διαρραγεί λόγω ερπυσμού. Διακρίνονται οι οπές στα όρια των κόκκων και η συνένωσή τους [1].	16
<b>Σχήμα 1.15:</b> (α) Αγωγός μεταφοράς υπέρθερμου ατμού [1] και (β) Αυλοί αναμόρφωσης ατμού οι οποίοι έχουν υποστεί θραύση λόγω ερπυσμού [19].	17
<b>Σχήμα 1.16:</b> Εφαρμοζόμενη τάση ως συνάρτηση της παραμέτρου LMP (Larson-Miller Parameter) για το κράμα K4750 (superalloy) [6].	24
<b>Σχήμα 2.1:</b> (α) Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό [14] και (b) Φούρνος αναμόρφωσης ατμού (steam reformer) [25].	31
<b>Σχήμα 2.2:</b> Εξέλιξη των κραμάτων με αντοχή στον ερπυσμό, με την πάροδο του χρόνου [16].	32
<b>Σχήμα 2.3:</b> (α) Τιμές του ορίου θραύσης και άλλων μεγεθών για κράματα με αντοχή στον ερπυσμό [16] (b) Αντοχή σε ερπυσμό διάφορων κραμάτων [25].	33
<b>Σχήμα 2.4:</b> Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο σε δύο μεγεθύνσεις, του κράματος HP40-Nb [15].	36

<b>Σχήμα 2.5:</b> Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-Scanning Electron Microscope), σε δύο μεγεθύνσεις, του κράματος HP40-Nb [15]. .....	36
<b>Σχήμα 2.6:</b> (a) Αναπαράσταση μετασχηματισμού καρβιδίων M7C3 → M23C6 [24] [31] .....	38
<b>Σχήμα 2.7:</b> Μικροδομές από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, από το κράμα HP-alloy modified σε κατάσταση γήρανσης, μετά από 11 χρόνια και θερμοκρασία λειτουργίας 830oC. (a) μορφολογία “Chinese script” (b) βελονοειδή μορφολογία των M7C3 καρβιδίων [18].....	38
<b>Σχήμα 2.8:</b> Μικροδομές από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, από το κράμα HP-alloy modified σε κατάσταση γήρανσης μετά από 11 χρόνια και θερμοκρασία λειτουργίας 880oC (a) , (b) καρβίδια M7C3 και G-phase [18]. .....	39
<b>Σχήμα 2.9:</b> Μικροδομές από διάφορα κράματα HP στην as cast condition (a) alloy A, χάλυβας HP, (b) alloy B, 0.69% Nb modified HP steel, (c) alloy C, 1.23% Nb modified HP steel, (d) alloy D, 1.97% Nb modified HP steel [21]. .....	40
<b>Σχήμα 2.10:</b> Μικροδομές από τα κράματα (a) alloy A, χάλυβας HP, b) alloy D, 1.97% Nb modified HP steel όπου στο κράμα b παρατηρούμε πιο λεπτή διασπορά των δευτερογενών κατακρημνίσεων M23C6 [21].....	40
<b>Σχήμα 2.11:</b> Βλάβη ερπυσμού με τον σχηματισμό μεγάλου αριθμού και πυκνότητας οπών [19]. .....	41
<b>Σχήμα 2.12:</b> (a) Σχηματισμός οπών γύρω από τα αυξημένα σε όγκο M7C3 καρβίδια, (b) μετασχηματισμός των πιο λεπτών κατακρημνίσεων M7C3 σε M23C6 καρβίδια και ο σχηματισμός οπών στα πρωτογενή coarse structured M7C3 καρβίδια [19]. .....	41
<b>Σχήμα 2.13 :</b> (a) Πολλαπλές ρωγμές που διαδίδονται από το εσωτερικό προς το εξωτερικό τοίχωμα, b) Κολάζ από φωτογραφίες που παρουσιάζουν την ρωγμή [19]. .....	42
<b>Σχήμα 3.1:</b> Σχεδιάγραμμα του υπό μελέτη φούρνου αναμόρφωσης ατμού. ....	44
<b>Σχήμα 3.2:</b> Τα τμήματα των αυλών που μελετήθηκαν. ....	45
<b>Σχήμα 3.3:</b> Καινούργιος αυλός.....	46
<b>Σχήμα 3.4:</b> Τα μεταλλογραφικά δοκίμια που κόπηκαν από τους 2 αυλούς. ....	47
<b>Σχήμα 3.5:</b> New tube – εσωτερική διάμετρος (ID) (a) μεγέθυνση x100 (b) μεγέθυνση x200... ..	50
<b>Σχήμα 3.6 :</b> New tube – εσωτερική επιφάνεια (MT) (a) μεγέθυνση x500 (b) μεγέθυνση x1000. ....	50
<b>Σχήμα 3.7:</b> New tube Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό των κόκκων.....	51
<b>Σχήμα 3.8:</b> New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στα όρια των κόκκων. ..	52
<b>Σχήμα 3.9:</b> New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στα όρια των κόκκων. ..	52
<b>Σχήμα 3.10:</b> New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης( SEM) στα.....	53
<b>Σχήμα 3.11:</b> New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Line scan) στα όρια των κόκκων. ....	53
<b>Σχήμα 3.12:</b> New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Line scan) στα όρια των κόκκων. ....	54

<b>Σχήμα 3.13 :</b> Αυλός 1A2 -Εξωτερική Επιφάνεια (OD,X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT,X200).	55
<b>Σχήμα 3.14:</b> Αυλός 1A1 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID,X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT,X500).	55
<b>Σχήμα 3.15:</b> Αυλός 1A3-Εσωτερική επιφάνεια (ID) (X500-X200).....	55
<b>Σχήμα 3.16:</b> Αυλός 1A3-Εξωτερική Επιφάνεια (OD,X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT,X500).	56
<b>Σχήμα 3.17:</b> Αυλός 2A1-Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT, X200).	56
<b>Σχήμα 3.18:</b> Αυλός 2A2 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και εξωτερική επιφάνεια (OD, X500).	57
<b>Σχήμα 3.19:</b> Αυλός 2A3 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X500).	57
<b>Σχήμα 3.20:</b> Αυλός 1B1 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X500), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	58
<b>Σχήμα 3.21:</b> Αυλός 1B2 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X100).	59
<b>Σχήμα 3.22:</b> Αυλός 1B3 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	60
<b>Σχήμα 3.23:</b> Αυλός 2B1 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	60
<b>Σχήμα 3.24:</b> Αυλός 2 B2 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200) ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	61
<b>Σχήμα 3.25:</b> Αυλός 2 B3 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200) ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	61
<b>Σχήμα 3.26:</b> Αυλός 2B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εξωτερική επιφάνεια.....	63
<b>Σχήμα 3.27:</b> Αυλός 2B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εξωτερική επιφάνεια.....	64
<b>Σχήμα 3.28:</b> Αυλός 1B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εσωτερική επιφάνεια.....	65
<b>Σχήμα 3.29:</b> Αυλός 1B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εσωτερική επιφάνεια.....	66
<b>Σχήμα 3.30:</b> Αυλός 1C1-Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	67
<b>Σχήμα 3.31:</b> Αυλός 1C2 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	68
<b>Σχήμα 3.32:</b> Αυλός 1C3 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).	68
<b>Σχήμα 3.33:</b> Αυλός 2C1 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200)..	69

<b>Σχήμα 3.34:</b> Αυλός 2C2 -Εσωτερική επιφάνεια ( ID, X200) Εξωτερική επιφάνεια, (OD X200) και Ενδιάμεσο πάχος (ID X200). .....	69
<b>Σχήμα 3.35:</b> Αυλός 2C3 - Εσωτερική επιφάνεια (ID X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD X200). .....	70
<b>Σχήμα 4.1:</b> Θραύση λόγω ερπυσμού σε αυλό [25]. .....	79
<b>Σχήμα 4.2:</b> Ανάπτυξη κεντρικής ρωγμής κατά την αξονική διεύθυνση [20]. .....	79
<b>Σχήμα 4.3:</b> Πρόγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης των αυλών [25]. .....	81
<b>Σχήμα 4.4:</b> Στοιχεία ολοκληρωμένης διαχείρισης των αυλών [25]. .....	81
<b>Σχήμα 4.5:</b> Κύκλος της λειτουργικής ζωής των αυλών [25]. .....	82
<b>Σχήμα 4.6:</b> Πυρόμετρο [25]. .....	82
<b>Σχήμα 4.7 :</b> Συσκευή ελέγχου αυλών με δινορεύματα [25]. .....	84
<b>Σχήμα 4.8:</b> Έλεγχος με υπερήχους [25]. .....	84
<b>Σχήμα 4.9:</b> Laser Profimometry [25]. .....	85

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό (steam reforming) είναι μία από τις κυριότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες για παραγωγή  $H_2$  σε μεγάλη κλίμακα. Ένα μίγμα συνήθως μεθανίου και ατμού με την παρουσία καταλύτη νικελίου, αντιδρά παράγοντας  $CO_2$  και  $H_2$  σε μια συνολικά ενδόθερμη διεργασία. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε κατακόρυφους αυλούς που είναι αναρτημένοι μέσα στον φούρνο και εκτεθειμένοι σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλα χρονικά διαστήματα [14].

Οι αυλοί αναμόρφωσης ατμού (reformer tubes) είναι η πιο κρίσιμη κατασκευή σε έναν φούρνο αναμόρφωσης ατμού, καθώς εκτίθενται σε διάφορες συνθήκες κατά την διάρκεια της λειτουργίας τους. Ο συνδυασμός των υψηλών θερμοκρασιών και των τάσεων λόγω της εσωτερικής πίεσης, οδηγούν σε φαινόμενα ερπυσμού [1-4] των αυλών του φούρνου, καθώς και υποβάθμισης των μηχανικών τους ιδιοτήτων, ενώ παρατηρούνται και φαινόμενα ενανθράκωσης και οξειδωσης στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια [15,18,26,27]. Ωστόσο, πριν από την εξέλιξη του ερπυσμού λαμβάνουν χώρα φαινόμενα γήρανσης, τα οποία αλλάζουν σταδιακά την μικροδομή του υλικού [15-19].

Για την κατασκευή των αυλών του φούρνου απαιτούνται ανθεκτικά κράματα σε υψηλές θερμοκρασίες (heat-resistant steels), με καλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στη διάβρωση, όπως ο χάλυβας HP-Nb (25Cr-35Ni-Nb), ένας ωστενιτικός χάλυβας με μεγάλες ποσότητες Cr και Ni καθώς και μικρές ποσότητες Ti [15-19,22]. Το κράμα αυτό δεν μπορεί να υποστεί εύκολα ολκή ή διάλαση, γι' αυτό και πραγματοποιείται χύτευση. Η φυγοκεντρική χύτευση οδηγεί σε ωστενιτική δενδριτική δομή, με κόκκους προσανατολισμένους στην ακτινική διεύθυνση από την εσωτερική επιφάνεια έως την εξωτερική επιφάνεια του αυλού. Το υψηλό ποσοστό Cr και Ni, συμβάλλει στην δημιουργία μιας μικροδομής που αποτελείται από ένα δίκτυο προευτηκτικών καρβιδίων στα όρια των ωστενιτικών κόκκων. Τα καρβίδια αυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στο να εμποδίζουν την ολίσθηση των γραμμοαταξιών στις υψηλές θερμοκρασίες [15-21]. Παράλληλα, και οι δευτερογενείς κατακρημνίσεις των καρβιδίων συμβάλλουν στην ενίσχυση της αντοχής του κράματος [23,24]. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου και την συνεχή θέρμανση των αυλών, τα καρβίδια υφίστανται διαχυτικούς μετασχηματισμούς φάσεων καθώς επίσης και αλλαγές στην μορφολογία τους, τα οποία υποβαθμίζουν την

αντοχή σε ερπυσμό του υλικού και μειώνουν την μηχανική αντοχή και ολκιμότητα [18,19].

Οι αυλοί έχουν κατασκευαστεί για διάρκεια ζωής λειτουργίας 100.000 ωρών (11.4 χρόνια) με βάση το Αμερικάνο Ινστιτούτο Πετρελαίου (API) [32]. Ωστόσο, η πρόωρη αστοχία των αυλών αναμόρφωσης ατμού έχει συχνά παρατηρηθεί και οφείλεται κύρια σε μεγάλες παραμορφώσεις λόγω ερπυσμού, σε υπερθέρμανση (θερμικό σοκ) [19,20], σε μεγάλα μηχανικά φορτία και σε ενανθράκωση [27]. Η αξιολόγηση των φαινομένων ερπυσμού στους αυλούς έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές είτε μετά από κάποιο πείραμα ερπυσμού [31], είτε μετά από κάποια συγκεκριμένη περίοδο λειτουργίας [15,16-20,22] είτε μετά από πρόωρη θραύση των αυλών [30]. Η εξέλιξη της μικροδομής κατά την διάρκεια της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες έχει απασχολήσει τους ερευνητές σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια [11-13,23,28]. Μάλιστα η πρόσφατη μελέτη των Haidemenopoulos et al. [19], αναδεικνύει πως τα φαινόμενα γήρανσης που λαμβάνουν χώρα, είναι πρόδρομοι αστοχίας λόγω ερπυσμού.

Η παρούσα διπλωματική εργασία στηρίχθηκε στην ερευνητική μελέτη και τα πειραματικά δεδομένα του Εργαστηρίου Υλικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και σε αντίστοιχες δημοσιεύσεις των Haidemenopoulos et al [18,19]. Στόχος της είναι να συμβάλει στην μελέτη της εξέλιξης των καρβιδίων και άλλων ενδομεταλλικών ενώσεων με την γήρανση, κατά την έκθεση των αυλών σε υψηλές θερμοκρασίες, αξιολογώντας τα πειραματικά δεδομένα και την βλάβη λόγω ερπυσμού με βάση το πρότυπο VGB TW-507. Παράλληλα, η εργασία αποσκοπεί στο να συμβάλει και στην συζήτηση βασικών πλευρών ενός ολοκληρωμένου προγράμματος διαχείρισης των αυλών αναμόρφωσης ατμού, κυρίως όσον αφορά μεθόδους ελέγχου και επιθεώρησης των αυλών, ενώ αφήνει ανοιχτό το περιθώριο για μελλοντική έρευνα πάνω στις κρίσιμες αυτές κατασκευές και την επιμήκυνση της ζωής λειτουργίας τους, χωρίς να προκληθεί κάποια πρόωρη αστοχία που θα έχει σοβαρές συνέπειες.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα περισσότερα από τα δημοσιευμένα δεδομένα τα οποία αναφέρουμε και στην βιβλιογραφική ανασκόπηση, αφορούν την μελέτη κραμάτων με έκθεση σε ερπυσμό σε συνθήκες εργαστηρίου. Αποτελέσματα που βασίζονται σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας είναι σπάνια. Κατ' επέκταση η αξία της παρούσας εργασίας είναι ότι βασίζεται εξ' ολοκλήρου σε δοκίμια από τους αυλούς αναμόρφωσης



που αποσπάστηκαν μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο λειτουργία στο τέλος της λειτουργικής τους ζωής και σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πιο συγκεκριμένα, οι αυλοί που μελετήθηκαν αποσπάστηκαν από μεγάλη μονάδα διυλιστηρίου στην χώρα μας μετά από 13 χρόνια λειτουργίας, με στόχο να αντικατασταθούν στα πλαίσια προγραμματισμένης συντήρησης. Η εσωτερική τους διάμετρος είναι 103mm και το πάχος του τοιχώματος 15mm ενώ το υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι ο ωστενιτικός χάλυβας HP-Nb (25Cr-35Ni-Nb) με μικρές ποσότητες Ti. Τα τμήματα που αποκόπηκαν είναι τρία για τον κάθε αυλό, που αντιστοιχούν σε ισόθερμη λειτουργία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες στους 830, 879, 910 °C, με την υψηλότερη θερμοκρασία να αφορά το κάτω μέρος των αυλών. Παράλληλα, μελετήθηκε η μικροδομή και οι μηχανικές ιδιότητες και ενός νέου αυλού αναμόρφωσης -as cast- πριν την εγκατάστασή του στον φούρνο του διυλιστηρίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΕΡΠΥΣΜΟΥ

### 1.1 Εισαγωγή

Όταν ένα υλικό βρεθεί ή εκτεθεί σε υψηλές γι' αυτό θερμοκρασίες, μπορεί να εμφανίσει πλαστική παραμόρφωση σε μηχανικές τάσεις σημαντικά μικρότερες της αντοχής του σε πλαστική παραμόρφωση. Ως ερπυσμός, ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο σε στερεό σώμα στο οποίο ασκείται μια σταθερή δύναμη εκδηλώνεται αργή και συνεχής παραμόρφωση παρότι η τάση η οποία το καταπονεί είναι μικρότερη από το όριο διαρροής του υλικού ( $\sigma < \sigma_y$ ).

Το φαινόμενο του ερπυσμού εκδηλώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες  $T > 0,3 - 0,5T_M$ , (όπου  $T_M$  η απόλυτη θερμοκρασία τήξης του υλικού) και όταν ασκούνται μηχανικές καταπονήσεις για παρατεταμένο χρόνο. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός παραμόρφωσης στον ερπυσμό, δίνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο επιβολής της τάσης και τη θερμοκρασία,  $\dot{\epsilon} = f(t, \sigma, T)$ .

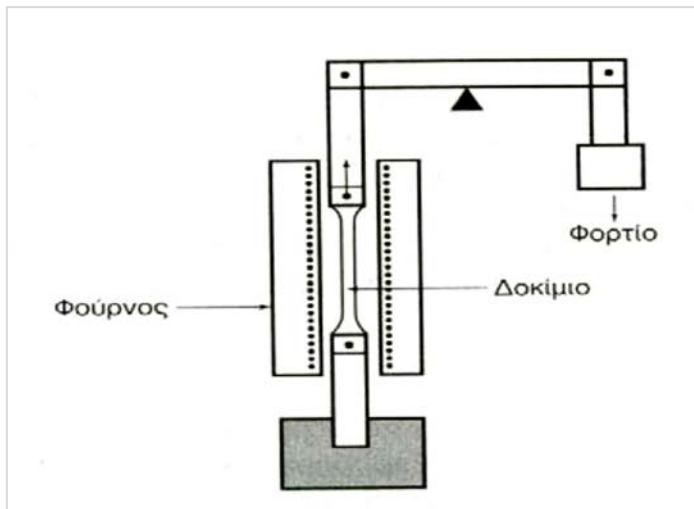
Ο ερπυσμός είναι σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το μηχανολογικό σχεδιασμό και την επιλογή των υλικών, ειδικότερα για μια εφαρμογή που αναμένεται να έχουμε έκθεση των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες όπως στις τουρμπίνες των εργοστασίων παραγωγής ενέργειας, στους φούρνους πυρόλυσης, φούρνους αναμόρφωσης ατμού, στις μηχανές των αεροπλάνων και των διαστημοπλοίων, αλλά και σε πολλές άλλες απλούστερες εφαρμογές.

Το φαινόμενο του ερπυσμού αναφέρεται επίσης στην αυτοκινητοβιομηχανία αφού και εκεί έχουμε να κάνουμε με τριβές και υψηλές θερμοκρασίες στην επιλογή υλικών της κατασκευής του κινητήρα. Στην κατασκευή αεροσκαφών είναι επίσης σημαντικό να καταπολεμηθούν οι τριβές εξωτερικά του αεροσκάφους, οι οποίες δημιουργούν υψηλές θερμοκρασίες.

Επιπλέον και οι εναλλάκτες θερμότητας, οι στροβιλοκινητήρες και οι πυρηνικοί αντιδραστήρες, λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρότι σε χαμηλές θερμοκρασίες και με εφαρμογή χαμηλών τάσεων, δεν υπόκεινται σε μόνιμη παραμόρφωση, σε υψηλότερες θερμοκρασίες και με τις ίδιες τάσεις, η παραμόρφωση θα ήταν μόνιμη.

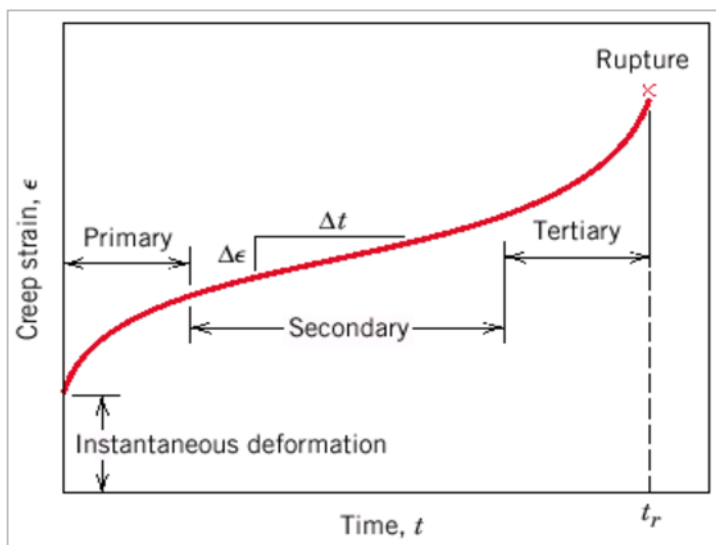
## 1.2 Ανάλυση της καμπύλης ερπυσμού

Στο πείραμα του ερπυσμού, ένα μεταλλικό υλικό καταπονείται με σταθερή τάση σε μια θερμοκρασία  $T > 0,3 - 0,5T_M$ . Αξίζει να σημειώσουμε ότι για τα θερμοπλαστικά πολυμερή, το φαινόμενο του ερπυσμού παρατηρείται ήδη σε θερμοκρασίες δωματίου και αυτό οφείλεται στην απουσία χημικών δεσμών ανάμεσα στις μακροαλυσίδες των υλικών αυτών. Εργαστηριακή αναπαράσταση των συνθηκών ερπυσμού για τον έλεγχο της αντοχής ενός υλικού πραγματοποιείται σε πειραματικές διατάξεις όπως αυτή στο Σχήμα 1.1 [1].

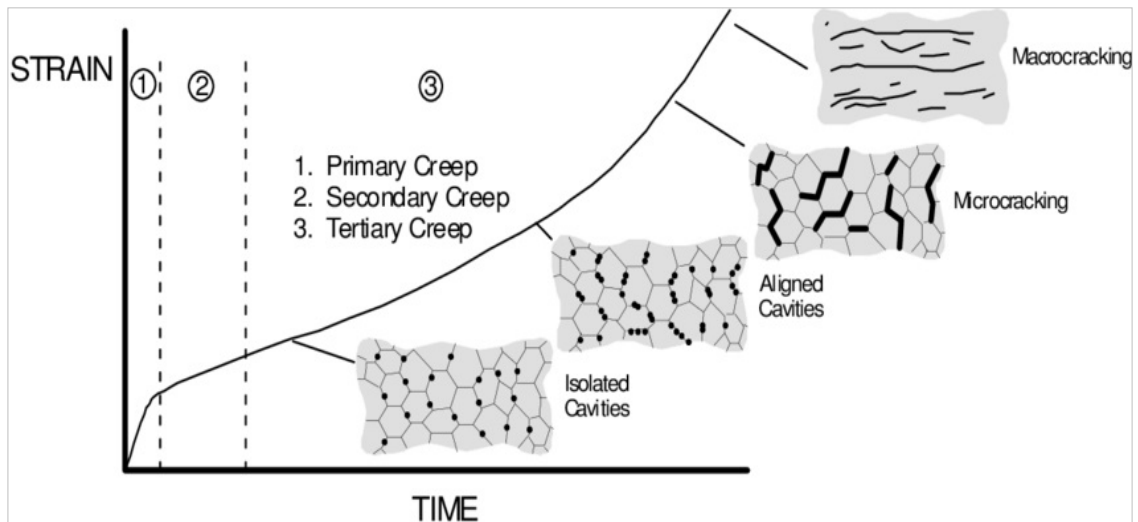


Σχήμα 1.1: Πειραματική διάταξη ερπυσμού [2].

Μια τυπική καμπύλη ερπυσμού ενός μεταλλικού υλικού υπό σταθερή τάση και σε δεδομένη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2 ενώ στο Σχήμα 1.3 μπορούμε να συσχετίσουμε τα στάδια ερπυσμού με την μικροδομή του υλικού.



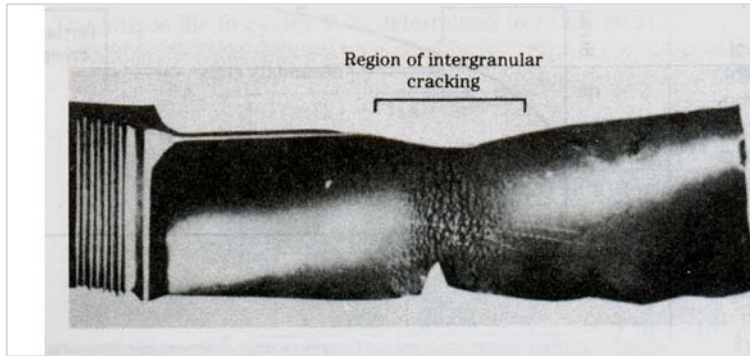
Σχήμα 1.2: Τυπική καμπύλη ερπυσμού μετάλλου υπό σταθερή στατική τάση και θερμοκρασία [2].



Σχήμα 1.3: Κατάταξη των σταδίων ερπυσμού κατά Neubauer και Wedel [11].

Όπως παρατηρούμε, αρχικά με την επιβολή του φορτίου παρατηρείται ακαριαία παραμόρφωση του μετάλλου, η οποία συνήθως είναι ελαστική. Στη συνέχεια, η παραμόρφωση του υλικού ως την τελική του αστοχία λαμβάνει χώρα σε τρία διαδοχικά στάδια ιδιαίτερων χαρακτηριστικών:

- Πρωτογενής ή μεταβατικός ερπυσμός. Στο πρώτο αυτό στάδιο, παρατηρείται η γρήγορη αύξηση της παραμόρφωσης με το χρόνο, παρόλο που η τάση διατηρείται σταθερή. Κατά το στάδιο αυτό, η ταχύτητα παραμορφώσεως μειώνεται (ταχύτητα παραμορφώσεως,  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$  είναι η κλίση της καμπύλης  $\epsilon-t$ ), φαινόμενο που αποδίδεται σε ενεργοποίηση μηχανισμών εργοσκλήρυνσης του υλικού.
- Δευτερογενής ή σταθερός ερπυσμός. Στο δεύτερο στάδιο, η παραμόρφωση του υλικού μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο, δηλαδή με σταθερή ταχύτητα, ως αποτέλεσμα της ισόρροπης συνέργειας ανταγωνιστικών μηχανισμών εργοσκλήρυνσης και αποκατάστασης. Συνήθως, αυτό το στάδιο έχει και τη μεγαλύτερη διάρκεια.
- Τριτογενής ή επιταχυνόμενος ερπυσμός. Στο τελευταίο στάδιο, ο ρυθμός ερπυσμού επιταχύνεται και επέρχεται η τελική αστοχία-θραύση του υλικού. Η αύξηση της ταχύτητας παραμόρφωσης συνήθως οφείλεται σε φαινόμενα εσωτερικής ρηγμάτωσης ή δημιουργίας μικροοπών στα όρια των κόκκων (Σχήμα 1.4) [3].



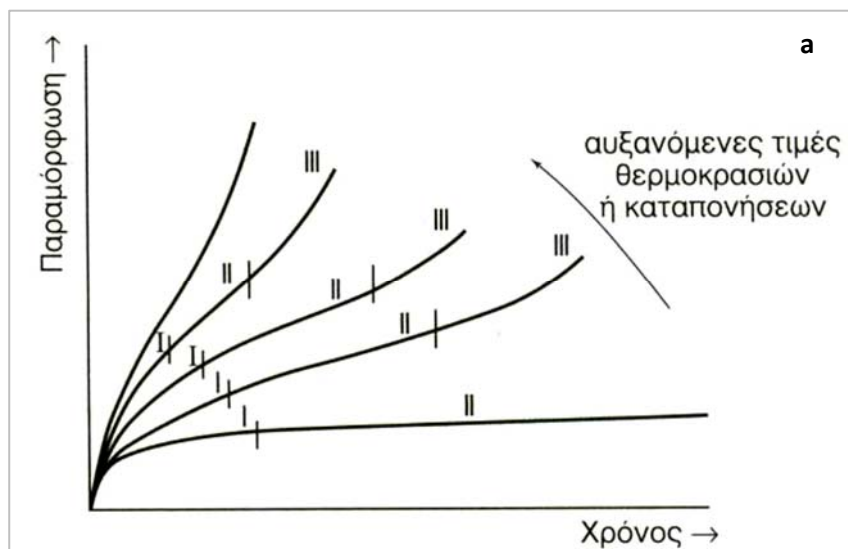
**Σχήμα 1.4:** Πτερόγιο στροβιλοκινητήρα που έχει αστοχήσει λόγω ερπυσμού [1].

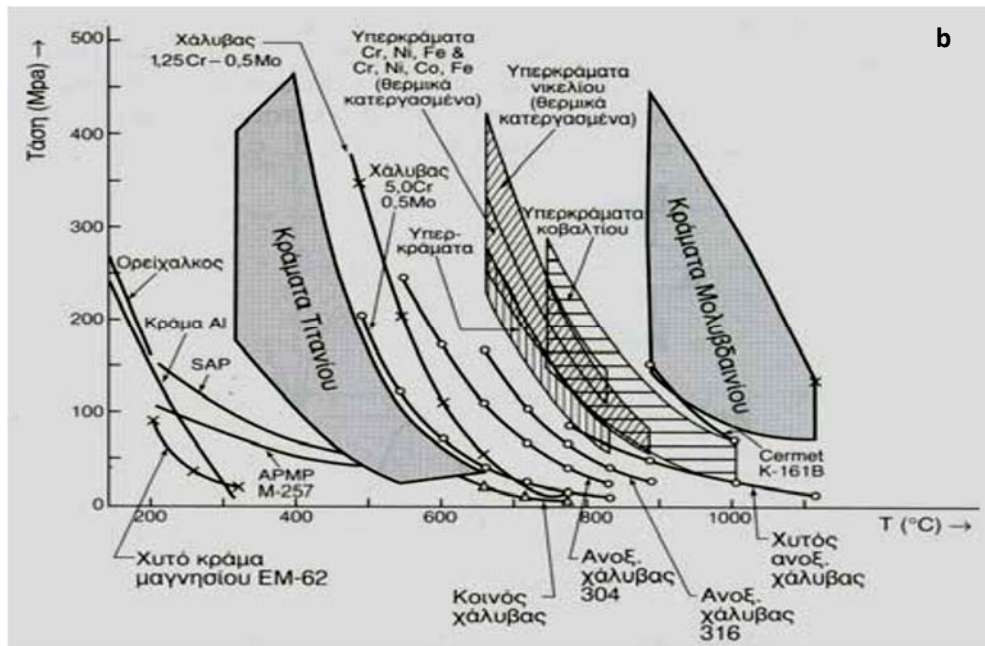
Μπορούμε να κατανοήσουμε την μορφή της καμπύλης και τα τρία στάδια του ερπυσμού που περιγράψαμε παραπάνω, εάν θεωρήσουμε ότι κατά τον ερπυσμό πραγματοποιούνται ταυτόχρονα δύο ανταγωνιστικές διεργασίες: η εργοσκλήρυνση και η αποκατάσταση. Η εργοσκλήρυνση εκφράζει την αύξηση της αντιστάσεως του υλικού για περαιτέρω πλαστική παραμόρφωση και οφείλεται αφενός στον πολλαπλασιασμό των αταξιών και αφετέρου στην αλληλεπίδραση των αταξιών. Πιο συγκεκριμένα η εργοσκλήρυνση οφείλεται στο μπλοκάρισμα των γραμμοαταξιών από εμπόδια όπως τα εντατικά επίπεδα άλλων γραμμοαταξιών, τα όρια των κόκκων, οι κατακριμνήσεις, σκληρές ενδομεταλλικές φάσεις κλπ. Από την άλλη μεριά η αποκατάσταση αναιρεί την εργοσκλήρυνση, εκφράζει δηλαδή την εξασθένηση του υλικού και οφείλεται αφενός στην μείωση της πυκνότητας των αταξιών και αφετέρου στην αναδιάταξη των αταξιών σε σχηματισμούς χαμηλότερης ενέργειας, όπως οι κυψέλες και τα υποσύνορα. Η αποκατάσταση του υλικού είναι αποτέλεσμα θερμικά ενεργοποιούμενων μηχανισμών, όπως η πλάγια ολίσθηση και η αναρρίχηση των γραμμοαταξιών. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η διεργασία της πλάγιας ολίσθησης είναι η κυρίαρχη διεργασία με την οποία ελικοειδείς αταξίες μπορούν να ξεπεράσουν ένα εμπόδιο που βρίσκεται στο επίπεδο ολίσθησής τους. Για θερμοκρασίες  $T > 0,3 - 0,5T_M$  όπου η συγκέντρωση οπών και συνεπώς και η ταχύτητα διάχυσης είναι μεγάλη, κυρίαρχος μηχανισμός αποκατάστασης είναι η αναρρίχηση των αταξιών [2].

Συνοψίζοντας για την μορφή της καμπύλης ερπυσμού και τα τρία στάδια ερπυσμού, μπορούμε να αναφέρουμε πως κατά το στάδιο I, τον μεταβατικό ερπυσμό, η πλαστική παραμόρφωση προκαλεί εργοσκλήρυνση, η οποία υπερσχύει της αποκαταστάσεως. Η πυκνότητα των αταξιών αυξάνεται, η ολίσθηση παρεμποδίζεται και έτσι η ταχύτητα παραμορφώσεως μειώνεται. Κατά το στάδιο II, τον σταθερό ερπυσμό, η αποκατάσταση εξισορροπεί την εργοσκλήρυνση, οι δύο ανταγωνιστικές διεργασίες πραγματοποιούνται με τον ίδιο ρυθμό, με αποτέλεσμα, η ταχύτητα παραμορφώσεως να παραμένει σταθερή.

Αυτό το στάδιο ίσως είναι και το σημαντικότερο, όσον αφορά στον σχεδιασμό των κατασκευών έναντι ερπυσμού, αφού κατά τον σταθερό ερπυσμό, η πλαστική παραμόρφωση αυξάνεται συνεχώς με τον χρόνο, γεγονός που είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αστοχία της κατασκευής. Κατά το στάδιο III, τον επιταχυνόμενο ερπυσμό, ο ερπυσμός επιταχύνεται. Η αύξηση της ταχύτητας παραμορφώσεως συνήθως οφείλεται σε φαινόμενα εσωτερικής ρηγμάτωσης ή δημιουργίας μικροσπών στα σύνορα των κόκκων. Σε ορισμένα κράματα με ασταθείς διασπορές ιζημάτων, ο επιταχυνόμενος ερπυσμός είναι δυνατόν να οφείλεται σε διεύρυνση της διασποράς. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο επιταχυνόμενος ερπυσμός καταλήγει με την θραύση του υλικού [3].

Τέλος, μπορούμε να παρατηρήσουμε την επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ή του επιβαλλόμενου φορτίου στην αντοχή ενός υλικού σε ερπυσμό, όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5α. Ο ρυθμός παραμόρφωσης αυξάνεται με την αύξηση της τάσης και της θερμοκρασίας του υλικού. Ενδεικτικά παραδείγματα αντοχής υλικών σε ερπυσμό εμφανίζονται στο Σχήμα 1.5β [1].





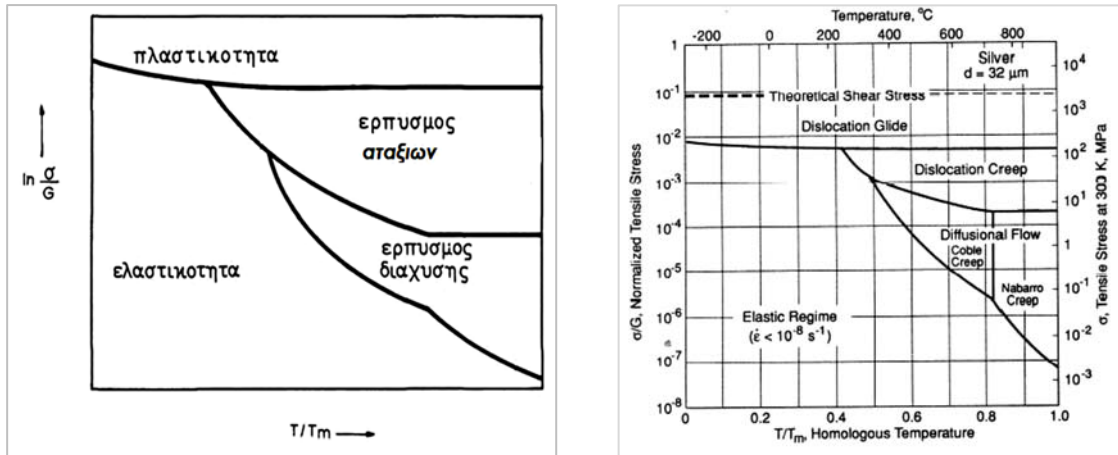
**Σχήμα 1.5:** (α) Επίδραση θερμοκρασίας και επιβαλλόμενου φορτίου στην αντοχή ενός υλικού σε ερπυσμό, (β) Διάγραμμα θραύσης διαφόρων κραμάτων μετά από δοκιμή ερπυσμού 1000 ωρών σε διάφορες θερμοκρασίες [1].

### 1.3. Μηχανισμοί Ερπυσμού

Οι μηχανισμοί που κυριαρχούν στο φαινόμενο του ερπυσμού είναι συνάρτηση της τάσης, της θερμοκρασίας και της δομής του υλικού. Μια συνοπτική εικόνα των διαφόρων μηχανισμών σε συνάρτηση με τις συνθήκες καταπόνησης-τάσης και θερμοκρασίας, δίνουν οι χάρτες παραμόρφωσης ερπυσμού, γνωστοί σας χάρτες του Ashby. Τέτοιοι χάρτες υπάρχουν για πολλά κράματα και μέταλλα.

Στο Σχήμα 1.6, αποτυπώνεται ένας τυπικός χάρτης παραμόρφωσης. Ο κάθετος άξονας είναι της μορφής  $\ln \sigma/G$ , όπου  $G$  το μέτρο διάτμησης. Ο οριζόντιος άξονας εκφράζει τον λόγο θερμοκρασιών  $T/T_M$ . Όπως μπορούμε να διακρίνουμε, το διάγραμμα αποτελείται από τμήματα όπου καλύπτουν την περιοχή της τάσης και της θερμοκρασίας στην οποία επικρατεί ένας συγκεκριμένος μηχανισμός παραμόρφωσης. Αμελώντας την ελαστική περιοχή και την πλαστική περιοχή, η περιοχή εμφάνισης ερπυσμού αποτελείται από δυο μέρη: την περιοχή του ερπυσμού με διαχυτική ροή και την περιοχή του γραμμοαταξιακού ερπυσμού. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών κυρίαρχο είναι το φαινόμενο της διάχυσης, που σε συνάρτηση με την τάση, μπορεί να είναι διάχυση στα όρια των κόκκων (ερπυσμός Coble, μεσαίες τάσεις και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες) ή διάχυση όγκου (ερπυσμός Nabarro, υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές

τάσεις). Στην περιοχή μεσαίων τάσεων και θερμοκρασιών, κυρίαρχο φαινόμενο είναι η ολίσθηση των γραμμοαταξιών. Η περιοχή αυτή παρουσιάζει και το μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον [4].

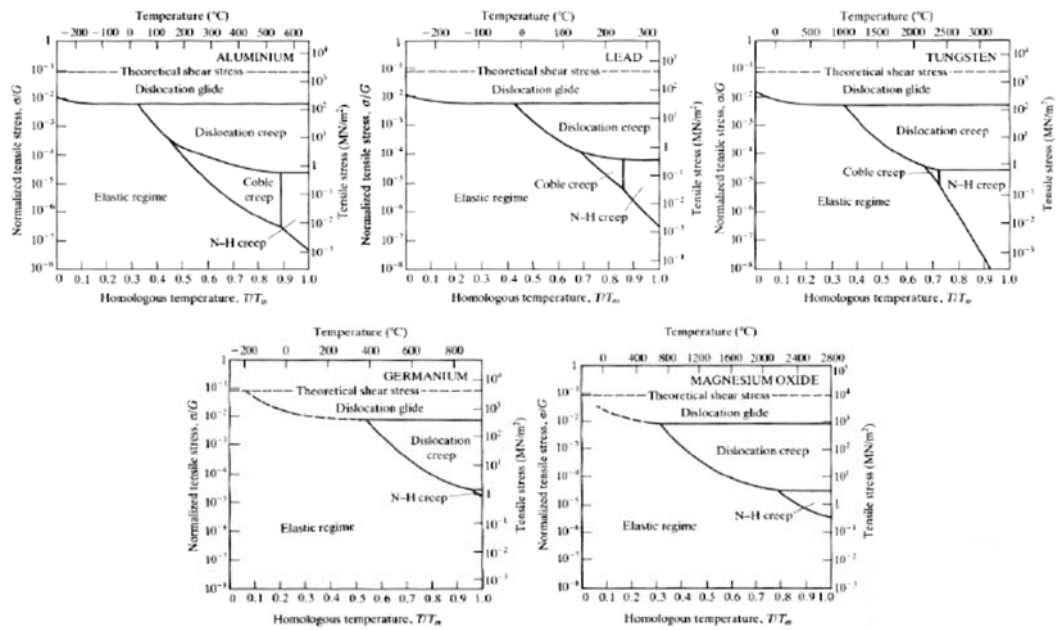


**Σχήμα 1.6:** Τυπικός χάρτης παραμόρφωσης-μηχανισμοί ερπυσμού [4].

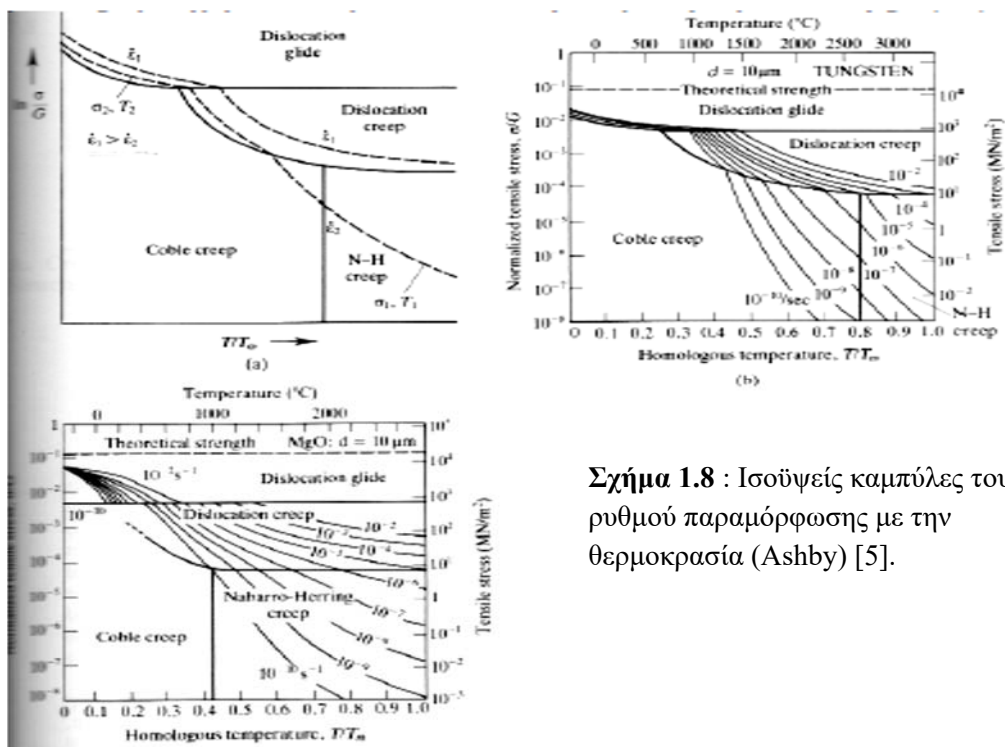
Εν συνεχεία μπορούμε να δούμε και χάρτες παραμόρφωσης για διάφορα μεταλλικά και μη μεταλλικά υλικά, όλα με το ίδιο μέγεθος κόκκου 32μm, για συγκεκριμένες συνθήκες τάσης και θερμοκρασίας. Παρατηρούμε πως τα μεταλλικά υλικά είναι περισσότερο ανθεκτικά στον γραμμοαταξιακό ερπυσμό απ' ό τι στον ερπυσμό με διαχυτική ροή, σε σχέση με άλλα μη μεταλλικά υλικά (Σχήμα 1.7). Στον επόμενο χάρτη (Σχήμα 1.8), παρατηρούμε κάποιες ισοϋψείς καμπύλες του ρυθμού παραμόρφωσης με την θερμοκρασία. Ειδικότερα στο Σχήμα 1.8 α, παρατηρούμε πως ο ρυθμός παραμόρφωσης  $\dot{\epsilon}_2$  επικρατεί για συνθήκες τάσης – θερμοκρασίας  $\sigma_1$  και  $T_1$ , με κυρίαρχο μηχανισμό τον ερπυσμό με διαχυτική ροή Nabarro, ενώ ο ίδιος ρυθμός παραμόρφωσης επικρατεί και για άλλες συνθήκες  $\sigma_2$  και  $T_2$ , με κυρίαρχο μηχανισμό αυτόν της ολίσθησης των γραμμοαταξιών. Στον τρίτο χάρτη (



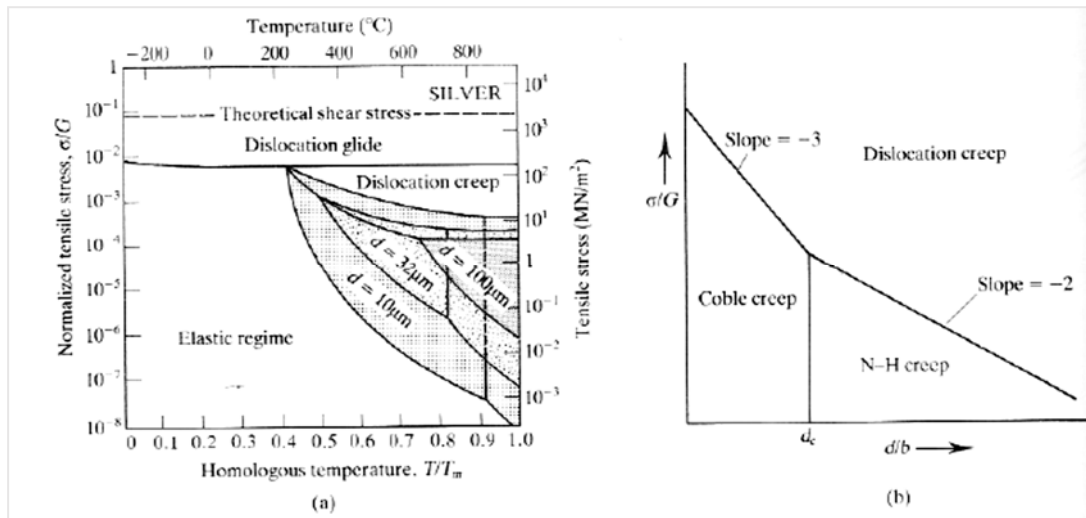
Σχήμα 1.9), παρατηρούμε την συσχέτιση του ρυθμού παραμόρφωσης με το μέγεθος του κόκκου. Ο ερπυσμός με διαχυτική ροή και ειδικότερα ο ερπυσμός Coble, παρατηρείται σε υλικά με μικρό μέγεθος κόκκου [5].



Σχήμα 1.7: Χάρτες παραμόρφωσης για διάφορα μεταλλικά και μη μεταλλικά υλικά (Ashby)[5].



Σχήμα 1.8 : Ισοϋψείς καμπύλες του ρυθμού παραμόρφωσης με την θερμοκρασία (Ashby) [5].



Σχήμα 1.9: Συσχέτιση του ρυθμού παραμόρφωσης με το μέγεθος του κόκκου (Ashby) [5].

### 1.3.1 Γραμμοαταξιακός ερπυσμός

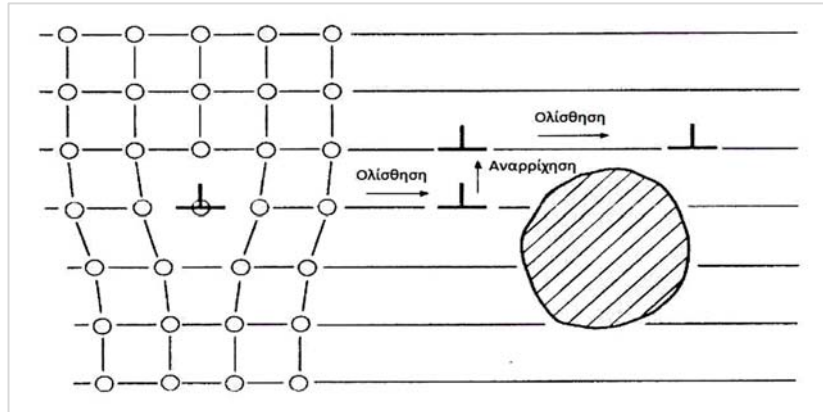
Ο ερπυσμός στα μέταλλα λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο με τον γραμμοαταξιακό ερπυσμό, κατά τον οποίο η πλαστική παραμόρφωση παράγεται αποκλειστικά με ολίσθηση των γραμμοαταξιών. Η λειτουργία των δύο ανταγωνιστικών διεργασιών, δηλαδή η εργοσκήρυνση και η αποκατάσταση, και μάλιστα με τον ίδιο ρυθμό, έχει ως αποτέλεσμα όπως αναφέραμε, την διατήρηση σταθερής ταχύτητας ερπυσμού. Η αποκατάσταση αναιρεί την εργοσκήρυνση, επιτρέποντας την ολίσθηση των αταξιών κάτω από σταθερή τάση και θερμοκρασία.

Πιο συγκεκριμένα, το μεταλλικό υλικό καθώς βρίσκεται σε θερμοκρασία που ισούται με το ένα τρίτο της απόλυτης θερμοκρασίας τήξης, επιτρέπει στις αταξίες να αποκτήσουν έναν νέο βαθμό ελευθερίας. Αυτό συμβαίνει γιατί, πέρα από την ολίσθηση, η ύπαρξη της αναρρίχησης δίνει τη δυνατότητα στις αταξίες να μην κινούνται αποκλειστικά στα επίπεδα ολίσθησής τους. Η δομή των αταξιών υφίσταται τη λεγόμενη αποκατάσταση κάτι που σημαίνει ότι αν μια αταξία εμποδίζεται από ένα εμπόδιο, τότε η διαδικασία της αποκατάστασης θα την απελευθερώσει, επιτρέποντάς της να ολισθήσει μέχρι το επόμενο εμπόδιο. Πραγματοποιούν δηλαδή θερμικά υποβοηθούμενη υπέρβαση των εμποδίων. Παρεμπόδιση στην ολίσθηση γραμμοαταξιών μπορούν να προβάλλουν διάφορα στοιχεία της μικροδομής του υλικού, όπως το κρυσταλλικό πλέγμα (πλεγματική αντίσταση), άλλες γραμμοαταξίες, άτομα κραματικών στοιχείων, τα σύνορα κόκκων, καθώς και σωματίδια δευτερευουσών φάσεων [3].

Γενικότερα, οι μικρομηχανισμοί που οδηγούν σε παραγωγή πλαστικής παραμόρφωσης είναι οι εξής:

1. *Η υπέρβαση της πλεγματικής αντίστασης.* Η θερμική ενεργοποίηση διευκολύνει τον σχηματισμό ιδιοβαθμίδων (kinks), που επιτρέπουν την βηματική μετατόπιση μιας αταξίας πάνω στο επίπεδο ολισθήσεως. Σε υψηλές θερμοκρασίες οι αταξίες αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα και υπερβαίνουν την πλεγματική αντίσταση, παράγοντας πλαστική παραμόρφωση ακόμα και όταν η τάση παραμένει σταθερή.
2. *Ολίσθηση αταξιών με ατμόσφαιρες.* Γύρω από τις αταξίες συγκεντρώνονται κραματικά στοιχεία και προσμίξεις, σχηματίζοντας ατμόσφαιρες όπως οι ατμόσφαιρες Cottrell. Σε υψηλές θερμοκρασίες, με την ενεργοποίηση της διαχύσεως, η αταξία μπορεί να ολισθήσει εφόσον τα άτομα στην ατμόσφαιρα μπορούν να την ακολουθήσουν μέσω του μηχανισμού της διάχυσης.
3. *Αναρρίχηση αταξιών.* Ο πιο σημαντικός ρόλος της αναρρίχησης κατά την διάρκεια του ερπυσμού, είναι η διευκόλυνση των αταξιών να υπερβούν εμπόδια που βρίσκονται πάνω στο επίπεδο ολισθήσεώς τους. Πιο συγκεκριμένα, με την αναρρίχηση οι αταξίες αναδιατάσσονται σε σχηματισμούς χαμηλότερης ενέργειας σχηματίζοντας κυψέλες. Το εσωτερικό των κυψελών μένει σχετικά ελεύθερο από αταξίες, οι οποίες συγκεντρώνονται στα τοιχώματα των κυψελών σχηματίζοντας υποσύνορα. Τα υποσύνορα αυτά κατά την διάρκεια του ερπυσμού μετατρέπονται σε σύνορα κλίσεως μικρής γωνίας με χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Εκτός από την αναδιάταξη, η αναρρίχηση προκαλεί και απελευθέρωση αταξιών αντίθετου προσήμου, συμβάλλοντας στην μείωση της πυκνότητας των αταξιών. Έτσι κατά τον ερπυσμό, αφενός παράγονται αταξίες με ενεργοποίηση πηγών, αφετέρου εξουδετερώνονται αταξίες κατά ζεύγη με αναρρίχηση (Σχήμα 1.10).
4. *Αναρρίχηση ετεροβαθμίδων.* Η αναρρίχηση ετεροβαθμίδων (jogs) κάθετα προς το επίπεδο ολίσθησης, επιτρέπει την ολίσθηση των αταξιών έλικά η οποία βέβαια πραγματοποιείται πιο εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες με την ενεργοποίηση της διαχύσεως [3]. Σημαντικό είναι να σημειώσουμε πως στα μέταλλα του εδροκεντρωμένου συστήματος (FCC), η διάσπαση των αταξιών σε μερικές αταξίες και η σταυρολίσθηση των αταξιών, οδηγεί στην δημιουργία σφάλματος στοιβάσματος με μια συγκεκριμένη ενέργεια  $\gamma_{SF}$ , η οποία όταν είναι αρκετά μεγάλη, η διάσπαση των αταξιών πραγματοποιείται δυσκολότερα, δεν

παρεμποδίζεται η αναρρίχηση και η σταυρολίσθηση και έτσι παρουσιάζεται μεγαλύτερη ταχύτητα ερπυσμού [3].



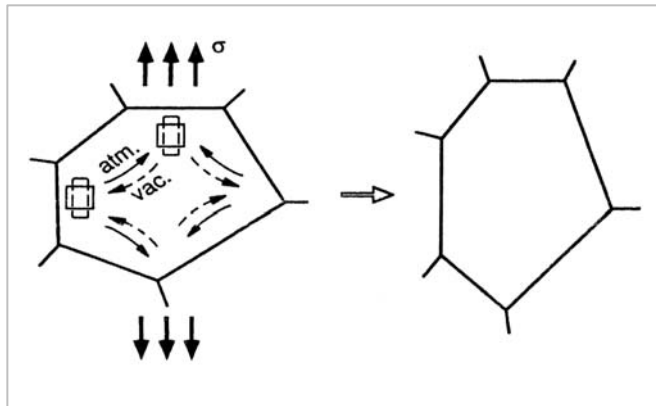
**Σχήμα 1.10 :** Ερπυσμός με ολίσθηση και αναρρίχηση των γραμμοταξιών [6].

Στον γραμμοταξιακό ερπυσμό, ο ρόλος της αυτοδιάχυσης των ατόμων με συντελεστή διάχυσης  $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$  -όπου  $\Delta G^*$  η ενέργεια ενεργοποίησης για την διάχυση-, εξηγεί την εξάρτηση της ταχύτητας ερπυσμού από την θερμοκρασία ενώ παράλληλα η ταχύτητα ερπυσμού είναι μια δυναμική συνάρτηση της τάσεως σύμφωνα με την σχέση  $\dot{\epsilon} = A \frac{\mu b}{kT} D \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^m$ , όπου  $A$  μια σταθερά,  $m$  ο εκθέτης ερπυσμού που παίρνει τιμές από 3-10,  $\mu$  το μέτρο διάτμησης,  $b$  το μέτρο του διανύσματος burgers και  $k$  η σταθερά Boltzman. Στα καθαρά μέταλλα ο συντελεστής  $m$  παίρνει την τιμή 5, ενώ στα κράματα, ανάλογα με τους μικρομηχανισμούς που επιδρούν, μπορεί κάποια κράματα με ισχυροποίηση στερεού διαλύματος να παίρνουν την τιμή 3 και άλλα την τιμή 5. Έτσι τα χαρακτηριστικά του στερεού διαλύματος μπορεί να παίζουν ρόλο, όπως η συγκέντρωση των κραματικών στοιχείων, η διαφορά ατομικού μεγέθους κλπ [6].

### 1.3.2 Ερπυσμός με διαχυτική ροή

Σε υψηλές θερμοκρασίες είναι δυνατόν να υπάρξει παραγωγή πλαστικής παραμόρφωσης χωρίς την ολίσθηση αταξιών. Αυτό συμβαίνει όταν η επιβαλλόμενη τάση δεν επαρκεί για να προκαλέσει ολίσθηση. Η πλαστική παραμόρφωση στην περίπτωση αυτή προκαλείται από μεταφορά μάζας και ονομάζεται ερπυσμός με διαχυτική ροή [5]. Πιο συγκεκριμένα, η παραμόρφωση είναι αποτέλεσμα της διάχυσης ατόμων-κενών θέσεων (οπών) μέσα στους κρυσταλλικούς κόκκους. Όταν ένα πολυκρυσταλλικό υλικό βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, τότε περιέχει μια συγκέντρωση οπών  $c_0 = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$  σε θερμοδυναμική ισορροπία- όπου  $E_v$  η ενέργεια σχηματισμού οπών. Όταν το υλικό

υποβάλλεται σε διατμητική τάση, η φόρτιση αυτή ισοδυναμεί με ένα ζεύγος ίσων και αντίθετων ορθών τάσεων που δρουν στο κάθετο και στο οριζόντιο σύνορο ενός κόκκου. Στο κάθετο σύνορο που υποβάλλεται σε εφελκυστική τάση οι οπές είναι περισσότερες με την συγκέντρωση να είναι  $c_1 = \exp(-\frac{E_v - \sigma\Omega}{kT}) > c_0$ , όπου  $\sigma$  η τάση και  $\Omega$  ο ατομικός όγκος. Αντίστοιχα, στο οριζόντιο σύνορο που υποβάλλεται σε θλιπτική τάση η συγκέντρωση οπών  $c_2 = \exp(-\frac{E_v + \sigma\Omega}{kT}) < c_0$ . Η διαφορά συγκέντρωσης είναι η κινούσα δύναμη για την διαχυτική ροή οπών από τα κάθετα προς τα οριζόντια σύνορα. Αντίστοιχα υπάρχει ροή ατόμων, δηλαδή ροή μάζας προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η προσθήκη μάζας στα κάθετα σύνορα με ταυτόχρονη αφαίρεση μάζας από τα οριζόντια σύνορα, παραμορφώνει τον κόκκο και γενικότερα παράγει μακροσκοπική πλαστική παραμόρφωση στο πολυκρυσταλλικό υλικό (Σχήμα 1.11) [3].



**Σχήμα 1.11:** Μεταβολή σχήματος κόκκων ως αποτέλεσμα διάχυσης κενών θέσεων-ατόμων (οπών) σε αντίθετες κατευθύνσεις [7].

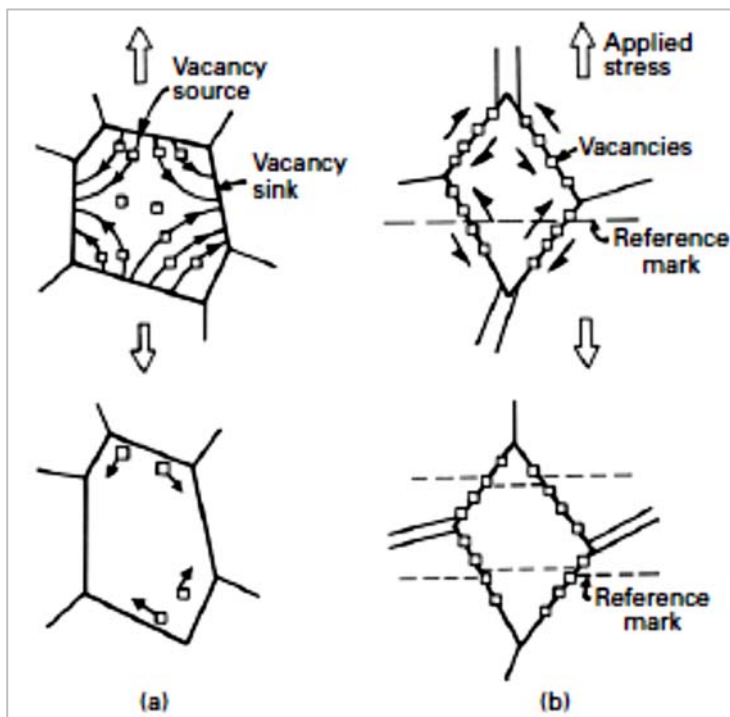
Η αλλαγή του σχήματος επιτρέπει στην εφαρμοζόμενη τάση να παράγει έργο με συνέπεια να ελαττώνεται η συνολική ενέργεια του συστήματος. Αποδεικνύεται ότι η ταχύτητα ερπυσμού με διαχυτική ροή, είναι ανάλογη της τάσης  $\sigma$ , η οποία δρα ως κινούσα δύναμη του φαινομένου, του συντελεστή διάχυσης  $D$  και αντιστρόφως ανάλογη του  $d^2$  (μέση διάμετρος του κρυσταλλικού κόκκου). Η γραμμική σχέση μεταξύ της ταχύτητας ερπυσμού  $\dot{\epsilon}$  και της τάσης  $\sigma$ , και οι πολύ μικρές παραμορφώσεις σε σχέση με τον γραμμοαταξιακό ερπυσμό, αποτελεί το βασικό χαρακτηριστικό του ερπυσμού διάχυσης. Η προαναφερθείσα σχέση παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\dot{\epsilon} = B \left( \frac{\sigma\Omega}{kT} \right) \left( \frac{D_v}{d^2} \right) \left[ 1 + \frac{\pi}{2} \left( \frac{\delta}{d} \right) \frac{D_B}{D_v} \right] \quad (1)$$

όπου  $\sigma$  η επιβαλλόμενη τάση,  $B$  μια σταθερά,  $\Omega$  είναι ο ατομικός όγκος,  $d$  το μέγεθος κόκκου,  $D_v$  ο συντελεστής διάχυσης όγκου,  $D_B$  ο συντελεστής συνοριακής διαχύσεως και

δ η ενεργή διατομή του ορίου κόκκου για διάχυση («το πάχος» των συνόρων),  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $k$  η σταθερά Boltzmann [3][7].

Η διαχυτική ροή σπών που περιγράψαμε, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί είτε μέσα από το εσωτερικό του κόκκου με διάχυση όγκου είτε κατά μήκος του συνόρου του κόκκου με συνοριακή διάχυση. Στην πρώτη περίπτωση η διαχυτική ροή αναφέρεται ως ερπυσμός Nabarro-Herring, ενώ στην δεύτερη ως ερπυσμό Coble (Σχήμα 1.12) [6]. Σε αντίθεση με τον γραμμοταξιακό ερπυσμό όπου το μέγεθος του κόκκου δεν φαίνεται να επηρεάζει την ταχύτητα ερπυσμού, στον ερπυσμό με διαχυτική ροή το μέγεθος του κόκκου ασκεί σημαντική επίδραση. Όπως υποδεικνύεται από τη σχέση (1), η ταχύτητα ερπυσμού αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους των κόκκων, γεγονός που οφείλεται στη μείωση των αποστάσεων για την διάχυση. Παράλληλα αποδεικνύεται πως η συνοριακή διάχυση αποκτά μεγαλύτερη σημασία στα λεπτόκοκκα υλικά και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την διάχυση όγκου. Επίσης η συνοριακή διάχυση είναι ταχύτερη από την διάχυση όγκου αφού  $\Delta G_B^* = 0.6 \Delta G_V^*$  [3].



**Σχήμα 1.12:** Διαχυτική ροή σπών σύμφωνα με τον μηχανισμό α) Nabarro-Herring β) Coble [5].

Χρειάζεται παράλληλα να σημειώσουμε πως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όταν η διάχυση στην κρυσταλλική μάζα του κόκκου είναι αργή, το φαινόμενο του ερπυσμού εκδηλώνεται με διάχυση κατά μήκος των ορίων των κόκκων στα πολυκρυσταλλικά υλικά ή στην επιφάνεια των μονοκρυστάλλων. Η ταχύτητα ερπυσμού στη περίπτωση αυτή

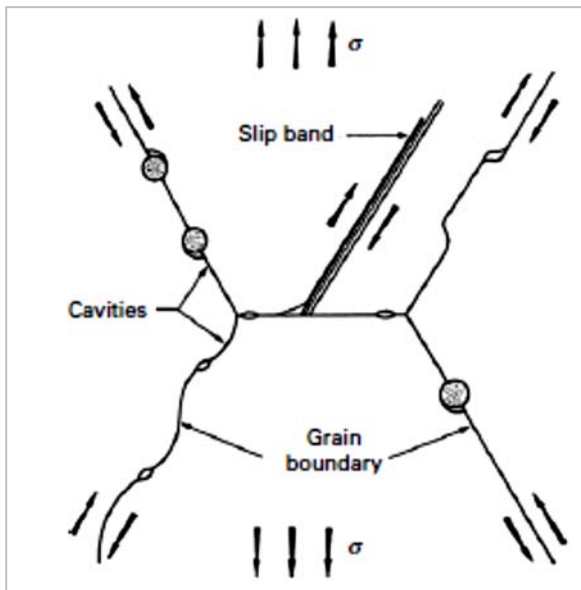
εξαρτάται από την επιφάνεια των ορίων των κόκκων και αυξάνεται αυξανομένης της επιφάνειας.

Κατά την εξέλιξη του ερπυσμού με διαχυτική ροή, έχουμε σημαντικές μεταβολές στο σχήμα των κρυσταλλικών κόκκων. Λόγω των μεταβολών αυτών ευνοείται ο σχηματισμός οπών ή μικρορωγμών μεταξύ των κόκκων. Για να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός των οπών ή μικρορωγμών απαιτείται πρόσθετη μεταφορά μάζας του υλικού στα όρια των κόκκων. Αυτό επιτυγχάνεται με ολίσθηση των ορίων των κόκκων (grain boundary sliding) [3].

#### 1.4. Μηχανισμοί συσσώρευσης βλάβης και θραύση ερπυσμού

Η συσσώρευση βλάβης και ο τύπος θραύσης ερπυσμού, εξαρτώνται από τις εξωτερικές συνθήκες καταπόνησης, τάση και θερμοκρασία, καθώς και από το ίδιο το υλικό. Για χαμηλές τάσεις, η συσσώρευση βλάβης γίνεται κυρίως υπό μορφή οπών στα όρια των κόκκων που απέχουν μεταξύ τους μερικά  $\mu\text{m}$ , όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο Σχήμα 1.13 [5]. Η διαδικασία της δημιουργίας μικροοπών αρχίζει ήδη πολύ νωρίς, στο δεύτερο στάδιο του ερπυσμού (σταθερός ερπυσμός) αλλά κατά το στάδιο αυτό είναι μεμονωμένες. Με την εξέλιξη του ερπυσμού, αυξάνεται ο αριθμός και το μέγεθος των μικροοπών και κατά το τρίτο στάδιο η συνένωση των μικροοπών στα σύνορα των κόκκων, επιφέρει την περικρυσταλλική ρηγμάτωση και θραύση [3].

Για τάσεις που βρίσκονται κάτω από ένα κρίσιμο όριο, η θραύση γίνεται λόγω δημιουργίας και ανάπτυξης οπών. Η κρίσιμη απαιτούμενη τάση για την ανάπτυξη ενός σφαιρικού πόρου δίνεται από τη σχέση :  $\sigma_c = 2 \frac{\gamma G}{r} \cos 2\alpha$ . Όπου  $\gamma$  η ειδική επιφανειακή ενέργεια για τη δημιουργία ενός πόρου στα όρια ενός κόκκου,  $r$  η ακτίνα του πόρου και  $\alpha$  η γωνία ανάμεσα στη διεύθυνση της τάσης και την κάθετο στο όριο του κόκκου [2].



**Σχήμα 1.13:** Μηχανισμός δημιουργίας οπών στα όρια των κόκκων [5].

Σε υψηλότερες τάσεις, ο κυρίαρχος μηχανισμός συσσώρευσης βλάβης είναι η δημιουργία ρωγμών. Για υψηλές τάσεις και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες η ρωγή διαδίδεται διακρυσταλλικά. Για χαμηλότερες τάσεις και υψηλότερες θερμοκρασίες η ρωγή διαδίδεται περικρυσταλλικά. Περικρυσταλλική θραύση συμβαίνει επίσης και λόγω δημιουργίας και ανάπτυξης οπών, όπως περιγράφηκε παραπάνω [2].

Γενικά παρατηρούμε δύο τύπους περικρυσταλλικής ρηγμάτωσης. Ο πρώτος τύπος αφορά σφηνοειδείς ρωγμές που δημιουργούνται πάνω σε σύνορα που δέχονται την μέγιστη διατμητική τάση. Οι σφηνοειδείς ρωγμές ξεκινάνε από τα σημεία συνάντησης των κόκκων (τριπλά σημεία) και διαδίδονται κατά μήκος τους. Προνομιακά όρια για τη διάδοση της ρωγμής είναι αυτά που βρίσκονται κάθετα στην διεύθυνση της ορθής τάσης. Η κρίσιμη διατμητική τάση που απαιτείται για την δημιουργία μιας ρωγμής δίνεται από τη σχέση :  $\tau = 12G \frac{\gamma_c}{\pi} L$ , όπου L το μήκος του ολισθαίνοντος ορίου κόκκου και G το μέτρο διάτμησης [2].

Ο δεύτερος τύπος περικρυσταλλικής θραύσης, οφείλεται όπως περιγράψαμε στον σχηματισμό και την συνένωση μικροοπών στα σύνορα των κόκκων. Και εδώ η ολίσθηση των συνόρων των κόκκων συμβάλλει στην δημιουργία μικροοπών. Επίσης σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό μικροοπών παίζουν μικρά σωματίδια στα σύνορα των κόκκων (πχ καρβίδια στους χάλυβες), τα οποία κατά την ολίσθηση των συνόρων προκαλούν

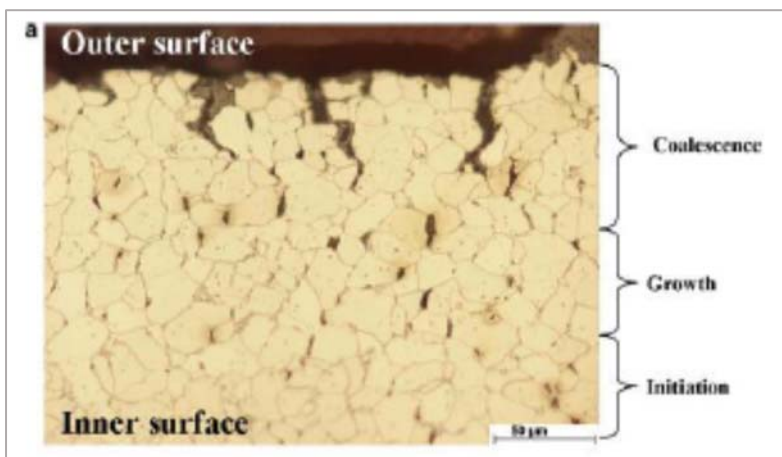


συγκέντρωση τάσεων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός μικροοπών από τον σχηματισμό σφηνοειδών ρωγμών [3].

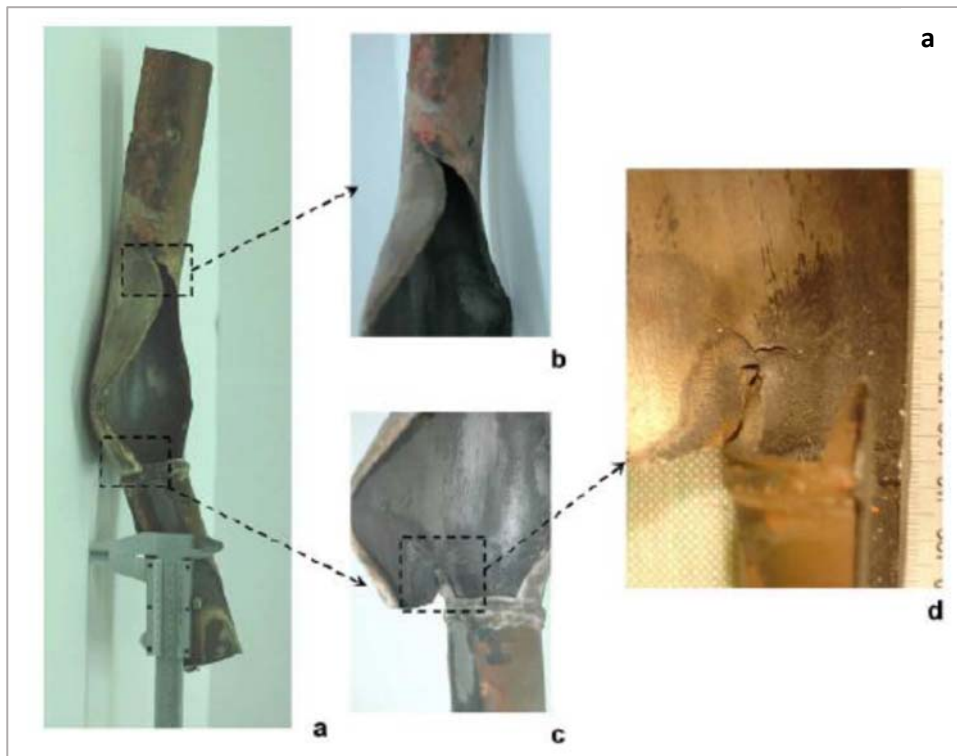
Για να εκτιμηθεί η εξέλιξη του ερπυσμού στις κατασκευές, χρησιμοποιείται η μεταλλογραφία ρέπλικας. Στην τελευταία, το μέταλλο προσβάλλεται από το αντιδραστήριο επί τόπου και η δομή αποτυπώνεται σε ειδικό φιλμ (ρέπλικα), το οποίο στη συνέχεια εξετάζεται σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Έτσι δεν απαιτείται η λήψη δοκιμίου για μεταλλογραφική εξέταση.

Κλείνοντας την αναφορά μας στους μηχανισμούς θραύσεως κατά τον ερπυσμό, πρέπει να σημειώσουμε ότι οι μικροοπές αναπτύσσονται με τους ίδιους μηχανισμούς που προκαλούν την παραμόρφωση ερπυσμού. Επομένως, οποιαδήποτε τροποποίηση του υλικού πχ με κραμάτωση ή κατεργασία, προκαλεί μείωση της ταχύτητας σταθερού ερπυσμού και οδηγεί ταυτόχρονα σε αύξηση της αντίστασης του υλικού έναντι θραύσεως από ερπυσμό [3].

Στο Σχήμα 1.14 παρουσιάζεται η μορφολογία των οπών στα όρια των κόκκων και η συνένωση και ανάπτυξη αυτών, σε αγωγό μεταφοράς υπέρθερμου ατμού. Στο Σχήμα 1.15, παρουσιάζονται αυλοί που έχουν αστοχήσει [1].



**Σχήμα 1.14:** Κάθετη τομή αγωγού μεταφοράς υπέρθερμου ατμού, ο οποίος έχει διαρραγεί λόγω ερπυσμού. Διακρίνονται οι οπές στα όρια των κόκκων και η συνένωσή τους [1].



**Σχήμα 1.15:** (α) Αγωγός μεταφοράς υπέρθερμου ατμού [1] και (β) Αυλοί αναμόρφωσης ατμού οι οποίοι έχουν υποστεί θραύση λόγω ερπυσμού [19].

### 1.5. Μέθοδοι αναγνώρισης και κατάταξης βλάβης ερπυσμού

Υπάρχουν διάφοροι κανόνες ή πρότυπα διαθέσιμα παγκόσμια που περιγράφουν τις κατευθυντήριες γραμμές για την ανάλυση και την αξιολόγηση της έκτασης της βλάβης από ερπυσμό, που ονομάζονται VGB TW-507, NORDTEST ND TR 170, NORTEST NT TR 302 και άλλα. Ωστόσο, όλα στηρίζονται στον έλεγχο με την μέθοδο της φορητής

μεταλλογραφίας (replica) και προέρχονται από την ίδια μέθοδο αξιολόγησης βλάβης-οπών από ερπυσμό, του Neubauer. Τα δύο πρώτα πρότυπα είναι ευρέως γνωστά και χρησιμοποιούνται από μεγάλο μέρος επιστημόνων. Και τα δύο εμπεριέχουν φωτογραφίες από μικροδομές διαφόρων κραμάτων και αναλυτική περιγραφή των σταδίων ερπυσμού και της κατάταξης της βλάβης που έχουν υποστεί τα κράματα αυτά. Παρότι το πρότυπο ND TR 170, είναι πιο αναλυτικό και με μεγαλύτερη λεπτομέρεια όσον αφορά την κλάση κατάταξης της βλάβης, και οι δύο προδιαγραφές κατατάσσουν τον ερπυσμό σε πέντε βασικές κλάσεις [13].

1. Χωρίς καθόλου οπές (έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες).
2. Ύπαρξη μεμονωμένων οπών.
3. Ύπαρξη οπών με συγκεκριμένο προσανατολισμό.
4. Συνένωση των προσανατολισμένων οπών και δημιουργία μικρορωγμών.
5. Εξέλιξη των μικρορωγμών σε μακρορωγμές.

Ο τρόπος κατάταξης όπως μπορούμε να δούμε και στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 1.1 και Πίνακας 1.2) , είναι η αρίθμηση των οπών ανά μονάδα επιφανείας στα δείγματα, εκφρασμένη σε τετραγωνικά χιλιοστά, καθώς και το μέγεθος των οπών.

**Πίνακας 1.1:** Προσδιορισμός της βλάβης από ερπυσμό με βάση το πρότυπο NORDTEST NT TR 170 [12].

*Table 1. Classification of creep damage according to NORDTEST NT TR 170 (1992).*

Damage class	Damage type	Definition of damage
0/1	None/no cavitation	< 100 cavities/mm <sup>2</sup>
2	Isolated or scattered cavitation <sup>1)</sup>	Cavities with no apparent directional alignment
2.1	- small amount	N = 100 - 300 cavities/mm <sup>2</sup>
2.2	- medium amount	300 < N < 1000 cavities/mm <sup>2</sup>
2.3	- abundant	N > 1000 cavities/mm <sup>2</sup>
3	Aligned/oriented cavitation <sup>2)</sup>	Apparently aligned cavity formations, so that
		D <sup>3)</sup> Type A      L <sub>2</sub> <sup>5)</sup> Type B
		L <sub>1</sub> <sup>4)</sup> N <sup>6)</sup>
3.1	- small amount	> 100/mm   > 50 μm   < 100 μm   100 - 500/mm <sup>2</sup>
3.2	- medium amount	> 100/mm   > 50 μm   100 - 300 μm   500 - 3000/mm <sup>2</sup>
3.3	- abundant	> 100/mm   > 50 μm   > 300 μm   > 3000/mm <sup>2</sup>
4	Microcracks <sup>7)</sup>	Cracks with a length 20 < L < 1000 μm
		N <sub>c</sub> <sup>8)</sup> and                      L <sub>max</sub> <sup>9)</sup>
4.1	- small amount	< 20 cracks/mm <sup>2</sup> and                      < 100 μm
4.2	- medium amount	20 - 100 cracks/mm <sup>2</sup> or                      100 - 300 μm
4.3	- large/abundant	> 100 cracks/mm <sup>2</sup> or                      > 300 μm
5	Macrocracks <sup>7)</sup>	Cracks detectable with conventional NDT, generally L <sub>max</sub> > 1 mm <sup>9)</sup>

NOTES to Table 1:

- 1) The limits of maximum cavity density N are here given for clarification; it is usually faster in practical replica evaluation to use the appearance of actual reference micrographs.
- 2) Note that
  - as a rule it is faster to evaluate the class of damage by comparison to the actual reference micrographs;
  - type A damage refers to cases with relatively little damage outside the main lines along which the cavities occur;
  - type B damage refers to cases with relatively widely distributed cavity formations;
  - at low levels of aligned cavitation (class 3.1 lower limit) types A and B may be inseparable;
- 3) D = cavity line density along the (grain boundary) line under consideration.
- 4) L<sub>1</sub> = length of a continuous line of cavities fulfilling the line density requirement.
- 5) L<sub>2</sub> = total summed length of continuous cavity lines fulfilling the line density requirement in a micrograph or image with an area of 100 cm<sup>2</sup> at 500x magnification.
- 6) N = area density of cavities (cavities/mm<sup>2</sup> of sample surface).
- 7) In addition of defining the extent of cracking according to the appropriate classes it is recommended that the general appearance of damage outside the cracks is indicated: e.g. 4.2/1 or 4.3/3.B.
- 8) N<sub>c</sub> = maximum area density (microcracks/mm<sup>2</sup>).
- 9) L<sub>max</sub> = maximum length of the cracks; two cracks are counted as one, if their distance is less than the length of the shorter crack; the total length = combined cracks and ligaments projected in the main crack direction.

Πίνακας 1.2 : Προσδιορισμός της βλάβης από ερπυσμό με βάση το πρότυπο VGB TW 507 [12].

Damage class	Damage type	Definition of damage	Notes
0	No damage (as-new material)	$N \leq 100$ cavities/mm <sup>2</sup> with a size $\geq 0.5 \mu\text{m}$	1)
1	No cavitation (thermal exposure)	$N \leq 100$ cavities/mm <sup>2</sup> with a size $\geq 0.5 \mu\text{m}$	1)
2	Isolated cavitation	Cavities without chainlike formation or gb separation	1)
2a	- small amount	$100 \leq N \leq 400$ cavities/mm <sup>2</sup>	
2b	- extensive	$N > 400$ cavities/mm <sup>2</sup>	
3	Orientated cavitation	Cavity chains / gb separations (max 3 grains or 100 $\mu\text{m}$ )	1) 2) 3)
		Type K                      Type C	
3a	- small amount	$50 \leq L_{\text{vmax}} \leq 200 \mu\text{m}$ $400 \leq N \leq 1600$ cavities/mm <sup>2</sup>	
3b	- extensive	$L_{\text{vmax}} > 200 \mu\text{m}$ $N > 1600$ cavities/mm <sup>2</sup>	
4	Microcracks	Cracks with $(3 \times \text{grain size or } 100 \mu\text{m}) < L_{\text{max}} \leq 2 \text{ mm}$	3) 4) 5)
4a	- small	$\text{Max}(3 \times \text{grain size or } 100 \mu\text{m}) < L_{\text{max}} \leq 400 \mu\text{m}$	
4b	- extensive	$400 \mu\text{m} < L_{\text{max}} \leq 2 \text{ mm}$	
5	Macrocracks	Cracks detectable in conventional NDT	4) 5)
		$L_{\text{max}} > 2 \text{ mm}$	

1)  $N$  = area density of cavities on actual sample surface (cavities/mm<sup>2</sup>)

2) Note that

- type K damage refers to cases with little damage outside the main lines of damage;
- type C damage refers to cases with distributed cavity formations;
- at low levels of orientated cavitation (class 3a lower limit) types K and C may be inseparable;
- cavity chain = formation with several cavities on a grain boundary extending to adjacent grains
- gb = grain boundary

3)  $L_{\text{vmax}}$  = total summed maximum length of continuous cavity lines, each at least 50  $\mu\text{m}$  in length and fulfilling the line density requirement of at least 100 cavities/mm of the grain boundary line under consideration, in an image with an area of 100 cm<sup>2</sup> at 500x magnification.

4) It is recommended that also the damage outside the cracks is indicated: e.g. 4b / 1; 4.b / 3bC or 5 / 4a / 3aK

5)  $L_{\text{max}}$  = maximum length of the cracks; two cracks are counted as one, if their distance is less than the length of the shorter crack; the total length = combined cracks and ligaments projected in the main crack direction.

Αναλύοντας τους παραπάνω πίνακες μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στο πρότυπο NORDTEST NT TR 170, αφού ξεπεραστεί το όριο των 100 οπών ανά τετραγωνικό χιλιοστό, ο ερπυσμός κατατάσσεται στην 2η κατηγορία της ύπαρξης μεμονωμένων οπών όπου εκεί οι υποκατηγορίες έχουν να κάνουν με την αύξηση της ποσότητας των οπών ανά μονάδα επιφανείας. Μόλις ξεπεραστεί ο αριθμός των 1000 οπών, περνάμε στην κατηγορία 3 όπου οι οπές πλέον προσανατολίζονται και η κατάταξή τους χωρίζεται σε δύο τύπους A και B ανάλογα με το εύρος της βλάβης. Πιο συγκεκριμένα, στον τύπο A αναφερόμαστε σε μικρότερη έκτασης βλάβη γύρω από τις κύριες γραμμές που συμβαίνει ο ερπυσμός και εκεί υπάρχουν 3 υποκατηγορίες D, L1, L2 σε σχέση με την πυκνότητα των οπών. Στον τύπο B, η βλάβη αναφέρεται σε ένα πιο ευρύ δίκτυο σχηματισμού οπών. Στην τέταρτη κατηγορία βρισκόμαστε στην δημιουργία μικρορωγμών με μήκος από 20 έως 1000μm, και στο τέλος η κατηγορία 5 αναφέρεται στις μακρορωγμές που πλέον είναι ανιχνεύσιμες με τις συμβατικές μεθόδους μη καταστρεπτικού ελέγχου (NDT-Non Destructive Testing) με μήκος μεγαλύτερο του 1mm.

Στην προδιαγραφή VGB TW 507, αντίστοιχα με την NORDTEST, δεν θεωρείται ότι υπάρχει έναρξη ερπυσμού για οπές μικρότερες των 100/mm<sup>2</sup>. Η δεύτερη κατηγορία έχει δύο υποκατηγορίες σε σχέση με την ποσότητα των μεμονωμένων οπών ενώ στην τρίτη κατηγορία η συνεχής «αλυσίδα» των οπών διασχίζει το πολύ 3 κόκκους ή έχει μήκος 100μm. Εδώ οι υποκατηγορίες είναι 2, τύποι K και C, και συσχετίζονται με το εύρος της βλάβης αντίστοιχα με το προηγούμενο πρότυπο. Επιπλέον, θα πρέπει να μετρηθεί το συνολικό μήκος οπών  $L_{\max}$  που θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 50μm και να ικανοποιεί τις απαιτήσεις πυκνότητας. Στην 4<sup>η</sup> κατηγορία η προδιαγραφή κατατάσσει τον σχηματισμό μικρορωγμών με μέγιστο μήκος μικρότερο των 2mm και στην 5<sup>η</sup> κατηγορία

τις μακρορωγμές με μήκος μεγαλύτερο των 2mm που ανιχνεύονται με μη καταστρεπτικό έλεγχο (Πίνακας 1.4).

**Πίνακας 1.4:** Σύντομη περιγραφή των σταδίων κατάταξης βλάβης από ερπυσμό με βάση το πρότυπο VGB TW 507 91 [13].

assessment class	structural- and damage conditions
0	as received, without thermal service load
1	creep exposed, without cavities
2a	advanced creep exposure, isolated cavities
2b	more advanced creep exposure, numerous cavities without preferred orientation
3a	creep damage, numerous orientated cavities
3b	advanced creep damage, chains of cavities and/or grain boundary separations
4	advanced creep damage, microcracks
5	large creep damage, macrocracks

**Πίνακας 1.3:** Συσχέτιση της αξιολόγησης-κατάταξης βλάβης από ερπυσμό μεταξύ των προτύπων VGB TW-57 και NORTEST NT TR 170 [13].

Damage scale	No damage	No cavitation , with exposure	Isolated cavitation			Oriented cavitation			Microcracks			Macrocracks
			2.1	2.2	2.3	3.1 B	3.2 B	3.3 B	4.1	4.2	4.3	
NT TR 170	0	1	2.1	2.2	2.3	3.1 B	3.2 B	3.3 B	4.1	4.2	4.3	5
VGB-TW 507	0	1	2a	2b		3a	3b		4			5

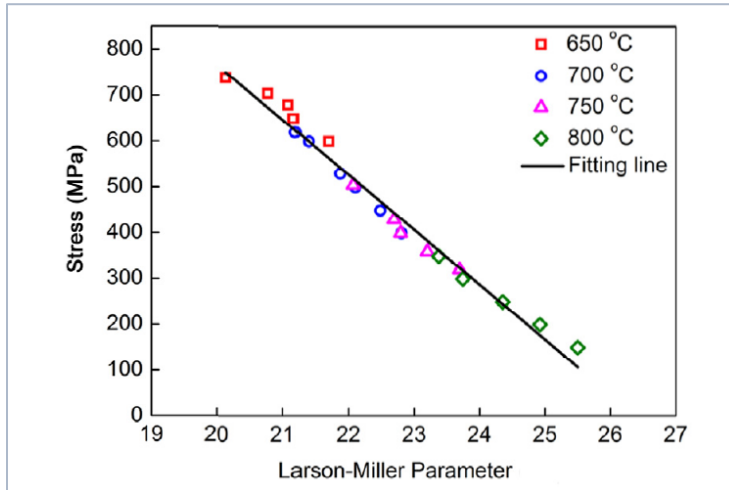
## 1.6. Διάρκεια ζωής σε ερπυσμό

Ο χρόνος θραύσης  $t_f$  που μεσολαβεί από την έναρξη λειτουργίας ενός κατασκευαστικού στοιχείου σε συνθήκες ερπυσμού μέχρι την τελική θραύση, εκφράζει την διάρκεια ζωής σε ερπυσμό και αποτελεί μαζί με την ταχύτητα σταθερού ερπυσμού  $\dot{\epsilon}$ , το μέτρο της αντιστάσεως ενός κράματος σε ερπυσμό. Ο χρόνος θραύσεως προσδιορίζεται από εργαστηριακές δοκιμές ερπυσμού και εξαρτάται από την τάση και την θερμοκρασία. Κατά τις δοκιμασίες αυτές τα δοκίμια υποβάλλονται σε συνδυασμούς τάσεως-θερμοκρασίας, ούτως ώστε η δοκιμασία να ολοκληρώνεται σε ένα λογικό χρονικό διάστημα.

Τυπικοί χρόνοι θραύσεως σε δοκιμασίες ερπυσμού, είναι της τάξεως των 1.000 ωρών, ενώ ενίοτε ανέρχονται στις 10.000 ώρες. Οι εργαστηριακές τιμές του χρόνου θραύσεως είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, όπου οι τάσεις είναι μικρότερες. Για παράδειγμα η προσδοκώμενη διάρκεια ζωής για πτερύγια στροβίλων αεροσκαφών είναι 10.000 ώρες (περίπου 1 έτος) , ενώ για πτερύγια στροβίλων ηλεκτρικής ενέργειας είναι 100.000 ώρες (περίπου 10 έτη). Σε εναλλάκτες θερμότητας, χημικούς αντιδραστήρες και λέβητες η προσδοκώμενη διάρκεια ζωής είναι 300.000 ώρες (περίπου 30 έτη). Για τον λόγο αυτό έχουν προβλεφθεί μέθοδοι για την πρόβλεψη της αποδόσεως των υλικών βασισμένες σε δοκιμασίες όπου η διάρκεια ζωής είναι σημαντικά μικρότερη. Η πιο γνωστή από τις μεθόδους αυτές είναι η τεχνική των Larson και Miller, η οποία χρησιμοποιεί την παράμετρο LM η οποία ορίζεται ως  $LM = T (\log t_f + C)$  , όπου T η θερμοκρασία σε Kelvin,  $t_f$  ο χρόνος θραύσεως σε ώρες και C μια σταθερά που εξαρτάται από το υλικό και έχει μια τιμή γύρω στο 20 στα περισσότερα μεταλλικά κράματα [3]. Η παράμετρος LM εξαρτάται από την τάση. Εάν το C είναι γνωστό για κάποιο υλικό, τότε η παράμετρος LM μπορεί να προσδιοριστεί για μια συγκεκριμένη τάση  $\sigma_1$  από μια μόνο δοκιμασία ερπυσμού με ένα συνδυασμό τάσεως θερμοκρασίας  $\sigma_1, T_1$ . Στην συνέχεια μπορούμε να υπολογίσουμε τον χρόνο θραύσεως για οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία από την παραπάνω σχέση εφόσον η τάση παραμένει σταθερή και ίση με  $\sigma_1$ . Το διάγραμμα τάσης-LM είναι διαθέσιμο για αρκετά κράματα υψηλών θερμοκρασιών σε Handbooks στην διεθνή βιβλιογραφία (Σχήμα 1.16) [6]. Έτσι μπορεί να προσδιοριστεί ο χρόνος θραύσεως για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας  $\sigma, T$  ή να προσδιοριστεί η επιτρεπόμενη τάση για προσδοκώμενη διάρκεια ζωής  $t_f$ .

Η διαδικασία που περιγράψαμε πιο πάνω χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή όταν πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλές τάσεις, όπου είναι δυνατόν να αλλάξει ο μηχανισμός του ερπυσμού (πχ από γραμμοαταξιακός να γίνει με διαχυτική ροή) [3]. Γι' αυτό μαζί με την μέθοδο LM χρησιμοποιούνται και οι συντελεστές ασφαλείας για τον καλύτερο προσδιορισμό της διάρκειας ζωής.





**Σχήμα 1.16:** Εφαρμοζόμενη τάση ως συνάρτηση της παραμέτρου LMP (Larson-Miller Parameter) για το κράμα K4750 (superalloy) [6].

## 1.7. Αντίσταση ερπυσμού μεταλλικών υλικών

Οι βασικοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να ισχυροποιηθούν οι χάλυβες με στόχο την ενίσχυση της αντίστασης σε ερπυσμό, είναι η ισχυροποίηση στερεού διαλύματος, η ισχυροποίηση με καθίζηση ή διασπορά φάσεων και ενδομεταλλικών ενώσεων, η εργοσκληρυνση και η ισχυροποίηση από τα σύνορα των κόκκων. Είναι δυνατόν να συνδυαστούν διάφοροι μηχανισμοί ενίσχυσης, αλλά είναι συχνά δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί η συμβολή του κάθε μηχανισμού στη συνολική αντοχή ερπυσμού. Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη κραμάτων για αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, βασίζεται σε διαφορετικά κριτήρια σε σχέση με τα κράματα που χρησιμοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Δεν είναι προφανές ότι οι μηχανισμοί ισχυροποίησης που γνωρίζουμε αποδίδουν εξίσου και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ισχυροποίηση με σύνορα κόκκων, όπου το όριο διαρροής αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων, βάσει της σχέσεως Hall-Petch. Αντίθετα, στον γραμμοαταξιακό ερπυσμό υπάρχει μικρή επίδραση του μεγέθους των κόκκων ενώ στον ερπυσμό με διαχυτική ροή, η αντίσταση στον ερπυσμό αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων [3].

Τα βασικά στοιχεία για τον σχεδιασμό κραμάτων για αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες είναι:

- Σημείο τήξης : Αρχικά ένα μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης έχει υψηλή αντίσταση σε ερπυσμό επειδή ο συντελεστής διαχύσεως μειώνεται με την αύξηση του

σημείου τήξης. Οι ρυθμοί εργοσκληρυνσης– αποκατάστασης θα είναι πιο αργοί σε ένα υλικό με υψηλό σημείο τήξης παρά σε ένα μέταλλο με χαμηλό σημείο τήξης [3]. Για παράδειγμα, στους λαμπτήρες πυρακτώσεως χρησιμοποιείται νήμα από βολφράμιο με σημείο τήξης 3422°C.

- **Κραμάτωση:** Ο πιο σημαντικός ρόλος των κραματικών στοιχείων για την αύξηση της αντίστασης σε ερπυσμό είναι να παρεμποδίσουν την αναρρίχηση και την ολίσθηση των αταξιών αφού έχουμε αλληλεπίδραση μεταξύ των τασικών πεδίων των αταξιών και των ξένων ατόμων (παρεμβολής ή αντικατάστασης). Με την προσθήκη προσμίξεων υψηλής διαλυτότητας η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Ειδικότερα όταν τα στερεά διαλύματα έχουν σημαντικά διαφορετικό ατομικό μέγεθος από εκείνο του μητρικού υλικού. Εκτός από τα στερεά διαλύματα, για την ενίσχυση της αντίστασης σε ερπυσμό μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σωματίδια β' φάσης που προέρχονται από κατακρήμνιση ή διασπορά. Το ίζημα της δεύτερης φάσεως, με την μορφή λεπτής διασποράς σωματιδίων, εμποδίζει την ολίσθηση των αταξιών και αυξάνει την αντοχή του κράματος. Οι κατακρημνίσεις παράγονται με διάλυση και συνεχή θέρμανση υπέρκορων στερεών διαλυμάτων. Παράδειγμα είναι τα κράματα νικελίου που σκληραίνονται με την γ' ενδομεταλλική φάση (διασπορά σωματιδίων Ni<sub>3</sub>Al), τα κράματα χαλκού-κοβαλτίου, τα κράματα Fe-Ni-Ti-Al και οι χάλυβες με μεγάλη περιεκτικότητα σε καρβίδια. Όσον αφορά τα σωματίδια διασποράς, αυτά προστίθενται υπό μορφή σκόνης σε τήγμα μεταλλικών υλικών όπως πχ το οξείδιο του θορίου, κράματα Ni-Cr και κράματα Al με σκόνη μαγνησίου [3]. Οι Kelly-Nicolson έχουν προτείνει την διάκριση σε μεταλλικά υλικά υψηλής αντίστασης ερπυσμού λόγω κατακρημνίσεων και λόγω κραματικών στοιχείων [8]. Αυτός ο διαχωρισμός αντανακλά περισσότερο την μέθοδο κατασκευής του υλικού παρά την δομή ή τις ιδιότητες των υλικών. Ένας καλύτερος διαχωρισμός θα μπορούσε να είναι με βάση την αντοχή των ίδιων των κραματικών στοιχείων, δηλαδή κατά πόσο μπορούν τα σωματίδια να παραμορφωθούν ή να «υποχωρήσουν», όταν το υλικό καταπονείται. Με βάση θεωρητικές μελέτες, βρέθηκε ότι υπάρχει μια βέλτιστη απόσταση μεταξύ των σωματιδίων, που εξασφαλίζει την μέγιστη αντίσταση ερπυσμού (περίπου 10<sup>-6</sup> cm) [8]. Είναι προφανές ότι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων πρέπει να είναι αρκετά μικρή, ώστε να εμποδίζει τις γραμμοαταξίες να το παρακάμπτουν. Όμως τέτοιες κατανομές σωματιδίων έχουν

την τάση να μειώνουν την επιφανειακή τους ενέργεια σε υψηλές θερμοκρασίες με την ένωση μεταξύ τους. Για να μειωθεί η δράση αυτού του φαινομένου, γίνεται προσπάθεια να χρησιμοποιούνται σωματίδια που περιέχουν στοιχεία που διαχέονται αργά στο μητρικό υλικό, επίσης να επιλέγονται σωματίδια με χαμηλή διαλυτότητα μέσα στο μητρικό υλικό, ώστε να παραμείνουν σε συνάφεια περισσότερο χρόνο.

- Χύτευση

Οι αιτίες της μειωμένης αντίστασης σε ερπυσμό των μετάλλων, είναι οι ατέλειες στο πλέγμα και κυρίως οι γραμμοαταξίες και τα όρια των κόκκων. Για κατασκευές με μεγάλες απαιτήσεις έχουν κατασκευαστεί μονοκρύσταλλοι με ελάχιστες ατέλειες. Οι μονοκρύσταλλοι αυτοί διαθέτουν την μεγαλύτερη δυνατή αντοχή που έχουν τα υλικά χωρίς κρυσταλλικές ατέλειες. Συναφής με την παραπάνω μέθοδο είναι η μέθοδος στερεοποίησης κατά διευθύνσεις. Η διαδικασία στερεοποίησης κατά διευθύνσεις αναπτύχθηκε για να μειώσει ή και να εξαλείψει τα όρια των κόκκων που ήταν εγκάρσια στον άξονα του πτερυγίου αεριοστροβίλου και που είναι θέσεις ανάπτυξης μικροσπών και μικρορωγμών. Έτσι η κατευθυντική στερεοποίηση σε σχέση με την ισοαξονική δομή έχει πολύ λιγότερα σύνορα κόκκων κάθετα προς την επιβαλλόμενη εφελκυστική τάση [3].

- Κρυσταλλική δομή

Τα μέταλλα του εδροκεντρωμένου συστήματος FCC παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση σε ερπυσμό από τα μέταλλα του χωροκεντρωμένου συστήματος BCC και αυτό γιατί οι συντελεστές διαχύσεως των κραμάτων FCC είναι χαμηλότεροι από εκείνους των BCC στην ίδια θερμοκρασία, λόγω της πυκνότερης δομής του συστήματος [8]. Ενώ παράλληλα στα κράματα FCC η διάσπαση των αταξιών σε μερικές αταξίες παρεμποδίζει τόσο την σταυροολίσθηση όσο και την αναρρίχηση των αταξιών.

- Μέγεθος κόκκου

Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων εξαρτάται από τον μηχανισμό ερπυσμού. Στον ερπυσμό με διαχυτική ροή (πολύ υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλές τάσεις) τα χονδρόκοκκα κράματα έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στον ερπυσμό από τα λεπτόκοκκα. Η διάχυση στα λεπτόκοκκα μέταλλα είναι πιο γρήγορη από ότι στα

χονδρόκοκκα γιατί τα πρώτα έχουν περισσότερα σύνορα κόκκων. Αυτό επηρεάζει την παραμόρφωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Στον γραμμοαταξιακό ερπυσμό (υψηλές θερμοκρασίες, υψηλές τάσεις) το μέγεθος του κόκκου δεν έχει σημαντική επίδραση [3].

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω αφορούν κύρια τη φύση του υλικού που χρησιμοποιείται. Όμως αυτός δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας, καθώς η αντίσταση σε ερπυσμό του υλικού εξαρτάται και από τις θερμικές κατεργασίες που θα υποστεί το υλικό οι οποίες καθορίζουν: 1. Το μέγεθος των κόκκων 2. Την μορφή του δικτύου των ατελειών στο πλέγμα και 3. Την σχέση του δικτύου των γραμμοαταξιών με τις δευτερογενείς κατακρημνίσεις [9].

Γενικά οι θερμικές κατεργασίες περιλαμβάνουν θέρμανση σε μια ορισμένη θερμοκρασία και παραμονή για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και απόψυξη με διάφορους τρόπους. Παρόμοιες είναι και οι θερμομηχανικές κατεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την αύξηση της αντίστασης σε ερπυσμό σε μέταλλα όπως οι φερριτικοί χάλυβες, το αλουμίνιο καθώς και διάφορα κυβικά χωροκεντρωμένα μέταλλα και κράματα [9]. Σημαντική θερμική κατεργασία που εφαρμόζεται για την ισχυροποίηση αρκετών κραμάτων νικελίου και αλουμινίου είναι η σκλήρυνση με γήρανση. Η καθίζηση μιας δεύτερης φάσεως ή μιας ενδομεταλλικής ένωσης, από ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα, αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους για την ισχυροποίηση των κραμάτων. Το ίζημα της δεύτερης φάσεως, με την μορφή λεπτής διασποράς σωματιδίων εμποδίζει την ολίσθηση αταξιών και αυξάνει την αντοχή του κράματος. Η ισχυροποίηση με καθίζηση είναι ένας διαχυτικός μετασχηματισμός φάσεων και πραγματοποιείται με πυρήνωση και ανάπτυξη [3].

## 1.8. Χάλυβες με αντοχή στον ερπυσμό

Στην ενότητα αυτή θα αναφέρουμε κάποιους χάλυβες με αντοχή σε ερπυσμό, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε διάφορες μηχανολογικές και τεχνικές εφαρμογές. Υπάρχει πλέον στις μέρες μας η ανάπτυξη των χαλύβων με αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες τόσο των φερριτικών/μαρτενσιτικών με 3-12%Cr όσο και των ωστενιτικών χαλύβων.

Οι φερριτικοί/μαρτενσιτικοί χάλυβες χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε πολλές εφαρμογές κυρίως σε ατμοηλεκτρικές και πυρηνικές μονάδες παραγωγής ενέργειας, καθώς και στην πετροχημική βιομηχανία. Χρησιμοποιούνται πολύ συχνά στην

κατασκευή τουρμπίνων, σε λέβητες, δοχεία πίεσης, σωληνώσεις και εξαρτήματα σωληνώσεων. Οι φερριτικοί/μαρτενσιτικοί χάλυβες περιέχουν μαγγάνιο, μολυβδαίνιο, πυρίτιο, άνθρακα και άζωτο, τα οποία ενισχύουν την αντοχή του κράματος σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι φερριτικοί/μαρτενσιτικοί χάλυβες χρησιμοποιούνται ευρέως επειδή είναι πολύ πιο οικονομικοί για τη χαμηλή περιεκτικότητα τους σε κραματικά στοιχεία. Οι τελευταίοι παρουσιάζουν επίσης κάποια αντίσταση στην οξείδωση, η οποία είναι σε άμεση αναλογία με την περιεκτικότητα σε χρώμιο. Οι φερριτικοί / μαρτενσιτικοί χάλυβες που χρησιμοποιούνται σε υψηλή θερμοκρασία, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, με βάση την μικροδομή και το περιεχόμενο των προσμίξεων. Μια κατηγορία ονομάζεται χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, που περιέχουν 1-3% Cr και συνολικό ποσοστό κραματικών στοιχείων κάτω του 5%, η άλλη κατηγορία ονομάζεται 9-12 %Cr μαρτενσιτικοί χάλυβες και συνήθως περιέχουν κραματικά στοιχεία σε ποσοστό 10-20%. Πρόσφατα, οι παγκόσμιες προσπάθειες για αύξηση της αποδοτικότητας των σταθμών παραγωγής ενέργειας έχουν δημιουργήσει μια ζήτηση για χάλυβες που μπορούν να αντέξουν υψηλότερη πίεση και υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Οι πιο αντιπροσωπευτικές εξελίξεις είναι ο Grade P/ T91 - X<sub>10</sub>CrMoVNb<sub>9-1</sub>, T / P92 και ούτω καθεξής, οι οποίοι είναι τροποποίηση των προηγούμενων χαλύβων με 9-12Cr%, με προσθήκες όμως βαναδίου, νιοβίου, άζωτου κ.ά. Μέχρι σήμερα, οι πιο προηγμένοι μαρτενσιτικοί χάλυβες εκτίθενται στον ατμό σε θερμοκρασία μικρότερη των 650 °C [9].

Όταν προστίθεται αρκετό νικέλιο στο μείγμα σιδήρου-χρωμίου, το κράμα γίνεται ωστενιτικό και έχει δομή FCC. Οι ωστενιτικοί χάλυβες έχουν πολύ υψηλή αντοχή και ολκιμότητα και επίσης έχουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε ερπυσμό από τους φερριτικούς/μαρτενσιτικούς χάλυβες. Οι ωστενιτικοί χάλυβες είναι πολύ ακριβοί για το υψηλό τους περιεχόμενο σε κραματικά στοιχεία, και αυτοί χρησιμοποιούνται συνήθως σε θερμοκρασία ατμού άνω των 650 °C [9].

Οι περισσότεροι χάλυβες με αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες ισχυροποιούνται μέσω κατακρήμνισεων. Τα περισσότερα από αυτά τα ιζήματα είναι καρβονιτρίδια και μερικά από αυτά είναι ενδομεταλλικές ενώσεις. Η μορφολογία, το μέγεθος και η κατανομή αυτών των σωματιδίων κατακρήμνισης τροποποιούνται από διάφορα κραματικά στοιχεία, τα οποία ενισχύουν τις ιδιότητες, προφανώς λόγω των αντιδράσεων των καρβιδίων, που συνοδεύεται από αλλαγές στην δομή και στην σύσταση του κράματος. Τα είδη ιζήματος που σχηματίζονται συνήθως σε φερριτικούς / ανθεκτικούς σε υψηλή θερμοκρασία χάλυβες είναι M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>3</sub>C, M<sub>2</sub>C, M<sub>6</sub>C, MX, Laves και Z-phase. Ορισμένες

επιπλέον φάσεις, όπως  $\theta$ ,  $\chi$  και G-phase, ενδέχεται να σχηματιστούν στα ωστενιτικά κράματα [9].

Σημαντικά κράματα με αντοχή σε ερπυσμό είναι και τα υπερκράματα νικελίου, τα οποία απαντώνται σε μια πληθώρα εφαρμογών, καλύπτοντας τις ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας και αεροναυπηγικής για υλικά υψηλής απόδοσης. Η αντοχή αυτών των υπερκραμάτων εξαρτάται κυρίως από διεύρυνση (coarsening) των κατακρήμνισεων της  $\gamma'$  και  $\gamma''$  φάσης. Τα υπερκράματα Ni περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό 0.2 – 0.6%, στην παρουσία του οποίου οφείλεται ο σχηματισμός καρβιδίων, τόσο στο εσωτερικό της μητρικής δομής (transgranular) όσο και στα όρια των κόκκων (intergranular). Η «επιδεξιότητα» των υπερκραμάτων νικελίου στις υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται στην κατακρήμνιση της φάσης  $\gamma' - Ni_3(Al, Ti)$ , η οποία αποτελεί και τον κύριο μηχανισμό σκλήρυνσης στα περισσότερα από τα κράματα αυτά, όπως το Waspalloy, Udiment 630, Udiment 700 κ.α. Υπάρχουν, επίσης, υπερκράματα με βάση το νικέλιο τα οποία δεν βασίζονται στη σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης, αλλά στη σκλήρυνση μέσω στερεού διαλύματος, καθώς και μέσω κατακρήμνισης καρβιδίων ή ενδομεταλλικών ενώσεων ή και τα δύο. Δύο χαρακτηριστικά τέτοια κράματα είναι το Alloy 625 και το Hastelloy X [10].

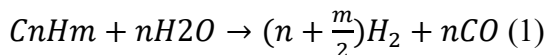
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΥΛΟΙ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΤΜΟΥ (REFORMER TUBES)

### 2.1 Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό

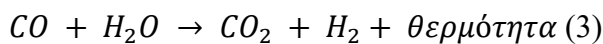
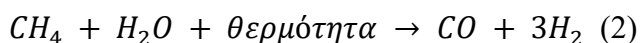
Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό (steam reforming) είναι η συνηθέστερη χρησιμοποιημένη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου. Είναι μία από τις κυριότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες για παραγωγή  $H_2$  σε μεγάλη κλίμακα [14].

Ο κύριος υδρογονάνθρακας που χρησιμοποιείται είναι το μεθάνιο ( $CH_4$ ), που είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, περιλαμβάνει την ενδόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης  $H_2$  και  $CO$ . Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση ενός ποσοστού της τροφοδοσίας. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες από 700 έως 850 °C και σε πιέσεις από 3 έως 25 bar. Το προϊόν της αντίδρασης περιέχει περίπου 12%  $CO$ , που μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε  $CO_2$  και περίσσεια  $H_2$  μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου, με περίσσεια ατμού [14].

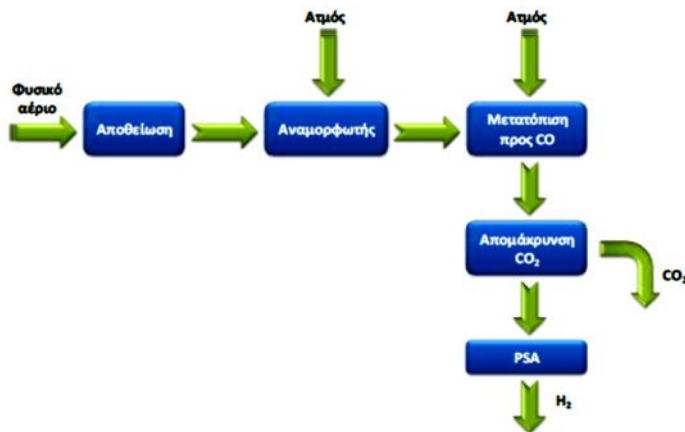
Η γενική εξίσωση είναι η εξής:



Για το μεθάνιο:



Η αναμόρφωση με ατμό των περισσότερων υδρογονανθράκων, πραγματοποιείται μόνο με τους κατάλληλους καταλύτες. Οι καταλύτες για την αναμόρφωση με ατμό, είναι συνήθως μέταλλα της VIII ομάδας, με το Ni να φαίνεται να είναι το πιο αποτελεσματικό. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τον ατμό. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικά καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (PSA) (Σχήμα 2.1) [14].



**Σχήμα 2.1:** (α) Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό [14] και (b) Φούρνος αναμόρφωσης ατμού (steam reformer) [25].

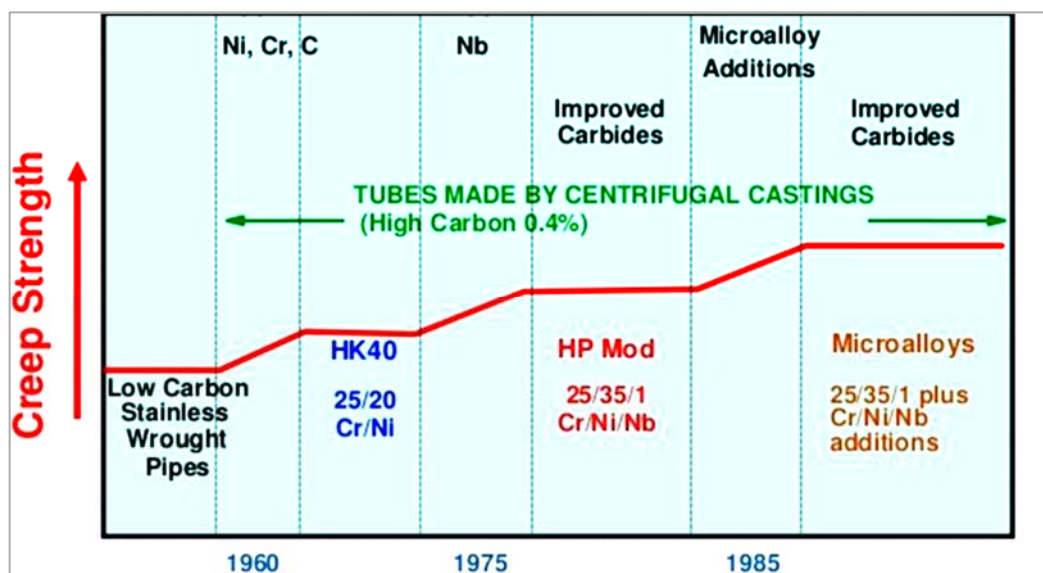
Οι παραπάνω ενδόθερμες αντιδράσεις (1 & 2) ( $\Delta H_r = 206 \text{ KJ/mol}$ ), πραγματοποιούνται σε στήλες εκπομπής ακτινοβολίας που αποτελούνται από αυλούς που γεμίζουν με καταλύτη νικελίου και θερμαίνονται συνεχώς σε μια θερμοκρασία λειτουργίας που ξεπερνάει τους  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Οι αυλοί αναμόρφωσης ατμού (reformer tubes) στους οποίους πραγματοποιούνται οι παραπάνω ενδόθερμες αντιδράσεις, είναι η πιο κρίσιμη κατασκευή σε έναν φούρνο αναμόρφωσης, καθώς εκτίθενται σε διάφορες συνθήκες κατά την διάρκεια λειτουργίας τους. Αυτοί οι αυλοί, που έχουν συνήθως εσωτερική διάμετρο 60–200 mm, πάχος τοιχώματος 10–25 mm και μήκος 10–15 m, έχουν σχεδιαστεί για διάρκεια ζωής 100.000 ωρών σε λειτουργία (11.4 χρόνια), για θερμοκρασίες έως  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  και εσωτερικές πιέσεις 10–40 bar [15]. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας,



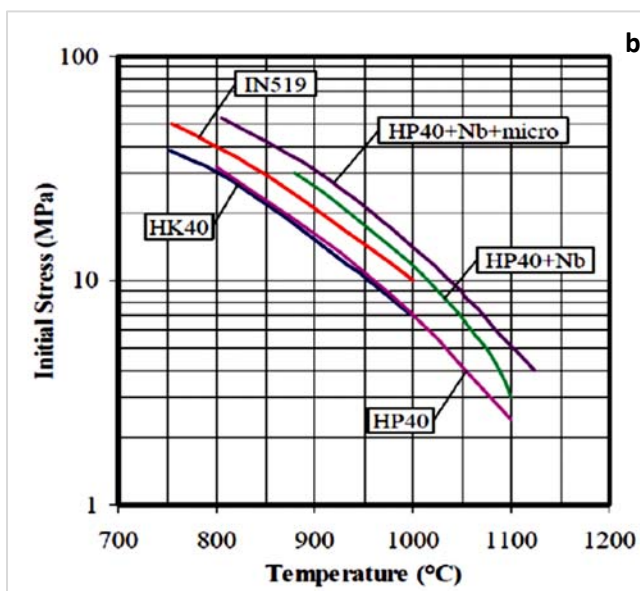
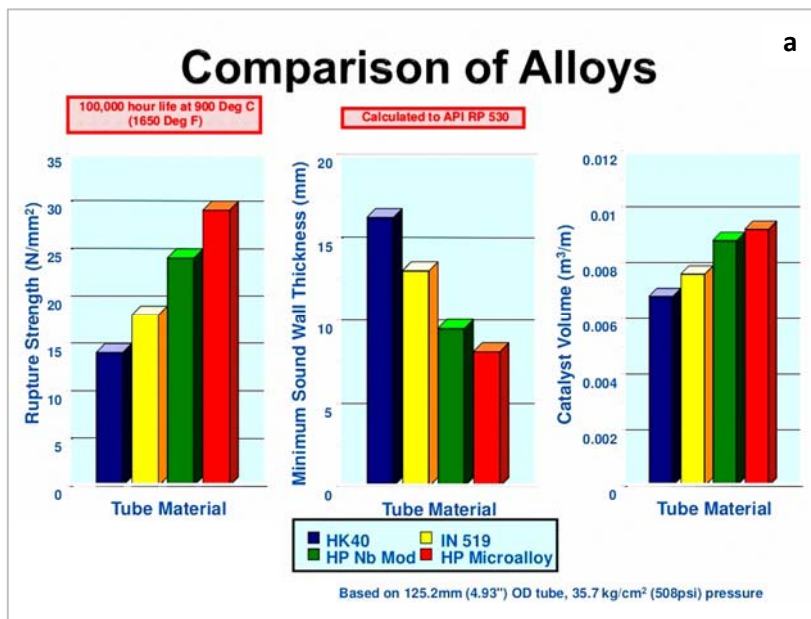
απαιτούνται ανθεκτικά κράματα σε υψηλές θερμοκρασίες, με καλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στη διάβρωση.

## 2.2 Υλικά κατασκευής

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέα κράματα και διεργασίες λειτουργίας, για να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις που επιβάλλονται για τους αυλούς αναμόρφωσης. Δεδομένου ότι οι φούρνοι πρέπει να λειτουργούν αξιόπιστα και χωρίς απρόβλεπτες διακοπές λειτουργίας, τα υλικά των αυλών έχουν βελτιωθεί τα τελευταία 50 χρόνια. Παλαιότερα, στις δεκαετίες του 1960 και του 1970, τα κράματα που χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον ήταν τα 25Cr–20Ni–0,4C–Fe, που κατηγοριοποιήθηκαν ως HK-40 ενώ κατά τις επόμενες δεκαετίες, η κλάση HP-40 (25Cr–35Ni–0,4C–Fe) χρησιμοποιείται πιο συχνά λόγω των καλύτερων μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας. Το Σχήμα 2.2 δείχνει την εξέλιξη των κραμάτων στο χρόνο. Ειδικότερα, η προσθήκη Nb στο κράμα HK40 είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία κραμάτων HP Mod ή HP-Nb, που διαθέτουν καλύτερες ιδιότητες αντοχής σε ερπυσμό. Η προσθήκη και άλλων κραματικών στοιχείων είναι χαρακτηριστικό της πιο εξελιγμένης σειράς κραμάτων Microalloys, τα οποία παρουσιάζουν διπλάσια σκληρότητα συγκριτικά με τα κράματα HK40. Τυπικά παραδείγματα των κραμάτων αυτών είναι τα H39WM, XM, KHR35CT [16].



Σχήμα 2.2 Εξέλιξη των κραμάτων με αντοχή στον ερπυσμό, με την πάροδο του χρόνου [16].



**Σχήμα 2.3:** (a) Τιμές του ορίου θραύσης και άλλων μεγεθών για κράματα με αντοχή στον ερπυσμό [16] (b) Αντοχή σε ερπυσμό διάφορων κραμάτων [25].

Χρειάζεται να σημειώσουμε πως το κράμα Cr – Ni που απαιτείται για τους αυλούς αναμόρφωσης, δεν μπορεί να υποστεί εύκολα ολκή ή διέλαση, γι'αυτό και πραγματοποιείται χύτευση. Πιο συγκεκριμένα η φυγοκεντρική χύτευση οδηγεί σε ωστενιτικούς δενδριτικούς κόκκους προσανατολισμένους κατά την ακτινική κατεύθυνση από την εσωτερική διάμετρο (ID) προς την εξωτερική διάμετρο (OD) του αυλού.

Οι αστοχίες των αυλών αναμόρφωσης παρατηρούνται συχνά, και προκαλούνται από διάφορους μηχανισμούς όπως ερπυσμός, ενανθράκωση και θερμικό σοκ. Οι έντονες

τάσεις στους αυλούς αναμόρφωσης ατμού σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν φαινόμενα ερπυσμού. Ωστόσο πριν από την εξέλιξη του ερπυσμού λαμβάνουν χώρα φαινόμενα γήρανσης, τα οποία αλλάζουν σταδιακά την μικροδομή του υλικού [17]. Πιο συγκεκριμένα, οι αυλοί αναμόρφωσης αποτυγχάνουν λόγω ερπυσμού μέσω του σχηματισμού οπών κατά την διάρκεια λειτουργίας. Πολλοί αναλυτές επισημαίνουν πως η ύπαρξη των μικροοπών, σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά της μικροδομής. Με στόχο να βελτιωθεί η συμπεριφορά των κραμάτων έναντι ερπυσμού, η ωστενιτική μήτρα των χαλύβων HP ισχυροποιείται με την διασπορά καρβιδίων ανθεκτικών στην διάλυσή τους. Έτσι η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες των κραμάτων αυτών, εξαρτάται από την σταθερότητα των καρβιδίων του χρωμίου τα οποία υφίστανται θερμικές επιδράσεις κατά την διάρκεια μεγάλου χρόνου λειτουργίας, αλλάζοντας την μορφολογία τους και έχοντας την τάση να διευρυνθούν, με στόχο να ελαχιστοποιήσουν την διεπιφανειακή τους ενέργεια. Με βάση την βιβλιογραφία έχει αποδειχθεί πως μια λεπτή διασπορά καρβιδίων μπορεί να σταθεροποιηθεί, προσθέτοντας στοιχεία σταθεροποίησης στα κράματα HP όπως Nb κοντά στο 1%, Ti κοντά στο 0.8% και Y κοντά στο 0.3% [20][21].

### 2.3 Ο ωστενιτικός χάλυβας HP-Nb

Οι πυρίμαχοι χάλυβες όπως ο ωστενιτικός χάλυβας HP-Nb (25Cr-35Ni-Nb), εξασφαλίζουν αντοχή στους φούρνους αναμόρφωσης τόσο σε φαινόμενα διάβρωσης όσο και σε φαινόμενα ερπυσμού που παρατηρούνται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας.

Η αντοχή στον ερπυσμό των πυρίμαχων χαλύβων εξαρτάται από τη χημική σύνθεση και την κατανομή των φάσεων που σχηματίστηκαν κατά τη χύτευση ή μετασχηματίστηκαν κατά την διάρκεια λειτουργίας τους. Το δίκτυο των προευθηκτικών καρβιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση της ολίσθησης των ορίων των κόκκων, ενώ παράλληλα η δευτερογενής καθίζηση με τον σχηματισμό λεπτής διασποράς καρβιδίων Cr, περιορίζει την κίνηση των γραμμοαταξιών [15].

Πιο συγκεκριμένα, η μικροδομή του κράματος HP-Nb που προήλθε από φυγοκεντρική χύτευση, αποτελείται από την ωστενιτική μήτρα, με ένα σχεδόν συνεχές δίκτυο καρβιδίων Cr και Nb στα όρια των κόκκων. Οι κόκκοι είναι προσανατολισμένοι στην ακτινική διεύθυνση παρέχοντας μεγαλύτερη αντοχή και αντίσταση σε φαινόμενα ερπυσμού στις τάσεις που αναπτύσσονται στην περιφερειακή διεύθυνση, λόγω

εσωτερικών πιέσεων. Τα καρβίδια του Cr είναι της μορφής  $M_7C_3$  ή  $M_{23}C_6$  ενώ του Nb της μορφής MC και βρίσκονται εσωτερικά των δενδριτών της  $\gamma$ -ωστενιτικής μήτρας

Στον Πίνακα 2.1 μπορούμε να παρατηρήσουμε την χημική σύσταση του κράματος με βάση το πρότυπο A608-ASTM και στον Πίνακα 2.2 τις ελάχιστες μηχανικές ιδιότητες που θα πρέπει να διαθέτουν αυτά τα κράματα.

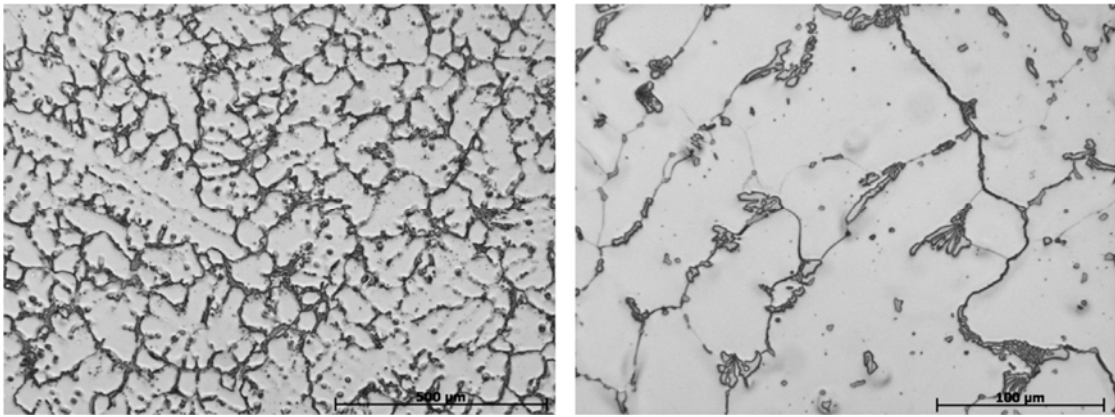
**Πίνακας 2.1:** Χημική σύσταση (wt%) του κράματος HP-40Nb με βάση το πρότυπο ASTM-A608.

Material	C	Ni	Cr	Nb	Si	Mn	Mo	Fe
<b>Microalloyed HP40Nb</b>	0.38-0.45	34-37	24-27	0.5-1.5	0.5-1.5	$\leq 1.5$	0.5	Bal.

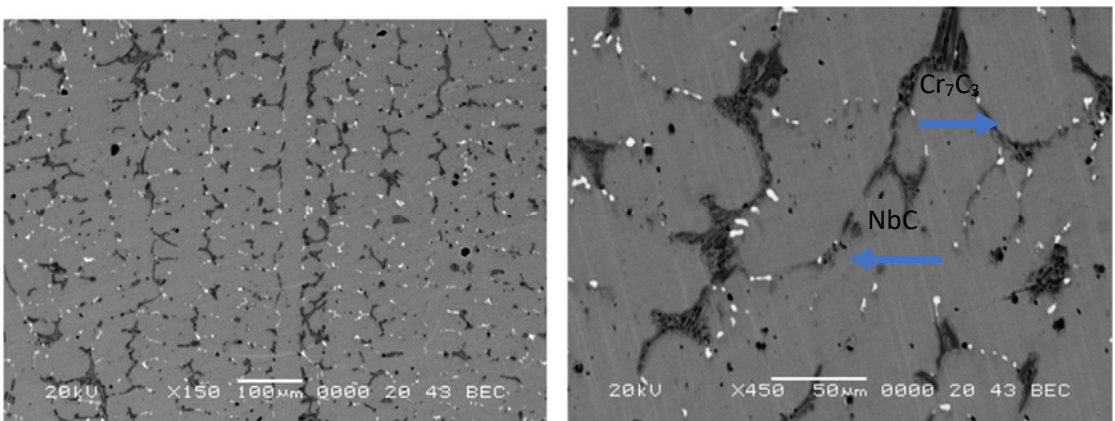
**Πίνακας 2.2:** Ελάχιστες μηχανικές ιδιότητες του κράματος HP-40Nb με βάση το πρότυπο ASTM-A608.

Material	Min. Yield Strength $R_{p0.2}$ (Mpa)	Min. Tensile Strength $R_m$ (Mpa)	Min. Elongation A (%)
<b>Microalloyed HP40Nb</b>	250	450	8

Στις φωτογραφίες που παραθέτουμε από την ερευνητική μελέτη των Bonnacorsi et al [15] (Σχήμα 2.4-Σχήμα 2.5), τόσο από το οπτικό μικροσκόπιο όσο και από το ηλεκτρονικό, μπορούμε να δούμε καθαρά την μήτρα από ωστενιτικούς κόκκους και δύο φάσεις. Στην πραγματικότητα αναγνωρίζουμε δύο τύπους προευντηκτικών καρβιδίων λόγω της διαφορετικής τους μορφολογίας. Μία σκούρα γκρι φάση στα όρια των κόκκων και μια φάση που αποτυπώνεται ως μικρά λευκά σωματίδια. Η σκούρα φάση έχει μεγαλύτερο ογκομετρικό κλάσμα απ' ό τι η λευκή. Η χημική ανάλυση μέσω EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) αποκάλυψε την ωστενιτική μήτρα με υψηλό ποσοστό Cr, Ni και Fe, η σκούρα φάση πολύ πλούσια μόνο σε Cr και C (καρβίδιου του χρωμίου), και τα σωματίδια με λευκό χρώμα με περισσότερη περιεκτικότητα σε Nb και Si και λιγότερο περιεχόμενο σε άλλα στοιχεία [15]. Και οι δύο φάσεις βέβαια συμβάλλουν στην αύξηση της μηχανικής αντοχής του κράματος και της αντίστασης σε ερπυσμό.



**Σχήμα 2.4:** Φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο σε δύο μεγεθύνσεις, του κράματος HP40-Nb [15].

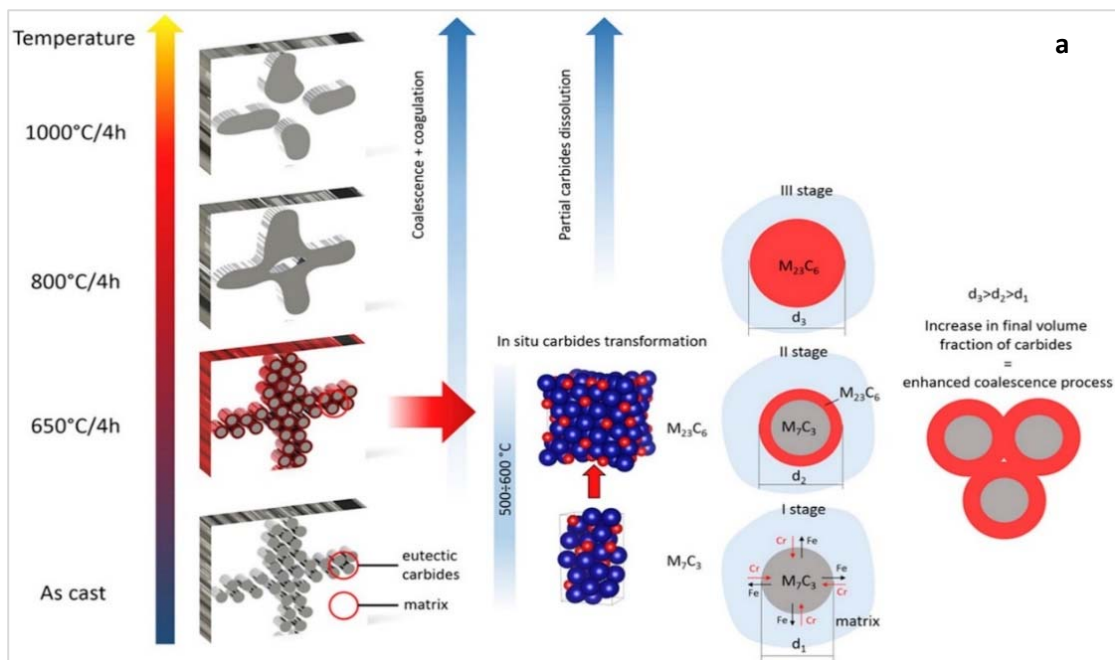


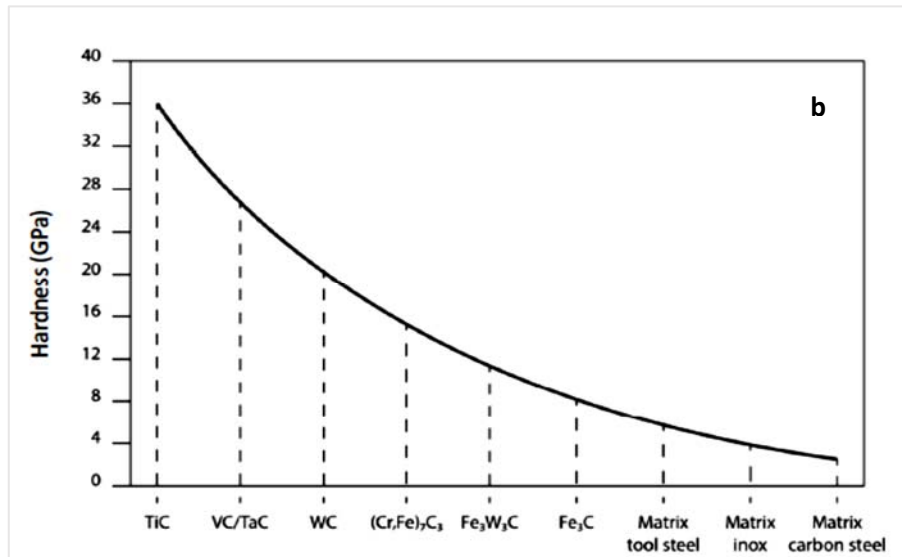
**Σχήμα 2.5:** Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-Scanning Electron Microscope), σε δύο μεγεθύνσεις, του κράματος HP40-Nb [15].

Η αντίσταση σε ερπυσμό εξαρτάται, μεταξύ και άλλων παραγόντων, και από την θερμοκρασιακή ευστάθεια των καρβιδίων που περιγράψαμε. Κατά την διάρκεια της λειτουργίας του φούρνου και των αυλών αναμόρφωσης ατμού, τα καρβίδια υφίστανται διαχυτικούς μετασχηματισμούς φάσεων καθώς επίσης και αλλαγές στην μορφολογία τους, τα οποία υποβαθμίζουν την αντοχή σε ερπυσμό του υλικού. Οι μετασχηματισμοί φάσεων περιλαμβάνουν τον μετασχηματισμό των προευθηκτικών καρβιδίων  $M_7C_3$  στα πιο σταθερά για την θερμοκρασία λειτουργίας,  $M_{23}C_6$ . Ο μετασχηματισμός βέβαια αυτός καταλήγει σε σημαντική αύξηση του κλάσματος όγκου των καρβιδίων. Όσον αφορά την μορφολογία τους, αυτή συνήθως είναι μορφολογίας «Chinese script» ή και βελονοειδής (Σχήμα 2.7). Και στις 2 περιπτώσεις με την άνοδο της θερμοκρασίας παρατηρούμε πιο στρογγυλεμένο σχήμα και χωρίς αιχμηρές πλευρές. Η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί γήρανση του κράματος που όπως περιγράψαμε, καταδεικνύεται από τις δευτερογενείς κατακρημνίσεις στην ωστενιτική μήτρα και την ανάπτυξη-διεύρυνση των καρβιδίων με στόχο να μειώσουν την

διεπιφανειακή τους ενέργεια [18],[19]. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται ο μετασχηματισμός των πρωτογενών καρβιδίων του Cr σε δευτερογενή.

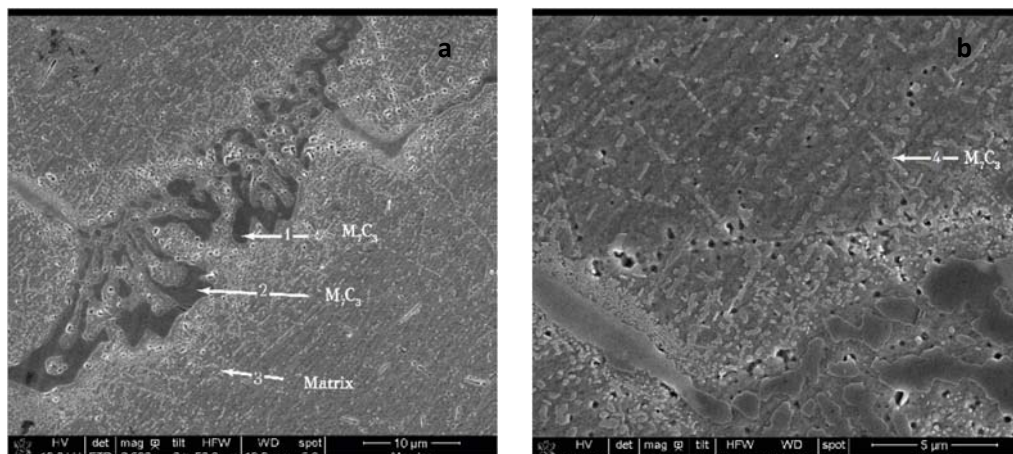
Να επισημάνουμε ότι η μορφολογία και η σύνθεση των καρβιδίων που προκύπτουν κατά την στερεοποίηση του υλικού μετά την χύτευσή του, αλλά και μετά από κάποια θερμική κατεργασία ή υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, αυξάνουν την σκληρότητα του χάλυβα και την αντίστασή του σε φθορά. Τα καρβίδια τύπου MC,  $M_7C_3$  και  $M_{23}C_6$  που σχηματίζονται, έχουν τιμές σκληρότητας πολύ υψηλότερες συγκριτικά με εκείνες του υλικού [23], [24]. Με βάση διάγραμμα σκληρότητας καρβιδίων και μήτρας διάφορων εργαλειοχαλύβων [24], η σκληρότητα των καρβιδίων  $Cr_7C_3$  για παράδειγμα, βρίσκεται κοντά στην τιμή των 15 GPa (Σχήμα 2.6). Με μια μετατροπή σε μονάδες Vickers η σκληρότητα των καρβιδίων δίνεται στα 1530 HV. Αυτή η διαφορά σκληρότητας ανάμεσα στην μήτρα και στα καρβίδια μπορεί να αποδοθεί στην χημική σύσταση και στην κρυσταλλική δομή των πρώτων, τα οποία διαθέτουν μεγάλες ποσότητες Cr και C, με σύνθετη εξαγωνική HCP κρυσταλλική δομή. Ακόμη ο ισχυρός δεσμός του Cr και του C, εμποδίζει την ολίσθηση των γραμμοαταξιών και την πλαστική παραμόρφωση [23].



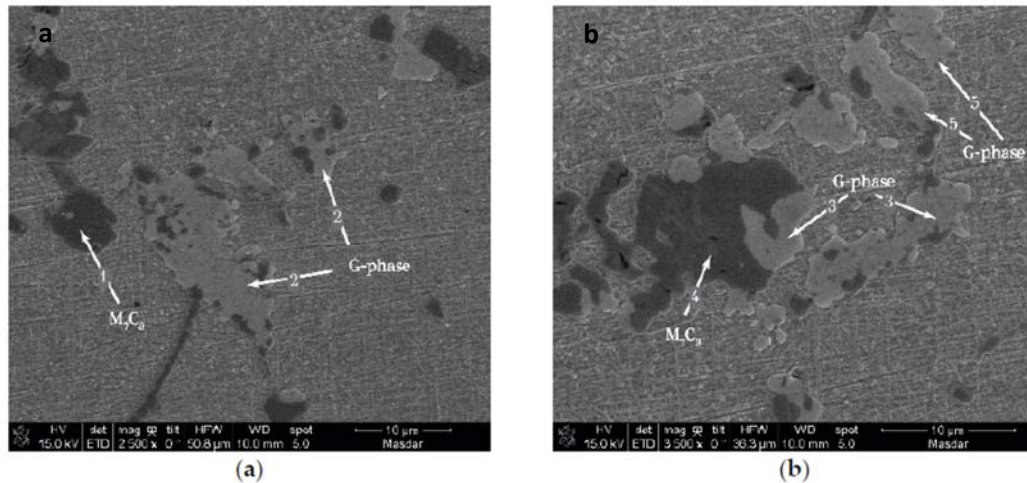


**Σχήμα 2.6:** (a) Αναπαράσταση μετασηματισμού καρβιδίων  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  [24] [31],  
 (b) Διάγραμμα σκληρότητας καρβιδίων και μήτρας σε εργαλειοχάλυβα [24].

Όσον αφορά τα καρβίδια NbC, αυτά είναι μετασταθή στους 900°C και μετασηματίζονται σε πυριτιούχες ενώσεις Ni-Nb με την αύξηση της θερμοκρασίας, την επονομαζόμενη G-phase με σύσταση  $Ni_{16}Nb_7Si_6$  (Σχήμα 2.8). Η G-phase είναι σκληρή και εύθραυστη και ως εκ τούτου ευθύνεται για τον σχηματισμό οπών όταν το υλικό υπόκειται σε θερμοκρασιακές μεταβολές και αυτό γιατί η διεπιφάνεια μεταξύ της G-phase και την μήτρας είναι προτιμητέα για την έναρξη δημιουργίας οπών. Η G-phase έχει δομή FCC και παράμετρο πλέγματος κοντά στο 1.13nm. Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να μειωθούν στους HP χάλυβες με την προσθήκη ποσοτήτων Ti, που μειώνουν το κλάσμα όγκου της G-phase ενώ συμβάλλουν και στην δημιουργία λεπτομερούς διασποράς καρβιδίων στη μήτρα.



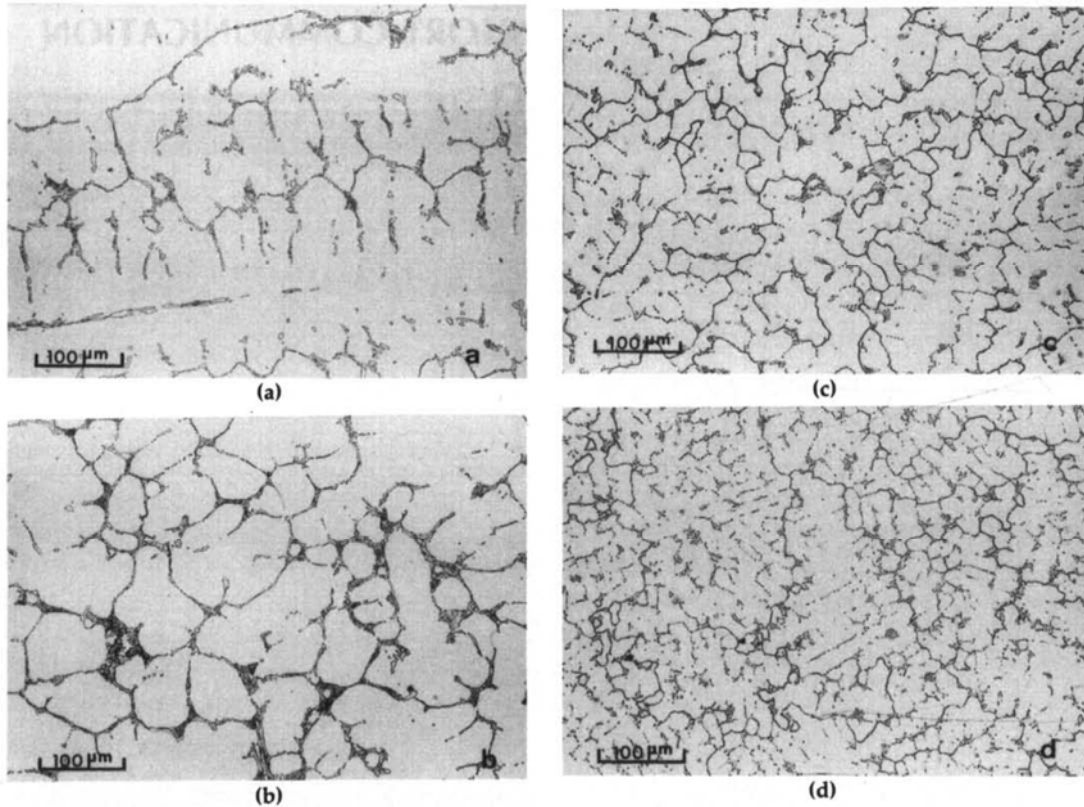
**Σχήμα 2.7:** Μικροδομές από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, από το κράμα HP-alloy modified σε κατάσταση γήρανσης, μετά από 11 χρόνια και θερμοκρασία λειτουργίας 830°C. (a) μορφολογία “Chinese script” (b) βελονοειδή μορφολογία των  $M_7C_3$  καρβιδίων [18].



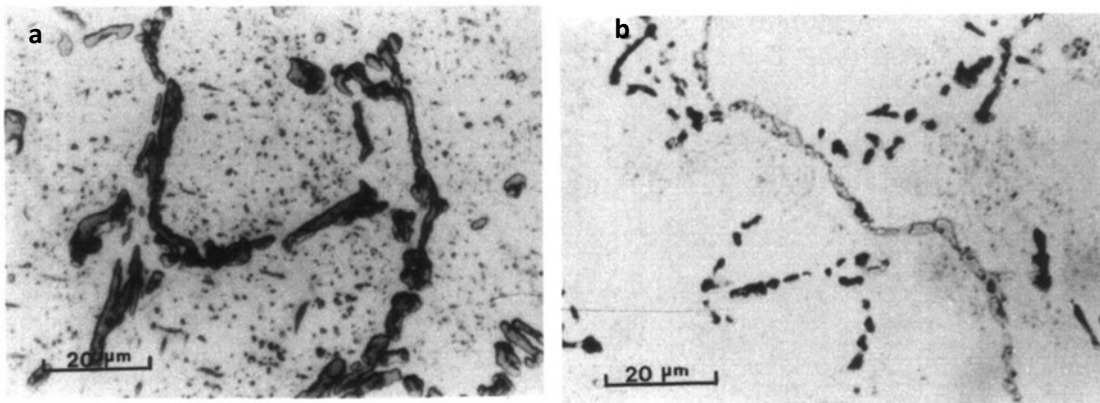
**Σχήμα 2.8:** Μικροδομές από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, από το κράμα HP-alloy modified σε κατάσταση γήρανσης μετά από 11 χρόνια και θερμοκρασία λειτουργίας 880°C (a) , (b) καρβίδια  $M_7C_3$  και G-phase [18].

Σε αυτό το σημείο χρειάζεται να αναφέρουμε ότι η προσθήκη Nb ως ένα μικροκραματικό στοιχείο, ενισχύει τον σχηματισμό πιο σταθερών καρβιδίων στη μικροδομή του υλικού, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητες αντίστασης σε ερπυσμό. Πιο συγκεκριμένα, στις μικροδομές που παραθέτουμε στο Σχήμα 2.9, παρατηρούμε την σταδιακή εκλέπτυνση των κόκκων της μικροδομής με την αύξηση της περιεκτικότητας του Nb. Οι δομές αυτές προέκυψαν μετά την έκθεση των κραμάτων σε φαινόμενα γήρανσης στους 900° C μετά από 1000 ώρες, θερμοκρασία κοντά σε αυτήν λειτουργίας τους σε πραγματικές συνθήκες. Με την προσθήκη Nb παρατηρούμε εκλέπτυνση των κόκκων ως συνέπεια της κατακρήμνισης καρβιδίων NbC. Η υψηλή αναλογία καρβιδίου του Cr/ καρβίδιο του Nb, μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Nb. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το Nb έχει μεγαλύτερη συγγένεια με τον άνθρακα απ' ότι το Cr, αντικαθιστώντας το τελευταίο στον σχηματισμό καρβιδίου. Παράλληλα στα κράματα αυτά που έχουν υποστεί γήρανση μετά από 1000 ώρες λειτουργίας στους 900°C, παρατηρούνται δευτερογενείς κατακρημνίσεις σε όλα τα κράματα που μελετήθηκαν, με τις κατακρημνίσεις να είναι πιο λεπτόκοκκες στα κράματα με το μεγαλύτερο ποσοστό Nb (Σχήμα 2.10) [21].





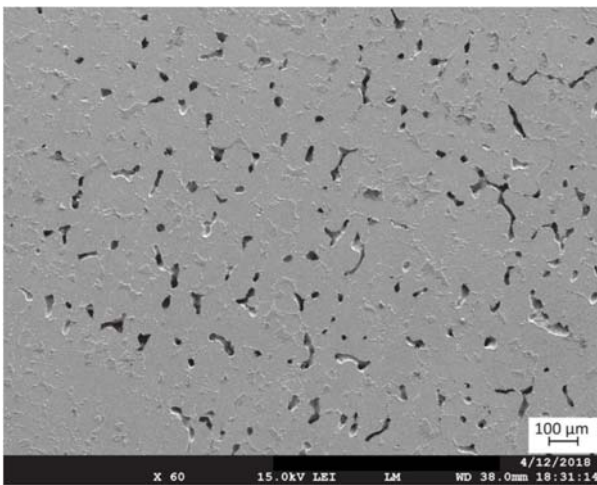
**Σχήμα 2.9:** Μικροδομές από διάφορα κράματα HP στην as cast condition (a) alloy A, χάλυβας HP, (b) alloy B, 0.69% Nb modified HP steel, (c) alloy C, 1.23% Nb modified HP steel, (d) alloy D, 1.97% Nb modified HP steel [21].



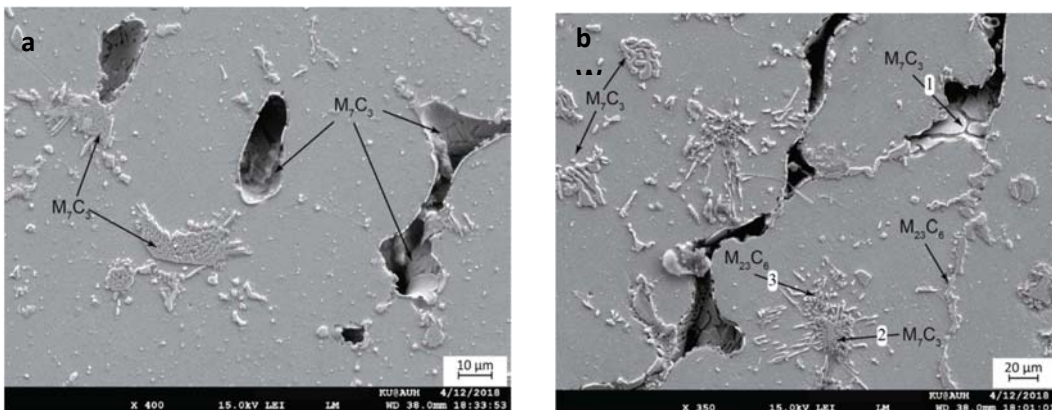
**Σχήμα 2.10:** Μικροδομές από τα κράματα (a) alloy A, χάλυβας HP, (b) alloy D, 1.97% Nb modified HP steel όπου στο κράμα b παρατηρούμε πιο λεπτή διασπορά των δευτερογενών κατακρημνίσεων  $M_{23}C_6$  [21].

Τέλος, στις εικόνες που ακολουθούν, μπορούμε να παρατηρήσουμε μικροδομές σε προχωρημένο στάδιο ερπυσμού από την ερευνητική μελέτη των Haidemenopoulos et al, [19], σε αυλούς που είχαν υποστεί πρόωγη θραύση λόγω ερπυσμού μέσα σε 5 χρόνια λειτουργίας, λόγω απότομων θερμοκρασιακών μεταβολών. Στο Σχήμα 2.11 παρατηρούμε τον σχηματισμό πυκνών οπών. Υψηλότερες αναλύσεις παρέχονται στο

Σχήμα 2.12α. Μεγάλες οπές σχηματίζονται γύρω από τα πρωτογενή, διευρυμένα καρβίδια  $M_7C_3$ , ενώ οι λεπτές κατακρημνίσεις καρβιδίων  $M_7C_3$ , δεν συνεισφέρουν στον σχηματισμό οπών. Στο Σχήμα 2.12β, αναδεικνύεται ο μετασχηματισμός των λεπτών καρβιδίων  $M_7C_3$ , που μετασχηματίζονται σε καρβίδια  $M_{23}C_6$ , ενώ τα διευρυμένα με δομή «Chinese script» πρωτογενή καρβίδια, δεν έχουν μετασχηματιστεί στον συγκεκριμένο αυλό (reformer tube) που μελετήθηκε, για τα 5 πρώτα τουλάχιστον χρόνια λειτουργίας. Επίσης, παρατηρείται ότι οι οπές πρώτα σχηματίζονται στα πιο διευρυμένα  $M_7C_3$  πρωτογενή καρβίδια και αυτές οι οπές μετά συνδέονται σε μικρορωγμές, κατά μήκος των σχηματισμένων σαν φιλμ  $M_{23}C_6$  καρβιδίων [19].

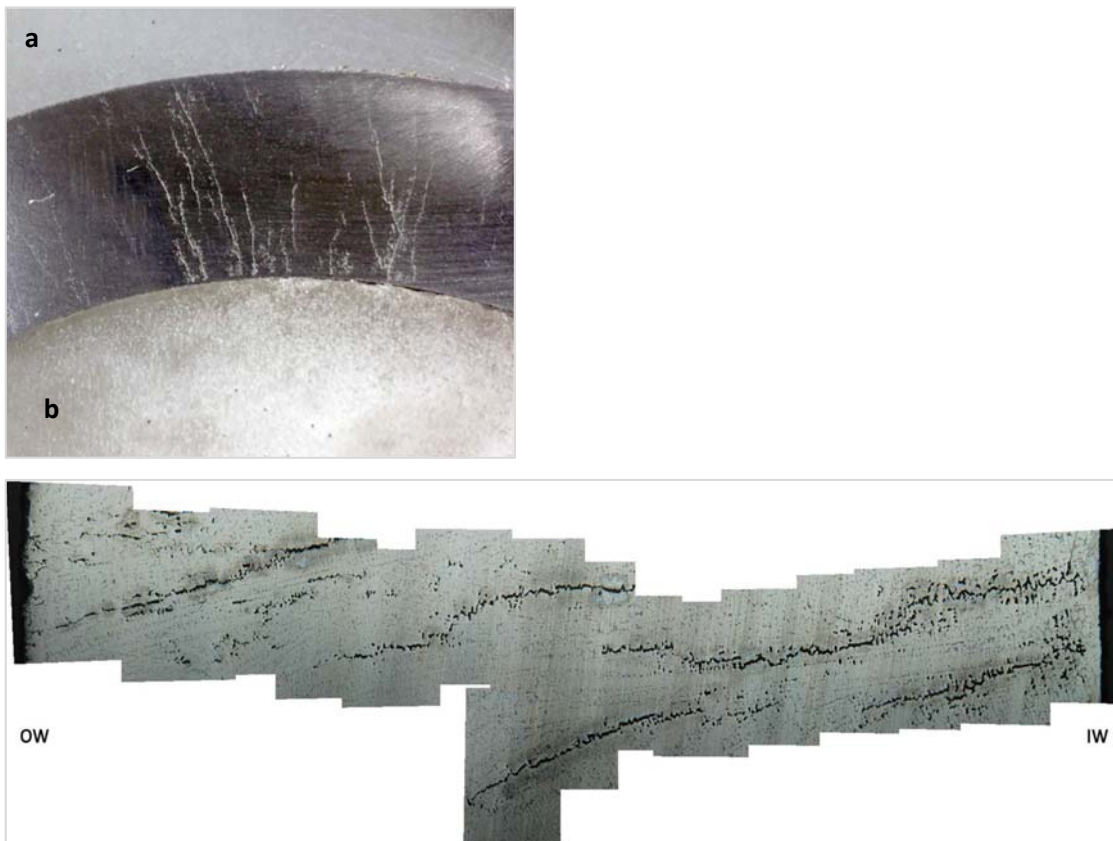


**Σχήμα 2.11:** Βλάβη ερπυσμού με τον σχηματισμό μεγάλου αριθμού και πυκνότητας οπών [19].



**Σχήμα 2.12:** (a) Σχηματισμός οπών γύρω από τα αυξημένα σε όγκο  $M_7C_3$  καρβίδια, (b) μετασχηματισμός των πιο λεπτών κατακρημνίσεων  $M_7C_3$  σε  $M_{23}C_6$  καρβίδια και ο σχηματισμός οπών στα πρωτογενή coarse structured  $M_7C_3$  καρβίδια [19].

Εν συνεχεία, στο Σχήμα 2.13 μπορούμε να παρατηρήσουμε ένα δοκίμιο από ένα δαχτυλίδι που αποκόπηκε κατά μήκος της ρωγμής στον προαναφερθέντα αυλό, που καταδεικνύει πολυάριθμες ρωγμές που ξεκίνησαν από το εσωτερικό τοίχωμα και διαδόθηκαν στο εξωτερικό τοίχωμα. Η έναρξη της ρωγμής στο εσωτερικό τοίχωμα οφείλεται πιθανά στην μεγαλύτερη περιφερειακή τάση στο εσωτερικό τοίχωμα. Οι ρωγμές με βάση την ερευνητική μελέτη των Haidemenopoulos et al [19], διαδίδονται μέσα από το τοίχωμα, με την ένωση των οπών κατά μήκος των ενδοδενδρικών καρβιδίων όπως έχει παρατηρηθεί και από τους Swaminathan et al [22] στους αυλούς HP-Nb, μετά από μια απότομη αύξηση της θερμοκρασίας στους 1150°C για 5-10 λεπτά.



**Σχήμα 2.13 :** (a) Πολλαπλές ρωγμές που διαδίδονται από το εσωτερικό προς το εξωτερικό τοίχωμα, b) Κολάζ από φωτογραφίες που παρουσιάζουν την ρωγμή [19].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗΣ

### 3.1 Εισαγωγή

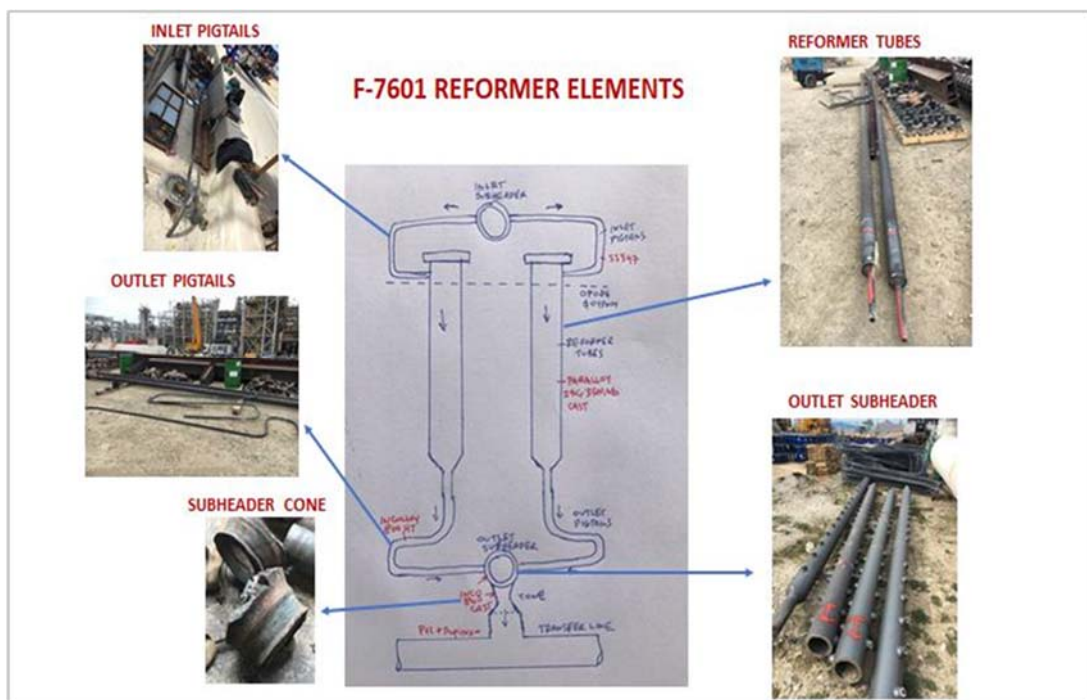
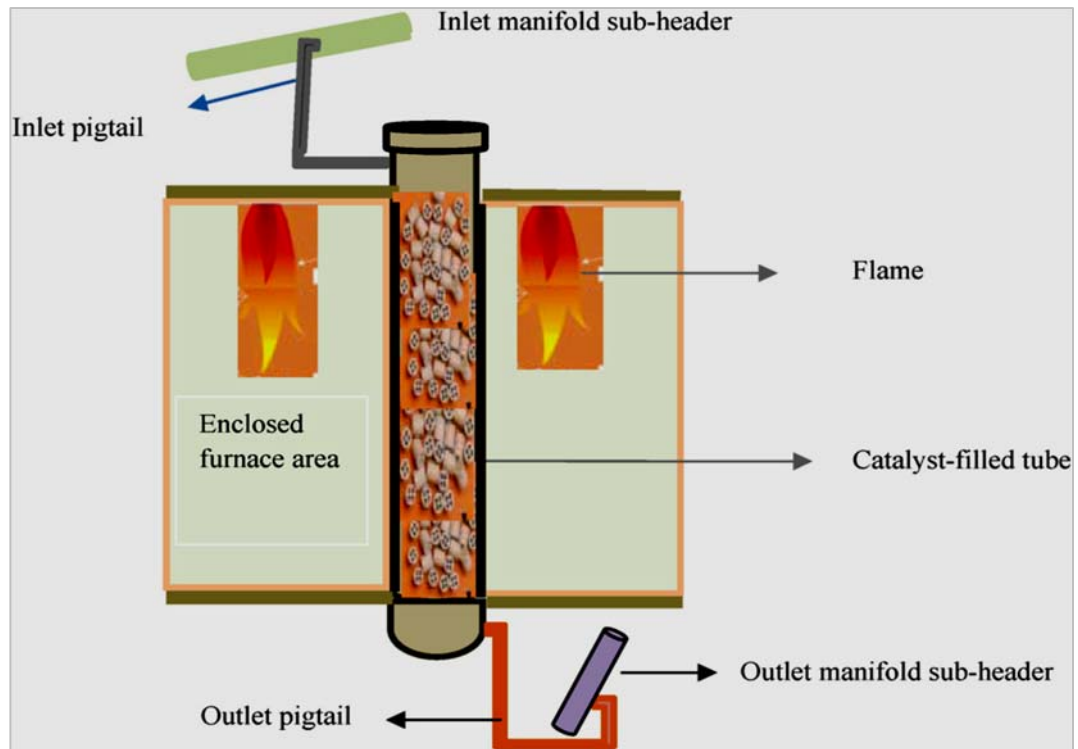
Η παρούσα διπλωματική εργασία στηρίχθηκε στην ερευνητική μελέτη και τα πειραματικά δεδομένα του Εργαστηρίου Υλικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και σε αντίστοιχες δημοσιεύσεις των Haidemenopoulos et al [18], [19]. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων, για τμήματα αυλών αναμόρφωσης ατμού (reformer tubes) που αποσπάστηκαν από μονάδα αναμόρφωσης ατμού διυλιστηρίου στη χώρα μας. Παράλληλα στόχος είναι η μελέτη της εξέλιξης των καρβιδίων και άλλων ενδομεταλλικών ενώσεων με την γήρανση κατά την έκθεση των αυλών σε υψηλές θερμοκρασίες, η αξιολόγηση και η κατάταξη της βλάβης ερπυσμού και η προσπάθεια συμβολής στον ολοκληρωμένο έλεγχο και την διαχείριση των φαινομένων πρόωρης θραύσης λόγω ερπυσμού.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα περισσότερα από τα δημοσιευμένα δεδομένα αφορούν την μελέτη κραμάτων με έκθεση σε ερπυσμό σε συνθήκες εργαστηρίου. Αποτελέσματα που βασίζονται σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας είναι σπάνια. Κατ' επέκταση η αξία της παρούσας εργασίας είναι ότι βασίζεται εξ' ολοκλήρου σε δοκίμια από αυλούς αναμόρφωσης που αποσπάστηκαν μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο λειτουργίας, πριν το τέλος της λειτουργικής τους ζωής και σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 3.1 παρατίθεται ενδεικτικό σχεδιάγραμμα και φωτογραφίες από τα επιμέρους στοιχεία του φούρνου αναμόρφωσης ατμού. Τα κύρια τμήματα αφορούν τους αυλούς αναμόρφωσης ατμού με καταλύτη νικελίου (reformer tubes) που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα στον φούρνο, οι οποίοι είναι κάθετα τοποθετημένοι. Το αέριο τροφοδοσίας που περιέχει φυσικό αέριο και ατμό εισέρχεται μέσω των αυλών εισαγωγής (inlet pigtails -subheader) και το αναμορφωμένο αέριο εξέρχεται μέσω των αυλών εξαγωγής (outlet pigtails – subheader).

Οι αυλοί αναμόρφωσης που μελετήθηκαν, αποσπάστηκαν από μεγάλη εγκατάσταση διυλιστηρίου στη χώρα μας, μετά από 13 χρόνια λειτουργίας λόγω προγραμματισμένης συντήρησης. Η εσωτερική τους διάμετρος είναι 103mm και το πάχος του τοιχώματος

15mm. Παράλληλα μελετήθηκε η μικροδομή και οι μηχανικές ιδιότητες και ενός νέου αυλού αναμόρφωσης -as cast- πριν την εγκατάστασή του στον φούρνο του διυλιστηρίου.



Σχήμα 3.1: Σχεδιάγραμμα του υπό μελέτη φούρνου αναμόρφωσης ατμού.

### 3.2 Υλικά κατασκευής και πειραματική διαδικασία

Οι αυλοί αναμόρφωσης ατμού που θα μελετήσουμε είναι δύο (1,2), και τα τμήματα που αποκόπηκαν είναι τρία για τον κάθε αυλό, που αντιστοιχούν σε ισόθερμη λειτουργία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες στους 830, 879, 910 °C και ονομάστηκαν ως Α,Β,С αντίστοιχα, με την κατάσταση C να αφορά τους 910°C και το κάτω τμήμα των αυλών όπου η θερμοκρασία είναι πιο υψηλή (Σχήμα 3.2). Ένα άλλο τμήμα προήλθε από καινούργιο αυλό που επρόκειτο να εγκατασταθεί στον φούρνο αναμόρφωσης και ονομάστηκε ως New tube (Σχήμα 3.3). Το υλικό αυτών των τμημάτων είναι ένα κράμα HP25Cr-35Ni με προσθήκες Nb (HP-Nb steel). Στους αυλούς εντοπίστηκαν και μικρές ποσότητες Ti. Τα δοκίμια που πάρθηκαν, βοήθησαν στην μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα φαινόμενα γήρανσης με την πάροδο των χρόνων και το δοκίμιο από τον καινούργιο αυλό συνέβαλλε στην σύγκριση της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων με τους αυλούς του φούρνου.



Σχήμα 3.2: Τα τμήματα των αυλών που μελετήθηκαν.



**Σχήμα 3.3:** Καινούργιος αυλός.

Η χημική ανάλυση των υλικών των αυλών πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της φασματοσκοπίας οπτικής εκπομπής. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση του νέου αυλού (new tube) σε σύγκριση με το υλικό από την προδιαγραφή ASTM-A608 (Standard Specification for Centrifugally Cast Iron-Chromium-Nickel High-Alloy Tubing for Pressure Application at High Temperatures).

**Πίνακας 3.1:** Χημική ανάλυση (%κ.β.) του νέου αυλού και της προδιαγραφής ASTM-A608.

Code	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe	V	W	Cu	Nb	Ti	Ni (bal)
New tube	0.34	0.8	0.71	0.01	0.01	25.4	0.02	36.7	0.05	0.05	0.02	1.2	0.04	34.6
25Cr35NiNb	0.4- 0.45	0.5- 2.0	1.5 max	0.03 max	0.03 max	24.0- 28.0	0.50 max	bal	-	-	-	0.75- 1.5		33.0- 37.0

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων, εφαρμόστηκε ο μονοαξονικός εφελκυσμός σε θερμοκρασία δωματίου, με βάση το πρότυπο ISO 6892-1 (Tensile testing on metals at room temperature) και προσδιορίστηκαν το όριο διαρροής σε MPa (Yield Strength  $R_{p0.2}$ ), η αντοχή σε εφελκυσμό MPa (Tensile Strength  $R_m$ ) και η επιμήκυνση % (Elongation A).

Εν συνεχεία προχωρήσαμε στον προσδιορισμό της μικροδομής, συμπεριλαμβανομένων και των φαινομένων γήρανσης, τον μετασχηματισμό των καρβιδίων και την μορφολογία τους, μέσω της οπτικής μεταλλογραφίας (LOM-Light Optical Metallography) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με σύστημα ανάλυσης μέσω ακτίνων X (EDX-Energy Dispersive X-ray). Η μεταλλογραφική διαδικασία εφαρμόστηκε σε δοκίμια που πάρθηκαν από όλους τους αυλούς. Αρχικά πραγματοποιήσαμε την κοπή των αρχικών τεμαχίων σε δαχτυλίδια και στη συνέχεια σε 3 επιμέρους τμήματα παίρνοντας τα

κατάλληλα δοκίμια (Σχήμα 3.4). Η κοπή έγινε με τη χρήση της αυτόματης μηχανής Struers Labotom-3 του Εργαστήριου Υλικών του Τμήματος. Έπειτα τα δοκίμια εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη δύο συστατικών και λειάνθηκαν πάνω στους περιστρεφόμενους δίσκους που αποτελούνται από υαλόχαρτα που είναι επικαλυμμένα από καρβίδιο του πυριτίου (SiC). Τα υαλόχαρτα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πάχους 240, 400, 800, 1200 grit. Μετά την λείανση, ακολούθησε η στίλβωση του δοκιμίου, μια διαδικασία που χρησιμοποιούμε πάνινους δίσκους στους οποίους απλώνουμε μια πάστα διαμαντιού η οποία έχει συγκεκριμένη κοκκομετρία. Η πρώτη 6μm, η δεύτερη 3μm και η τρίτη 1μm.

Τέλος, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε χημική προσβολή για να «αποκαλύψουμε» την μικροδομή του υλικού, με το αντιδραστήριο Kallings που είναι κατάλληλο για χάλυβες με υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο (σε 5 gr  $\text{CuCl}_2$ , προστίθενται 100 ml HCl και 100 ml αιθανόλη). Η οπτική μεταλλογραφία και παρατήρηση έγινε με το οπτικό μικροσκόπιο Olympus σε μεγεθύνσεις από 50-1000x. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-Scanning electron Microscopy) πραγματοποιήθηκε με το μικροσκόπιο JEOL JSM7610F.

Να σημειώσουμε ότι πραγματοποιήσαμε και μέτρηση του προφίλ της σκληρότητας σε όλα τα δείγματα των αυλών με την χρήση του μικροσκληρόμετρου WOLPERT Micro-Vickers tester 401-MVD.



**Σχήμα 3.4:** Τα μεταλλογραφικά δοκίμια που κόπηκαν από τους 2 αυλούς.



### 3.3 Αποτελέσματα

#### 3.3.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση του νέου αυλού-New tube σε σύγκριση με τις απαιτήσεις με βάση την προδιαγραφή ASTM-A608, παρουσιάστηκαν στον Πίνακας 3.1. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι ο νέος αυλός πριν την χρήση του στον φούρνο αναμόρφωσης, παρουσιάζει παρόμοιες χημικές ιδιότητες με βάση την προδιαγραφή.

Εν συνεχεία, στον Πίνακας 3.2 παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δύο αυλών που έχουν υποστεί γήρανση μετά από 13 χρόνια λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε σχέση με τον νέο αυλό, παρατηρούμε μια μικρή αύξηση στο πυρίτιο σε όλα τα δοκίμια μέσα στα όρια της προδιαγραφής ASTM-A608.

**Πίνακας 3.2:** Χημική ανάλυση (%κ.β.) δοκιμίων αυλών 1,2 (A,B,C).

Code	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe	V	W	Cu	Nb	Ti	Ni (bal)
<b>1A (830°C)</b>	0.35	1.7	0.88	0.01	0.02	24.4	0.09	37.8	0.08	0.03	0.02	0.89	0.05	33.7
<b>1B (879°C)</b>	0.32	1.6	0.98	0.01	0.01	25.8	0.15	35.8	0.09	0.03	0.02	0.86	0.06	34.2
<b>1C (910°C)</b>	0.29	1.6	0.94	0.01	0.01	25.4	0.07	36.7	0.08	0.03	0.02	0.97	0.05	33.7
<b>2A (830°C)</b>	0.30	1.7	0.88	0.01	0.01	26.0	0.06	36.3	0.08	0.03	0.02	0.98	0.05	33.6
<b>2B (879°C)</b>	0.27	1.4	0.74	0.01	0.01	25.3	0.06	37.6	0.08	0.03	0.02	1.1	0.04	33.4
<b>2C (910°C)</b>	0.33	1.6	0.95	0.01	0.01	25.3	0.06	37.6	0.08	0.03	0.02	0.95	0.05	33.0
<b>New Tube</b>	<b>0.34</b>	<b>0.81</b>	<b>0.71</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>25.4</b>	<b>0.02</b>	<b>36.7</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.02</b>	<b>1.2</b>	<b>0.04</b>	<b>34.6</b>

#### 3.3.2 Μηχανικές ιδιότητες

Αρχικά στον Πίνακας 3.3 παρουσιάζουμε τις μηχανικές ιδιότητες των δύο δοκιμίων που αποσπάστηκαν από τον νέο αυλό-New Tube, σε σχέση με τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Παρατηρούμε ότι τόσο το όριο διαρροής, η αντοχή σε εφελκυσμό και η επιμήκυνση, βρίσκονται πάνω από τα ελάχιστα όρια των απαιτούμενων προδιαγραφών.

**Πίνακας 3.3:** Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού καινούργιου αυλού.

Spec. No.	Yield Strength R <sub>p0.2</sub> [MPa]	Ultimate Tensile Strength R <sub>m</sub> [MPa]	Elongation A (%)
<b>New tube 1.1</b>	259	530	13.0
<b>New tube 1.2</b>	273	528	10.0
<b>25Cr35NiNb</b>	<b>250 min</b>	<b>450 min</b>	<b>8 min</b>

Εν συνεχεία παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού των δειγμάτων που ελήφθησαν από τους δύο αυλούς και τα τρία επιμέρους δοκίμια των διαφορετικών θερμοκρασιών (Σχήμα 3.4). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε έχουμε σημαντική μείωση της παραμένουσας επιμήκυνσης μετά την θραύση του δοκιμίου, εκφρασμένη σαν ποσοστό του αρχικού ωφέλιμου μήκους του δοκιμίου. Έχουμε δηλαδή μείωση της ολκιμότητας και ψαθυροποίηση του υλικού η οποία υποδεικνύει την γήρανση του υλικού με την πάροδο των χρόνων και την αύξηση της θερμοκρασίας. Παράλληλα στα δοκίμια των αυλών Β και C παρατηρούμε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων των θερμοκρασιών 880°C και 910°C.

**Πίνακας 3.4:** : Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού των αυλών 1,2 (A,B,C).

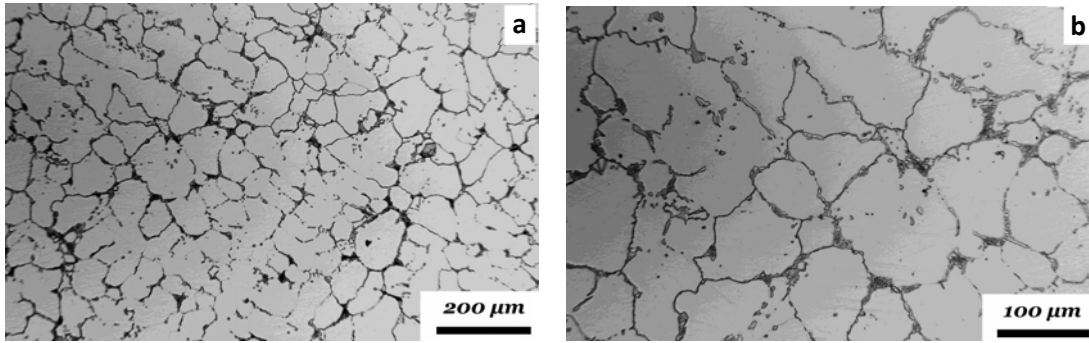
Spec. No.	Yield Strength $R_{p0.2}$ [MPa]	Ultimate Tensile Strength $R_m$ [MPa]	Elongation A (%)
1A	359	566	1.6
1A	420	577	5.0
1B	277	369	2.0
1B	266	346	2.0
1C	267	378	3.3
1C	279	365	3.3
2A	406	617	3.3
2A	440	562	4.0
2B	270	368	1.6
2B	299	359	6.6
2C	263	354	5.6
2C	266	375	4.6

### 3.3.3 Ανάλυση της μικροδομής

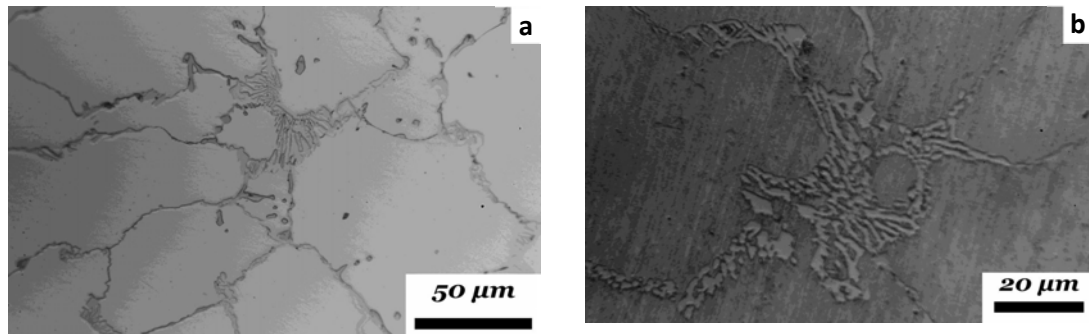
Η ανάλυση της μικροδομής στηρίχθηκε όπως αναφέραμε στην μέθοδο της οπτικής μεταλλογραφίας και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM analysis) μέσω της οποίας μπορέσαμε να πάρουμε πληροφορίες και για την χημική σύσταση του δείγματος.

#### ***New tube-Καινούργιος αυλός***

Η μικροδομή του κράματος αποτελείται (Σχήμα 3.5 και Σχήμα 3.6) από την ωστενιτική μήτρα, σχηματίζοντας δενδρίτες, και ένα δίκτυο προευτηκτικών ενδοδενδριτικών καρβιδίων αντίστοιχα με τις μικροδομές που αναλύσαμε στην βιβλιογραφική ανασκόπηση.

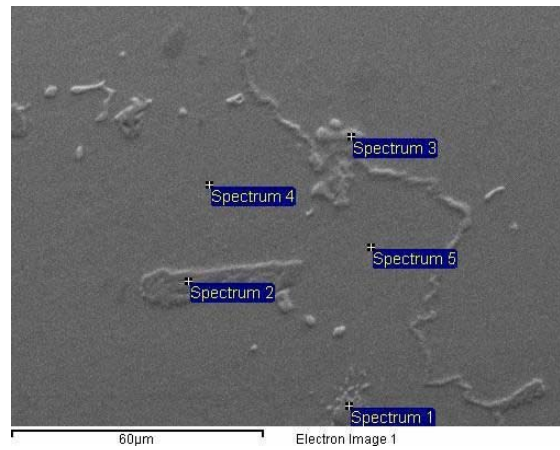


**Σχήμα 3.5:** New tube – εσωτερική διάμετρος (ID) (a) μεγέθυνση x100 (b) μεγέθυνση x200.



**Σχήμα 3.6 :** New tube – εσωτερική επιφάνεια (MT) (a) μεγέθυνση x500 (b) μεγέθυνση x1000.

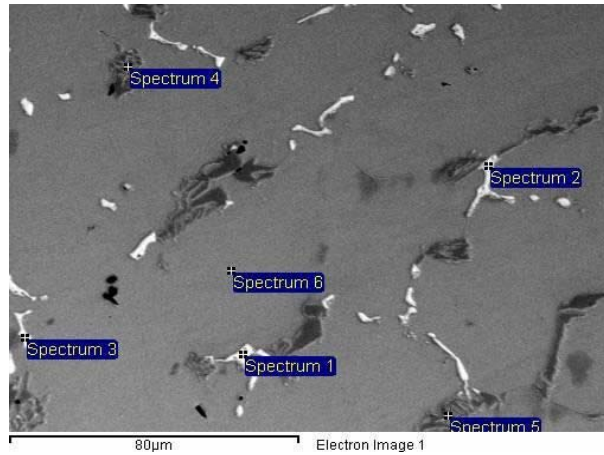
Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τις χημικές αναλύσεις στις οποίες προχωρήσαμε μέσα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Σχήμα 3.7), τα καρβίδια αποτελούνται από πλούσια σε Cr  $M_7C_3$  και  $M_{23}C_6$  καρβίδια και πλούσια σε Nb, MC καρβίδια. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.6 παρατηρούμε την μορφολογία Chinese-script των  $M_7C_3$  καρβιδίων ενώ τα  $M_{23}C_6$  έχουν μορφολογία φιλμ κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Το εσωτερικό των κόκκων και συνολικά η μικροδομή δεν περιέχει κατακρημνίσεις. Στο Σχήμα 3.7 παρατηρούμε τις χημικές αναλύσεις στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό, με τις περιοχές στα όρια των κόκκων να είναι πιο πλούσιες σε Cr ή σε Nb όπως αναμενόταν.



Spectrum	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	Total
Spectrum 1	1.52		27.83	38.47	32.18			100.00
Spectrum 2			43.65	30.03	23.62	2.70		100.00
Spectrum 3		1.24	14.59	6.97	4.52	72.27	0.40	100.00
Spectrum 4	1.64		24.88	40.95	31.19	1.34		100.00
Spectrum 5	0.91		26.38	37.56	32.81	1.54	0.79	100.00

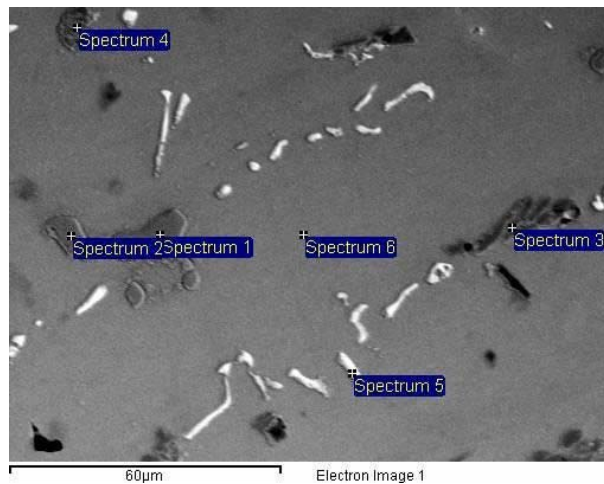
**Σχήμα 3.7:** New tube Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό των κόκκων.

Στις παρακάτω εικόνες (Σχήμα 3.8, Σχήμα 3.9, Σχήμα 3.10) μπορούμε να ξεχωρίσουμε τα καρβίδια του Cr και του Nb, στα όρια των κόκκων, με τις πιο σκούρες περιοχές να αποτελούν τα καρβίδια του Cr και τις πιο λευκές τα καρβίδια του Nb.



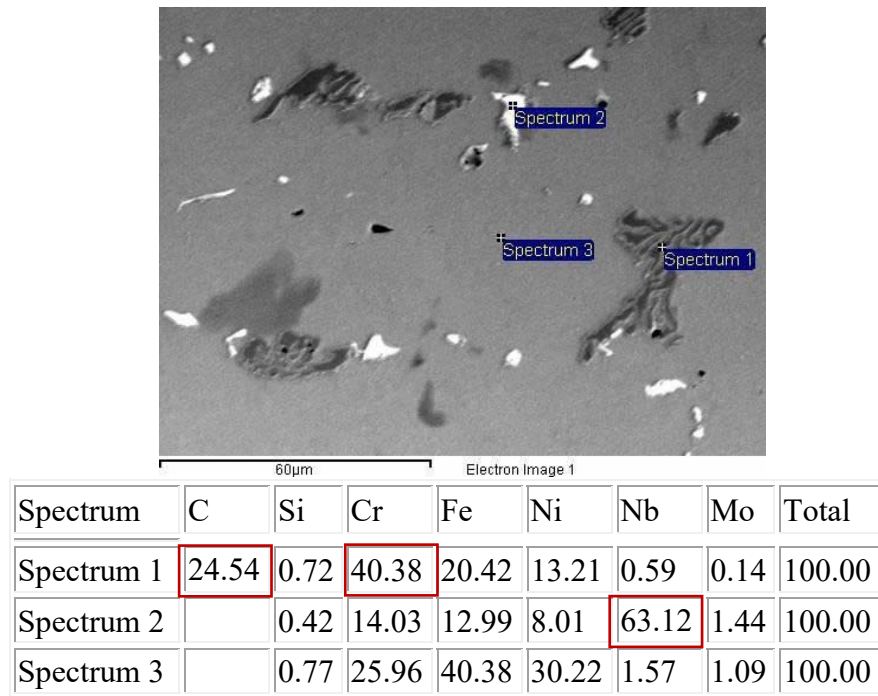
Spectrum	C	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	Total
Spectrum 1		-	6.46	4.60	4.24	85.27		100.00
Spectrum 2			22.86	40.05	36.55	0.54		100.00
Spectrum 3		0.92	25.29	34.71	34.17	3.33	1.57	100.00
Spectrum 4	15.53	1.07	35.71	25.81	19.89	1.12	0.87	100.00
Spectrum 5	17.03	0.38	45.01	21.81	15.77			100.00
Spectrum 6		1.19	25.71	40.53	32.17	0.40		100.00

**Σχήμα 3.8:** New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στα όρια των κόκκων.



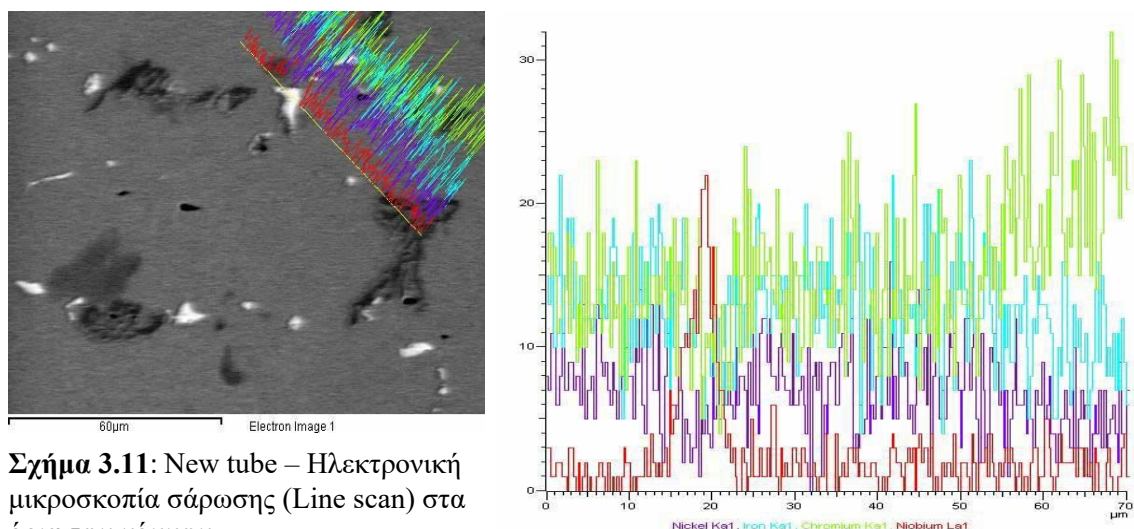
Spectrum	C	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	Total
Spectrum 1	16.06	0.80	51.37	17.23	11.37	2.04	1.13	100.00
Spectrum 2	15.00	0.56	47.96	21.05	13.42	1.54	0.48	100.00
Spectrum 3	12.52	1.07	37.81	26.80	21.79			100.00
Spectrum 4		2.10	29.68	38.50	27.44	2.15	0.12	100.00
Spectrum 5		1.97	24.84	36.02	33.60	2.26	1.30	100.00
Spectrum 6		0.76	24.21	38.81	33.77	1.78	0.66	100.00

**Σχήμα 3.9:** New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στα όρια των κόκκων.

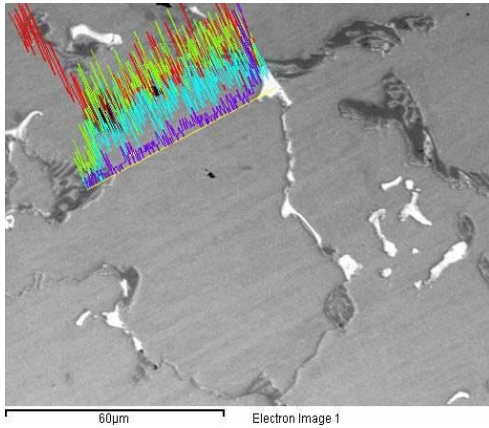


**Σχήμα 3.10:** New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης( SEM) στα όρια των κόκκων

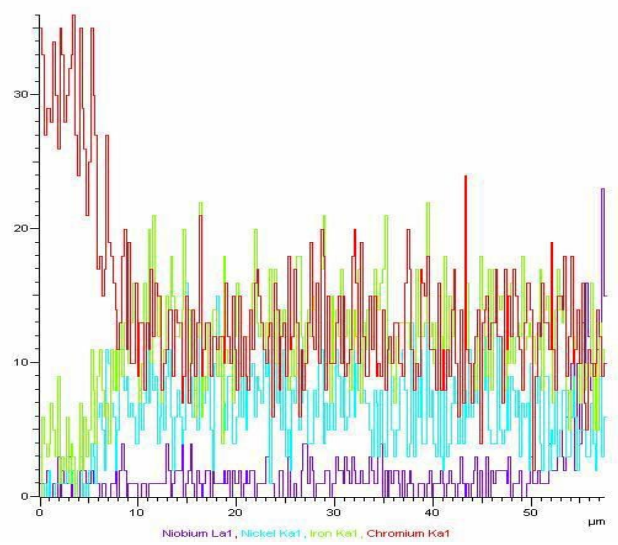
Αντίστοιχα μέσω της ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης του υλικού με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-Line scan), μπορούμε να παρατηρήσουμε στις εικόνες που ακολουθούν (Σχήμα 3.11, Σχήμα 3.12) τις χημικές αναλύσεις και τα επιμέρους στοιχεία που εντοπίζονται. Επιβεβαιώνεται η χημική σύσταση του νέου αυλού, με βάση την προδιαγραφή, καθώς και η ύπαρξη των καρβιδίων στα όρια των κόκκων με αυξημένα ποσοστά Cr και Nb στις αντίστοιχες περιοχές.



**Σχήμα 3.11:** New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Line scan) στα όρια των κόκκων.

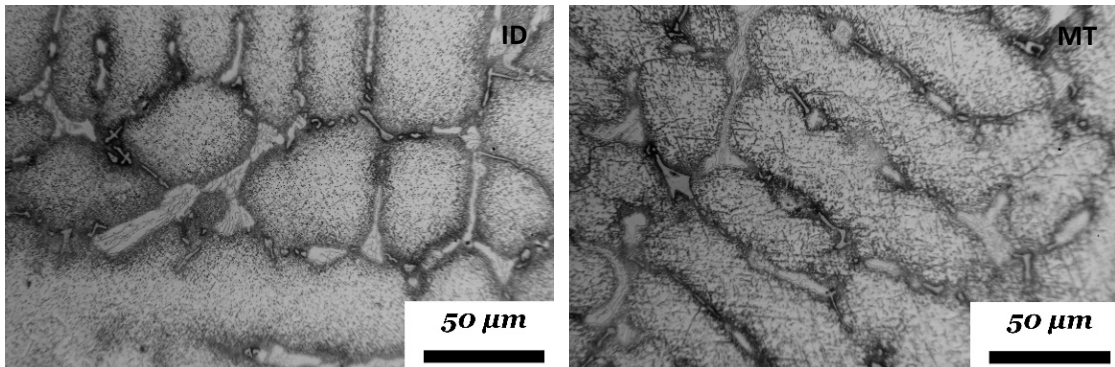


**Σχήμα 3.12:** New tube – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Line scan) στα όρια των κόκκων.

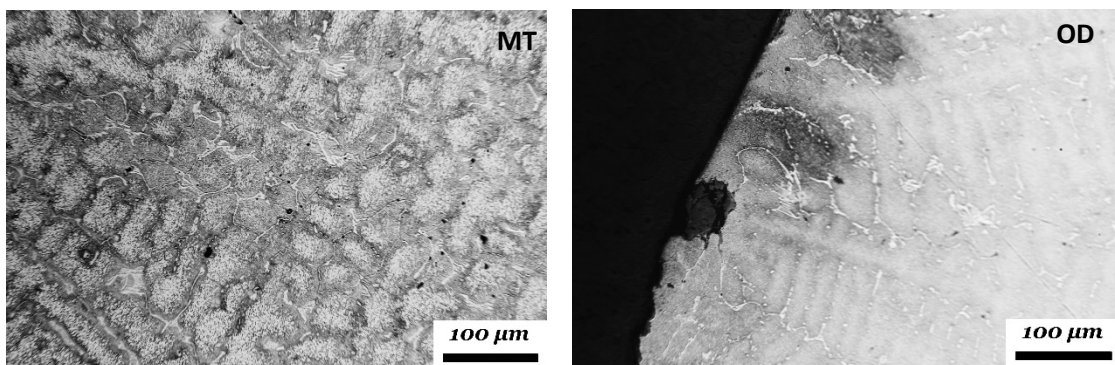


**Αυλός 1A, 2A (830°C για 13 χρόνια)**

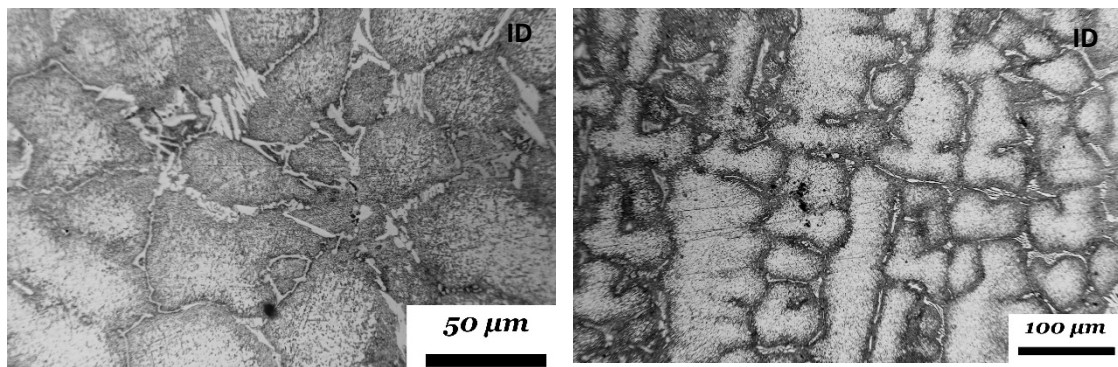
Τα δείγματα που μελετήσαμε από κάθε αυλό είναι 3, καθώς το κάθε δαχτυλίδι από τους αυλούς, κόπηκε σε 3 επιμέρους τμήματα με βάση τα οποία προχωρήσαμε στην μεταλλογραφική ανάλυση των δοκιμίων. Οι αυλοί 1A και 2A αφορούν θερμοκρασία λειτουργίας στους 830°C για 13 χρόνια και αφορούν το άνω τμήμα των αυλών. Στις επόμενες εικόνες όλων των δειγμάτων μπορούμε να παρατηρήσουμε την γήρανση του υλικού με την διεύρυνση των καρβιδίων στα όρια των κόκκων καθώς και τις δευτερογενείς κατακρημνίσεις των καρβιδίων στο εσωτερικό των κόκκων.



Σχήμα 3.14: Αυλός 1A1 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID,X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT,X500).

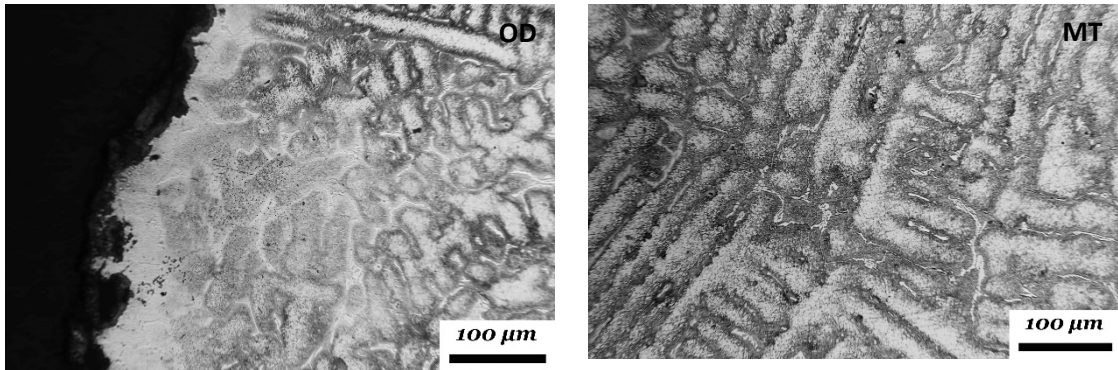


Σχήμα 3.13 : Αυλός 1A2 -Εξωτερική Επιφάνεια (OD,X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT,X200).



Σχήμα 3.15: Αυλός 1A3-Εσωτερική επιφάνεια (ID) (X500-X200).

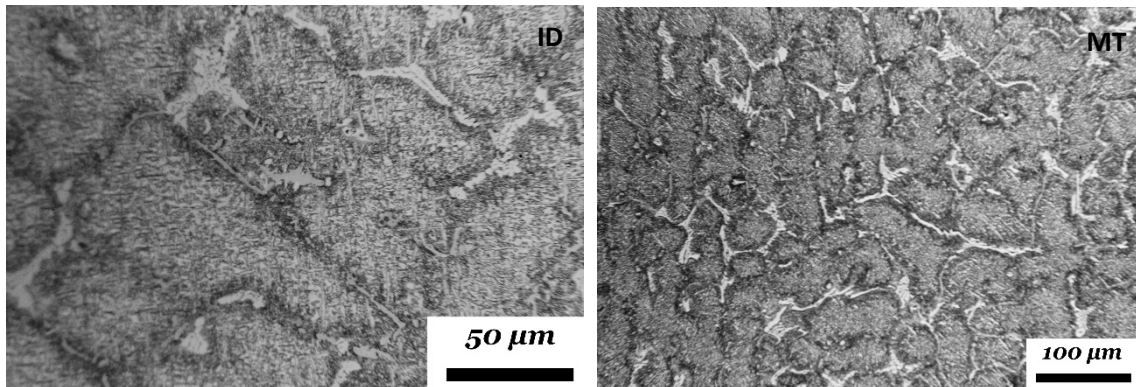




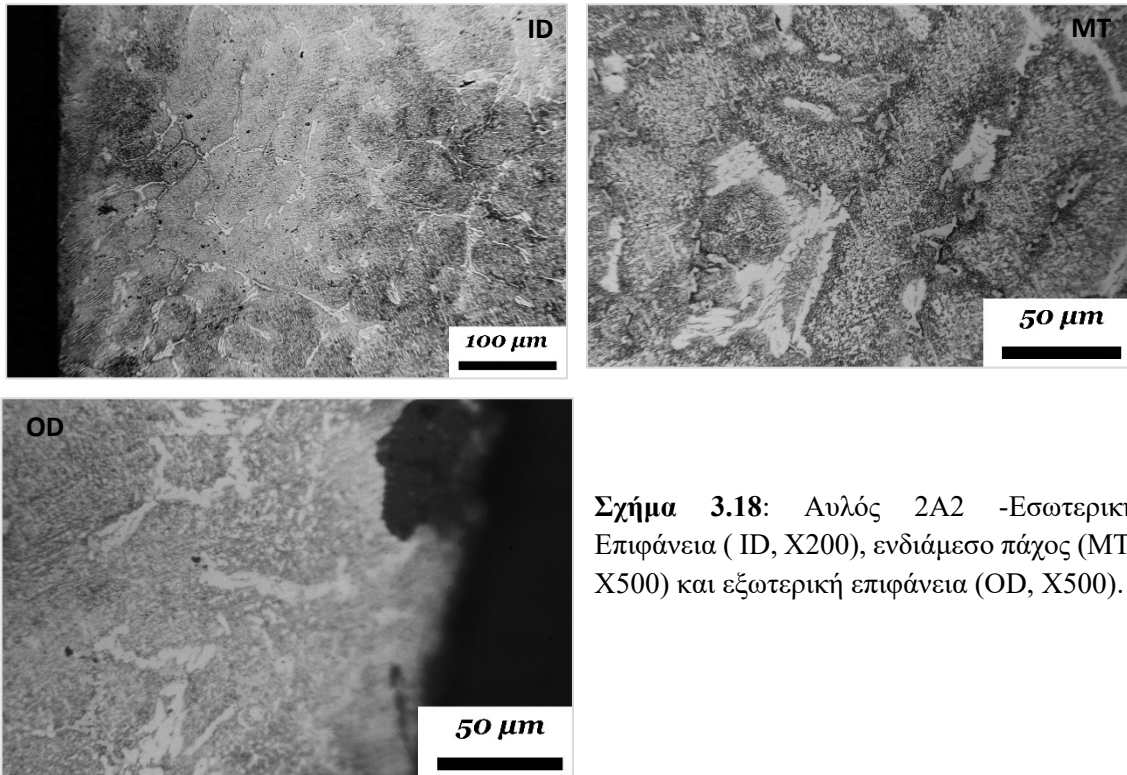
**Σχήμα 3.16:** Αυλός 1A3-Εξωτερική Επιφάνεια (OD,X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT,X500).

Ειδικότερα στις μεταλλογραφίες από την εσωτερική επιφάνεια του δείγματος 1 A1 (Σχήμα 3.14), μπορούμε να παρατηρήσουμε την διεύρυνση των καρβιδίων του Cr,  $M_7C_3$ , στα όρια των κόκκων και τις κατακρημνίσεις στο εσωτερικό των ωστενιτικών κόκκων με βάση και την σύγκριση που μπορούμε να κάνουμε με τον νέο αυλό-new tube. Με βάση την μελέτη των Haidemenopoulos et al. [18], σε αντίστοιχο κράμα και συνθήκες λειτουργίας, δεν έχει προχωρήσει ο μετασχηματισμός στα πιο ευσταθή, στις υψηλές θερμοκρασίες, καρβίδια  $M_{23}C_6$ . Παράλληλα στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις παρατηρούμε την μορφολογία Chinese script των καρβιδίων του Cr όπως στο δείγμα 1 A3 (Σχήμα 3.15).

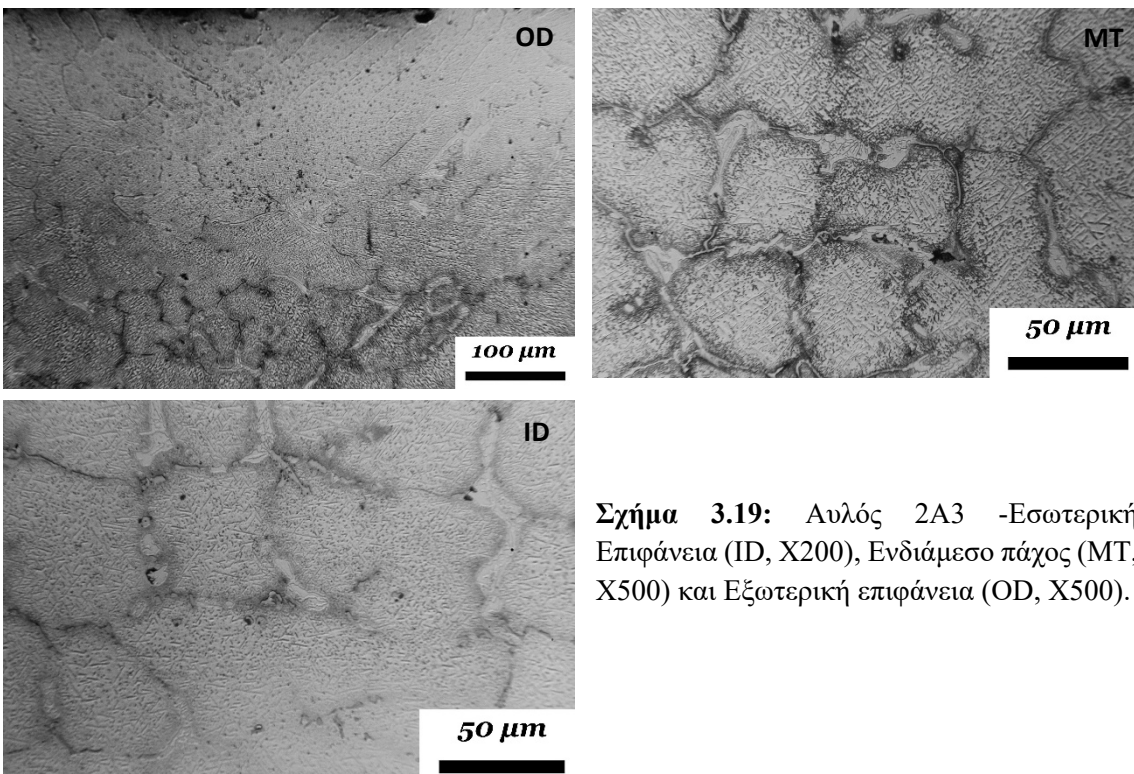
Εν συνεχεία παραθέτουμε τις μεταλλογραφίες από τα αντίστοιχα τμήματα του αυλού 2 A.



**Σχήμα 3.17:** Αυλός 2A1-Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X500) και ενδιάμεσο πάχος (MT, X200).



**Σχήμα 3.18:** Αυλός 2A2 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και εξωτερική επιφάνεια (OD, X500).

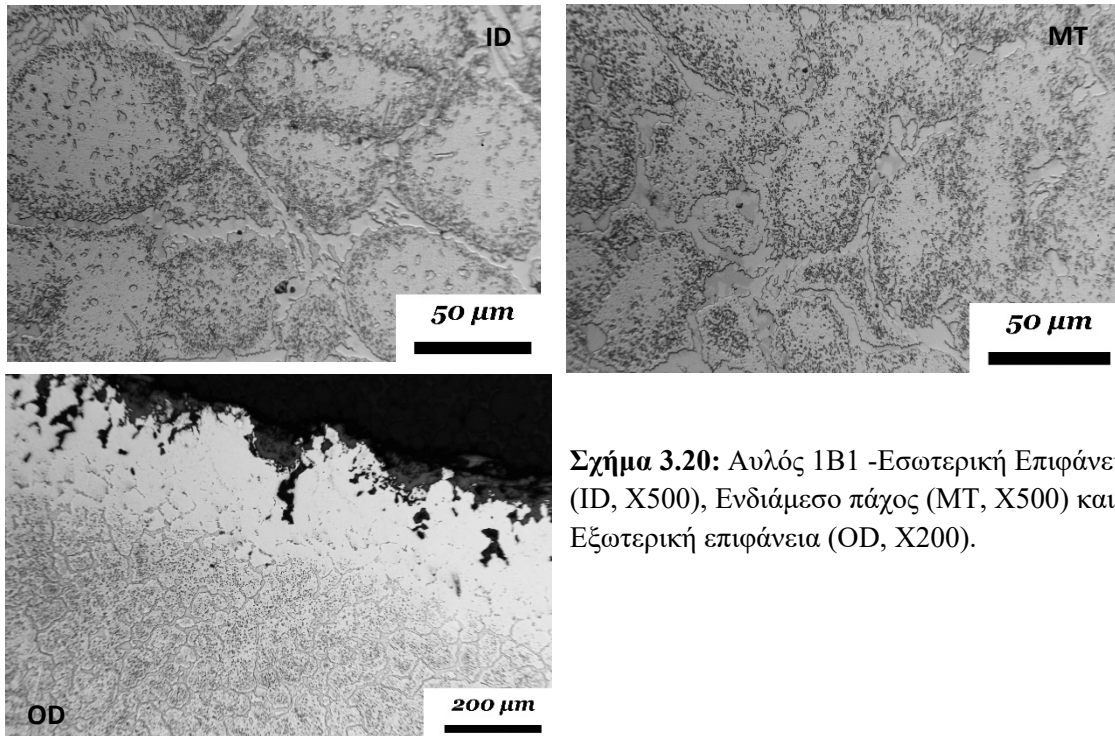


**Σχήμα 3.19:** Αυλός 2A3 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X500).

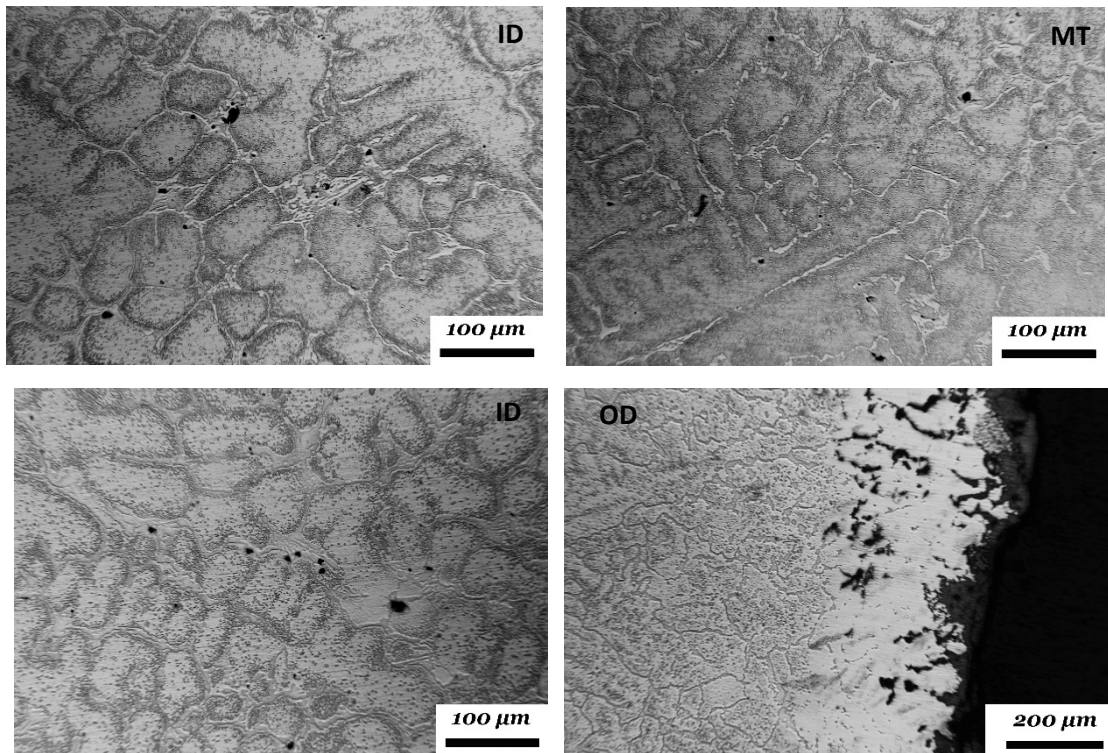
Στις εικόνες του δείγματος του αυλού 2 A3 (Σχήμα 3.19) παρατηρούμε πιο ξεκάθαρα τα καρβίδια του Cr στο εσωτερικό των κόκκων, με την βελονοειδή μορφολογία (needle) καθώς και την διεύρυνση των καρβιδίων στα όρια των κόκκων, όπου σε κάποιες περιπτώσεις ξεχωρίζει η μορφολογία Chinese script.

**Αυλός 1B, 2B (880°C για 13 χρόνια)**

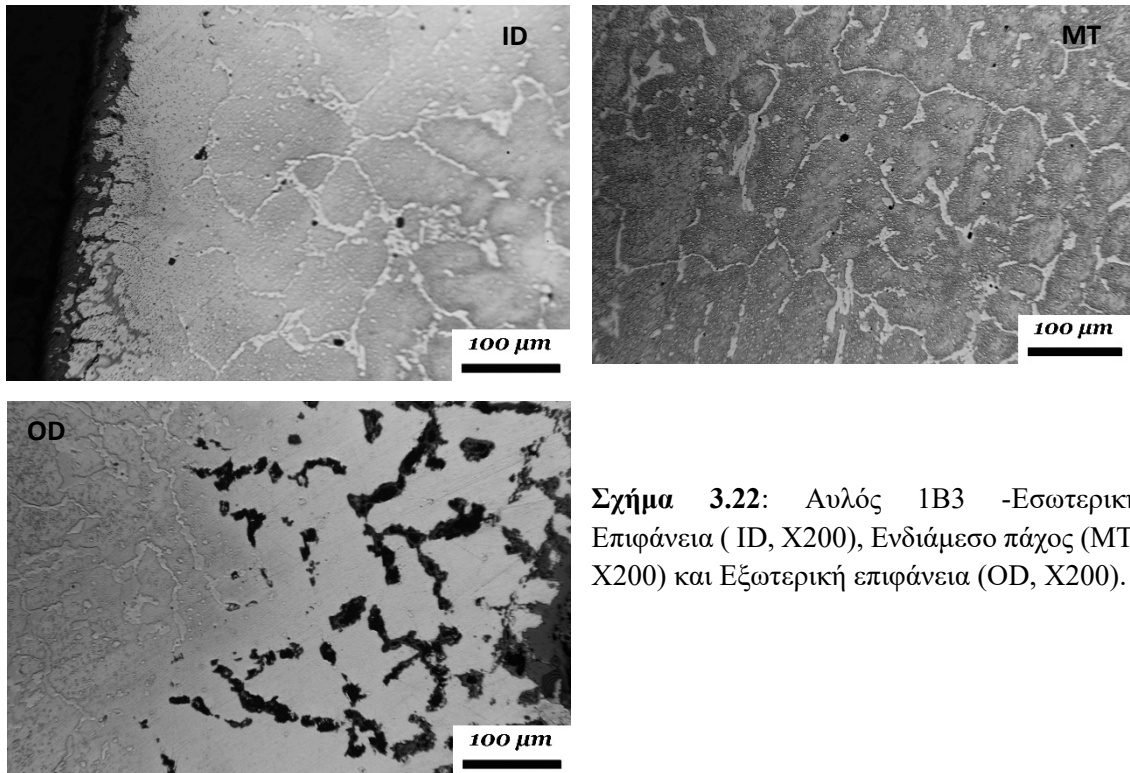
Οι αυλοί 1B και 2B αφορούν το μεσαίο τμήμα των κατακόρυφων αυλών, όπου η θερμοκρασία στον φούρνο είναι πιο αυξημένη στους 880°C. Σε όλες τις μεταλλογραφίες ειδικότερα στις υψηλότερες μεγεθύνσεις, μπορούμε να παρατηρήσουμε την διεύρυνση των καρβιδίων  $M_7C_3$  στα όρια των κόκκων και την μορφολογία τους να παραμένει Chinese script αλλά με πιο στρογγυλεμένες ακμές και χαρακτηριστικά. Παράλληλα, παρατηρούμε ότι οι δευτερογενείς κατακρημνίσεις των καρβιδίων  $M_7C_3$  εσωτερικά στην ωστενιτική μήτρα, δεν έχουν πια μορφή βελονοειδή (needle) αλλά έχουν υποστεί μετασχηματισμό όσον αφορά το σχήμα τους σε κυκλικό. Στην εξωτερική επιφάνεια των αυλών παρατηρούμε μεγαλύτερη διεύρυνση των δευτερογενών κατακρημνίσεων.



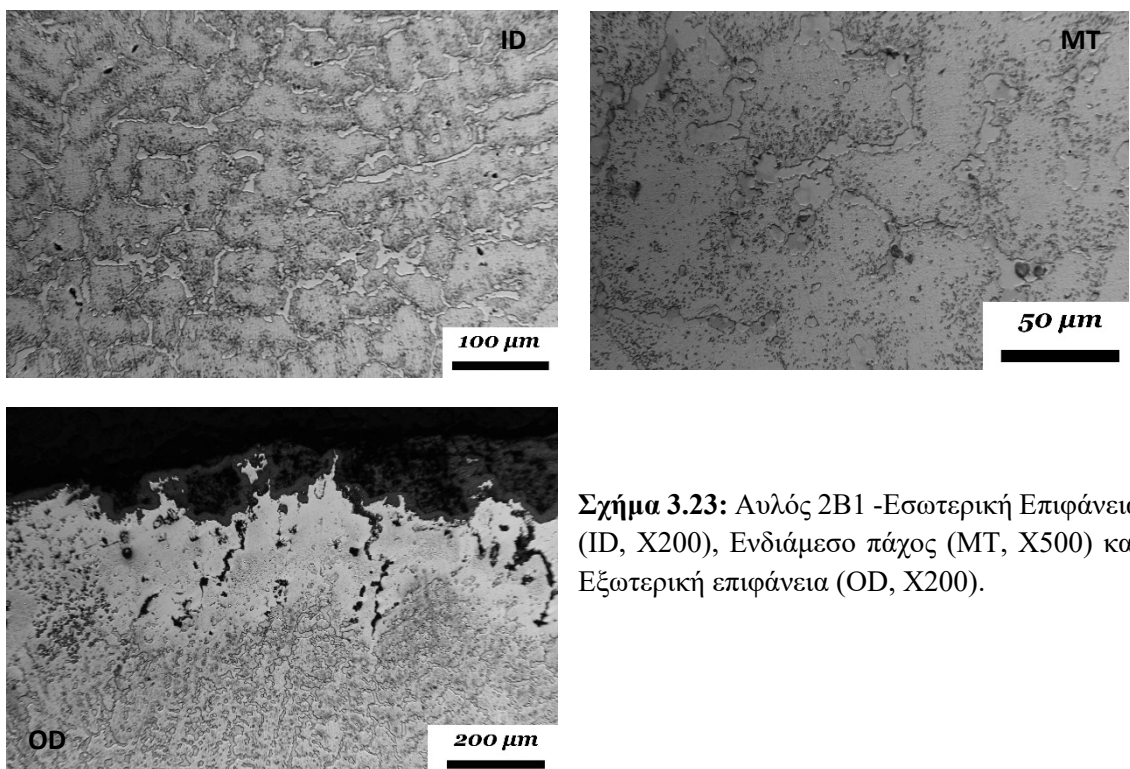
**Σχήμα 3.20:** Αυλός 1B1 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X500), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).



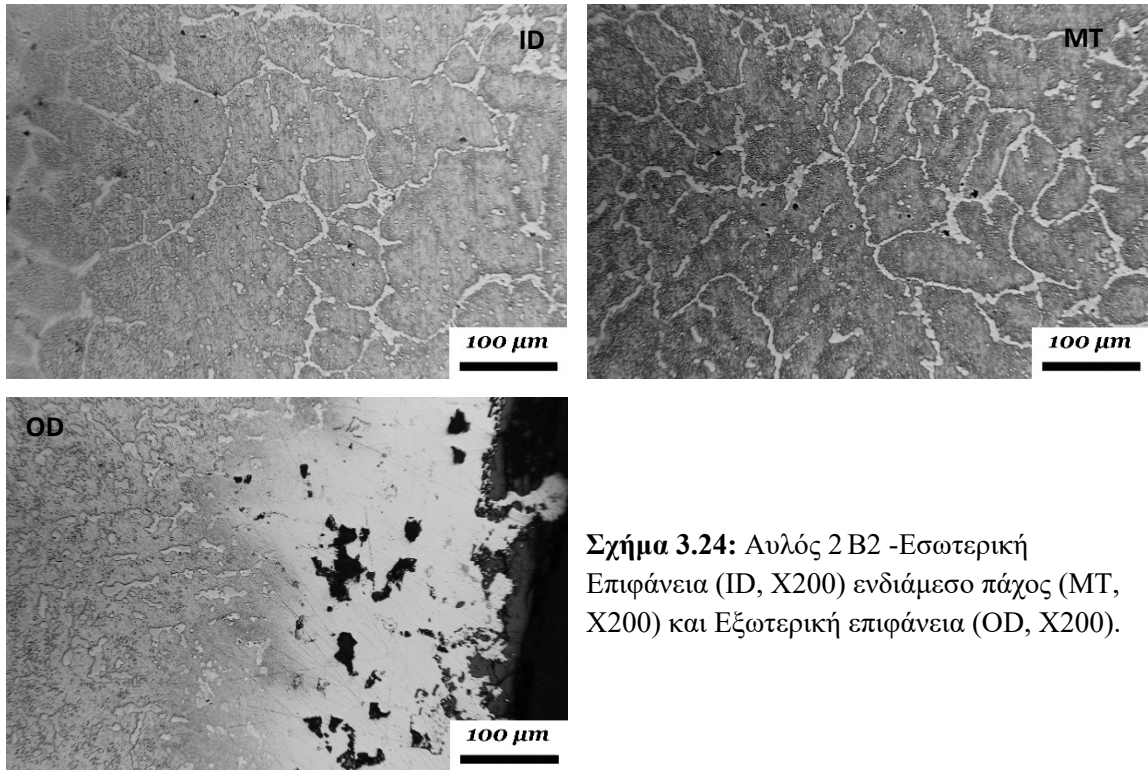
**Σχήμα 3.21:** Αυλός 1B2 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X100).



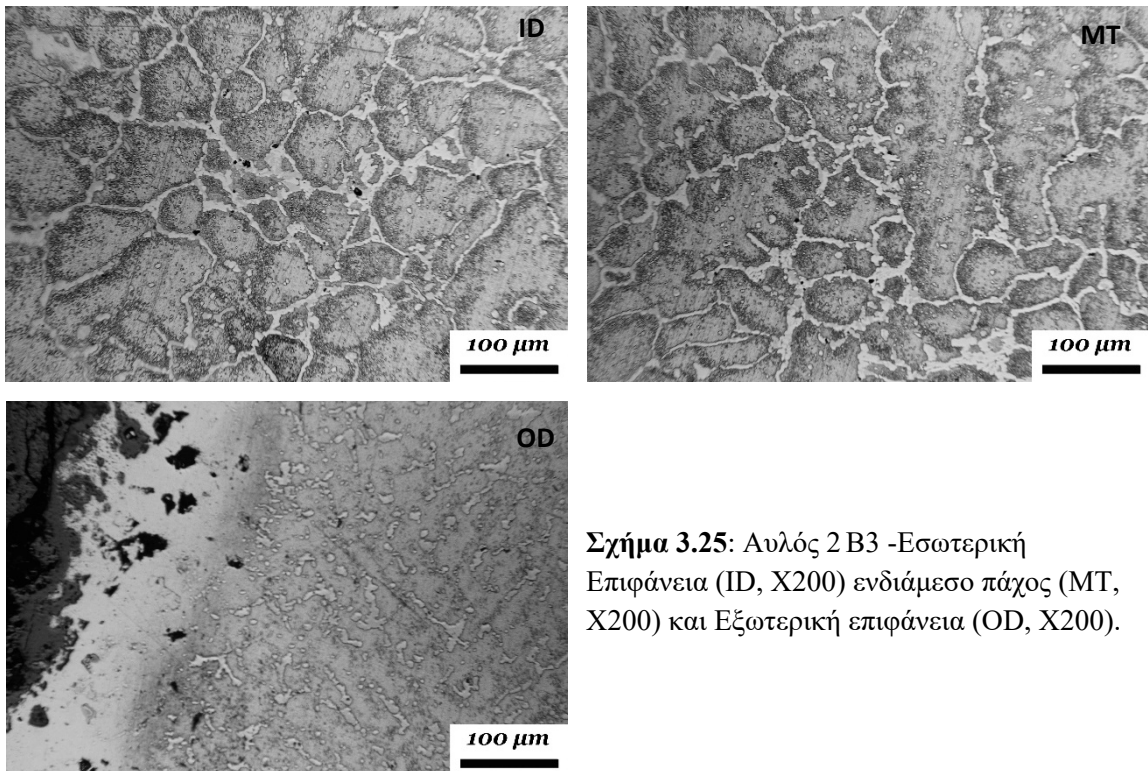
**Σχήμα 3.22:** Αυλός 1B3 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).



**Σχήμα 3.23:** Αυλός 2B1 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).



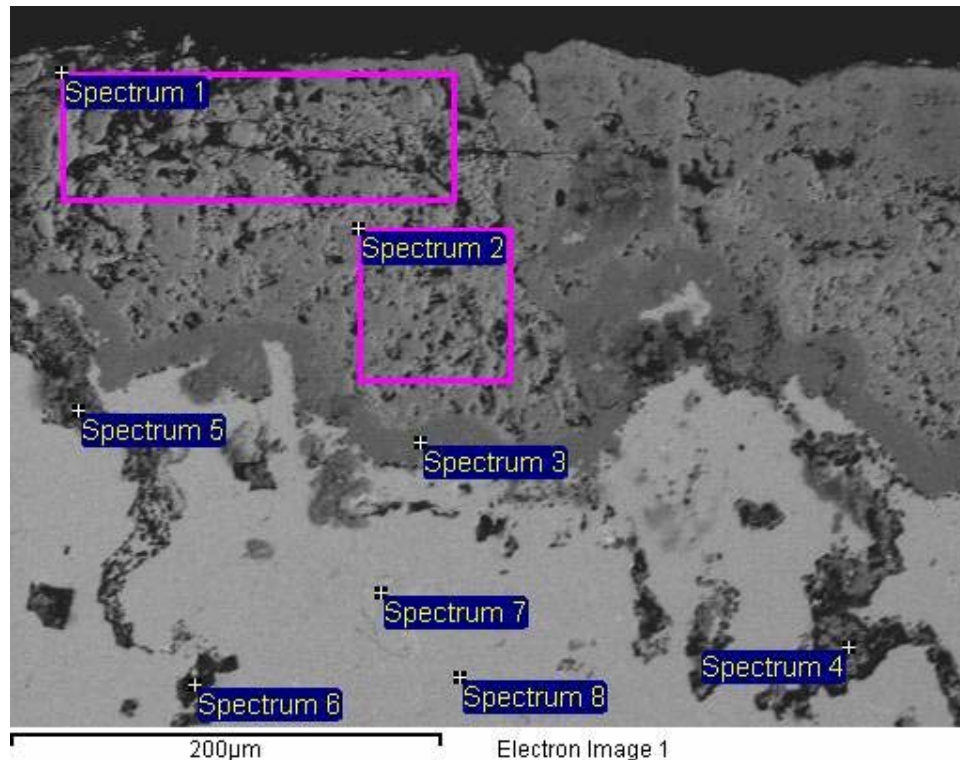
**Σχήμα 3.24:** Αυλός 2 B2 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200) ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).



**Σχήμα 3.25:** Αυλός 2 B3 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200) ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).

Σε όλα τα δείγματα των παραπάνω αυλών (Σχήμα 3.20, Σχήμα 3.21, Σχήμα 3.22, Σχήμα 3.23, Σχήμα 3.24, Σχήμα 3.25), μπορούμε να παρατηρήσουμε μικροσπές κύρια στα όρια των κόκκων ενώ στην εξωτερική επιφάνεια παρατηρείται οξείδωση λόγω της έκθεσης των αυλών σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα δείγματα των αυλών 1B και 2B

πραγματοποιήσαμε και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες (Σχήμα 3.26, Σχήμα 3.27, Σχήμα 3.29). Ισχυρή, όπως μπορούμε να δούμε από τις χημικές αναλύσεις είναι η παρουσία του Si και του Cr στην περιοχή της οξειδωσης. Στην βιβλιογραφία έχουν παρατηρηθεί στρώματα οξειδίου (scale) σε αυλούς αναμόρφωσης ατμού που περιέχουν συνήθως τα παρακάτω: SiO<sub>2</sub> στην διεπιφάνεια οξειδίου μήτρας, ακολουθούμενα από Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, και NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> στην εξωτερική επιφάνεια του στρώματος οξειδίου. Να αναφέρουμε πως πολλές φορές παρατηρείται απανθράκωση στις εσωτερικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το μεθάνιο και την καταλυτική αντίδραση [27].

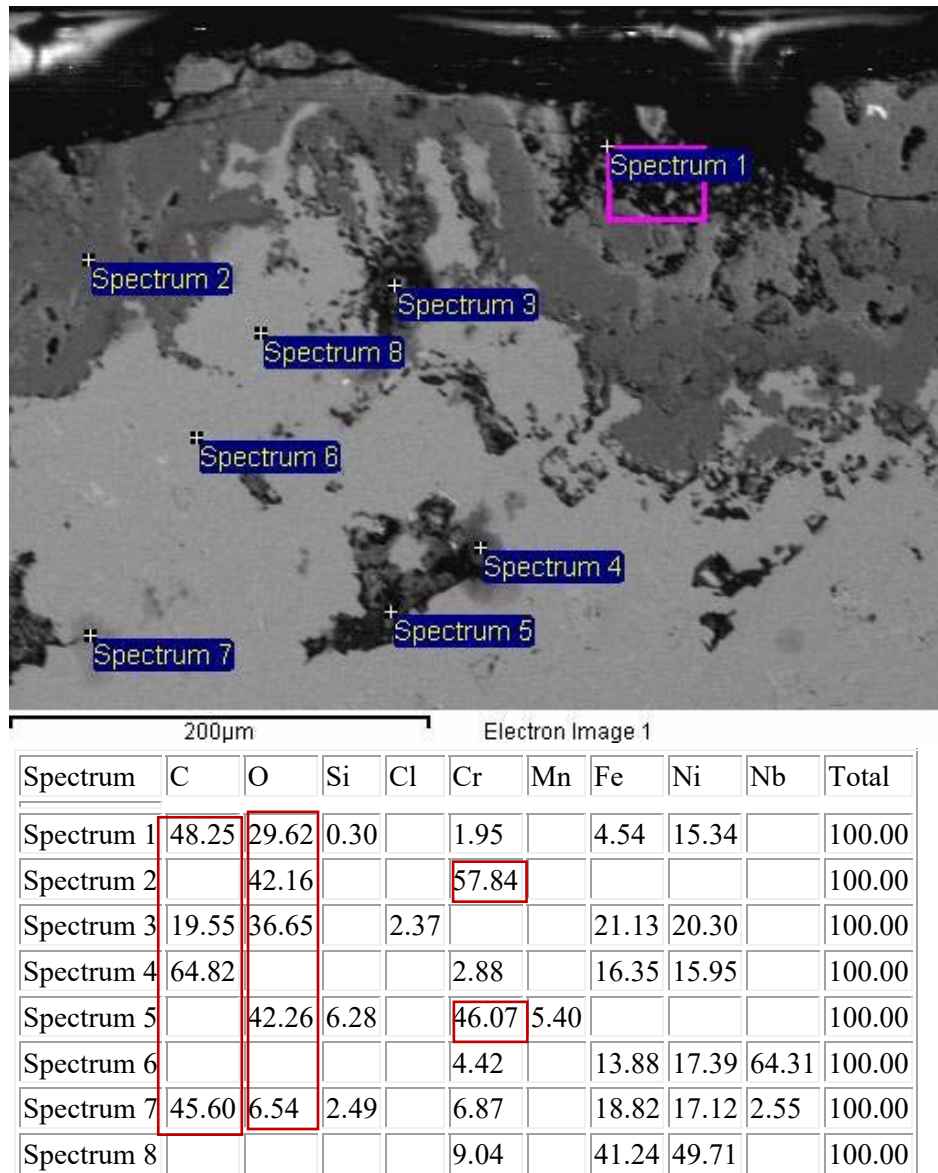


Spectrum	O	Al	Si	Cl	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Total
Spectrum 1	38.22		3.32		1.21	15.16	17.57	24.53		100.00
Spectrum 2	33.34	0.93	0.64	0.04	1.26	6.78	8.10	47.81	1.10	100.00
Spectrum 3	43.39					56.61				100.00
Spectrum 4	45.74		10.65		5.75	19.18	4.46	2.30	11.90	100.00
Spectrum 5	53.85		21.57			24.58				100.00
Spectrum 6	18.08		21.70			30.53	19.15	10.53		100.00
Spectrum 7						20.35	29.69	23.55	26.41	100.00
Spectrum 8			0.41			15.32	45.77	37.85	0.65	100.00

**Σχήμα 3.26:** Αυλός 2B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εξωτερική επιφάνεια.

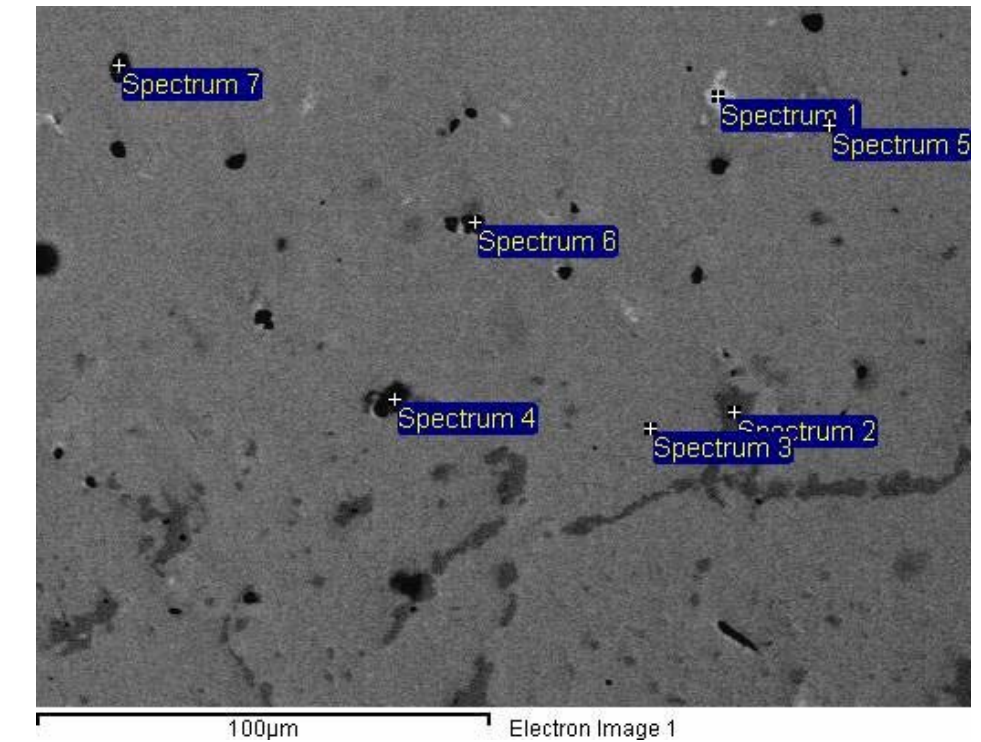
Στο Σχήμα 3.26 και Σχήμα 3.27, μπορούμε να παρατηρήσουμε τις χημικές αναλύσεις σε διάφορα σημεία στην εξωτερική επιφάνεια, που καταδεικνύουν την μεγάλη συγκέντρωση O και Cr, καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως το οξείδιο του Cr που σχηματίστηκε δεν είναι πλέον προστατευτικό καθώς παρατηρούμε οξειδία και προς την εσωτερική επιφάνεια του αυλού κύρια του Si. Το οξείδιο του πυριτίου SiO<sub>2</sub> που εναποτέθηκε στα όρια των κόκκων πιθανά να προέρχεται από την διαλυτοποίηση των καρβιδίων. Προχωρώντας προς την εσωτερική επιφάνεια στο εσωτερικό των κόκκων, παρατηρούμε μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni και Cr όπως αναμένεται με βάση το κράμα που μελετάμε, καθώς και αυξημένο ποσοστό Nb (spectrum 7-Σχήμα 3.26).





**Σχήμα 3.27:** Αυλός 2B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εξωτερική επιφάνεια.

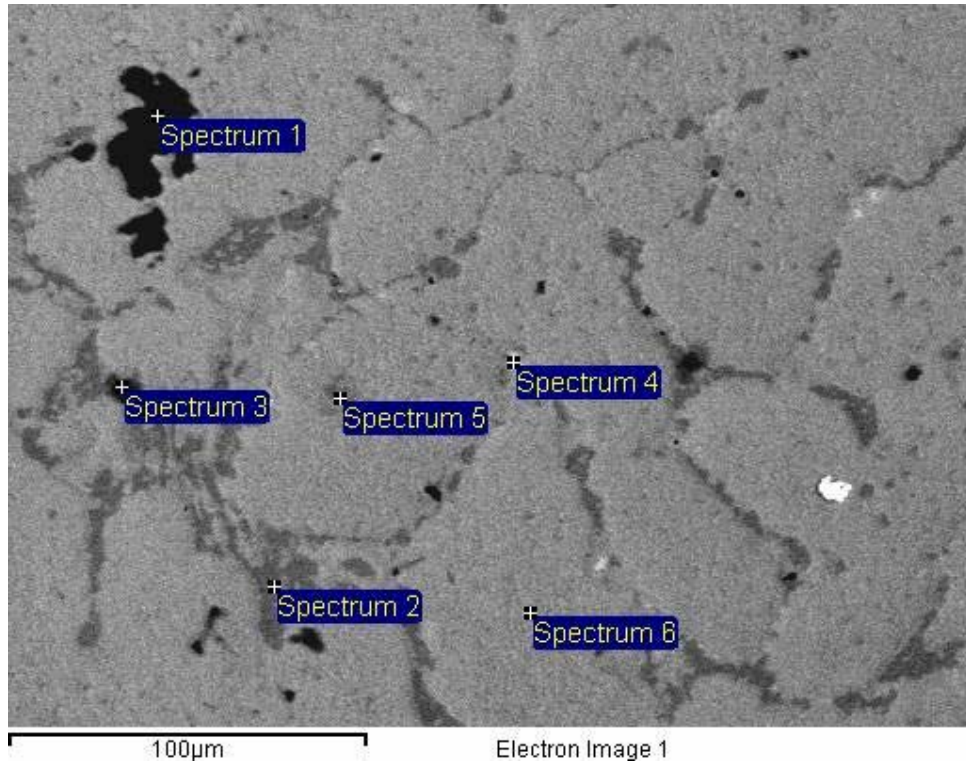
Στο Σχήμα 3.27 παρατηρούμε υψηλή συγκέντρωση άνθρακα στην εξωτερική επιφάνεια στο spectrum 1. Προς την εσωτερική επιφάνεια στο εσωτερικό των κόκκων ή στα όρια, παρατηρούμε με λίγο πιο σκούρα γκρι απόχρωση την ύπαρξη C που καταδεικνύει την ύπαρξη καρβιδίων του Cr ή του Nb (spectrum 4,7) ενώ σε οπές προς την εσωτερική επιφάνεια υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση οξειδίων του χρωμίου (spectrum 5).



Spectrum	O	Si	S	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	Total
Spectrum 1		9.41			1.39		5.42	47.23	32.91	3.64	100.00
Spectrum 2					84.62		9.82	5.56			100.00
Spectrum 3		0.89			19.39		37.74	37.76	3.05	1.17	100.00
Spectrum 4	17.50	4.96		4.94	30.16	2.91	6.80	20.59	12.14		100.00
Spectrum 5			34.59		12.15	43.34	9.92				100.00
Spectrum 6			37.21		14.26	48.52					100.00
Spectrum 7			36.61		10.63	48.83	3.93				100.00

**Σχήμα 3.28:** Αυλός 1B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εσωτερική επιφάνεια.

Στο Σχήμα 3.28, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι οπές παρουσιάζουν μεγάλο ποσοστό σε O, S και Mn. Στα όρια των κόκκων μπορούμε να παρατηρήσουμε υψηλή συγκέντρωση Cr που σχετίζεται με τα προευθηκτικά καρβίδια  $M_7C_3$  (spectrum 2). Οι πιο λευκές περιοχές καταδεικνύουν τα καρβίδια του Nb τα οποία δεν έχουν μετασηματιστεί στην G-phase ( $Ni_{16}Nb_7Si_6$ ) λόγω των μικροποσοτήτων Ti που υπάρχουν στο υλικό (spectrum 1).



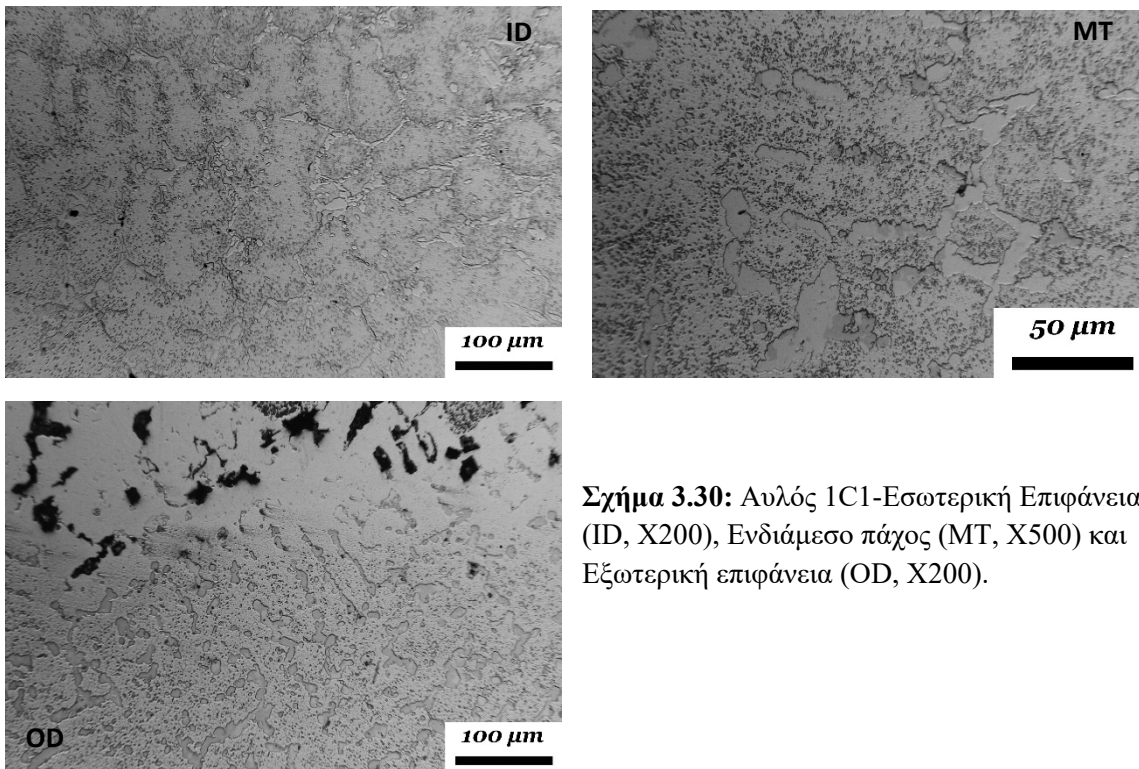
Spectrum	O	Si	Cl	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	Total
Spectrum 1	14.95	0.86		6.72		15.48		30.45	27.79	1.23	2.51	100.00
Spectrum 2		6.75				50.42		5.63	26.56	10.64		100.00
Spectrum 3	17.79	2.43	3.37			43.24	4.92	6.90	13.67		7.68	100.00
Spectrum 4		9.68			2.09	11.74		5.17	42.07	29.24		100.00
Spectrum 5		1.19				19.79		42.91	36.10			100.00
Spectrum 6		1.59				22.30		41.10	35.00			100.00

**Σχήμα 3.29:** Αυλός 1B – Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) στην εσωτερική επιφάνεια.

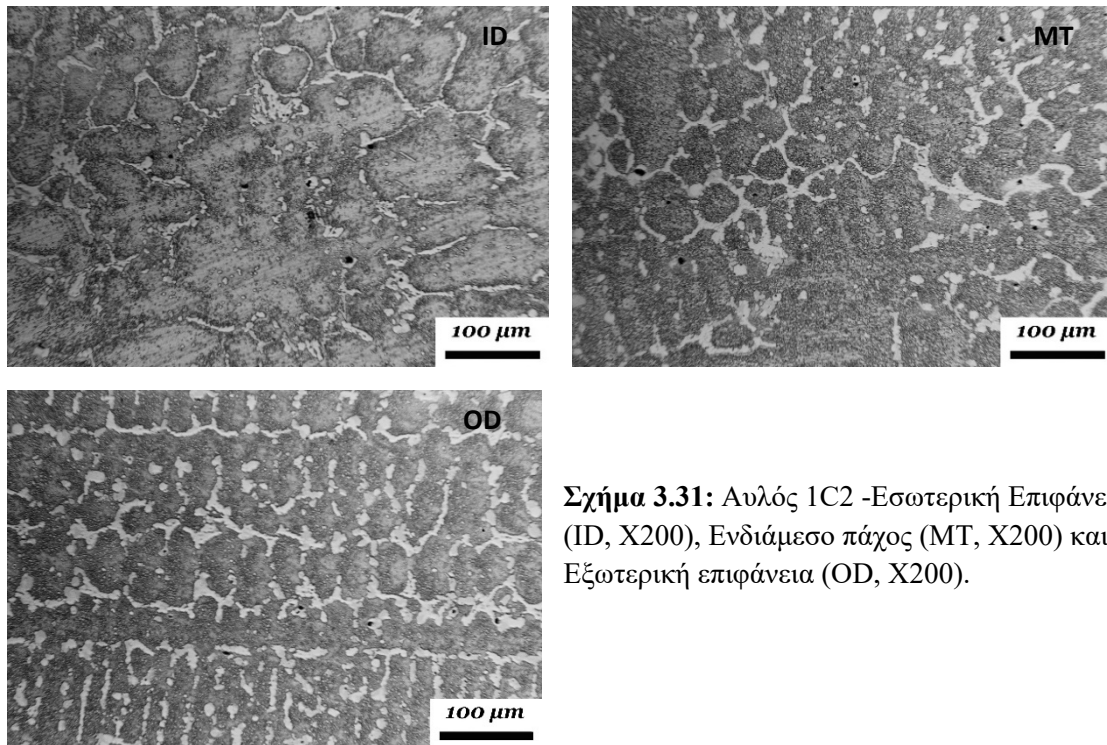
Στο Σχήμα 3.29, παρατηρούμε τις χημικές αναλύσεις από το ενδιαίμεσο πάχος του δείγματος B του αυλού 1. Στο spectrum 1 και 3 στις σπές-μαύρες περιοχές εντοπίζεται η παρουσία O. Στα όρια των κόκκων, η υψηλή συγκέντρωση Cr σχετίζεται με τα καρβίδια  $M_7C_3$  τα οποία παρατηρούνται διευρυμένα σε μέγεθος ενώ στο εσωτερικό των κόκκων η μικροδομή έχει την σύσταση της ωστενιτικής μήτρας. Στο spectrum 4 παρατηρείται η ύπαρξη Si μαζί με Ni και λίγο Nb χωρίς ωστόσο να καταδεικνύεται η ύπαρξη G-phase ( $Ni_{16}Nb_7Si_6$ ). Παρατηρούμε και την ύπαρξη Ti η οποία βοηθάει στην σταθεροποίηση των καρβιδίων NbC.

**Αυλός 1C, 2C (910°C για 13 χρόνια)**

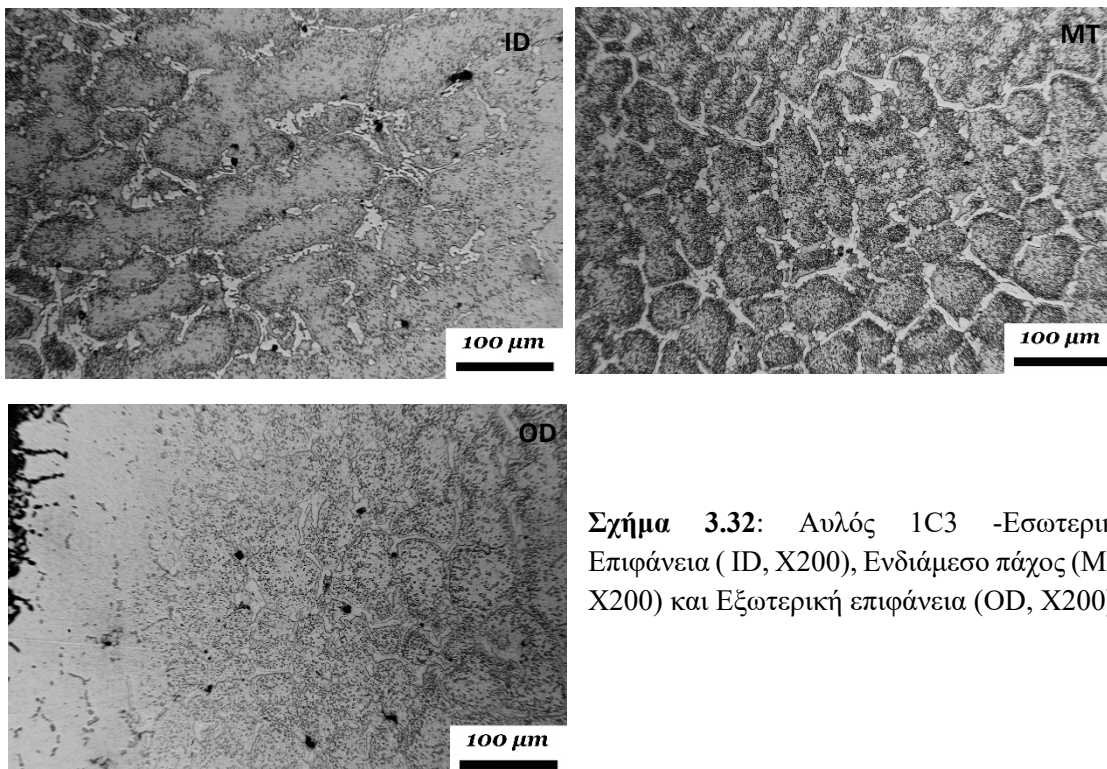
Τα τμήματα των αυλών 1C και 2C που μελετήθηκαν, αφορούν τις πιο υψηλές θερμοκρασίες στο κάτω μέρος των αυλών αναμόρφωσης ατμού, με θερμοκρασίες στους 910°C. Με βάση και την βιβλιογραφική ανασκόπηση μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι τα καρβίδια του Cr  $M_7C_3$ , έχουν μετασχηματιστεί στα πιο σταθερά για αυτή την θερμοκρασία  $M_{23}C_6$ , παρατηρώντας και μια μεγαλύτερη διεύρυνσή τους ειδικότερα στο ενδιάμεσο πάχος και την εξωτερική επιφάνεια. Παράλληλα παρατηρούμε αύξηση των δευτερογενών κατακρημνίσεων σε σχέση με τα δείγματα A και B.



**Σχήμα 3.30:** Αυλός 1C1-Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).

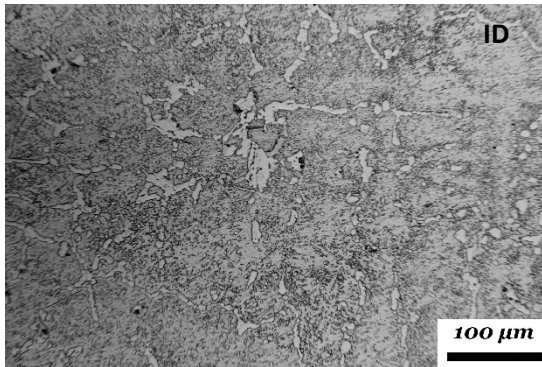
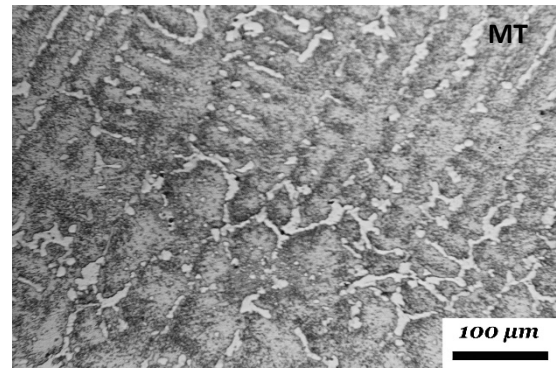
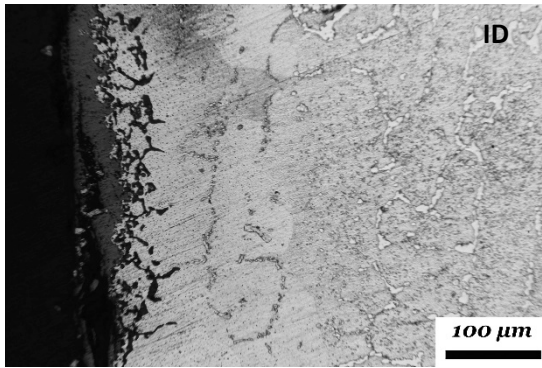


**Σχήμα 3.31:** Αυλός 1C2 -Εσωτερική Επιφάνεια (ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).

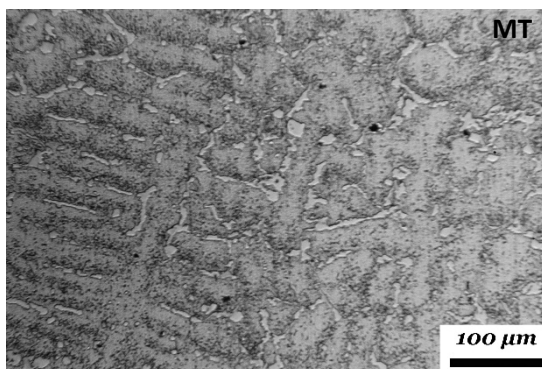
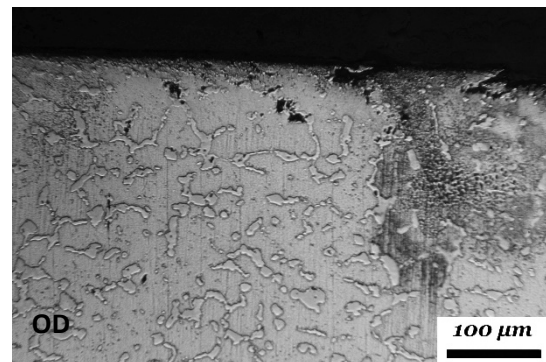
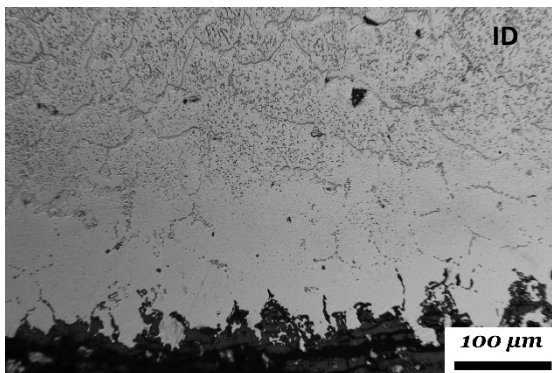


**Σχήμα 3.32:** Αυλός 1C3 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200) και Εξωτερική επιφάνεια (OD, X200).

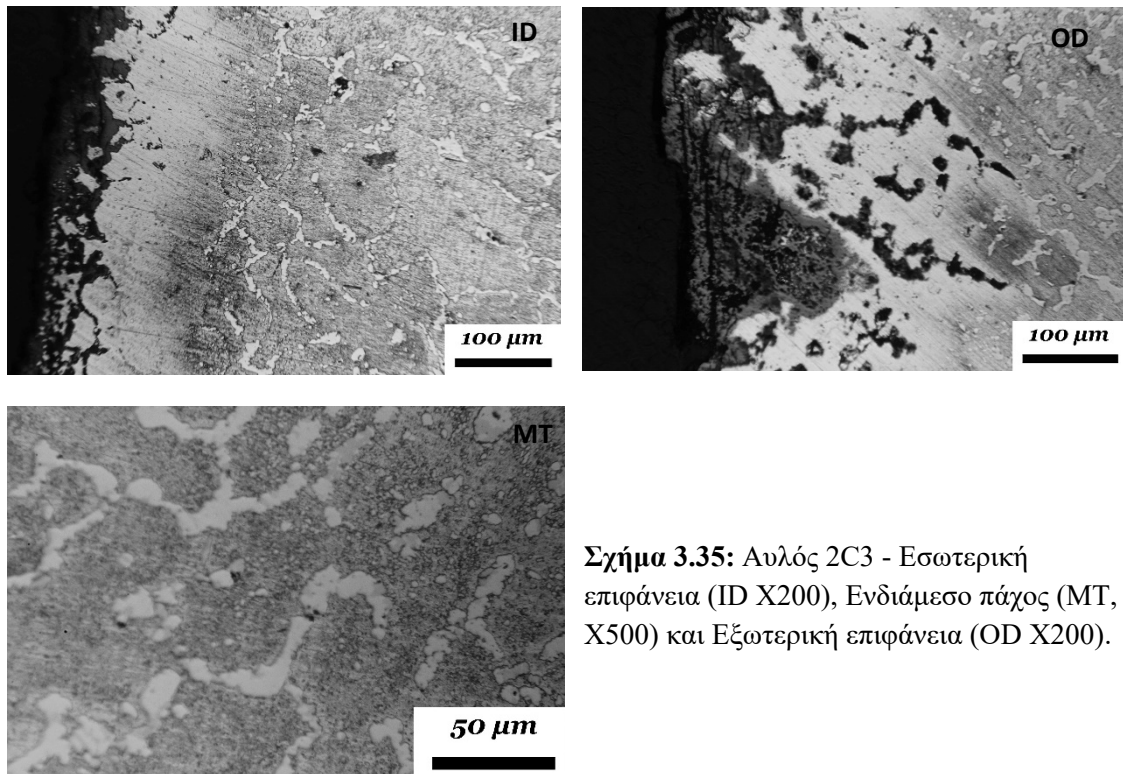
Στα δείγματα των αυλών 1C (Σχήμα 3.30, Σχήμα 3.31, Σχήμα 3.32) που παραθέσαμε παραπάνω, παρατηρούμε μεμονωμένες σπές χωρίς συγκεκριμένο προσανατολισμό που καταδεικνύουν την γήρανση του υλικού και ότι βρίσκεται στο δευτερογενές στάδιο ερπυσμού.



**Σχήμα 3.33:** Αυλός 2C1 -Εσωτερική Επιφάνεια ( ID, X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X200).



**Σχήμα 3.34:** Αυλός 2C2 -Εσωτερική επιφάνεια ( ID, X200) Εξωτερική επιφάνεια, (OD X200) και Ενδιάμεσο πάχος (ID X200).



**Σχήμα 3.35:** Αυλός 2C3 - Εσωτερική επιφάνεια (ID X200), Ενδιάμεσο πάχος (MT, X500) και Εξωτερική επιφάνεια (OD X200).

Στα δείγματα των αυλών 2C (Σχήμα 3.33, Σχήμα 3.34, Σχήμα 3.35), μπορούμε να παρατηρήσουμε την διεύρυνση των καρβιδίων και τον μετασχηματισμό τους σε  $M_{23}C_6$ , καθώς και την διασπορά των δευτερογενών κατακρημνίσεων εσωτερικά των κόκκων. Και σε αυτά τα δείγματα παρατηρούμε μικροσπές κύρια κοντά στα πρωτογενή καρβίδια στα όρια των κόκκων. Τέλος, στην εξωτερική επιφάνεια παρατηρείται και εδώ οξείδωση με ρωγμές που προσβάλλουν το βασικό υλικό οι οποίες αναπτύσσονται κύρια στα όρια των κόκκων και στα καρβίδια πλούσια σε Cr. Στην εσωτερική επιφάνεια πιθανά να έχουμε φαινόμενα απανθράκωσης καθώς παρατηρούμε μια μικρή υποβάθμιση του υλικού και ελάχιστο ποσοστό καρβιδίων (Σχήμα 3.34).

### 3.3.4 Μικροσκληρομετρήσεις

Οι μικροσκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα των αυλών τόσο στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια όσο και στο ενδιάμεσο πάχος. Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα αποτελέσματα.

**Πίνακας 3.5:** Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων για τον νέο αυλό.

Specimen	OD	MT	ID
New Tube	198	202	221

**Πίνακας 3.6:** Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων (HV0.3) για τα δείγματα του αυλού 1.

Specimen	OD	MT	ID
1A.1	336	240	257
1A.3	318	230	304
1B.2	220	215	206
1B.3	211	209	195
1C.1	229	196	205
1C.2	219	235	193
1C.3	236	193	196

**Πίνακας 3.7:** Αποτελέσματα μικροσκληρομετρήσεων (HV0.3) για τα δείγματα του αυλού 2.

Specimen	OD	MT	ID
2A.1	335	247	282
2A.2	362	256	299
2A.3	337	280	297
2B.2	217	210	221
2B.3	218	225	219
2C.1	240	202	206
2C.2	264	214	207
2C.3	253	198	197

**Πίνακας 3.8:** Μέσος όρος μικροσκληρομετρήσεων για τις περιοχές A,B,C των δύο αυλών.

Specimen	OD	MT	ID
A	338	251	288
B	217	215	210
C	240	206	201

Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρούμε συνολικά μια σχετική αύξηση της σκληρότητας σε κάποια δείγματα που έγινε ο έλεγχος, σε σχέση με τον νέο αυλό. Η αυξημένη σκληρότητα σε κάποιες περιπτώσεις έχει να κάνει με την διεύρυνση των καρβιδίων και συνολικά με την αύξηση της αναλογίας των καρβιδίων στην ωστενιτική μήτρα και την μείωση της ολκιμότητας του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, από τον υπολογισμό των μέσων όρων των μετρήσεων, παρατηρούμε πιο αυξημένες τιμές σκληρότητας στην εξωτερική επιφάνεια σε σχέση με την εσωτερική επιφάνεια και το ενδιάμεσο πάχος κύρια στον αυλό Α. Τέλος, στα δείγματα των αυλών C που αφορούν τις υψηλότερες θερμοκρασίες των αυλών, παρατηρούμε μικρή μείωση της σκληρότητας κύρια στα δείγματα στην εσωτερική επιφάνεια που έχει να κάνει πιθανά είτε με φαινόμενα απανθράκωσης είτε με την μερική διαλυτοποίηση των καρβιδίων και την μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό.



### 3.4 Κατάταξη βλάβης ερπυσμού

Για να προχωρήσουμε στην κατάταξη και τον προσδιορισμό της βλάβης από ερπυσμό, θα χρησιμοποιήσουμε το πρότυπο VGB TW 507 το οποίο κατηγοριοποιεί την κατάσταση βλάβης σε 5 κατηγορίες με βάση τον Πίνακα 3.9.

**Πίνακας 3.9:** Κατάταξη βλάβης ερπυσμού με βάση το πρότυπο VGB TW 507.

Assessment class	Damage condition
<b>0</b>	As received, no thermal load
<b>1</b>	Creep-exposed, no cavities
<b>2a</b>	Advanced creep exposure, isolated cavities
<b>2b</b>	More advanced creep exposure, dense cavities, no preferred orientation
<b>3a</b>	Creep damage, oriented cavities
<b>3b</b>	Advanced creep damage, grain boundary separations, chains of cavities
<b>4</b>	Advanced creep damage, microcracks
<b>5</b>	Large creep macrocracks

Η κατάταξη αφορά το σύνολο των δειγμάτων και των 2 αυλών (1,2) με βάση τις αναλύσεις και την πειραματική διαδικασία την οποία περιγράψαμε σε προηγούμενη ενότητα. Στον νέο αυλό η μικροδομή αποτελείται από την ωστενιτική μήτρα και ένα δίκτυο προευνθηκτικών καρβιδίων και κατηγοριοποιείται στην κλάση 0 (Πίνακας 3.10). Οι υπόλοιπες μικροδομές των αυλών κατηγοριοποιούνται με βάση τον Πίνακα 3.11 και Πίνακα 3.12 και βρίσκονται είτε στην κατηγορία 1 είτε στην 2a καθώς δεν παρατηρούνται πυκνές οπές ή προσανατολισμένες ενώ δεν παρατηρούνται και ρωγμές που έχουν σχέση με την γήρανση του υλικού και την υποβάθμιση των ιδιοτήτων λόγω αυξημένων θερμοκρασιών. Παρατηρούνται ρωγμές στην εξωτερική επιφάνεια που έχουν σχέση με την οξείδωση του υλικού, μετά και την καταστροφή του προστατευτικού στρώματος (scale) οξειδίου του χρωμίου.

**Πίνακας 3.10:** Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για τον νέο αυλό.

Αυλός/Tube	Σχήμα/Figure	Κατάταξη βλάβης ερπυσμού Creep Classification/ Aging
As received - New Tube	Σχήμα 3.5-Σχήμα 3.6	<b>0</b> As-received, no thermal load

**Πίνακας 3.11:** Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για τα δείγματα των αυλών στην περιοχή Α (830°C).

Αυλός Tube	Δοκίμιο Specimen	Σχήμα Figure	Επιφάνεια Thickness	Κατάταξη βλάβης ερπυσμού/ Creep Classification/ Aging
<b>Αυλός 1 830°C 13χρόνια</b>	1A 1	Σχήμα 3.14	ID	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
			MT	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
	1A 2	Σχήμα 3.13	MT	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
	1A 3	Σχήμα 3.15 Σχήμα 3.16	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
OD			<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)	
<b>Αυλός 2 830°C 13χρόνια</b>	2A 1	Σχήμα 3.17	ID	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
			MT	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
	2A 2	Σχήμα 3.18	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
			OD	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
	2A 3	Σχήμα 3.19	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
			OD	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)

Με βάση τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, όλα τα δείγματα των αυλών στην θερμοκρασιακή περιοχή των 830°C (Πίνακας 3.11), παρουσιάζουν φαινόμενα γήρανσης, με κύριο χαρακτηριστικό τις δευτερογενείς κατακρημνίσεις στα όρια των κόκκων. Δεν παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση μεμονωμένων μικροσπών (cavitation). Ωστόσο σε κάποια δείγματα υπάρχουν αρκετές οπές στα όρια των κόκκων στα πρωτογενή καρβίδια, τόσο στην εσωτερική επιφάνεια όσο και στο ενδιάμεσο πάχος, με τις οπές να ξεπερνάνε σε αριθμό τις 100/mm<sup>2</sup>.

**Πίνακας 3.12:** Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για δείγματα των αυλών στην περιοχή B (880°C).

Αυλός Tube	Δοκίμιο Specimen	Σχήμα Figure	Επιφάνεια Thickness	Κατάταξη βλάβης ερπυσμού/ Creep Classification/ Aging
Αυλός 1 880°C 13χρόνια	1B 1	Σχήμα 3.20	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
			OD	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
	1B 2	Σχήμα 3.21	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
	1B 3	Σχήμα 3.22	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
Αυλός 2 880°C 13χρόνια	2B 1	Σχήμα 3.23	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	<b>1</b> (Creep exposed, no cavities)
	2B 2	Σχήμα 3.24	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
	2B 3	Σχήμα 3.25	ID	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	<b>2a</b> (Advanced creep exposure, isolated cavities)

Στην θερμοκρασιακή περιοχή των 880°C (Πίνακας 3.12), παρατηρούμε προχωρημένη γήρανση του υλικού, με αλλαγές στην μορφολογία των καρβιδίων και των δευτερογενών κατακρημνίσεων όπως αναλύσαμε στα πειραματικά αποτελέσματα. Εντοπίζεται η εμφάνιση μικροοπών σε αρκετά δείγματα των αυλών, κύρια στην εσωτερική επιφάνεια και στο ενδιάμεσο πάχος, ενώ παρατηρείται και αύξηση του μεγέθους των οπών. Οι οπές κατά κύριο λόγο εμφανίζονται γύρω από τα πρωτογενή διευρυμένα καρβίδια  $M_7C_3$  και όχι από τα fine-structured.

**Πίνακας 3.13:** Κατάταξη βλάβης ερπυσμού για δείγματα των αυλών στην περιοχή C (910°C).

Αυλός Tube	Δοκίμιο Specimen	Σχήμα Figure	Επιφάνεια Thickness	Κατάταξη βλάβης ερπυσμού/ Creep Classification/ Aging
Αυλός 1 910°C 13χρόνια	1C 1	Σχήμα 3.30	ID	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	1 (Creep exposed, no cavities)
			OD	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
	1C 2	Σχήμα 3.31	ID	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
	1C 3	Σχήμα 3.32	ID	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
Αυλός 2 910°C 13χρόνια	2C 1	Σχήμα 3.33	ID	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	1 (Creep exposed, no cavities)
	2C 2	Σχήμα 3.34	ID	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
	2C 3	Σχήμα 3.35	ID	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			MT	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)
			OD	2a (Advanced creep exposure, isolated cavities)

Τα δείγματα των αυλών C που αφορούν το κάτω μέρος των αυλών (Πίνακας 3.13), παρουσιάζουν και αυτά φαινόμενα προχωρημένης γήρανσης με αρκετό αριθμό οπών που ξεπερνούν τις 100/mm<sup>2</sup>, υποδεικνύοντας την υποβάθμιση της αντίστασης σε ερπυσμό του υλικού. Και εδώ οι οπές παρατηρούνται στα διευρυμένα πρωτογενή καρβίδια στα όρια των κόκκων και λιγότερο στις δευτερογενείς κατακρημνίσεις. Με βάση την βιβλιογραφική ανασκόπηση [19], οι κατακρημνίσεις που είναι πλούσιες σε Cr είναι πιο επιρρεπείς στην ανάπτυξη οπών από τα καρβίδια που είναι πλούσια σε Nb.

### 3.5 Συζήτηση

Και οι 2 αυλοί του φούρνου αναμόρφωσης ατμού τους οποίους μελετήσαμε, παρουσιάζουν προχωρημένα φαινόμενα γήρανσης μετά από 13 χρόνια λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα της γήρανσης και της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες είναι και η εμφανής μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού και κυρίως της επιμήκυνσης, που καταδεικνύει μείωση της ολκιμότητας του υλικού η οποία είναι μεγαλύτερη στο κάτω μέρος του αυλού. Παράλληλα, παρατηρούνται διαχυτικοί μετασχηματισμοί φάσεων των προετηκτικών καρβιδίων καθώς επίσης και

μορφολογικές αλλαγές. Οι τελευταίες παρατηρήσεις αφορούν τον μετασχηματισμό των προευθηκτικών καρβιδίων  $M_7C_3$  στα πιο σταθερά θερμοδυναμικά  $M_{23}C_6$  καρβίδια, για τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ παρατηρούμε και δευτερογενείς κατακρημνίσεις κύρια στο εσωτερικών των κόκκων ή και στα όρια, οι οποίες όταν είναι σε λεπτή διασπορά ενισχύουν την αντίσταση του κράματος σε ερπυσμό [28]. Οι μορφολογικές αλλαγές, αφορούν την διεύρυνση των καρβιδίων με στόχο να μειώσουν την διεπιφανειακή τους ενέργεια. Στην έρευνά μας, ο μετασχηματισμός φάσεων των καρβιδίων  $M_7C_3$  σε  $M_{23}C_6$ , αφορά τα δείγματα των αυλών C όπου η θερμοκρασία είναι  $910^{\circ}\text{C}$ , ενώ οι δευτερογενείς κατακρημνίσεις παρατηρούνται σε όλα τα δείγματα των αυλών. Στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρούμε αλλαγή της μορφολογίας των καρβιδίων από βελονοειδή σε πιο κυκλική μορφή, ενώ στις υψηλότερες παρατηρείται η διεύρυνση των καρβιδίων. Με την πάροδο του χρόνου το ποσοστό των καρβιδίων στο κράμα αυξάνεται με ανάλογη αύξηση και της σκληρότητας του υλικού, γεγονός που αποδεικνύεται και από ανάλογες μελέτες και πειραματικές διαδικασίες [28]. Παράλληλα δεν παρατηρείται η μετατροπή των MC καρβιδίων στην πυριτιούχα ένωση G-phase. Με βάση την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Line scan) εντοπίζονται μικρές ποσότητες Ti τόσο στον νέο αυλό όσο και στα δείγματα του αυλού B το οποίο γνωρίζουμε ότι ενισχύει την αντίσταση σε ερπυσμό, εμποδίζει τον σχηματισμό της G-phase και συμβάλλει στην πιο λεπτή διασπορά των καρβιδίων MC (NbC).

Επίσης, παρατηρείται εμφανής υποβάθμιση των αυλών στην εξωτερική επιφάνεια σε βάθος 0.35mm, όπου παρατηρείται οξείδωση του υλικού και μικρορωγμές, λόγω της έκθεσης των αυλών στις υψηλές θερμοκρασίες του φούρνου. Οι μικρορωγμές φαίνεται να ακολουθούν τα όρια των κόκκων στις περιοχές των προευθηκτικών καρβιδίων. Όσον αφορά την εσωτερική επιφάνεια, αυτή παρουσιάζει πιθανά φαινόμενα απανθράκωσης. Βέβαια το φαινόμενο αυτό αφορά μια πολύ μικρή κλίμακα καθώς αναφερόμαστε σε βάθος 0.05 χιλιοστών.

Με βάση τον API 92 [32], η προτεινόμενη χρήση των αυλών HP40Nb είναι 11.4 χρόνια, δηλαδή 100.000 ώρες λειτουργίας, πριν παρουσιάσουν εκτεταμένα φαινόμενα ερπυσμού. Οι αυλοί αποσπάρθηκαν από το διυλιστήριο στα 13 χρόνια λειτουργίας, στο τέλος της λειτουργικής τους ζωής, για να αντικατασταθούν στα πλαίσια προγραμματισμένης συντήρησης, χωρίς να παρουσιάσουν φαινόμενα θραύσης ή κάποιας εκτεταμένης αστοχίας. Στα δείγματα των αυλών που παρουσιάσαμε, υπάρχει υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού και της αντοχής σε ερπυσμό, λόγω και των φαινομένων

γήρανσης του κράματος. Παρατηρούνται μεμονωμένες μικροσπές ειδικότερα στα δείγματα των αυλών Β και C, καταδεικνύοντας ότι το υλικό είναι στο δευτερογενές στάδιο ερπυσμού με μεμονωμένες σπές χωρίς συγκεκριμένο προσανατολισμό. Η μέγιστη κλάση στην οποία κατηγοριοποιούνται οι αυλοί είναι η 2a (Advanced creep exposure, isolated cavities). Οι μικροσπές είναι οiwνός για την συνένωση τους και την ανάπτυξη μικρορωγμών και στην συνέχεια μακρορωγμών και αστοχίας του υλικού.

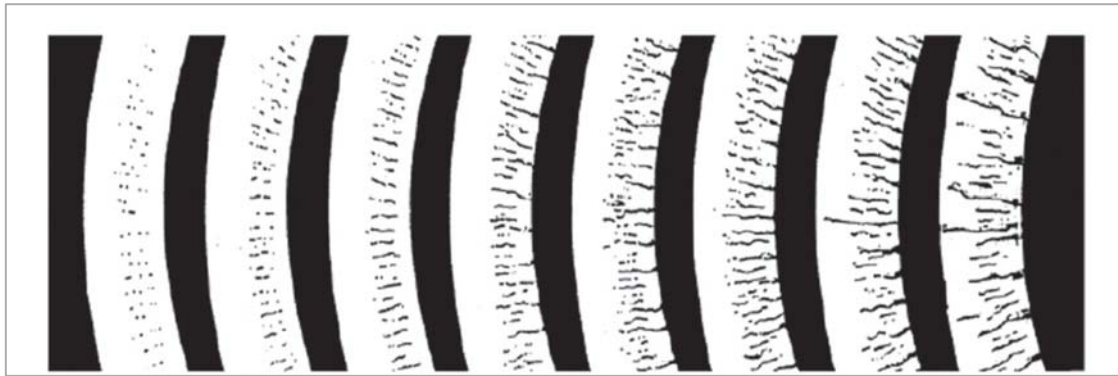
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι αυλοί αναμόρφωσης ατμού αποτελούν βασική κατασκευή στις εγκαταστάσεις παραγωγής αμμωνίας και υδρογόνου και πιθανή αστοχία τους ενδέχεται να έχει σοβαρές συνέπειες τόσο σε ζητήματα ασφαλείας όσο και σε ζητήματα απρόσμενης διακοπής της λειτουργίας των εγκαταστάσεων. Οι αυλοί αναμόρφωσης ατμού αντιμετωπίζουν φαινόμενα ερπυσμού λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, και έτσι η λειτουργική τους ζωή είναι πεπερασμένη και υψηλά εξαρτώμενη από τις συνθήκες λειτουργίας, όπως καταδεικνύεται από την συνολική μελέτη που παραθέσαμε. Τα παραπάνω, καθιστούν κρίσιμη την ενσωμάτωση συστημάτων ολοκληρωμένης διαχείρισης των κρίσιμων αυτών κατασκευών, στις πρακτικές των εταιρειών (Catalyst Tubes Integrity Management Program) [25]. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφέρουμε βασικές πλευρές ενός ολοκληρωμένου προγράμματος διαχείρισης, κυρίως όσον αφορά μεθόδους ελέγχου και επιθεώρησης των αυλών ενώ αφήνουμε ανοιχτό το περιθώριο για μελλοντική έρευνα πάνω στις κρίσιμες αυτές κατασκευές και την επιμήκυνση της ζωής λειτουργίας τους, χωρίς να προκληθεί κάποια πρόωγη αστοχία που θα έχει σοβαρές συνέπειες.

### 4.1 Κύριοι μηχανισμοί αστοχίας των αυλών αναμόρφωσης ατμού

Οι αυλοί αναμόρφωσης ατμού αντιμετωπίζουν σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων τους και συνολικά της αντίστασής τους σε φαινόμενα ερπυσμού, εξαιτίας των δύσκολων συνθηκών που είναι εκτεθειμένοι. Η λειτουργία τους σε συνθήκες ερπυσμού κάνουν τη λειτουργική ζωή των αυλών να επηρεάζεται από απότομες αυξήσεις στην θερμοκρασία, μεγαλύτερες από τα ανώτερα όρια που επιτρέπει ο σχεδιασμός.

Η πιο συχνή αστοχία των αυλών, έχει να κάνει με τον συνδυασμό θερμικών τάσεων κατά μήκος του τοιχώματος του αυλού και τάσεων λόγω εσωτερικών πιέσεων. Αυτός ο συνδυασμός, συχνά προκαλεί αστοχία λόγω ερπυσμού, με ρωγμές που αναπτύσσονται στην εσωτερική διάμετρο ή ακριβώς κάτω από την εσωτερική επιφάνεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



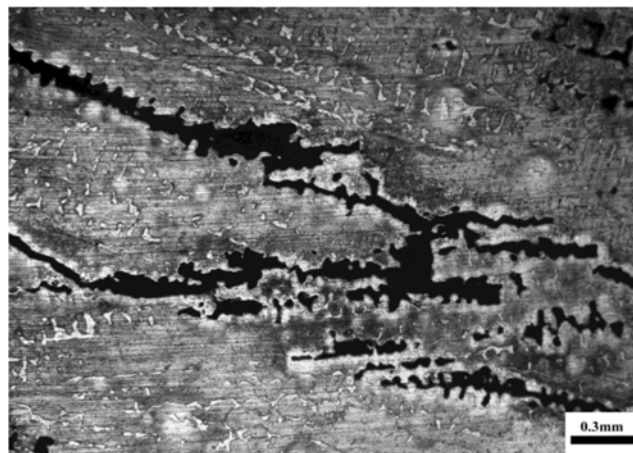
Start: Cracks 30% from inner wall

Failure: Cracks progress to outer

Growth: Cracks grow to break inner bore

**Σχήμα 4.1:** Θραύση λόγω ερπυσμού σε αυλό [25].

Αστοχία λόγω φαινομένων ερπυσμού, μπορεί να εμφανιστεί σε όλη την περιφέρεια του αυλού ή τουλάχιστον σε ένα μέρος της, και σε ένα μεγαλύτερο σε μήκος, αξονικό μέρος του αυλού. Η θραύση συνήθως λαμβάνει χώρα με την αύξηση της διαμέτρου και η αστοχία με την εμφάνιση οπών συνήθως εμφανίζεται στην εσωτερική επιφάνεια. Τέλος, η θραύση τυπικά συμβαίνει στην διαμήκη-αξονική κατεύθυνση όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 [25].



**Σχήμα 4.2:** Ανάπτυξη κεντρικής ρωγμής κατά την αξονική διεύθυνση [20].

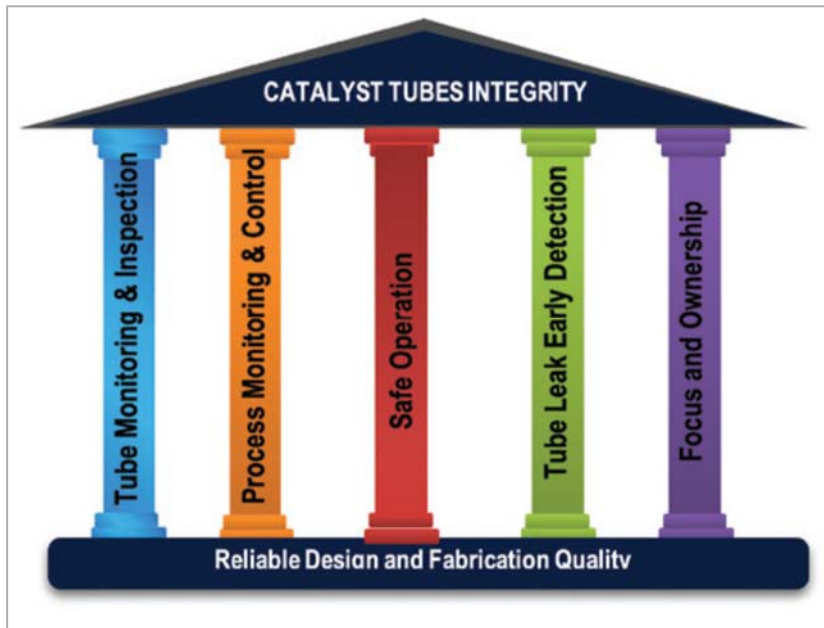


## 4.2 Πρόγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης των αυλών αναμόρφωσης ατμού

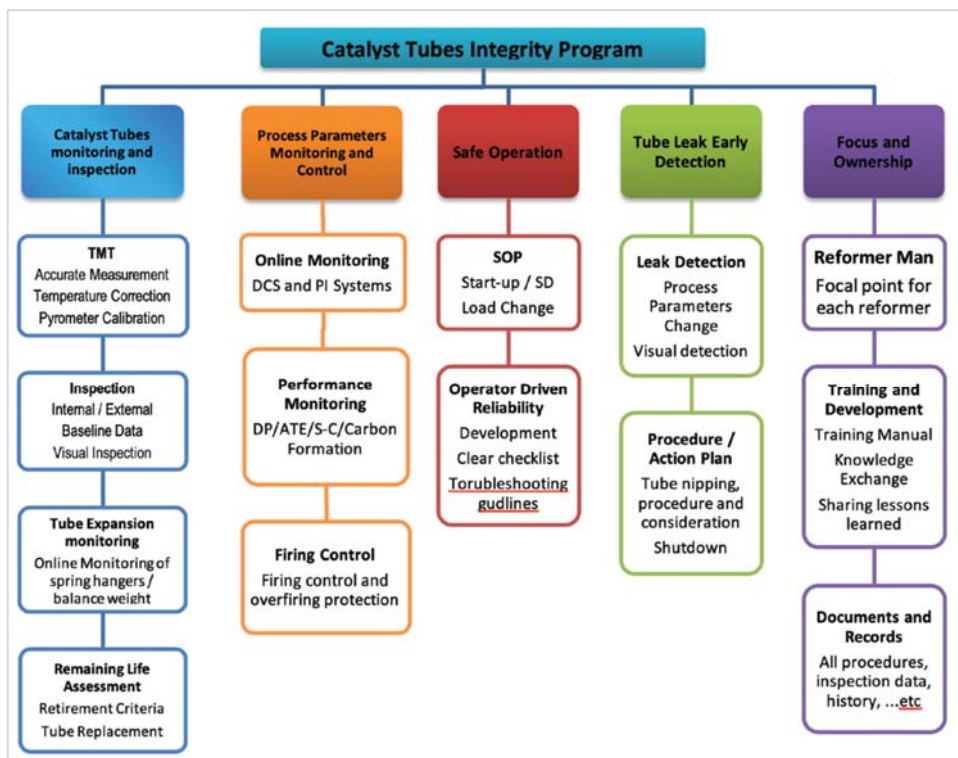
Ένα πρόγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης των αυλών αναμόρφωσης ατμού παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3 και Σχήμα 4.4 [25], το οποίο απαιτείται να στηρίζεται στον αξιόπιστο σχεδιασμό και την ποιότητα της συνολικής κατασκευής. Το πρόγραμμα αυτό υποστηρίζεται από πέντε βασικούς πυλώνες:

- Πρόγραμμα παρακολούθησης και επιθεώρησης των αυλών αναμόρφωσης ατμού, στηριζόμενο σε μη καταστρεπτικούς μεθόδους.
- Πρόγραμμα παρακολούθησης και επιθεώρησης των διεργασιών και διάφορων λειτουργικών παραμέτρων του φούρνου αναμόρφωσης ατμού.
- Ασφαλής λειτουργία της εγκατάστασης στηριζόμενη στο σύστημα διαχείρισης για την υγεία και την ασφάλεια στην εργασία.
- Έγκαιρη ανίχνευση διαρροών στους αυλούς με κατάλληλο πρόγραμμα παρακολούθησης της λειτουργίας τους από εξειδικευμένο τεχνικό προσωπικό.
- Εστίαση σε διαδικασίες βελτίωσης και ανάπτυξης των διεργασιών, συνεχής εκπαίδευση του προσωπικού, αποτελεσματική διαχείριση της Διοίκησης, ενσωμάτωση συστημάτων διαχείρισης ποιότητας κ.ά.

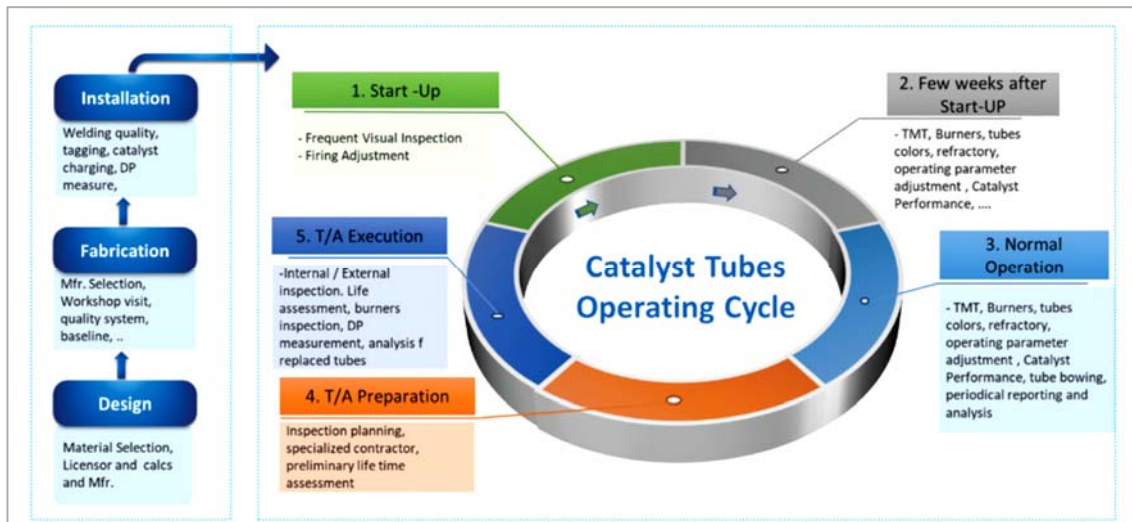
Στο Σχήμα 4.5, μπορούμε να παρατηρήσουμε στοιχεία από ένα αποτελεσματικό πρόγραμμα διαχείρισης για κάθε φάση του κύκλου ζωής των αυλών, ξεκινώντας από το στάδιο σχεδιασμού μέχρι την αντικατάσταση των αυλών μετά από την ολοκλήρωση της ζωής λειτουργίας τους, με βάση την εκτίμηση ζωής και τις απαιτήσεις του σχεδιασμού [25].



Σχήμα 4.3: Πρόγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης των αυλών [25].



Σχήμα 4.4: Στοιχεία ολοκληρωμένης διαχείρισης των αυλών [25].



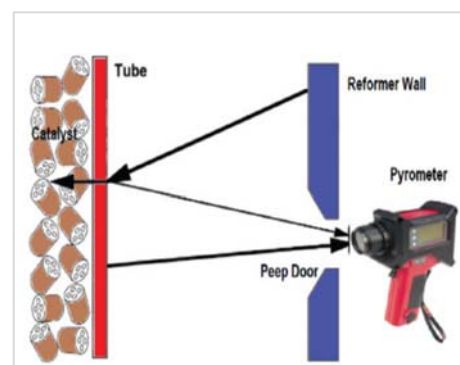
Σχήμα 4.5: Κύκλος της λειτουργικής ζωής των αυλών [25].

### 4.3 Έλεγχος και Επιθεώρηση των αυλών (Catalyst Tube Monitoring and Inspection)

Σε αυτήν την ενότητα θα εστιάσουμε σε κάποιες βασικές παραμέτρους του ολοκληρωμένου προγράμματος διαχείρισης όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, σε σχέση με τον πρώτο πυλώνα, αυτόν του προγράμματος ελέγχου και επιθεώρησης των αυλών αναμόρφωσης ατμού.

#### 4.3.1 Μέτρηση της θερμοκρασίας μετάλλου των αυλών (Tube Metal Temperature)

Η ακριβής μέτρηση της θερμοκρασίας είναι κρίσιμη για να διατηρηθεί η θερμοκρασία λειτουργίας των αυλών μέσα στα επιτρεπτά όρια από τον σχεδιασμό. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μέτρησης, όπως με τη χρήση οπτικών πυρόμετρων υπερήχων ή με απευθείας μέτρηση με συγκολλητά θερμοστοιχεία ή με απευθείας μέτρηση στο εσωτερικό του αυλού [25].



Σχήμα 4.6: Πυρόμετρο [25].

#### 4.3.2 Επιθεώρηση των αυλών (Tube Inspection)

Ο προσδιορισμός των συνθηκών λειτουργίας των αυλών και της διάρκειας ζωής λειτουργίας τους, απαιτεί συχνούς επιτόπιους ελέγχους. Η κατάσταση των αυλών μπορεί να αξιολογηθεί μέσω διαφόρων μεθόδων μη καταστρεπτικών ελέγχων, όπως η μέτρηση

αύξησης της διαμέτρου, ο οπτικός έλεγχος, ο έλεγχος με υπερήχους και δινορεύματα, η ραδιογραφία, η μεταλλογραφία ρέπλικας κ.ά. Κάθε τεχνική έχει τους δικούς της περιορισμούς και η κατάσταση του αυλού δεν μπορεί να αξιολογηθεί πλήρως μόνο με μια μέθοδο. Το εξειδικευμένο τεχνικό προσωπικό των εγκαταστάσεων, πρέπει να είναι ενημερωμένο για τους περιορισμούς και τα όρια ανίχνευσης ατελειών της κάθε μεθόδου, για να μπορεί να αποφεύγει λανθασμένες εκτιμήσεις. Οι κύριοι μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι οι παρακάτω:

- ***Οπτικός Έλεγχος (Visual Inspection)***

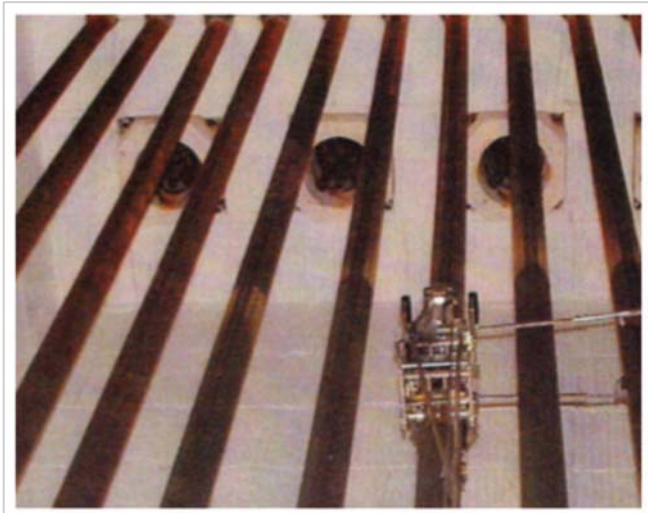
Ο οπτικός έλεγχος ενδείκνυται να είναι η αρχική μέθοδος επιθεώρησης των αυλών, για να παρατηρήσουμε την συνολική κατάσταση στην οποία βρίσκονται και να επιλέξουμε την εφαρμογή άλλων τεχνικών ελέγχου όπου κρίνεται αναγκαίο. Με τον οπτικό έλεγχο μπορούν να εντοπιστούν αλλαγές στο προφίλ της εξωτερικής επιφάνειας των αυλών, πιθανή κάμψη, σημάδια υπερθέρμανσης κ.ά [25], [29].

- ***Έλεγχος με δινορεύματα (Eddy Current Testing)***

Η βασική αρχή δημιουργίας των δινορευμάτων βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής και εφαρμόζεται σε αγώγιμα υλικά, σιδηρομαγνητικά ή μη. Οι ασυνέχειες του υλικού διαταράσσουν τη ροή των επαγόμενων δινορευμάτων στο εξεταζόμενο αντικείμενο και με την αντίστοιχη ένδειξη στην συσκευή επιτυγχάνεται ο εντοπισμός τους [29].

Ο έλεγχος με δινορεύματα μπορεί να αποδειχθεί αποτελεσματική τεχνική για να ανιχνεύσουμε την εξέλιξη του ερπυσμού και ρωγμές επιφανειακές αλλά και υποεπιφανειακές. Η μέθοδος αυτή κρίνεται αποτελεσματική κύρια στην ανίχνευση των τελευταίων σταδίων εξέλιξης της βλάβης λόγω ερπυσμού. Το βάθος διείσδυσης των δινορευμάτων επηρεάζεται από αλλαγές στην συχνότητα διέγερσης αλλά και την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την μαγνητική διαπερατότητα του υλικού, που προκαλούνται για παράδειγμα από την μετανάστευση του χρωμίου λόγω πιθανής υπερθέρμανσης. Προσοχή χρειάζεται στο ότι αλλαγές στην διαπερατότητα του υλικού μπορεί να οδηγήσουν σε λανθασμένες εκτιμήσεις λόγω ψευδώς θετικών αποτελεσμάτων.

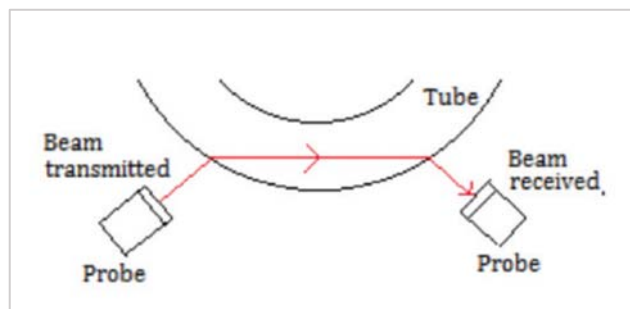
Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί εξωτερικά των αυλών χωρίς να χρειάζεται να αφαιρεθεί ο καταλύτης. Βέβαια αυτό περιορίζει το μήκος ελέγχου των αυλών [25].



Σχήμα 4.7 : Συσκευή ελέγχου αυλών με δινορεύματα [25].

- **Έλεγχος με υπερήχους (Ultrasonic Attenuation)**

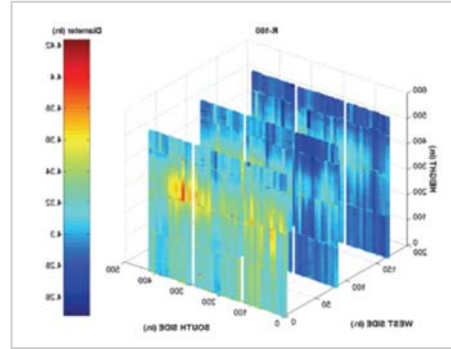
Η εφαρμογή της μεθόδου είναι βασισμένη στην μετάδοση κυμάτων ήχου υψηλής συχνότητας στο υπό εξέταση δοκίμιο, για τον εντοπισμό ασυνεχειών. Η πλέον κοινή τεχνική είναι η τεχνική παλμού-ηχούς, κατά την οποία ανακλάσεις επιστρέφουν σε ένα δέκτη, είτε εξαιτίας ατελειών είτε λόγω της γεωμετρίας του υπό εξέταση αντικειμένου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται εδώ και αρκετά χρόνια για την επιθεώρηση των αυλών διάφορων εφαρμογών. Σημαντικό είναι το καλιμπράρισμα των συσκευών με βάση το υλικό των αυλών. Πιο συγκεκριμένα, οι κεφαλές πρέπει να έχουν την κατάλληλη συχνότητα σε συνάρτηση με το μέγεθος των κόκκων του υπό εξέταση υλικού, το μήκος της διαδρομής της δέσμης και την απαιτούμενη ευαισθησία στον έλεγχο. Πλεονέκτημα και αυτής της μεθόδου, είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί εξωτερικά των αυλών, χωρίς να χρειάζεται να αφαιρεθεί ο καταλύτης. Βέβαια αυτό περιορίζει το μήκος ελέγχου των αυλών [25], [29].



Σχήμα 4.8: Έλεγχος με υπερήχους [25].

- **Μέτρηση του προφίλ του αυλού με χρήση Laser (Laser Profilometry).**

Η παραμόρφωση ερπυσμού πολλές φορές αναπτύσσεται με την μορφή της διόγκωσης του προφίλ του υλικού. Η μέτρηση της διαμέτρου με χρήση laser είναι μέθοδος ανέπαφη που χρησιμοποιεί χαμηλής εκπομπής laser για να μετρήσει την εσωτερική διάμετρο του αυλού. Απαιτείται ωστόσο αφαίρεση του καταλύτη για την μέτρηση της εσωτερικής διαμέτρου. Η αύξηση της διαμέτρου μπορεί να παρέχει μια γενική ένδειξη για την κατάσταση του αυλού. Τα αποδεκτά όρια αύξησης της διαμέτρου ποικίλουν ανάλογα με το υλικό. Για παράδειγμα στους χάλυβες HK-40 η αποδεκτή τιμή είναι της τάξης του 2-3%, ενώ στους χάλυβες HP-45 είναι από 5-7% [25], [29].



Σχήμα 4.9: Laser Profilometry [25].

- **Ραδιογραφία (Radiography)**

Στον τομέα των μη καταστροφικών ελέγχων, η ραδιογραφία (Radiographic Testing—RT) είναι μια από τις πιο σημαντικότερες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι, η οποία χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής διεισδυτικότητας. Οι ραδιογραφικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για τον έλεγχο των αυλών και τον εντοπισμό ρωγμών και εσωτερικών ελαττωμάτων. Ωστόσο, είναι μια μέθοδος αρκετά ευαίσθητη στον προσανατολισμό της ατέλειας, πράγμα που σημαίνει ότι κάποιες ρωγμές μπορεί να μην τις ανιχνεύσει. Απαιτείται αρκετές φορές και συμπληρωματικός έλεγχος με την μέθοδο UT με υπερήχους [25], [29].

- **Μεταλλογραφία με ρέπλικα (Replication)**

Η μεταλλογραφία με ρέπλικα είναι μια μη καταστροφική μέθοδος και είναι χρήσιμη για την επιτόπια αξιολόγηση της εξωτερικής επιφάνειας του αυλού, ανιχνεύοντας φαινόμενα υπερθέρμανσης, καθώς αυτά προκαλούν αλλαγές στην μικροδομή του υλικού. Η μεταλλογραφία με ρέπλικα είναι μια «σημειακή» μέθοδος και γι' αυτό χρησιμοποιείται μαζί με κάποια άλλη τεχνική εντοπισμού ατελειών. Μόνο τα προχωρημένα στάδια ερπυσμού μπορούν να εντοπιστούν μέσω της φορητής μεταλλογραφίας [25].

- **Μέτρηση του πάχους του τοιχώματος (Wall Thickness Measurement)**  
Οι μετρήσεις στο πάχος του τοιχώματος είναι χρήσιμες για να προσδιορίσουμε τις απώλειες πάχους εξαιτίας διάβρωσης και ενανθράκωσης ή και λόγω φαινομένων ερπυσμού [25].
- **Έλεγχος με διεισδυτικά υγρά (Dye Penetrant Testing-PT)**  
Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο τριχοειδές φαινόμενο και στην εφαρμογή ενός υγρού με υψηλή «διαβροχή». Ο έλεγχος με διεισδυτικά υγρά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση επιφανειακών ρωγμών στις συγκολλήσεις στις σωληνώσεις εισόδου και εξόδου (pigtails) [25], [29].

### **4.3.3 Έλεγχος της θερμικής διαστολής των αυλών (Tube Expansion Monitoring)**

Η επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας στον αυλό θα έχει άμεσο αντίκτυπο στην διαστολή του αυλού, η οποία μπορεί να ανιχνευθεί μέσω των συστημάτων και των εξαρτημάτων ανάρτησης των αυλών αναμόρφωσης ατμού. Η συντήρηση των συστημάτων αυτών είναι πολύ σημαντική για να διασφαλιστεί η επαρκής στήριξη των αυλών, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες λειτουργίας τους. Τα θερμά και ψυχρά σημεία των αναρτήσεων θα πρέπει να ξεχωρίζονται για τακτικό έλεγχο.

Το σύστημα ελέγχου διαστολής του αυλού (Tube Growth Monitor), είναι ένα σύστημα που μετράει την θερμική διαστολή των αυλών, δίνοντας ακριβείς πληροφορίες όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας τους, σχετικά με τις θερμοκρασίες που επικρατούν στον αυλό και δίνοντας αξιόπιστες πληροφορίες. Ένα τέτοιο σύστημα θα σημάνει συναγερμό όταν η διαστολή συσχετίζεται με θερμοκρασίες που ξεπερνούν τα όρια που έχει θέσει ο σχεδιασμός.

Το σύστημα ελέγχου των θερμικών διαστολών είναι αποτελεσματικό για περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία αυξάνεται ομοιόμορφα σε ολόκληρο το μήκος του αυλού, ή στο μεγαλύτερο μέρος του και όχι σε κάποια μεμονωμένα σημεία.

#### ***4.3.4 Αξιολόγηση της ζωής λειτουργίας των αυλών (Tube Life Assessment)***

Οι δύο πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι μέθοδοι για να προβλέψουμε την εναπομείνασα ζωή των αυλών, είναι η παράμετρος Larson-Miller και η μέθοδος Omega οι οποίες έχουν ενσωματωθεί σε οδηγίες και πρότυπα του Αμερικάνικου Ινστιτούτου Πετρελαίου (API) [32]. Και στις δύο μεθόδους, οι εισαγόμενες μεταβλητές έχουν σχέση με το υλικό, όπως για παράδειγμα η τάση και η θερμοκρασία. Οι ακριβείς ιδιότητες του υλικού καθώς και η ακριβής ιστορία λειτουργίας του θα πρέπει να χρησιμοποιείται και στις δύο μεθόδους για να παράγονται αξιόπιστα αποτελέσματα. Ενδεικτικές είναι οι προβλέψεις για την διάρκεια ζωής των αυλών με την μέθοδο LM στην μελέτη των Jian-hua et al [30], όπου αποδεικνύουν ότι μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 4.4% οδηγεί σε μια μείωση της διάρκειας ζωής λόγω θραύσης από ερπυσμό, της τάξης του 57.9%. Αντίστοιχη μελέτη των Hung Dao et al. [28], καταδεικνύει την μείωση της εναπομείνασας ζωής με την αύξηση της επιβαλλόμενης τάσης σε σταθερή θερμοκρασία.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήσαμε τα φαινόμενα γήρανσης και την εξέλιξη του ερπυσμού σε αυλούς αναμόρφωσης ατμού που αποσπάστηκαν από τον φούρνο διυλιστηρίου, μετά από 13 χρόνια λειτουργίας στα πλαίσια προγραμματισμένης συντήρησης. Το υλικό των αυλών είναι το ωστενιτικό κράμα HP-Nb (25Cr-35Ni-Nb) με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων Ti. Τα τμήματα που αποκόπηκαν είναι τρία για τον κάθε αυλό, που αντιστοιχούν σε ισόθερμη λειτουργία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες στους 830, 879, 910 °C, με την υψηλότερη θερμοκρασία να αφορά το κάτω μέρος των αυλών.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα και την αξιολόγηση αυτών όπως αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 3, μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Όλα τα δείγματα των αυλών παρουσιάζουν φαινόμενα προχωρημένης γήρανσης, τα οποία καταδεικνύονται μέσω των δευτερογενών κατακρημνίσεων των καρβιδίων, την διεύρυνση των καρβιδίων, όπως και την μετατροπή των  $M_7C_3$  καρβιδίων σε  $M_{23}C_6$  στους αυλούς C, όπου η θερμοκρασία είναι 910°C.
- Στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται αλλαγή της μορφολογίας των καρβιδίων από βελονοειδή σε πιο κυκλική μορφή, ενώ στις υψηλότερες παρατηρείται η διεύρυνση των καρβιδίων.
- Δεν παρατηρείται μετατροπή των MC καρβιδίων στην πυριτιούχα ένωση G-phase καθώς η παρουσία Ti εμποδίζει τον εκτεταμένο μετασχηματισμό των καρβιδίων NbC, μειώνοντας το κλάσμα όγκου της G-phase και συμβάλλοντας στην πιο λεπτή διασπορά των καρβιδίων.
- Στην εξωτερική επιφάνεια είναι φανερή η υποβάθμιση του υλικού, καθώς παρατηρούνται σημάδια οξείδωσης και μικρορωγμών.
- Παρατηρείται αύξηση στις τιμές της μικροσκληρότητας του υλικού στην εξωτερική επιφάνεια όπου έχουμε μεγάλη συγκέντρωση οξειδίων. Στους αυλούς C (880°C) στην εσωτερική επιφάνεια, παρατηρείται μικρή μείωση της σκληρότητας που οφείλεται πιθανά σε φαινόμενα απανθράκωσης ή διαλυτοποίησης των καρβιδίων.
- Παρατηρείται συνολικά μείωση της ολκιμότητας και ψαθυροποίηση του υλικού, η οποία υποδεικνύει την γήρανση του υλικού με την πάροδο των χρόνων και την

αύξηση της θερμοκρασίας. Παράλληλα, στα δοκίμια των αυλών B (880°C) και C (910°C) παρατηρείται μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό.

- Οι αυλοί δεν αστόχησαν πρόωρα ενώ δεν παρουσίασαν και μακρορωγμές ή κάποια εκτεταμένη αστοχία.
- Παρατηρούνται μεμονωμένες μικροοπές ειδικότερα στα δείγματα των αυλών B (880°C) και C (910°C), καταδεικνύοντας ότι το υλικό είναι στο δευτερογενές στάδιο ερπυσμού με μεμονωμένες οπές χωρίς συγκεκριμένο προσανατολισμό. Οι μικροοπές σχηματίζονται κύρια γύρω από τα προευθηκτικά καρβίδια στα όρια των ωστενιτικών κόκκων Η μέγιστη κλάση στην οποία κατηγοριοποιούνται οι αυλοί είναι η 2a (Advanced creep exposure, isolated cavities) με βάση το πρότυπο VGB-TW-507.
- Οι μικροοπές είναι οίονός για την συνένωση τους και την ανάπτυξη μικρορωγμών και στην συνέχεια μακρορωγμών και αστοχίας του υλικού εφόσον δεν είχε υπάρξει αντικατάστασή τους και συνεχιζόταν η λειτουργία τους.

Οι αυλοί αναμόρφωσης ατμού αποτελούν βασική κατασκευή στις εγκαταστάσεις παραγωγής αμμωνίας και υδρογόνου και πιθανή αστοχία τους ενδέχεται να έχει σοβαρές συνέπειες τόσο σε ζητήματα ασφαλείας όσο και σε ζητήματα απρόσμενης διακοπής της λειτουργίας των εγκαταστάσεων. Οι αυλοί αντιμετωπίζουν φαινόμενα ερπυσμού λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας και των τάσεων λόγω εσωτερικής πίεσης, και έτσι η λειτουργική τους ζωή είναι πεπερασμένη και υψηλά εξαρτώμενη από τις συνθήκες λειτουργίας, όπως καταδεικνύεται από την συνολική μελέτη που παραθέσαμε. Τα παραπάνω, καθιστούν κρίσιμη την ενσωμάτωση συστημάτων ολοκληρωμένης διαχείρισης των κρίσιμων αυτών κατασκευών, στις πρακτικές των εταιρειών (Catalyst Tubes Integrity Management Program).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ψυλλάκη Π. (2013) , «*Αστοχία υλικών σε μηχανολογικές εφαρμογές*», Σημειώσεις Τμήματος Μηχανολογίας ΤΕΙ Πειραιά, Αθήνα.
- [2] Παντελάκης Σ. & Τσερπές Κ, (2018) , «*Μηχανική Συμπεριφορά υλικών*», Εκδόσεις Τζιόλα Θεσσαλονίκη.
- [3] Χαϊδεμενόπουλος Γ. (2018) , «*Φυσική Μεταλλουργία*», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [4] GITTUS J. (1975), «*Creep viscoelasticity and creep fracture*», Applied Science Publishers, London.
- [5] Meyers M. & Chawla K. (2009), «*Mechanical behavior of Materials*», Cambridge University Press, New York.
- [6] Dowling N. (2009), «*Mechanical behavior of Materials*», Pearson Education Limited, England.
- [7] Λιάτης Χ. (2018), «*Μεταλλογραφία replica για την in situ αποτύπωση μικροδομής σε κρίσιμα τμήματα εξοπλισμού βιομηχανικών μονάδων*», Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Βόλος.
- [8] Μπατσούλας Ν. (1992) , «*Μαθηματική προσομοίωση της μηχανικής συμπεριφοράς μεταλλικών υλικών σε συνθήκες ερπυσμού*», Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πάτρα.
- [9] Hu Z. (2011) , «*Heat-Resistant Steels, Microstructure Evolution and Life Assessment in Power Plants*», *Thermal Power Plants* by Rasul M., In Tech, Croatia, 196-226.
- [10] Duka Devoll. (2014) , «*Συγκόλληση ανόμοιων υπερκραμάτων νικελίου και κοβαλτίου- μελέτη μικροδομής και μηχανικών ιδιοτήτων*», Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα.
- [11] Damir Hodžid, Ismar Hajro (2007), «*Assessment of microstructure degradation of creep exposed boiler steels*», *11th International Research/Expert Conference*, Trends in the development of machinery and associated technology, Tunisia, 05-09 September 2007.
- [12] Pertti Auerkari, Jorma Salonen, Kjeld Borggreen (1995) , «*Guidelines for evaluating in-service creep damage*», *Nordtest Project 1183-94 Final Report*, Espoo, VTT Manufacturing Technology, FORCE Institute, Denmark, August 1995.

- [13] Kubon Z, Kosnovska J, Kander L. (2018) , «Creep damage of low alloy steel after long term exposure and its evaluation by replica method», *METAL 2018*, Check Republic EU, 23-25 May 2018.
- [14] Μαρνέλλος Γ. (2013) «Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη.
- [15] Bonaccorsi L., Guglielmino E., Pino R. , Servetto C. , Sili A. (2014), «Damage analysis in Fe–Cr–Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnace», *Engineering Failure Analysis*, 36, 65-74 .
- [16] Gerard B. Hawkins, GBH Enterprises Ltd, (<https://www.slideshare.net/GerardBHawkins/steam-reforming-tube-design>, ανάκτηση Αύγουστος 2021).
- [17] Alvino A., Lega, D., Giacobbe, F., Mazzocchi, V., Rinaldi, A. (2010), «Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions», *Engineering Failure Analysis*, 17, 1526–1541.
- [18] Haidemenopoulos GN, Polychronopoulou K, Zervaki AD, Kamoutsi H, Alkhoori SI, Jaffar S (2019), «Aging Phenomena during In-Service Creep Exposure of Heat-Resistant Steels», *Metals*, 9 (7), 800.
- [19] Haidemenopoulos GN, Zervaki AD, Kamoutsi H, Polychronopoulou K (2022), «Creep rupture in HP-Nb refractory steel tubes due to short-term overheating», Accepted for publication in *European Journal of Materials*.
- [20] Κονδυλογιάννη Μ. (2018), «Μεταλλογραφική αξιολόγηση και κατάταξη βλάβης ερπυσμού σε δείγματα *Paralloy H39WM*», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Βόλος.
- [21] Barbabela, G.D., de Almeida, L.H., da Silveira, T.L., Le May I. (1991) ,«Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel», *Materials Characterization*, 26, 193–197.
- [22] Swaminathan, J., Guguloth, K., Gunjan, M., Roy, P., Ghosh, R. (2008), «Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes», *Engineering Failure Analysis*, 15, 311–331.
- [23] Wiczerzak K., Bala P., Dziurka R., Tokarski T. , Cios G. , Koziel T. , Gondek L. (2017), «The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and  $M_7C_3/M_{23}C_6$  carbides

reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy», *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 673-684.

- [24] Lionel M. (2018), «*Mechanical properties of MC multimetallic carbides in steel*», Doctoral thesis, Faculty of engineering science and technology laboratory of mechanical metallurgy, Laussane.
- [25] Elshekh B. (2020), «Effective reliability and safety management of steam reformer tubes», *Inspectionengineering Journal*, 26 (2), 37-47
- [26] Zareie-kordshouli P., Darvishi A. Lashani-zadehgan M. (2016), «Process and metallurgical evaluation of outlet pigtailed damage in the primary steam reformer of an industrial ammonia plant», *Engineering Failure Analysis*, 59, 279–291
- [27] da Silveira RM, Mónica P. Arenasa MP, Clara Johanna Pacheco CJ, da Cunha Rocha A, Eckstein CB, Bruno AC, Pereira GB, de Almeida LH, (2018), «Characterization of the oxide scale formed on external surface of HP reformer tubes», *Journal of Materials Research and Technology*, 7 (4), 578-583.
- [28] Dao VH., Song JS., Kim JY., Yoon KB. (2019), «Creep deformation characteristics of microalloyed HP40Nb steel at 950°C». *Journal of Mechanical Science and Technology*, 33 (10), 4813-4821
- [29] Ματίκας Θ. & Αγγελής Δ. (2015) , «*Μη καταστροφικοί έλεγχοι*», Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [30] Jian-hua P, Zeng C, Zhi-cao F, Yu-cheng W. (2018), «An experimental investigation on manifold failure and material deterioration», *International Journal of Pressure Vessels and Piping* , 162, 91–10.
- [31] Alessio D., Gonzalez G., Pirrone V.F., Iurman L., Moro L. (2012) , «Variation of Creep Properties in HP Steel by Influence of Temperature», *Procedia Materials Science*, 1, 104–109.
- [32] API (1988), «*Calculation of Heater Tube Thickness in Petroleum Refineries: API Recommended Practice 530*», 3rd ed., API, Washington, DC, USA.