

ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: ΑΙΤΙΑ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ



ΤΟΥ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ: ΧΑΛΑΤΣΟΠΟΥΛΟΥ ΜΙΧΑΗΛ Α.Μ.3875
ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΡ. ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΜΑ: ΑΙΤΙΑ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ**

**ΤΟΥ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ: ΧΑΛΑΤΣΟΠΟΥΛΟΥ ΜΙΧΑΗΛ Α.Μ.3875
ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΡ. ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ**

**ΒΕΒΑΙΩΝΕΤΑΙ Η ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΚΑΤΩ
ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Η ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

.....

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό τη μελέτη των αιτίων και συνεπειών του φαινομένου της διάβρωσης. Περιλαμβάνει εισαγωγή και ορισμό στο θέμα της διάβρωσης, καθώς και τα είδη της διάβρωσης και πως δημιουργούνται. Το κύριο περιεχόμενο της εργασίας είναι η εκτεταμένη μελέτη της διάβρωσης που προκαλείται από διάφορα μηχανικά και χημικά αίτια. Εκτεταμένοι παράγοντες σε σχέση με το περιβάλλον αναπτύχθηκαν για την περαιτέρω κατανόηση του συμβάντος. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η θερμοδυναμική της διάβρωσης, όπου η ανάλυση της μας επιτρέπει να διαπιστώσουμε ένα μέρος το πώς δρα η διάβρωση στα μεταλλικά στοιχεία που θα αναπτυχθούν αργότερα. Δεν θα μπορούσαμε να μην αναφέρουμε την κινητική, τους μηχανισμούς της διάβρωσης, καθώς και να αναφέρουμε γενικά τι συμβαίνει ακριβώς στα θαλάσσια επικαλυπτικά. Μια από τις μεταλλικές επιφάνειες που υπόκεινται στο φαινόμενο της διάβρωσης είναι και η μεταλλική κατασκευή του πλοίου το οποίο απαρτίζεται από διάφορα μέρη που θα δούμε στην συνέχεια. Αναφέρθησαν επίσης όλες οι ιδιότητες των ναυπηγικών υλικών και τους ρυθμούς διάβρωσης, σε διαφορετικά περιβαλλοντικά στοιχεία. Όσο εξελίσσεται η τεχνολογία σίγουρα θα βρεθούν ολοένα και περισσότεροι τρόποι αντιμετώπισης του φαινομένου της διάβρωσης. Σίγουρα όμως τότε δεν θα εξαλειφθεί σαν φαινόμενο όσο υπάρχουν πρωτογενείς και δευτερογενείς παράγοντες που δρουν τόσο στα μεταλλικά όσο και άλλης μορφής στοιχεία.

ABSTRACT

The present work has as aim the study of reasons and consequences of phenomenon of corrosion. It includes an introduction and definition in the subject of corrosion, as well as the types of erosion and how they are created. The main content of work is the extensive study of corrosion that is caused by various mechanic and chemical reasons. Extensive factors concerning the environment were developed for the further comprehension of the incident. Interest presents the thermodynamics of corrosion, where its analysis allows us to realise a part how the corrosion acts in the

metal elements that will be mentioned later. We could not leave out the kinetics, the mechanisms of corrosion, as well as report in general what's going on precisely in marine epikalyptika. One of the metal surfaces that being in the phenomenon of corrosion is also the metal structure of boat that is composed from various parts that we will see after. Were reported also the all attributes of naval materials and the rates of corrosion, in different environmental elements. As long as we develop the technology continuously, sure more ways of confrontation of phenomenon of corrosion will be found. Sure however it will not be eliminated as phenomenon, as long as primary and secondary factors exist acting so much in metal and other form of elements.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματά τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά και χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης αναγκαία και επιτακτική.¹

Δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητές τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λ.π.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

3

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα,

αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά, σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ό,τι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση, κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν, αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.⁵

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την αναφορά στα είδη της διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών και το πώς δημιουργούνται, τους παράγοντες και τα αίτια της τελικής μορφής του φαινομένου της διάβρωσης. Αναφέρονται επίσης πώς επηρεάζεται η διάβρωση από την θερμοκρασία, ποια είναι η κινητικότητα του φαινομένου και ποιοι οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί που δρουν. Τέλος, σκιαγραφούμε όλα τα ναυτικά υλικά και τις ιδιότητές τους καθώς και πώς δρα η διάβρωση στη μεταλλική κατασκευή του πλοίου. Όσο η τεχνολογία εξελίσσεται, τόσο περισσότερο θα εκμηδενιστεί το φαινόμενο της διάβρωσης και όλο και πιο εξελιγμένοι τρόποι θα εφευρεθούν για την αντιμετώπισή της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια όσοι ασχολούνται με τη διαχείριση και παρακολούθηση εμπορικών πλοίων, είναι μάρτυρες μιας συνεχούς προσπάθειας επίλυσης προβλημάτων που ανακύπτουν στο χώρο της ναυτιλίας, με την εισαγωγή νέων κανονισμών και διατάξεων. Οι κανονισμοί αυτοί δεν αφορούν μόνο σε τεχνικά θέματα, αλλά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα δραστηριοτήτων, που άπτονται της εμπορικής ναυτιλίας και θεσπίζονται από εθνικούς αλλά και από διεθνείς φορείς.²

Οι απαιτήσεις των νέων αυτών κανονισμών και διατάξεων επιφέρουν μια σειρά πρόσθετων οργανωτικών δυσκολιών και οικονομικών επιβαρύνσεων στις πλοιοκτήτριες εταιρίες, οι οποίες καλούνται να ανταποκριθούν κάτω από συνθήκες έντονου ανταγωνισμού στο χώρο της ναυτιλίας. Τα μεταπολεμικά χρόνια, η ελληνική εμπορική ναυτιλία επέδειξε θαυμαστή προσαρμοστικότητα και ικανότητα να ανταπεξέρχεται στα εκάστοτε προβλήματα, που είχαν σχέση κυρίως με τις αυξομειώσεις της παγκόσμιας προσφοράς και ζήτησης για θαλάσσια μεταφορικά μέσα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι Έλληνες πλοιοκτήτες, με την πείρα και τη διορατικότητά τους, σε συνεργασία με τα στελέχη και τα πληρώματά τους, μπόρεσαν να ξεπεράσουν τις δυσκολίες αυτές, οι οποίες κυριολεκτικά καταπόντισαν εμπορικούς στόλους άλλων, παραδοσιακά ναυτικών χωρών.⁴

Παράλληλα με τη θέσπιση των νέων κανονισμών, η πρόοδος της τεχνολογίας που σχετίζεται με το πλοίο έχει επιφέρει ριζικές αλλαγές τα τελευταία χρόνια. Η ανάπτυξη, αλλά και η εισαγωγή τεχνολογίας από άλλους χώρους, έχει αλλάξει σημαντικά τον τρόπο, με τον οποίο εργάζεται ο μελετητής ναυπηγός, λειτουργεί το ναυπηγείο, αλλά και εκτελείται η επισκευή του πλοίου και παρακολουθείται η κατάστασή του. Η εφαρμογή των σύγχρονων μεθόδων περιγραφής της συμπεριφοράς των μεταλλικών κατασκευών, που βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση υπολογιστικών μεθόδων, έχει επιτρέψει αφενός να υπάρχει μεγαλύτερη ακρίβεια και

αφετέρου να κατασκευάζονται μεγαλύτερες και πιο πολύπλοκες θαλάσσιες κατασκευές (εξέδρες εξόρυξης πετρελαίου), οι οποίες λειτουργούν στα πιο αφιλόξενα περιβάλλοντα της υδρογείου.⁶

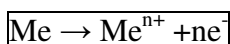
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Έχουν δοθεί κατά καιρούς από διάφορους οργανισμούς, διαφορετικοί ορισμοί για τη διάβρωση. Ένας από τους πληρέστερους είναι αυτός ο οποίος προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων κατά τον οποίο:

*“Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ’ επέκταση εκβηβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ’ επέκταση χημικής, κατ’ επέκταση μηχανικής, κατ’ επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού”.*⁸

Σε οποιοσδήποτε συνθήκες η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Η διάβρωση που χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητη, πραγματοποιείται σε φυσικό περιβάλλον: στον αέρα, σε γλυκό ή θαλασσινό νερό ή στο έδαφος. Σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (όπως χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λ.π.) η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται και σε αυτή την περίπτωση η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως εκβηβιασμένη. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Κατά τη διάβρωση, το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:⁹



Το φαινόμενο είναι επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Ως επιφάνεια του μετάλλου δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική, που περιλαμβάνει και τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής. Μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων

της διάβρωσης και μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας “πραγματική επιφάνεια σώματος-διαβρωτικό περιβάλλον” πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας.⁹

Είναι δυνατό να σχηματίζονται στην επιφάνειά του ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτή, με αποτέλεσμα το συνολικό βάρος να παραμένει σταθερό ή ακόμα και να αυξάνει. Έτσι, ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του.⁹

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και για τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την παρατήρηση ότι σε αυτά υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα).⁹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΩΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ

Από την άποψη των αποτελεσμάτων και της μορφής της, η διάβρωση διακρίνεται στα παρακάτω είδη:

3.1.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)

Στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, ένα ομοιόμορφο στρώμα περίπου σταθερού πάχους, που αποτελεί προϊόν διάβρωσης παρατηρείται η ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας. Η φύση του στρώματος του προϊόντος διάβρωσης υπαγορεύει και το ρυθμό της διάβρωσης (rate of corrosion). Αν το στρώμα είναι συνεχές και αδιαπέραστο, δεν αποσπάται, όταν το μέταλλο εφελκύεται και ξαναδημιουργείται, όταν για κάποιο λόγο προκληθεί κάποια εκδορά, τότε το στρώμα αυτό συμβάλει στην προστασία κατά της διάβρωσης. Η διάρκεια του προστατευτικού στρώματος εξαρτάται άμεσα από τη παρουσία του οξυγόνου στο νερό. Έλλειψη οξυγόνου οδηγεί σε διάβρωση με βελονισμούς.⁴ (Βλέπε εικόνα 1,2)

Η διαβρωτική ικανότητα του θαλασσινού νερού στους χάλυβες αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο, της ταχύτητας του νερού, της περιεκτικότητας σε διαβρωτικά στοιχεία.⁴

Η απώλεια βάρους είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ποσοστού διάβρωσης των μετάλλων, όταν έχουν υποστεί ομοιόμορφη διάβρωση. Σε αυτήν την μέθοδο, ένα δείγμα δοκιμής καθαρίζεται, ζυγίζεται, και μετριέται η επιφάνειά του. Έπειτα εκτίθεται για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, καθαρίζεται από τα προϊόντα διάβρωσης και ξαναζυγίζεται. Το ποσό

απώλειας μετάλλου, όπως μετριέται από την απώλεια βάρους χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η απώλεια στο πάχος του μετάλλου υποθέτοντας ότι η διάβρωση ήταν απολύτως ομοιόμορφη. Σε μερικές περιπτώσεις αυτό ελέγχεται περαιτέρω από τις μετρήσεις πάχους. Πρέπει να αναφερθεί ότι αυτά τα ποσοστά υπολογίζονται συνήθως από την απώλεια βάρους, παρά την απώλεια πάχους και ισχύουν μόνο εάν η διάβρωση ήταν ομοιόμορφη.⁵

3.1.2 Διάβρωση με Βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Πρόκειται για τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης ή για εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας σε βάθος. Όταν για κάποιο λόγο, για παράδειγμα έλλειψη οξυγόνου, διασπασθεί η ομοιογένεια του προστατευτικού οξειδίου, οι μικρές επιφάνειες, όπου εμφανίζεται η ανωμαλία, γίνονται άνοδοι ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ η υπόλοιπη επιφάνεια δρα ως κάθοδος. Αποτέλεσμα της δημιουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι η ταχεία γαλβανική διάβρωση.²

Οι αιτίες που μπορούν να οδηγήσουν γαλβανικά στοιχεία σε διάβρωση με βελονισμούς είναι αρκετές, όπως η διαφορά συγκέντρωσης οξυγόνου, θερμοκρασίας, ταχύτητας ροής και γενικότερα, κάθε διαφορά στις συνθήκες του περιβάλλοντος. Η διάβρωση με βελονισμούς, ιδιαίτερα στους ανοξειδωτους χάλυβες και στα κράματα αλουμινίου, συχνά επιταχύνεται, με την ύπαρξη στάσιμων νερών με χαμηλών σε περιεκτικότητα οξυγόνου.¹ (Βλέπε εικόνα 3)

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς, είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους, είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Το περιβάλλον που δημιουργεί κυρίως απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριούχων.⁴

Τα περισσότερα ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης, είναι αυτά

που προστατεύονται με λεπτά στρώματα οξειδίων, όπως ο χαλκός, ο ανοξείδωτος χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο. Μπορεί όμως να εμφανιστεί και στο κοινό χάλυβα, το σίδηρο, το μόλυβδο και πολλά άλλα μέταλλα.¹

3.1.3 Διάβρωση χαραγής

Μια σχισμή ή μια προφυλαγμένη περιοχή μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει συχνά αιτία έντονης εντοπισμένης διάβρωσης, εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Οποιαδήποτε κατάσταση που δημιουργεί μια διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου, μπορεί να προκαλέσει αυτό το είδος διάβρωσης. Ο βασικός μηχανισμός είναι ουσιαστικά ο ίδιος όπως στη γαλβανική διάβρωση, αλλά στην περίπτωση της διάβρωσης σε σχισμές, η κατευθυντήρια δύναμη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των περιοχών του ίδιου του μετάλλου που εκτίθεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και όχι η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που εκτίθενται στο ίδιο περιβάλλον.²

Τα ποσοστά διάβρωσης επηρεάζονται από το λόγο επιφανειών ανόδων/καθόδων όπως γίνεται στη γαλβανική διάβρωση. Στη διάβρωση χαραγής, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη ροή των ιόντων μπορεί επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον περιορισμό της διάβρωσης.⁴

Φαινόμενο που σχετίζεται με το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ο διαφορικός αερισμός. Αυτή η μορφή διάβρωσης είναι συχνά η δυσκολότερη στο να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού και είναι επίσης μια από τις πιο κοινές αιτίες της αστοχίας του ναυτικού εξοπλισμού.² (Βλέπε εικόνα 9)

3.1.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση

Μεταξύ δύο σε επαφή ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον υφίσταται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την

ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος). Αυτή η μορφή διάβρωσης επιτίθεται συνήθως στις συνδέσεις των μετάλλων, ή τις περιοχές όπου ένα κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται από άλλο.³

Για να ξεκινήσει μια γαλβανική διάβρωση θα πρέπει:

1. Τα μέταλλα πρέπει να είναι μακριά στη γαλβανική σειρά: Η γαλβανική ή ηλεκτροχημική σειρά ταξινομεί τα μέταλλα σύμφωνα με το δυναμικό τους, που μετριέται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα, Standard Calomel Electrode (S.C.E.). Τα αποτελέσματα δίνονται σε μορφή διαγράμματος παρόμοιο με αυτό που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα. Αυτό το διάγραμμα δείχνει ότι τα "ανοδικά" ή "λιγότερα ευγενή" μέταλλα, όπως το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο - είναι πιθανότερο να διαβρωθούν από εκείνα στο "καθοδικό" ή "ευγενές" στο τέλος της σειράς, όπως ο χρυσός και ο γραφίτης. Το κρίσιμο σημείο είναι η διαφορά στη δυναμικό των δύο υλικών.³
2. Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή: Τα δύο διαφορετικά μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή το ένα με το άλλο, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά.³
3. Η σύνδεση μετάλλων πρέπει να γεφυρωθεί από έναν ηλεκτρολύτη: Ένας ηλεκτρολύτης είναι απλά ένα ηλεκτρικά αγώγιμο ρευστό. Σχεδόν οποιοδήποτε ρευστό εμπίπτει σε αυτήν την κατηγορία, με το αποσταγμένο νερό ως εξαίρεση. Ακόμη και το νερό της βροχής είναι πιθανό να γίνει αρκετά αγώγιμο κάτω από την επίδραση των κοινών περιβαλλοντικών μολυσματικών παραγόντων. Εάν η αγωγιμότητα του υγρού είναι υψηλή (ένα κοινό παράδειγμα είναι θαλασσινό νερό), η γαλβανική διάβρωση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου θα είναι εξαπλωμένη σε μια μεγαλύτερη περιοχή, ενώ στα υγρά χαμηλής αγωγιμότητας η διάβρωση θα εντοπιστεί στην περιοχή του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κοντά στη σύνδεση.

Η θέση και η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από:

1. τη φύση τη διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος και την αγωγιμότητα του

περιβάλλοντος: σε μεγάλες επιφάνειες σε επαφή με διάλυμα υψηλής αγωγιμότητας π.χ. θάλασσα, η προσβολή μπορεί να επεκταθεί σε μεγάλη απόσταση από την επαφή και έτσι να γίνει λιγότερο επικίνδυνη, ενώ σε μαλακό νερό και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, η προσβολή παρουσιάζεται κοντά στις συνδέσεις και είναι πιο επικίνδυνη γιατί φθάνει μέχρι και δημιουργία αυλακώσεων μεγάλου βάθους.³

2. το λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια, με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο. Αν για παράδειγμα μια μικρή επιφάνεια ανόδου (το λιγότερο ευγενές μέταλλο, όπως το αλουμίνιο) που ενώνεται με μια μεγάλη επιφάνεια καθόδου (το ευγενέστερο μέταλλο, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας) θα οδηγήσει σε μια υψηλή πυκνότητα ρεύματος στο αλουμίνιο, και ως εκ τούτου ένα υψηλό ποσοστό διάβρωσης. Αντιθέτως εάν η επιφάνεια της ανόδου είναι μεγάλη έναντι αυτής της καθόδου, αυτό ελαττώνει τη διαβρωτική επίδραση, στις περισσότερες περιπτώσεις μέχρι το σημείο που κανένα πρόβλημα δεν εμφανίζεται.
3. την υγρασία, που είναι καθοριστικός παράγοντας εμφάνισης και εξέλιξης της γαλβανικής διάβρωσης (Βλέπε εικόνα 4).

3.1.5 Περικρυσταλλική διάβρωση

Το είδος αυτό της διάβρωσης εμφανίζεται στα περατωτικά όρια των μεταλλικών κόκκων όπου σχηματίζονται τοπικά γαλβανικά στοιχεία, είτε λόγω υψηλότερης κρυσταλλικής ενέργειας των σημείων αυτών, είτε λόγω συγκέντρωσης εκεί ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Για τον έλεγχο της εμφάνισης του συγκεκριμένου είδους διάβρωσης απαιτείται συχνά η μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων.⁷

Ειδική περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης αποτελεί η διάβρωση στη περιοχή των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων. Αντιμετωπίζεται με θερμική κατεργασία έξω από τη ζώνη ευαισθητοποίησης, ελάττωση του

περιεχόμενου άνθρακα κάτω από 0.03%, προσθήκη καρβιδίων Ta, Ti, Nb, κ.ά. ⁷

3.1.6 Εκλεκτική προσβολή

Εκλεκτική διάβρωση είναι η απομάκρυνση ενός μόνο στοιχείου από ετερογενές στερεό κράμα. Εμφανίζεται μόνο σε κράματα όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα δημιουργούν στερεό διάλυμα. Κατά τη διαβρωτική διαδικασία διαλύεται μόνο το λιγότερο ευγενές μέταλλο, ενώ το υπόλοιπο διατηρεί τη μεταλλική του μορφή, αλλά με μεγάλη μείωση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από τη σύνθεσή τους και αυξάνει με τη συγκέντρωση του ευγενέστερου συστατικού. ²

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΛΟΓΩ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ - ΑΙΤΙΩΝ

Στην πράξη υπάρχουν τύποι διάβρωσης που προκαλούνται από τη συντονισμένη δράση μηχανικών και χημικών παραγόντων. Ανάλογα με τη φύση των μηχανικών τάσεων που δρουν διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

4.2 ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

4.2.1 Μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο

α) Διάβρωση εκτριβής ή ρευστού

Πρόκειται για την αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής του μετάλλου, λόγω της σχετικής κίνησης του υγρού διαβρωτικού μέσου και της μεταλλικής επιφάνειας. Η διάβρωση εκτριβής αντιμετωπίζεται με επιλογή κατάλληλων υλικών, εισαγωγή φίλτρων για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, πρόσδοση ομαλής εσωτερικής επιφάνειας των σωληνώσεων για εύκολη αποστράγγιση, αποφυγή διακοπτόμενης και τυρβώδους ροής, επικάλυψη με διαφόρων ειδών επιστρώματα και χρήση αναστολέων.¹

β)Σπηλαιώδης διάβρωση

Σπηλαιώδης ονομάζεται το φαινόμενο, κατά το οποίο σε ένα ή περισσότερα σημεία ενός περιβρεχόμενου σώματος, η τοπική στατική πίεση είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού του υγρού στη θερμοκρασία που έχει αυτό και έτσι παρουσιάζεται ατμοποίηση του υγρού και δημιουργούνται φυσαλίδες σπηλαιώσης. Οι φυσαλίδες αυτές, μόλις μεταφερθούν σε κάποιο άλλο σημείο υψηλότερης πίεσης, υγροποιούνται πάνω στην επιφάνεια του στερεού. Έτσι, όταν καταρρέουν, δημιουργούνται μεγάλες πιέσεις, που καταπονούν μηχανικά και φθείρουν το στερεό σώμα, ανοίγοντας μικρούς κρατήρες και δημιουργώντας εσοχές και σπήλαια από την τοπική εξάχνωση του υλικού. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών και σε έλικες πλοίων¹ (Βλέπε εικόνα 5).

4.2.2 Μηχανική δράση ενός στερεού σώματος στο μέταλλο

Διάβρωση από τριβή

Ως διάβρωση από τριβή ορίζεται η προσβολή που συμβαίνει στη διεπιφάνεια δύο επιφανειών, μία τουλάχιστον εκ των οποίων είναι μεταλλική, όταν υπό φορτίο υφίστανται ελαφριά σχετική ολίσθηση η μία προς την άλλη.³

4.2.3 Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο

α) Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Είναι το πλέον καταστροφικό, από άποψη αποτελέσματος που επιφέρει το είδος αυτό της διάβρωσης και έχει μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις για πραγματικά μικρή απώλεια υλικού. Παρατηρείται όταν, σε επιφάνειες με εσοχές, από βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις, ασκούνται εξωτερικές φορτίσεις, που προκαλούν ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος, ακόμη και αν, οι αναπτυσσόμενες εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες του 10% της τάσης θραύσης της επιφάνειας.¹⁰

Στην αρχή της ρωγμής, παρουσιάζεται συγκέντρωση τάσεων, με αποτέλεσμα στην περιοχή αυτή η διάβρωση να είναι 10 περίπου φορές εντονότερη από τη διάβρωση στις πλευρές της. Έτσι, λαμβάνει χώρα ταχεία διάδοση της ρωγμής, με αποτέλεσμα την κατάρρευση του μεταλλικού στοιχείου. Οι κρατήρες, λοιπόν, που σχηματίζονται λόγω διάβρωσης, αποτελούν επικίνδυνες περιοχές για την έναρξη ρωγμών.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή τη μορφή διάβρωσης, είναι η σύσταση του κράματος, η επιβαλλόμενη φόρτιση, το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η θερμοκρασία και ο χρόνος¹⁰ (Βλέπε εικόνα 6).

β) Βλάβη από υδρογόνο

Προκαλείται από τη ρόφηση υδρογόνου από το μέταλλο, χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια.¹⁰

γ) Διάβρωση κόπωσης

Είναι η συνδυασμένη δράση διαβρωτικής προσβολής και κυκλικών τάσεων δηλ. γρήγορα εναλλασσομένων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων.

4.3 ΧΗΜΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

4.3.1 Θερμογαλβανική διάβρωση

Είναι η διάβρωση που προκαλείται από την εμφάνιση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής. Προκαλείται διαφορετική πόλωση του μετάλλου, οπότε δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές που οδηγούν σε τοπική προσβολή. Αντιμετωπίζεται με αποφυγή ανομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης ή θέρμανση τμήματος κατασκευής, κατάλληλο σχεδιασμό για αποφυγή επαφής με υγρά από εξωτερική πηγή διαφορετικής θερμοκρασίας και εξασφάλιση της συνέχειας της μόνωσης ή της επένδυσης.⁸

4.3.2 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση (Βακτηριακή διάβρωση)

Αυτός ο τύπος διάβρωσης καλείται επίσης μικροβιολογική ή αναεροβική διάβρωση και εμφανίζεται στις περιπτώσεις, όπου τοπικά περιβάλλοντα και συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη και κυριαρχία της βακτηριακής δραστηριότητας.

Περιληπτικά, τέτοιες συνθήκες είναι οι παρακάτω:

- στάσιμα (χωρίς οξυγόνο) νερά
- παρουσία βακτηριδίων, που τρέφονται με υδρογονάνθρακες, π.χ. αργό πετρέλαιο, ορισμένες επιστρώσεις ή μαλακές βαφές κ.λπ.
- παρουσία θειούχων ενώσεων στο θαλασσινό νερό (τα πιο συνηθισμένα βακτήρια «αναπνέουν» με θειούχες ενώσεις στη θέση του οξυγόνου)
- ιδανικές θερμοκρασίες για την ανάπτυξη βακτηρίων (20-40 °C).

Οι περιοχές του πλοίου, στις οποίες εμφανίζεται η βακτηριακή διάβρωση συνήθως είναι οι δεξαμενές πετρελαίου, οι δεξαμενές έρματος, οι σωληνώσεις φορτοεκφόρτωσης πετρελαίου στα δεξαμενόπλοια κ.λπ. Ορισμένες βασικές ενδείξεις για τη βακτηριακή δραστηριότητα είναι οι ακόλουθες:

- οσμή σήψης από υδρόθειο (το οποίο σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι άοσμο στον άνθρωπο, δηλητηριώδης και εύφλεκτο)
- η διάβρωση μπορεί να εμφανισθεί υπό τη μορφή βελονισμών μικρού μεγέθους
- το μαύρο χρώμα εξαφανίζεται σύντομα στον αέρα, εξαιτίας της οξειδωσης του θείουχου σιδήρου (Βλέπε εικόνα 7,8).

4.3.3 Ατμοσφαιρική διάβρωση

Στην ατμοσφαιρική διάβρωση, ο ηλεκτρολύτης είναι υγρασία από την ομίχλη, τη δροσιά, το θαλασσινό νερό ή άλλες πηγές.

Οι τρεις παράγοντες που έχουν την περισσότερη επιρροή στη διαβρωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας είναι:

- (1) το χρονικό διάστημα που οι επιφάνειες εκτίθενται στην υγρασία
- (2) το ποσοστό χλωριούχων από τη θάλασσα που φθάνει στην επιφάνεια
- (3) το ποσοστό των βιομηχανικών ρύπων (κυρίως οξέα) που φθάνουν στις επιφάνειες.

Σε όλα τα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα υπάρχει άφθονο οξυγόνο, κατά συνέπεια η διάβρωση των περισσότερων μετάλλων στα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα δεν περιορίζεται από το ποσό του παρόντος οξυγόνου και μπορεί να προχωρήσει γρήγορα υπό την παρουσία του ηλεκτρολύτη. Γενικά, οι λιγότερο διαβρωτικές

ατμόσφαιρες βρίσκονται στις ξηρές περιοχές (ερήμους) και οι πιο διαβρωτικές περιοχές είναι οι βιομηχανικές ή περιοχές κοντά σε ναυπηγεία. Η διαβρωτικότητα των υγρών τροπικών τοποθεσιών οφείλεται στην μεγάλης διάρκειας υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις, οι τοπικοί παράγοντες και τα χαρακτηριστικά του σχεδιασμού των κατασκευών έχουν συχνά τέτοια επιρροή στην εμφάνιση της διάβρωσης που υπερβαίνουν τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.⁸

4.3.4 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής

Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Τα ρεύματα αυτά μπορεί να προέρχονται από σιδηρόδρομους, διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας, κ.λ.π. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές. Αντιμετωπίζεται με κατάλληλη σύνδεση διατάξεων, ηλεκτρική μόνωση, επιφανειακά επιστρώματα, καθοδική προστασία, χρήση μη αγώγιμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων.¹¹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ – ΑΙΤΙΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω κάθε μέταλλο ή κράμα σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο έχει την τάση να διαβρωθεί ανεξάρτητα από το διαβρωτικό περιβάλλον που βρίσκεται. Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει ρόλο από την άποψη της ταχύτητας, της αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της.

Διακρίνουμε τους παρακάτω παράγοντες - αίτια διαβρωτικού περιβάλλοντος:

α. Ατμοσφαιρικός αέρας (ξηρός ή υγρός, καθαρός ή ρυπασμένος)

Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η διαβρωτική του δράση κυρίως οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτόν οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας (SO₂, NO_x, H₂S, NH₃).

β. Έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο)

Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος -μέταλλο-υγρός αέρας).

γ. Γλυκό νερό

Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

δ. Θαλασσινό νερό

Η διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα αλάτων, στο διαλυμένο σε αυτό οξυγόνο αλλά και στην ύπαρξη μικροοργανισμών που είτε παράγουν με το μεταβολισμό τους αποπαθητικοποιητικά ιόντα, είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

ε. Καυσαέρια ή θερμά αέρια

Τα περισσότερα καυσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν.

στ. Χημικό περιβάλλον

Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η

έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής.

ζ. Πυρηνικό περιβάλλον

Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό. Και αυτό γίνεται επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (προσφορά ενέργειας ενεργοποίησης).

12

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Με τη θερμοδυναμική (μακροσκοπική) εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, καθορίζονται τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησής της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που πραγματοποιείται κατά το φαινόμενο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όλα σχεδόν τα μέταλλα, εκτός από τα ευγενή, βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων και αποτελούν τα ορυκτά. Τα μεταλλεύματα, τα μείγματα δηλαδή των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις, είναι τα φυσικά προϊόντα από τα οποία εξάγονται τα μέταλλα. Είναι επομένως η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων. Η μετατροπή των μεταλλευμάτων σε μέταλλα πραγματοποιείται με πρόσληψη ηλεκτρονίων και αφαίρεση του οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τη μεταλλουργία. Η μετατροπή αυτή όμως είναι πράξη αντίστροφη της αυθόρμητης και απαιτεί την δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T \Delta S$), από την αρχική, αντίστοιχου μεταλλεύματος.

Επομένως τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά, σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους. Οπότε σύμφωνα

με τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο, έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, και να επανέλθουν στη φυσιολογική, σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, όπου θα μετατραπούν σε χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης οξείδια ή και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας, την ελεύθερη ενέργεια τους (F), ή την ελεύθερη ενθαλπία τους (G), ή το χημικό δυναμικό τους (μ), και αυξάνοντας την εντροπία τους (S).

Σύμφωνα με τη θεωρία του Wagner ανάμεσα στο μέταλλο ή στο κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Το μέταλλο ή το κράμα αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδο), αφού σε αυτό γίνονται οξειδώσεις, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο (κάθοδο) του γαλβανικού στοιχείου.¹⁰

Τα δυναμικά που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία και για μέταλλα που έχουν υποστεί ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειάς τους (χωρίς αταξίες δομής) βρίσκεται ότι είναι μεταξύ 320 – 450 mV, ενώ για μέταλλα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία (χωρίς ενεργά κέντρα δηλαδή) βρίσκεται μεταξύ 250 – 350 mV. Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων :

- i. Από πρόσμιξη αγενέστερου μετάλλου
- ii. Από πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική πρόσμιξη.
- iii. Από γεωμετρικές αταξίες δομής.
- iv. Από ενδόκοκες αταξίες δομής.
- v. Από διαφορικό αερισμό (εύκολη ή όχι, πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου).¹

Το ολικό δυναμικό, που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους πιο πάνω τρόπους, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Σύμφωνα με το κριτήριο της χημικής θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης, η αρνητική τιμή του $\Delta\mu^{\circ}_{ολ}$, δηλαδή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού, αποδεικνύει ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν οι θερμοδυναμικά επιτρεπτές για την έναρξη της διάβρωσης σε συνηθισμένη θερμοκρασία, ή και κάτω από αυτή και χωρίς υγρασία. Η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης είναι υψηλότερη από τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή λόγω των εμποδίων και των πεδύσεων, όπως η έλλειψη αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών, με τις οποίες εξασφαλίζεται η συνέχιση της διάβρωσης.. Το $\Delta\mu^{\circ}_{ολ}$ υπολογίζεται από τη σχέση : ¹

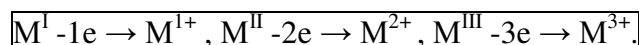
$$\Delta\mu^{\circ}_{ολ} = -E_0 n_e F'$$

όπου E_0 : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 25⁰C.

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν,

F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Η τιμή του κανονικού ($C=1$, $Mt=25^0C$) δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων καθορίζει την προδιάθεσή τους για διάβρωση. Τα δυναμικά του πίνακα της ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων είναι και τα δυναμικά διάβρωσής τους, αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση : ¹



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση. Σε περίπτωση που τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25⁰C, τότε το δυναμικό διάβρωσης υπολογίζεται από το νόμο του Nernst : ¹

$$E = E_0 - (RT/nF) \log (M^+)$$

απ' όπου βγαίνει το συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό της προδιάθεσης για διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πρόβλεψη αυτή

πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.¹

6.2 ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Σε ένα μεταλλικό αντικείμενο, η διαφορά θερμοκρασίας προκαλεί την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού, μεταξύ της θερμής και της ψυχρής περιοχής. Η ψυχρή ζώνη, που είναι πιο ηλεκτροθετική από τη θερμή, διαβρώνεται εντονότερα.⁴

Πρέπει να αναφέρουμε ότι η χημική σύσταση του νερού ποικίλει, ανάλογα με την εποχή του έτους, την τοποθεσία και το βάθος του νερού. Η επίδραση της χημικής σύστασης του νερού στη διάβρωση-κόπωση σε ναυπηγικούς χάλυβες δεν έχει εξετασθεί λεπτομερώς μέχρι σήμερα, υπάρχουν όμως διαθέσιμες αρκετές πληροφορίες, που είναι χρήσιμες για την αξιολόγηση παραγόντων, όπως η τιμή του pH και η περιεκτικότητά του σε οξυγόνο, καθώς και η σύσταση του θαλασσινού νερού σε εκβολές ποταμών.

Ένας παράγοντας που συμβάλει θετικά στην επίδραση της καθοδικής πόλωσης στην αντίσταση κατά της διάβρωσης-κόπωσης, είναι η μείωση του συντελεστού έντασης τάσης, στο χείλος της ρωγμής. Αυτό οφείλεται στην παρεμβολή ασβεστούχων ιζημάτων στις ρωγμές σε πολωμένα καθοδικά δοκίμια. Θα περιορισθούμε συνεπώς στη διατύπωση γενικών παρατηρήσεων, εφόσον δεν είμαστε σε θέση να ελέγξουμε τη δράση του κάθε παράγοντα, όταν η κατασκευή βρεθεί στο φυσικό περιβάλλον λειτουργίας της. Η επιμέρους δράση του pH σε χάλυβες που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα έχει μελετηθεί και συμπεραίνουμε πως αλκαλικά διαλύματα (με pH >12) είναι ευεργετικά για την κοπωτική ζωή του χάλυβα, αλλά το pH που κυμαίνεται στην περιοχή του ουδετέρου (6.5-8.3) έχει μικρότερη επίδραση στη δράση της κόπωσης.

Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο διαβρωτικό περιβάλλον είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που επιδρά στη διάρκεια ζωής μιας κατασκευής. Γενικά, η αντίσταση στην έναρξη και διάδοση της ρωγμής ελαττώνεται την με αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Εργαστηριακές δοκιμές σε ναυπηγικούς χάλυβες σε διάλυμα NaCl 5% έδειξαν σαφή βελτίωση, όταν το διάλυμα υπέστη εξαέρωση μέχρι βαθμού στον οποίο, η επιθετικότητα του διαβρωτικού αρχικά περιβάλλοντος ισοδυναμεί με αυτήν του ατμοσφαιρικού αέρα.⁴

Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε περιοχές της κατασκευής, όπου παρέχεται καθοδική προστασία. Πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι καθοδικά προστατευόμενα δοκίμια παρουσίασαν ελάχιστη ή καθόλου βελτιωμένη συμπεριφορά σε κόπωση, με τη μείωση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο περιβάλλον. Το ηλεκτρικό δυναμικό, που αποτελεί μέτρο οξειδωτικής δύναμης, παραμένει σταθερό σε όλες τις συνθήκες. Η διαφορά ήταν ότι υψηλότερες σε οξυγόνο θα απαιτούσαν υψηλότερη τάση, ώστε να παραμένει το δυναμικό στις προκαθορισμένες συνθήκες. Συνεπώς στις περιπτώσεις που η προστασία επιτυγχάνεται με θυσιαζόμενες ανόδους, η υψηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου στο νερό σημαίνει ταχύτερη κατανάλωση των ανόδων. Με τη σειρά της, η ανάλωση των ανόδων αλλάζει το δυναμικό και ακολουθούν σταδιακά ταχύτεροι ρυθμοί αύξησης της επιθετικότητας του περιβάλλοντος σε διάβρωση.

Οφείλουμε να αναφέρουμε και τη σημασία του οξυγόνου στη βιολογική ρύπανση. Σε περιοχές με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και με δείκτη οξύτητας pH από 5,5 έως 8,6 (σε ουδέτερο δηλαδή περιβάλλον), δρουν βακτηρίδια, τα οποία αφαιρούν το θείο με τη βοήθεια θεικών αλάτων και στη συνέχεια προκύπτει αφαίρεση του σιδήρου, με αποτέλεσμα ταχύτερους ρυθμούς γενικής διάβρωσης.

Συνεπώς, τυχόν αλλαγή στην περιεκτικότητα του οξυγόνου στο περιβάλλον επιφέρει αλλαγή και στο ηλεκτρικό δυναμικό. Και οι δύο αυτοί παράγοντες σχετίζονται με την εμφάνιση κοπωτικών φαινομένων και συνεπώς βλέπουμε ότι υπάρχει σαφής αλληλεπίδρασή τους.⁴

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης που διερευνά το φαινόμενο μακροσκοπικά, η κινητική της διάβρωσης μελετά τον μικροσκοπικό μηχανισμό της, δηλαδή την ταχύτητα και τις συνθήκες που επηρεάζουν τη δημιουργία και την εξέλιξη του φαινομένου, γεγονός που συμβάλει αποφασιστικά στην αντιμετώπισή του. Με εξαίρεση τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και ορισμένες περιπτώσεις της ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, όλα τα υπόλοιπα είδη διάβρωσης, ανεξάρτητα από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, των δράσεων που πραγματοποιούνται, της διάβρωσης και της κλίμακας, ανάγονται ποιοτικά στους δύο ακόλουθους μηχανισμούς:

- τον ηλεκτροχημικό μηχανισμό του Wagner και
- το χημικό μηχανισμό

7.1.1 Μηχανισμός κατά Wagner

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με αρνητικό πόλο το μέταλλο ή το κράμα και θετικό πόλο το διαβρωτικό

περιβάλλον. Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης.

Το παραπάνω γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο και τα ιόντα του μετάλλου, ακολουθώντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, οδεύουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον και σχηματίζοντας προϊόντα διάβρωσης, από τη διεπιφάνεια μετάλλου-προϊόντος διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Προς την ίδια κατεύθυνση οδεύει ισοδύναμος αριθμός ηλεκτρονίων. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από τη σχέση:

$$B = I t M / n_e F'$$

όπου, B : βάρος οξειδίου που παράγεται, [gr]

I : ένταση του ρεύματος, [A]

t : χρόνος, [sec]

M : μοριακό βάρος του οξειδίου

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοίον

F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης αρχικά καλύπτεται όλη η επιφάνεια από λιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Κατά το στάδιο αυτό και μέχρι πάχους 1000Å, η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο :

$$y^3 = Kt, \text{ όπου :}$$

y : πάχος προϊόντος διάβρωσης,

K : σταθερά της ταχύτητας,

t : χρόνος.

Στην συνέχεια, μετά το στάδιο αυτό, έχουμε την παραβολή εξάνθησης:

$$y^2 = Kt, \text{ για } y > 1000\text{\AA}$$

Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσής τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας.

Στην περίπτωση που η συνοχή του μετάλλου ή κράματος είναι πολύ μεγάλη, τότε δεν σχηματίζεται αξονική τρύπα, αλλά χωρίς να αλλάζει ο μικροσκοπικός μηχανισμός του φαινομένου, η χρονική εξέλιξη του φαινομένου δίνεται από την πιο κάτω σχέση, την πρώτη εξίσωση διάχυσης του Fick και η οποία είναι σπανιότερη της παραβολής εξάνθησης:

$$y = Kt$$

Η σταθερά της ταχύτητας K , στις πιο πάνω εξισώσεις, δίνεται από την σχέση:

$$K = 2 \cdot E_{\delta} \cdot \mu_{+} \cdot \mu_{e} \cdot u \cdot V_m / n_e \cdot F$$

και εξαρτάται, επομένως και η ταχύτητα της αντίδρασης, από :

- α. Το δυναμικό διάβρωσης (E_{δ}) .
- β. Τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου (μ_{+}), και των ηλεκτρονίων (μ_{e}) στο προϊόν διάβρωσης.
- γ. Την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης (u), επομένως και από την ένταση διάβρωσης.
- δ. Το μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης (V_m) .
- ε. Το σθένος του μετάλλου (n_e) .
- στ. Τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση :

$$\log K = - (q^*/(2.3 R T)) + \log A$$

όπου: $q^* = 18 \text{ Kcal/mol} = 76 \text{ KJ/mol}$, η ενέργεια ενεργοποίησης, T : απόλυτη θερμοκρασία, R : σταθερά των αερίων και A : σταθερά

Επισημαίνεται ότι η K αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχουν όμως και ορισμένες περιπτώσεις όπου παρατηρείται ελάττωση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί, με την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα και αυτό υπερκαλύπτει την αύξηση του αριθμού των άτακτων ιόντων και της ευκινησίας τους.

ζ. Την καθαρότητα και από την πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του E_d στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας, K , χρησιμοποιείται την σχέση :

$$E_d + (0,059/4) \cdot \log P_a$$

όπου P_a : η μερική πίεση αερίου, όταν είναι σε μίγμα (αέρας) ή η πίεση του αερίου, όταν είναι καθαρό.

η. Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων (αταξιών δομής).

Ο μηχανισμός Wagner είναι πολύ γενικής ισχύος και ισχύει για όλες τις ηλεκτροχημικές και ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης διαβρώσεις.⁶

7.1.2 Χημικός μηχανισμός

Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περίπτωση της ομοιόμορφης χημικής διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά. Στην εν λόγω περίπτωση, ισχύει ο γενικός μηχανισμός των διαλύσεων σε υγρά, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι, είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων, ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, οπότε ισχύει μια από τις εξισώσεις του Fick (ευθύγραμμη ή παραβολική), είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του

διαβρωτικού περιβάλλοντος, οπότε ισχύει η σχέση $y = e^{Kt}$.

Η ενέργεια ενεργοποίησης και στις δύο περιπτώσεις είναι $Q=6$ kcal/mol και η σταθερά της ταχύτητας K , είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προηγούμενης στοιβάδας.³

Και στον μηχανισμό της χημικής διάλυσης, υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος. Κατά συνέπεια, συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερεή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η τιμή του δυναμικού διάβρωσης δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο, που το επηρεάζει σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Επηρεάζει όμως την διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Έτσι, η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται ακόμα και από το ηλεκτρικό ρεύμα. Μάλιστα, αν η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα γίνει, σκόπιμα ή αυθόρμητα, τόσο γρήγορη, ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση να γίνει το βραδύτερο στάδιο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης. Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει: για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και για τη διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική.³

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8.1 ΓΕΝΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ

Η ρύπανση της γάστρας των πλοίων, είναι το σύνολο της ύλης, οργανικής και ανόργανης, η οποία με την πάροδο του χρόνου προσκολλάται στα ύφαλα του σκάφους. Οι οργανισμοί, που ρυπαίνουν τα ύφαλα είναι κυρίως οι βάλανοι, τα πολύζωα, σερπουλίδες, ασκίδια, σπόγγοι φύκη κ.λ.π. Οι οργανισμοί αυτοί, όπως φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί, κολλάνε στα πλοία κυρίως όταν αυτά είναι λιμενισμένα, δηλαδή όταν δεν ταξιδεύουν. Η προσκόλληση αυτή, εκτός από το να μεγαλώνει τη διάβρωση, εξαιτίας των εκκρίσεων των οργανισμών αυτών κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και της ανομοιογένειας που δημιουργούν, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία τραχιάς επιφάνειας της γάστρας, που προκαλεί επιβράδυνση του πλοίου και γι' αυτό πρέπει να καταπολεμάται. Η αύξηση λόγω της ρυπάνσεως, της ιπποδύναμης πρόωσης, για επίτευξη ορισμένης ταχύτητας μέσα σε ένα έτος, είναι της τάξεως των 24% (που ισοδυναμεί με ελάττωση της ταχύτητας κατά 8% περίπου για σταθερή ιπποδύναμη).

Το κόστος των θαλάσσιων επικαλυπτικών και των άλλων μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης των πλοίων έχει αλλάξει εντυπωσιακά με την πάροδο των χρόνων, και ειδικά τα τελευταία 10-15 έτη, λόγω των αλλαγών στα υλικά και της τεχνολογίας που χρησιμοποιείται, καθώς και λόγω των περιβαλλοντολογικών αλλαγών.

Μερικές από τις σημαντικότερες περιοχές του πλοίου που χρειάζονται προστασία είναι οι δεξαμενές έρματος, τα ύφαλα του πλοίου, το κατάστρωμα και οι δεξαμενές φορτίου.²

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9.1 Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΠΛΟΙΟΥ

Στις επιφάνειες ενός σκάφους που βρίσκονται πάνω από την ίσαλο, ο άνεμος και οι κυματισμοί μεταφέρουν πολύ μικρές σταγόνες θαλασσινού νερού. Οι διακυμάνσεις της σχετικής υγρασίας του αέρα προξενούν την εξάτμιση του νερού ή τη συμπύκνωσή του επάνω στις μεταλλικές επιφάνειες. Τα αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και ιδιαίτερα τα προϊόντα καύσης, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το υδρόθειο (H_2S), το διοξείδιο του θείου (SO_2), το τριοξείδιο του θείου (SO_3) και άλλα, διαλύονται στις σταγόνες της υγρασίας, ενεργοποιούν, από άποψη διάβρωσης, το λεπτό στρώμα του ηλεκτρολύτη και επιταχύνουν τη διάβρωση, ακόμα περισσότερο, επειδή η διαδικασία της συντελείται με την πλήρη συμμετοχή του οξυγόνου της ατμόσφαιρας.

Αυτή η ηλεκτροχημική διάβρωση είναι που ενδιαφέρει στο πλοίο, γιατί τα μέταλλα βρίσκονται σε ηλεκτρολυτικό περιβάλλον (θαλασσινό νερό). Όπως αναφέρθηκε, η κύρια αιτία που προκαλεί την οξείδωση (σκουριά) των μετάλλων είναι η επαφή τους με το νερό και το οξυγόνο, λόγω της επίδρασης του νερού και των χημικών ενώσεων του καταστρέφονται όλα τα μέρη του πλοίου, που έρχονται σε

επαφή με το νερό ή που καλύπτονται από υγρασία, εξαιτίας της συμπύκνωσης των υδρατμών που υπάρχουν στον αέρα, πάνω στις επιφάνειές τους. Άλλες αιτίες που πιθανόν να οδηγήσουν σε φθορά, λόγω διάβρωσης είναι: α) τα προϊόντα καύσης των συγκολλήσεων και τα πιτσιλίσματα από τα βασικά ηλεκτρόδια, που μπορούν να προκαλέσουν καταστροφή του επιχρίσματος και στις δύο όψεις της συγκόλλησης β) οι πηγές σκωρίασης, που δημιουργούνται από την εφαρμογή αντιρρυπαντικού επιστρώματος πάνω σε γυμνό μέταλλο. Τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα τοποθετούνται για την αποφυγή δημιουργίας αποθέσεων στο σκάφος, λόγω της παρουσίας φυκών και άλλων μικροοργανισμών. Περιέχουν όμως τοξικές ουσίες οι οποίες μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση, όταν έρθουν σε επαφή με το χάλυβα, επιφέροντας γαλβανική διάβρωση.¹

Στο στάδιο αυτό, αξίζει να αναφερθούν επιγραμματικά τα μέρη του πλοίου που αντιμετωπίζουν προβλήματα λόγω της διάβρωσης. Τα μέρη αυτά είναι:

1. το εξωτερικό περίβλημα
2. τα ελάσματα του κύριου καταστρώματος
3. οι δεξαμενές έρματος (ballast tank) και πόσιμου νερού
4. η προωαία και η πρυμναία δεξαμενή ζυγοστάθμισης
5. τα αμπάρια (cargo holds) στα bulk carriers, ειδικά όταν το φορτίο είναι κάρβουνο.
6. οι δεξαμενές φορτίου στα δεξαμενόπλοια λόγω της συχνής αλλαγής του είδους του φορτίου (αργό πετρέλαιο και έρμα κατά την επιστροφή)
7. η έλικα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

10.1 ΝΑΥΠΗΓΗΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥΣ

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική τεχνολογία είναι κατά πρώτο λόγο ο χάλυβας, τα κράματα αλουμινίου, ο χαλκός και τα κράματά του και κατά δεύτερο λόγο οι ανοξείδωτοι χάλυβες, το ουράνιο, το τιτάνιο και τα κράματα μαγνησίου. Το καθένα από αυτά τα μέταλλα μέσα σε ένα έντονο διαβρωτικό περιβάλλον, όπως είναι το θαλασσινό νερό, αντιδρά με διαφορετικό τρόπο.¹¹

10.1.1 ΧΑΛΥΒΕΣ (STEELS)

Είναι το κυριότερο ναυπηγικό υλικό. Οι διάφοροι χάλυβες συνιστούν κράματα Fe-C με περιεκτικότητα σε C μικρότερη ή ίση του 1.5% κατά βάρος. Οι χάλυβες που συνήθως χρησιμοποιούνται σήμερα χωρίζονται σε συγκεκριμένες κατηγορίες ανάλογα με τη χημική σύσταση και τις μηχανικές ιδιότητές τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι A, B, D και E.

Ρυθμοί διάβρωσης σε θαλασσινό νερό

Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται σημαντικά όταν ο χάλυβας είναι μερικώς βυθισμένος στο νερό, δηλαδή βρίσκεται στην τριεπιφάνεια νερού/μετάλλου/αέρα. Εκεί υπάρχει περίσσεια οξυγόνου, η οποία επιταχύνει τη διαδικασία της οξείδωσης. Το έλασμα που είναι πλήρως βυθισμένο στη λάσπη του πυθμένα έχει πολύ μικρούς ρυθμούς διάβρωσης, ακριβώς λόγω της έλλειψης οξυγόνου. Η ροή του νερού ενθαρρύνει την εμφάνιση της σκουριάς και όσο αυξάνεται η ταχύτητα του ρευστού, τόσο περισσότερο αυξάνεται ο ρυθμός διάβρωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η ροή του νερού παρασύρει τη σκουριά, που έχει ήδη δημιουργηθεί στην επιφάνεια του ελάσματος, με αποτέλεσμα η διαδικασία για τη δημιουργία της σκουριάς να ξαναρχίζει.³

Ο ρυθμός διάβρωσης των χαλύβων είναι επίσης δυνατό να αυξηθεί λόγω της παρουσίας μικροοργανισμών με τη βακτηριακή διάβρωση.

Άλλοι λειτουργικοί παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης της χαλύβδινης κατασκευής των πλοίων είναι οι ακόλουθοι:

- χρόνος σε κατάσταση ερματισμού
- θερμοκρασία φορτίου ή πετρελαίου
- καθοδική προστασία, σχεδιασμός και εφαρμογή συστήματος προστασίας με ανόδους
- τύπος και εφαρμογή επιστρώματος, καθώς και προετοιμασία της μεταλλικής επιφάνειας
- συντήρηση του συστήματος προστασίας από τη διάβρωση
- συχνότητα και μέθοδοι καθαρισμού των δεξαμενών
- καθαρό ή βρώμικο έρμα
- χρήση και τύπος συστήματος αδρανούς αερίου
- ταχύτητα και διαδρομές του πλοίου.

10.1.2 ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ (ALUMINIUM)

Το αλουμίνιο παρουσιάζει την εξής χαρακτηριστική συμπεριφορά: Ενώ έχει μεγάλη αντοχή στη διάβρωση εξαιτίας του στρώματος οξειδίου (Al_2O_3) που δημιουργείται στην επιφάνεια του, επειδή είναι χαμηλά στη γαλβανική σειρά, όταν απαλειφθεί η προστασία του στρώματος, διαβρώνεται με πολύ ταχείς ρυθμούς. Η χρήση του στη ναυπηγική οφείλεται κυρίως στο χαμηλό ειδικό του βάρος.

Το αλουμίνιο έχει ένα σκληρό προστατευτικό στρώμα οξειδίου, το οποίο σχηματίζεται μόλις το γυμνό μέταλλο εκτεθεί στον αέρα ή στο οξυγόνο που περιέχεται στο θαλασσινό νερό. Αυτό το στρώμα, το καθιστά γενικώς ανθεκτικό στη διάβρωση. Αλουμίνιο που δεν έχει επιστρωθεί και βρίσκεται σε θαλασσινό περιβάλλον, εμφανίζει εσοχές και αμμώδεις λοφίσκους σε όλη του την επιφάνεια.

Αυτή η αμμώδης άσπρη σκόνη μπορεί να είναι ανεπιθύμητη, δεν έχει όμως βλαβερές συνέπειες. Το πρόβλημα δεν είναι τόσο η φθορά όσο η εμφάνιση του μετάλλου.³

Το κύριο πρόβλημα του αλουμινίου και των κραμάτων είναι η γαλβανική διάβρωση. Το αλουμίνιο βρίσκεται χαμηλά στη γαλβανική σειρά και όταν έρθει σε επαφή με μέταλλα που βρίσκονται ψηλά στη γαλβανική κλίμακα, αντιδρά ηλεκτρικά, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ταχείς ρυθμοί διάβρωσης. Γι αυτόν το λόγο, αν πρόκειται να συνδεθεί κάποιο μέταλλο με το αλουμίνιο, το μέταλλο αυτό πρέπει να είναι κοντά του στη γαλβανική σειρά, όπως ο ψευδάργυρος και το κάδμιο, ή να γίνει προσπάθεια μόνωσης του ηλεκτρικού ρεύματος, για να αποφευχθεί η δημιουργία ηλεκτρολυτικού κελιού. Άλλα δύο βασικά προβλήματα του αλουμινίου είναι η χαμηλή θερμοκρασία τήξεώς του καθώς και το χαμηλό μέτρο ελαστικότητάς του.

10.1.3 ΧΑΛΚΟΣ (COPPER)

Ο χαλκός κάμπτεται εύκολα και χρησιμοποιείται κυρίως στις σωληνώσεις. Ο χαλκός διαβρώνεται σε πρόσκρουσή του με το νερό.

10.1.4 ΟΡΕΙΧΑΛΚΟΙ (BRASS)

Πρόκειται για κράμα χαλκού και ψευδαργύρου με κιτρινωπό χρώμα. Έχει μεγαλύτερη αντοχή από το χαλκό και ταυτόχρονα είναι φθηνότερο υλικό. Δύο βασικοί τύποι αυτού χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική, οι οποίοι καλούνται 70 (30% περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο) και τύπος 60/40. Οι τύποι αυτοί δεν χρησιμοποιούνται βυθισμένοι στο θαλασσινό νερό, γιατί σε ένα τέτοιο περιβάλλον, ο ψευδάργυρος αποδεσμεύεται από το κράμα. Ο ορείχαλκος χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές στο κατάστρωμα και σε ειδικές περιπτώσεις, όπως στα "ρύγια της έλικας, με κατάλληλη προστασία από ηλεκτρικό ρεύμα.³

10.1.5 ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ ΧΩΡΙΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟ

Είναι ο γνωστός μπρούτζος, ο οποίος είναι μέταλλο με ιδιότητες ανώτερες από του ορείχαλκου. Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του χαλκού είναι πιο ακριβός ως υλικό, αλλά έχει σαφώς καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, ακριβώς λόγω της μη περιεκτικότητάς του σε ψευδάργυρο. Χρησιμοποιείται μπρούτζος με νικέλιο και αλουμίνιο ή μπρούτζος με νικέλιο, αλουμίνιο και μαγνήσιο κυρίως στις έλικες, επειδή απαιτείται υψηλή ανθεκτικότητα κατά της διάβρωσης με βελονισμούς, της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση και κατά της επίδρασης της ταχύτητας του νερού.

10.1.6 ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΙ ΧΑΛΥΒΕΣ (STAINLESS STEELS)

Ο ανοξείδωτος χάλυβας είναι ένα σχετικά νέο μέταλλο στη ναυπηγική τεχνολογία. Τα πλεονεκτήματά του είναι το λαμπερό του χρώμα, η γυαλάδα του και το ότι διατηρεί την εμφάνισή του, δηλαδή δεν ξεθωριάζει. Έχει επίσης υψηλή αντοχή, μεγαλύτερη από πολλά κράματα χαλκού. Τέλος, είναι φθηνότερος από το μπρούτζο και το χαλκό, γιατί το κύριο συστατικό του είναι ο σίδηρος.³

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες οφείλουν την ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση, στο ότι περιέχουν χρώμιο. Το χρώμιο ως μέταλλο αντιδρά με το οξυγόνο πολύ γοργά και σχηματίζει ένα στρώμα οξειδίου, που ονομάζεται παθητικό στρώμα, με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Το παθητικό στρώμα είναι καθοδικότερο από το βασικό μέταλλο και όταν καταστραφεί, το γειτονικό βασικό μέταλλο, που είναι εκτεθειμένο στο θαλασσινό νερό, δρα ως θυσιαζόμενη άνοδος. Όταν το ποσοστό του χρωμίου ξεπερνά το 12%, η αντίσταση σε διάβρωση είναι σημαντική και η σκουριά παύει να είναι πρόβλημα.

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Τα αίτια και είδη διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών αναπτύχθηκαν πλήρως σε όλο το φάσμα της εργασίας – μελέτης. Ερευνήθηκαν οι περισσότεροι μηχανισμοί διάβρωσης, που θα μας επέτρεπαν να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η διάβρωση όχι μόνο στις μεταλλικές αλλά και στις υπόλοιπες επιφάνειες δεν θα πάψει ποτέ σαν φαινόμενο. Ωστόσο ολοένα περισσότεροι μέθοδοι, περισσότεροι τρόποι και περισσότερες μελέτες θα εκπονηθούν στο μέλλον για την διάγνωση και αντιμετώπιση της.

Βιβλιογραφία

1. Σκουλικίδη Θ., Βασιλείου Π., Διάβρωση και προστασία υλικών
2. Δ. Κ. Υφαντής, Υλικά: Διάβρωση και προστασία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2003
3. Lloyd's List events Conference : Prevention and management of marine corrosion, London 2003
4. Νίκη Κουλουμπή, Διάβρωση και προστασία, Ε.Μ.Π , Αθήνα 1994
5. Νικολάου Α. Πάντζαλη, χημεία
6. Πέτρος Α. Καρύδης, επιθεώρηση, συντήρηση και επισκευή της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου
7. <http://en.wikipedia.org>
8. <http://www.cto.gda.pl/index.php?id=207&L=1>
9. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/>
10. <http://www.azom.com/article.aspx?articleid=1177>
11. <http://www.materialsengineer.com/>
12. <http://www.corosion-doctors.org>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



(Εικόνα 1, 2) Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση



(Εικόνα 3)

Διάβρωση με βελονισμούς



(Εικόνα 4) Γαλβανική διάβρωση (χάλυβας-χαλκός)



(Εικόνα 5) Σπηλαιώδης διάβρωση



(Εικόνα 6) Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση



(Εικόνα 7,8) Βακτηριακή διάβρωση



(Εικόνα 9) Διάβρωση χαραγής

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη/ Abstract	1
Πρόλογος.....	3
Σκοπός της πτυχιακής	5
Κεφάλαιο 1	6
Εισαγωγή	6
Κεφάλαιο 2	8
Ορισμός της διάβρωσης	8
Κεφάλαιο 3	10

3.1	Είδη διαβρωσης και πως δημιουργούνται	10
3.2.1	Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)	10
3.2.2	Διάβρωση με Βελονισμούς (Pitting Corrosion)	11
3.2.3	Διάβρωση χαραγής	12
3.2.4	Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση	12
3.2.5	Περικρυσταλλική διάβρωση	14
3.2.6	Εκλεκτική προσβολή	15
	Κεφάλαιο 4	16
4.1	Είδη διάβρωσης λόγω διάφορων παραγόντων - αιτιών	16
4.2	Μηχανικοί παράγοντες	16
4.2.1	Μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο	16
4.2.2	Μηχανική δράση ενός στερεού σώματος στο μέταλλο	17
4.2.3	Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο	17

4.3 Χημικοί παράγοντες	18
4.3.1 Θερμογαλβανική διάβρωση	18
4.3.2 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση (Βακτηριακή διάβρωση)	19
4.3.3 Ατμοσφαιρική διάβρωση	20
4.3.4 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής	21
Κεφάλαιο 5	22
5.1 Παράγοντες – Αίτια διαβρωτικού περιβάλλοντος	22
Κεφάλαιο 6	25
6.1 Θερμοδυναμική της διάβρωσης	25
6.2 Διαφορά θερμοκρασίας	28
Κεφάλαιο 7	30
7.1 Κινητική της διάβρωσης και μηχανισμοί της διάβρωσης	30
7.1.1 Μηχανισμός κατά Wagner	30
7.1.2 Χημικός μηχανισμός	33
Κεφάλαιο 8	35
8.1 Γενική αναφορά στα θαλάσσια επικαλυπτικά	35

Κεφάλαιο 9
36

9.1 Η διάβρωση στη μεταλλική κατασκευή του πλοίου
36

Κεφάλαιο 10
38

10.1 Ναυπηγικά υλικά και οι ιδιότητες τους 38

10.1.1 Χάλυβες (STEELS)38

10.1.2 Αλουμίνιο (ALUMINIUM)39

10.1.3 Χαλκός (COPPER)40

10.1.4 Ορείχαλκοι (BRASS) 40

10.1.5 Κράματα χαλκού χωρίς ψευδάργυρο41

10.1.6 Ανοξείδωτοι χάλυβες (STAINLES STEELS)
.....41

Επίλογος 42

Βιβλιογραφία
43

Παράρτημα 44 -
46