



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

*Διπλωματική εργασία*

**« ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ-  
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥΣ**

**ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Γ. ΒΛΑΣΤΟΣ**

**Επιβλέπων Καθηγητής : Δ.Ι. ΠΑΝΤΕΛΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2010**

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, διαπίστωσα ότι η γνώση αποκτάται με κόπο και θυσίες.

Αυτή η διπλωματική εργασία αφιερώνεται σε όλους εκείνους που ασχολούνται με την έρευνα και δίνουν τη γνώση και τα «φώτα» τους σε όλο το κόσμο κάνοντάς τον καλύτερο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Παντελή Δημήτριο για τις συμβουλές και εύστοχες παρατηρήσεις του, που με βοήθησαν να ολοκληρώσω την εργασία μου.

Ευελπιστώ ότι η μελέτη αυτή θα αποτελέσει χρήσιμο βοήθημα για όποιον ασχοληθεί με τα κράματα χαλκού-νικελίου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους δικούς μου ανθρώπους που με στηρίζουν τόσα χρόνια.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ

- Πρόλογος	σελ 1
- Περιεχόμενα	2-6
- Εισαγωγή-περίληψη	7-8
- Introduction-summary	9-10

### ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

	σελ. 11-12
1.1 Σημασία της διάβρωσης	12-13
1.2 Γιατί διαβρώνονται τα μέταλλα	13-14
1.3 Ορισμός της διάβρωσης	14
1.4 Ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης	14-15
1.4.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	15
1.4.2 Ελευθέρα ενέργεια και δυναμικό ηλεκτροδίου	16-17
1.4.3 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά	17-18
1.4.4 Διαγράμματα pourbaix	18
1.4.5 Νόμος του faraday	19
1.4.6 Πόλωση	19-20
1.4.7 Παθητικοποίηση	21
Βιβλιογραφία πρώτου κεφαλαίου	

### ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

#### ΚΡΑΜΑΤΑ CU-NI-FE

	σελ 22
2.1 Κράματα χαλκού	22-23
2.2 Ιστορική αναδρομή κραμάτων Cu-Ni-Fe	23-26
2.3 Σύνθεση, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των χαλονικελίων 70/30 και 90/10	26-28
2.4 Γενικές πληροφορίες για την διάβρωση των κραμάτων Cu-Ni-Fe	28-29
2.5 Εφαρμογές και χρήσεις των Cu-Ni-Fe	29-30
2.6 Κράματα Cu-Ni-Al υψηλής αντοχής	30-31
2.6.1 Σύσταση και φυσικές και μηχανικές ιδιότητες	31-32
2.6.2 Συμπεριφορά στη γενική διάβρωση και στη βιομόλυνση	32
2.6.3 Συμπεριφορά στην erosion corrosion	
2.7 Ο ρόλος του ποσοστού του σιδήρου στην διάβρωση των κραμάτων 90-10 και 70-30	33-42

2.8 Διαφορές στη συμπεριφορά στην διάβρωση κράματος 70-30 πλήρως ανακρυσταλλωμένο και κράματος 70-30 με μη ολοκληρωμένη ανακρυστάλλωση σε δ/μ NaCl 3.5% κ.β	42-49
2.9 Διαφορές στη συμπεριφορά στη διάβρωση κραμάτων 90-10(σε τεχνητό θαλασσινό νερό) τα οποία έχουν ανοπτηθεί κάτω απο διαφορετικές συνθήκες	49-50
2.10 Διαφορές στη συμπεριφορά στην διάβρωση κραμάτων 90-10 με διαφορετικό ποσοστό σιδήρου(διαβρωτικό περιβάλλον: φυσικό θαλασσινό νερό) τα οποία έχουν διαφορετική μικροδομή λόγω της διαφορετικής θερμικής επεξεργασίας τους.	50-59
Βιβλιογραφία δευτέρου κεφαλαίου	60

### ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

#### ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ CU-NI-FE

3.1 Ρυθμοί διαβρώσεως σε φυσιολογικές συνθήκες	61-63
3.2 Πειράματα ελεύθερης διάβρωσης των χαλκονικελίων σε δ/μ NaCl	63-65
3.3 Σχηματισμός και σύνθεση της προστατευτικής μεμβράνης οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος	65-69
3.4 Εξήγηση της προστατευτικότητας της μεμβράνης οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος	69
3.4.1 Πειράματα ανοδικής πόλωσης με στατικό ηλεκτρόδιο	69-71
3.4.2 Πειράματα καθοδικής πόλωσης με στατικό ηλεκτρόδιο	72-74
3.4.3 Πειράματα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης με ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου	74-80
3.5. Συμπεράσματα για τη προστατευτικότητα της μεμβράνης οξειδίων	80
Βιβλιογραφία τρίτου κεφαλαίου	80-81

### ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

#### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟ ΣΤΡΩΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΕΩΣ(ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ: ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ)

4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	82-86
4.2 Επίδραση του pH	86-90
4.3 Επίδραση της υδροστατικής πίεσεως	90-91
4.4 Επίδραση του εναλλασσόμενου ρεύματος	91-92
4.5 Επίδραση σουλφιδίων(sulphide)	93-99

4.6 Επίδραση χλωρίου(chlorine)	99-103
4.7 Επίδραση αμμωνίας	103-105
4.8 Επίδραση προσθήκης ferrous sulphate στο διάλυμα θαλασσινού νερού	105
4.9 Επίδραση της ουσίας sodium-diethyl-dithiocarbamate(NaDDTC)	106-107
4.10 Επίδραση της benzotriazole(BTAH) σε διάλυμα 3.4% κ.β. NaCl παρουσία και απουσία σουλφιδίων	107-111
 Βιβλιογραφία τεταρτου κεφαλαιου	 111-112

## ΠΕΜΠΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΒΙΟΜΟΛΥΝΣΗ-ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

5.1 Γενικά για τη βιομόλυνση των κραμάτων χαλκού-νικελίου	113
5.2 Μελέτη της βιομόλυνσης στα κράματα 70-30 και 90-10 μέσα από πειράματα χρονικής διάρκειας 5 ετών	113-120
5.2.1 Συμπεράσματα-εξήγηση της αντίστασης των κραμάτων χαλκού-νικελίου στη βιομόλυνση	120-121
5.3 Βιολογική-μικροβιακή διάβρωση	121-122
5.3.1 Πειράματα σε φυσικό και τεχνητό θαλασσινό νερό	122-128
5.3.2 Μηχανισμός δράσης των βακτηρίων και μικροβίων στη διάβρωση των χαλκονικελίων	129-131
 Βιβλιογραφία πέμπτου κεφαλαίου	 131-132

## ΕΚΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

6.1 Αντίσταση στη μηχανική διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου	133-137
6.2 Επίδραση της αμμωνίας, του χλωρίου, των σουλφιδίων και της προσθήκης ιόντων σιδήρου στο θαλασσινό νερό	137-138
- χλώριο και ιόντα σιδήρου	139-141
- αμμωνία, χλώριο, ιόντα σιδήρου	141-143
- σουλφίδια, ιόντα σιδήρου, χλώριο	143-146
 Βιβλιογραφία έκτου κεφαλαίου	 146

## ΕΒΔΟΜΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

7.1 Διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου C70600(90-10) και C71640(70-30 με 2% Fe) σε απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας από 20 ° C έως 80 ° C τόσο με την παρουσία CO <sub>2</sub> όσο και με την απουσία αυτού	147-154
---	---------

7.2 Διάβρωση των C70600 και C71640 σε συνθήκες διάβρωσης από την πλευρά συμπίκνωσης του ατμού(ναρour side corrosion) στους 90-95 ° C τόσο με την παρουσία CO <sub>2</sub> και αέρα όσο και με την απουσία αυτών	154-158
7.3 Διάβρωση του C70600(90-10) και του C71500(70-30 με 0.6% Fe) μέσα σε διάλυμα HCl το οποίο περιέχει αέρα	158-160

Βιβλιογραφία εβδομού κεφαλαίου	160
--------------------------------	-----

## ΟΓΔΟΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΛΟΓΩ ΔΙΑΒΡΩΣΕΩΣ ΤΩΝ CU-NI-FE

8.1 Αστοχία σωλήνωσης θερμικού εναλλάκτη γλυκού νερού λόγω μικροβιακής διάβρωσης	161-164
8.2 Αστοχία σωλήνων θερμικού εναλλάκτη από C71500(70-30) σε διυλιστήριο	164-168
8.3 Αστοχίες σε συστήματα σωληνώσεων υποβρυχίων του Βασιλικού Πολεμικού ναυτικού του Ηνωμένου Βασιλείου εξαιτίας μικροβιακής διάβρωσης(MIC)	168-170
8.4 Αστοχίες που οφείλονται στη μηχανική διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου	170-174

Βιβλιογραφία ογδού κεφαλαίου	175
------------------------------	-----

## ΕΝΑΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΥΓΗ ΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΚΑΘΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

9.1 Γενικές αρχές σχεδιασμού συστημάτων ροής θαλασσινού νερού	176
- Βασικές αρχές για τον σχηματισμό μιας ικανοποιητικά αποδεκτής μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης στην επιφάνεια των κραμάτων χαλκού-νικελίου	176-179
- Συστάσεις για τη σωστή χλωρίωση του θαλασσινού νερού	179
- Γαλβανικές αλληλεπιδράσεις	179-180
- Συστάσεις για την αποφυγή της γαλβανικής διάβρωσης	180-181
9.2 Σχεδιασμός εγκαταστάσεων αφαλάτωσης	181-184
9.3 Χρησιμοποίηση των κραμάτων χαλκού-νικελίου σε γάστρες πλοίων	184-187
- γάστρα από μεταλλουργικά διαμορφωμένο έλασμα αποτελούμενο από χάλυβα στη μια εσωτερική πλευρά και μια δεύτερη εξωτερική πλευρά από κράμα χαλκού-νικελίου(Cu-Ni cladding)	187-188
- Προσθήκη διαμορφωμένων ελασμάτων από κράμα χαλκού-νικελίου σε ήδη διαμορφωμένη χαλύβδινη γάστρα(sheathing)	189-190
9.4 Πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου	190-193

Βιβλιογραφία ένατου κεφαλαίου	193-194
-------------------------------	---------

Συμπεράσματα

195-197

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση και στη βιομόλυνση των κραμάτων χαλκού-νικελίου στο θαλασσινό νερό έχει οδηγήσει στην ουσιαστική χρήση τους σε ναυπηγικές εφαρμογές για πολλά χρόνια. Η έρευνα πάνω σε αυτά τα κράματα άρχισε στη δεκαετία 1930 μετά από ανάγκη του Βρετανικού ναυτικού για ένα βελτιωμένο υλικό συμπυκνωτών. Ο 70-30 ορείχαλκος που χρησιμοποιούνταν εκείνη την εποχή δεν μπορούσε να αντέξει υψηλές ταχύτητες του θαλασσινού νερού χωρίς να αστοχήσει. Οι ιδιότητες του 70-30 κράματος χαλκού-νικελίου μεταβάλλονται με τα ποσοστά σιδήρου και μαγγανίου στο κράμα και κάποια ποσοστά βελτιστοποιούν την αντίσταση στις επιδράσεις της ταχύτητας, στη διάβρωση λόγω επικαθήσεων και στη διάβρωση με βελονισμούς. Ποσοστά 0.6% σιδήρου και 1.0% μαγγανίου επιλέχθηκαν τελικά. Επίσης το 90-10 κράμα χαλκού νικελίου έγινε αποδεκτό σαν υλικό συμπυκνωτών αλλά και σαν υλικό σωληνώσεων θαλασσινού νερού τόσο στο εμπόριο όσο και σε ναυπηγικές εφαρμογές.

Υπάρχουν δύο κύρια κράματα χαλκού-νικελίου που χρησιμοποιούνται σε ναυπηγικές εφαρμογές τα οποία είναι διαθέσιμα σε όλες τις μορφές παραγωγής. Αυτά τα κράματα έχουν 10% νικέλιο και 30% νικέλιο και είναι τα 90-10 και 70-30 κράματα χαλκού-νικελίου αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, προσθήκη σιδήρου και μαγγανίου σε συγκεκριμένα ποσοστά βελτιστοποιεί τη συμπεριφορά στη γενική διάβρωση και στην αντίσταση στο ρέον θαλασσινό νερό. Το κράμα με 30% νικέλιο είναι πιο ανθεκτικό και μπορεί να αντέξει μεγαλύτερες ταχύτητες του θαλασσινού νερού αλλά για τις περισσότερες εφαρμογές το κράμα 90-10 είναι αποδεκτό και μάλιστα έχει και χαμηλότερο κόστος, για αυτό και χρησιμοποιείται ευρύτατα. Επίσης αξιοπρόσεκτο αναφοράς είναι το κράμα χαλκού-νικελίου με 30% νικέλιο το οποίο περιέχει 2% μαγγάνιο και 2% σίδηρο το οποίο χρησιμοποιείται στη ζώνη απόρριψης θερμότητας σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης πολλαπλών σταδίων όπου απαιτείται υψηλότερη αντίσταση στη μηχανική διάβρωση. Οι μεταλλουργικές ιδιότητες, η θερμοκρασία αλλά και άλλοι παράγοντες επιδρούν στη διάβρωση των κραμάτων χαλκού νικελίου. Σε ναυτικά σκάφη το 90-10 κράμα χαλκού-νικελίου προτιμάται για πλοία επιφάνειας ενώ το 70-30 προτιμάται για υποβρύχια όπου απαιτείται μεγαλύτερη αντοχή γιατί υπάρχουν υψηλές πιέσεις. Επίσης αυτά τα κράματα χρησιμοποιούνται σε συμπυκνωτές εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας και σε σωληνώσεις πλατφορμών πετρελαίου και φυσικού αερίου. Τέλος μεγάλες ποσότητες των κραμάτων αυτών χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης και σε ναυτικές κατασκευές και γάστρες.

Η αντίσταση στη διάβρωση του θαλασσινού νερού αυτών των κραμάτων υπάρχει εξαιτίας της προστατευτικής μεμβράνης στην επιφάνεια του κράματος η οποία σχηματίζεται γρήγορα λόγω της έκθεσης στο καθαρό θαλασσινό νερό. Αυτή η μεμβράνη είναι σύνθετη και αποτελείται κυρίως από  $\text{Cu}_2\text{O}$  και υποξυχλωρίδιο του χαλκού. Το χρώμα της μεμβράνης μπορεί να είναι καφέ, πράσινο-καφέ ή καφέ-μαύρο.

Σε μιά ταχύτητα ροής 0.6m/sec ο ρυθμός διάβρωσης είναι μηδαμινός και είναι περίπου 0.002mm/year. Κανονικά ταχύτητες ροής μέχρι 3.5 m/sec δίνουν ικανοποιητική ασφάλεια σε σωληνώσεις. Αν η ταχύτητα του θαλασσινού νερού είναι μεγάλη τότε μπορεί να δημιουργηθεί στροβιλώδης ροή πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε μηχανική διάβρωση και πρόωρη αστοχία.



Τα κράματα χαλκού-νικελίου έχουν επίσης πολύ καλή αντίσταση σε βελονισμούς λόγω της ύπαρξης χλωρίου καθώς και στη διάβρωση χαραγής. Αυτού του τύπου οι τοπικές διαβρώσεις υπάρχουν κυρίως λόγω μικροβιακής διάβρωσης. Επίσης τοπική διάβρωση μπορεί να υπάρξει λόγω της χαμηλής ταχύτητας του θαλασσινού νερού. Επίσης απονικέλωση των κραμάτων 70-30 μπορεί να υπάρξει σε συμυκνωτές διυλιστηρίων όπου ατμοί υδρογονάνθρακα συμυκνώνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 150 ° C.

Η παρουσία της αμμωνίας και των σουλφιδίων μπορεί να προκαλέσει υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης. Αν η έκθεση γίνει σε μολυσμένο θαλασσινό νερό, ειδικά εάν αυτό γίνει στην αρχική λειτουργία του συστήματος τότε τα σουλφίδια δημιουργούν μια μεμβράνη η οποία έχει μαύρο χρώμα και αποτελείται κυρίως από χαλκούχο οξειδίο και σουλφίδια. Αυτή η μεμβράνη δεν είναι τόσο προστατευτική όσο είναι η μεμβράνη που δημιουργείται στο καθαρό θαλασσινό νερό και συνεπώς υψηλοί ρυθμοί διάβρωσης μπορούν να υπάρξουν. Τα σουλφίδια είναι παρόντα στο μολυσμένο θαλασσινό νερό, είτε ως απόβλητα βιομηχανιών, είτε όταν οι συνθήκες του νερού ευνοούν την ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων. Επίσης μπορούν να δημιουργηθούν και σε στάσιμες καταστάσεις σαν αποτέλεσμα αποσύνθεσης οργανικών υλικών.

Η προσθήκη θειϊκού άλατος σιδήρου μπορεί να μειώσει το ρυθμό διάβρωσης, τόσο σε καθαρό όσο και σε μολυσμένο θαλασσινό νερό. Επίσης οι ουσίες NaDDTC και η ουσία ΒΤΑΗ μειώνουν το ρυθμό διάβρωσης. Το χλώριο χρησιμοποιείται σαν ουσία για να εμποδιστεί η βιομόλυνση. Τα κράματα χαλκού-νικελίου αντέχουν στη χλωρίωση του θαλασσινού νερού. Όμως υπερβολική χλωρίωση μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στις σωληνώσεις.

Τα κράματα χαλκού-νικελίου έχουν εξαιρετική αντίσταση στη βιομόλυνση. Αυτό μειώνει τη συχνότητα καθαρισμού των συστημάτων σωληνώσεων και των συμυκνωτών και μειώνει τη φόρτιση λόγω κυματισμού, καθώς η απομάκρυνση των οργανισμών κοστίζει αρκετά στις κατασκευές παλατφορμών. Η απομάκρυνση της βιομόλυνσης γίνεται εύκολα.

## INTRODUCTION-SUMMARY

The excellent corrosion and biofouling resistance of copper-nickel alloys in seawater has led to their substantial use in marine service for many years. Development work began in the 1930s in response to a requirement by the British Navy for an improved condenser material. The 70-30 brass used at that time could not adequately withstand prevailing seawater velocities. Based on observations that the properties of 70-30 copper-nickel tended to vary with iron and manganese levels, a composition was sought to optimize resistance to velocity effects, deposit attack, and pitting corrosion. Typical levels of 0.6% iron and 1.0% manganese were finally chosen. Since the 1950s, the 90-10 alloy has become accepted for condenser service as well as for seawater pipe work in merchant and naval service.

There are two main copper-nickel alloy grades used in marine service which are generally available in most product forms. These are copper base alloys with either 10% or 30% of nickel and are described as 90-10 and 70-30 copper-nickel respectively. Both alloys contain small but important additions of iron and manganese which have been chosen to provide the best combination of resistance to flowing seawater and overall corrosion resistance. The 30% nickel alloy is stronger and can withstand higher seawater velocities but for most applications the 90-10 alloy provides good service at a lower cost and of the two alloys tends to be the one that is more widely used. Also worthy of mention is a modified 30% Ni alloy containing 2% Fe and 2% Mn, which is being used particularly in the heat rejection section of multistage flash desalination units where higher resistance to impingement corrosion is required. Also the metallurgical properties, the temperature and other factors influence to the corrosion of copper-nickel alloys. In naval vessels, the 90-10 copper-nickel is preferred for surface ships whereas the 70-30 alloy is used for submarines because its greater strength makes it more acceptable for the higher pressures encountered. These alloys are also used for power station condensers and offshore seawater pipe work on oil and gas platforms. Large quantities are selected for the desalination industry and they are additionally used for cladding and sheathing of marine structures and hulls.

The seawater corrosion resistance offered by copper-nickel alloys results from the formation of a thin, adherent, protective surface film which forms naturally and quickly upon exposure to clean seawater. The film is complex and predominantly comprises of cuprous hydroxychloride and cupric oxide. The film can be brown, greenish brown or brownish black.

At a flow rate of 0.6 m/sec the equilibrium corrosion rate is an almost negligible 0.002mm/year. Normally, design flow rates of up to 3.5 m/sec give a satisfactory safety factor for use in pipework systems. If water velocity is excessive, it can cause vortices leading to impingement attack which can cause premature failure.

Copper-nickel alloys also have good inherent resistance to chloride pitting and crevice corrosion. These types of localized corrosion exist mainly because of MIC corrosion. Also localized corrosion exists because of the low velocity of seawater. Also denickelification of 70-30 alloys has been encountered occasionally in refinery overhead condenser service, where hydrocarbon streams condense at temperatures above 150 °C.

The presence of ammonia and sulphides may cause higher corrosion rates. If exposed to polluted water, especially if this is the first service water to come in contact

with the alloy surface, any sulphides present can interfere with surface film formation, producing a black film containing cuprous oxide and sulfide. This is not protective as films formed in clean water and higher general corrosion rates can be experienced. Sulphides are present in polluted water either as industrial effluent or water conditions support the growth of sulfate reducing bacteria (SRB). They can also occur in stagnant conditions as a result of decompositions of organic matter.

Ferrous sulfate treatment has been found to suppress corrosion rates of copper-nickel in seawater in both polluted and unpolluted conditions. Also the sodium-diethyl-dithiocarbamate (NaDDTC) and the benzotriazole (BTAH) suppress corrosion rates of copper-nickel in seawater. Chlorine is used as an effective biocide. Copper-nickel tubing is resistant to chlorination at concentrations normally required to control biofouling. Excessive chlorination, however, can damage copper alloy tubing.

Copper-nickel alloys have a high inherent resistance to biofouling. This reduces the frequency of cleaning of piping systems and condensers, and decreases wave loading and fouling removal costs for platform structures. Fouling that does form is poorly adherent and thus easily removed.

# ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

### 1.1 Σημασία της διάβρωσης

Η διάβρωση παίζει σημαντικό ρόλο στη ζωή των ανθρώπων. Όλοι έχουν δει σκουριασμένα κομμάτια από σίδηρο, ενώ λίγοι είναι αυτοί οι οποίοι δεν έχουν αλλάξει τον παλιό θερμοσίφωνα του σπιτιού τους επειδή έσταξε. Σχεδόν όλοι έχουν παρατηρήσει ότι η επιφάνεια χάλκινων αντικειμένων χάνει τη στιλπνότητα της μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Άλλωστε, αυτό ήταν γνωστό από τη Μινωική εποχή δηλαδή 4000 χρόνια πριν, αφού ο χαλκός ήταν υλικό ευρείας χρήσης ακόμα και τότε. Πολλά από αυτά τα αντικείμενα βρίσκονται στο μουσείο Ηρακλείου Κρήτης, όπως νομίσματα, κοσμήματα, οικιακά σκεύη κ.τ.λ. Η απώλεια της στιλπνότητας οφείλεται στη δημιουργία διάφορων ενώσεων, κυρίως οξειδίων, υδροξειδίων στην επιφάνεια του χαλκού. (1)

Η σημασία της διάβρωσης είναι τεράστια σε ορισμένες περιπτώσεις, καθώς μπορεί να επιφέρει καταστροφές και αστοχίες στις κατασκευές ακόμα και ανθρώπινες απώλειες, ενώ το οικονομικό κόστος είναι μεγάλο. Ένα ατύχημα εξαιτίας της διάβρωσης των μετάλλων είναι το εξής: Τον Απρίλιο του 1996 έγινε μια πολύ ισχυρή έκρηξη στους υπονόμους της πόλης Γκουανταλαχάρα στο Μεξικό που στοίχισε τη ζωή σε 200 ανθρώπους, ενώ πάνω από 1500 άνθρωποι τραυματίστηκαν. Επίσης 1600 κτίρια έπαθαν πολύ σημαντικές ζημιές. Το κόστος των ζημιών υπολογίστηκε περίπου στα 75 εκατομμύρια δολάρια Η.Π.Α. Η έκρηξη οφειλόταν στην εσφαλμένη εγκατάσταση ενός σωλήνα νερού από έναν εργολάβο μερικά χρόνια πριν. Από αυτόν το σωλήνα υπήρχε διαρροή νερού, το οποίο έπεφτε πάνω σε μια σωλήνωση βενζίνης που βρισκόταν από κάτω. Η μείωση του πάχους της σωλήνωσης της βενζίνης λόγω της διαβρώσεως της από το νερό προχωρούσε, μέχρι που κάποια στιγμή άρχισε να διαρρέει βενζίνη στους υπόνομους. Έτσι έγινε η προαναφερθείσα έκρηξη. Η υπουργός δικαιοσύνης του Μεξικού ζήτησε την ποινική δίωξη ορισμένων υπευθύνων.

Ένα άλλο ατύχημα το οποίο συνέβη στο πλοίο τύπου bulk carrier “MV KIRKI” είναι το εξής: Το 1990 και ενώ το πλοίο έπλεε κοντά στις ακτές της Αυστραλίας, ολόκληρο κομμάτι της πλώρας αποκολλήθηκε από το πλοίο. Από θαύμα δεν υπήρξαν ανθρώπινες απώλειες, ενώ ευτυχώς η μόλυνση η οποία δημιουργήθηκε ήταν μικρή. Μάλιστα το πλοίο επισκευάστηκε κιόλας. Εκείνη την εποχή ήταν κοινή πρακτική να μην χρησιμοποιούνται ούτε σωστές επικαλύψεις ούτε καθοδική προστασία μέσα σε δεξαμενές έρματος. Έτσι, ούτε και στο συγκεκριμένο πλοίο εφαρμόστηκαν αυτές οι μέθοδοι προστασίας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί σοβαρή διάβρωση η οποία μείωνε το πάχος των ελασμάτων και σε συνδυασμό με τον όχι σωστό σχεδιασμό έναντι κοπώσεως, να υπάρξει αστοχία της κατασκευής. Επειδή και σε άλλα πλοία είχαν συμβεί παρόμοια φύσεως ατυχήματα εκείνη την εποχή (πάνω από 44 μεγάλα bulk carrier έπαθαν μεγάλες ζημιές το 1991 και 120 ναυτικοί έχασαν τη ζωή τους), η Αυστραλιανή κυβέρνηση ονόμασε την υπόθεση «πλοία της ντροπής». Στα προαναφερθέντα ατυχήματα καθώς και σε άλλα που έχουν γίνει κατά καιρούς, φαίνεται ότι ο παράγων άνθρωπος έπαιξε ένα σημαντικό ρόλο στην αστοχία της κατασκευής. Η διάβρωση είναι φυσικό φαινόμενο και δεν χρειάζεται την ανθρώπινη επέμβαση για να συμβεί. Χρειάζεται όμως την

ανθρώπινη επέμβαση για να ελαχιστοποιηθεί ή να μην υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες για να συμβεί. Στο ατύχημα του Μεξικού εάν ο εργολάβος είχε σχεδιάσει σωστά την εγκατάσταση, τότε δεν θα υπήρχε διαρροή και έτσι δεν θα υπήρχε το υδάτινο περιβάλλον για να διαβρώσει τη σωλήνωση της βενζίνης. Στο ατύχημα του bulk carrier “MV KIRKI” προφανώς δεν μπορούσε να εξαλειφθεί το διαβρωτικό περιβάλλον από τις δεξαμενές έρματος. Όμως μπορούσε να ελαχιστοποιηθεί η διάβρωση με τις απαιτούμενες μεθόδους προστασίας. Επίσης ο πιο σωστός σχεδιασμός της κατασκευής θα μείωνε τις πιθανότητες αστοχίας.

Η αστοχία μιας κατασκευής που μπορεί να οδηγήσει σε ατύχημα και οφείλεται στη διάβρωση, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι ο παράγων άνθρωπος είναι ο σημαντικότερος. Και αυτό γιατί για να λειτουργήσει μια εγκατάσταση χωρίς προβλήματα που να οφείλονται στη διάβρωση, όπως για παράδειγμα ένα σύστημα σωληνώσεων, πρέπει να έχουν επιλεγεί τα κατάλληλα υλικά, να υπάρχει γνώση για τις ομαλές συνθήκες λειτουργίας της εγκατάστασης οι οποίες πρέπει όσο το δυνατόν να διατηρούνται σταθερές και αφού το διαβρωτικό περιβάλλον είναι γνωστό, να έχουν βρεθεί τρόποι και τεχνικές για την ελαχιστοποίηση της διάβρωσης. Δηλαδή ο σχεδιασμός της εγκατάστασης τόσο από την κατασκευή της, όσο και από τον σωστό έλεγχο της λειτουργίας της, παίζει σημαντικό ρόλο. Όσο πληρέστερη είναι η κατανόηση του φυσικού φαινομένου της διάβρωσης για μια συγκεκριμένη εγκατάσταση, τόσο ελαχιστοποιείται η πιθανότητα αστοχίας της εγκατάστασης (λόγω διαβρώσεως). Και αυτό γιατί η κατανόηση αυτή θα οδηγήσει στον σωστό σχεδιασμό της. (2)

## 1.2. Γιατί διαβρώνονται τα μέταλλα

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε κατασκευές ή εγκαταστάσεις ή οπουδήποτε αλλού, δεν έχουν τη μορφή που είχαν όταν βρισκότουσαν σαν μεταλλεύματα στη γή. Τα μεταλλεύματα με τη βοήθεια της μεταλλουργίας μετατρέπονται στην τελική τους μορφή και έτσι αποκτούν τις ιδιότητες που πρέπει να έχουν για να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες κατασκευές ή εγκαταστάσεις. Αυτό έχει ως συνέπεια να υφίστανται διάφορες κατεργασίες που σημαίνει κυρίως αναγωγικές δράσεις και να μετατρέπονται σε μέταλλα ή κράματα. Για να γίνουν όμως αυτές οι κατεργασίες, χρειάζεται δαπάνη ενέργειας. Αυτό έχει ως συνέπεια η ενέργεια αυτή να μετατρέπεται σε επιπλέον εσωτερική ενέργεια στο υπό κατεργασία μέταλλευμα. Έτσι λόγω του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου, τα μέταλλα ή τα κράματα όταν υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες, έχουν την τάση να υποβαθμιστούν ενεργειακά και να αποκτήσουν την εσωτερική ενέργεια του μεταλλεύματος. Όταν λοιπόν κάποιο μέταλλο βρεθεί για παράδειγμα μέσα σε θαλασσινό νερό θα αρχίσει να οξειδώνεται, δηλαδή να διαβρώνεται, με την τάση να μετατραπεί στο μέταλλευμα από το οποίο προήλθε. Βέβαια υπάρχουν και εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα το χρυσό άγαλμα που βρίσκεται στη Μπανγκοκ στην Ταϊλάνδη και το οποίο είναι θερμοδυναμικά σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου (εικόνα 1.1) (3)



**Εικόνα 1.1-θερμοδυναμικά σταθερό  
άγαλμα από χρυσό**

### 1.3 Ορισμός της διάβρωσης

Θα δοθεί ο ορισμός της διάβρωσης όπως προτάθηκε απο την «διεθνή επιτροπή θαλάσσιας διάβρωσης και ρύπανσης υφάλων». Ορισμός: «Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη,κατά επέκταση εκβιασμένη,ηλεκτροχημικής,κατά επέκταση χημικής,κατά επέκταση μηχανικής,κατά επέκταση βιολογικής φύσης,αλλοίωσης της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια υλικού».

Η λέξη αυθόρμητη σημαίνει ότι όλα σχεδόν τα μέταλλα έχουν τη τάση να διαβρώνονται για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η λέξη «εκβιασμένη» σημαίνει ότι τα μέταλλα μπορούν να διαβρωθούν με πιο γρήγορους ρυθμούς όταν βρεθούν σε έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Ο ορισμός λέει απώλεια υλικού. Η απώλεια υλικού δεν σημαίνει κατα ανάγκη απώλεια μάζας ή βάρους, αλλά μετατροπή της αρχικής μορφής του μετάλλου σε άλλη μορφή. (4)

Με δυο κύριους τρόπους μπορούν να διαβρωθούν τα μέταλλα.

1. Υψηλής θερμοκρασίας ξηρή διάβρωση η οποία συμβαίνει όταν τα μέταλλα αντιδρούν με τα αέρια συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο τύπος είναι κυρίως χημικής φύσεως.
2. Ηλεκτρολυτική ή υγρή διάβρωση η οποία συμβαίνει όταν τα μέταλλα αντιδρούν με το περιβάλλον τους συνήθως σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ηλεκτροχημικής φύσεως κυρίως και εξαρτώνται από την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη όπως για παράδειγμα το θαλασσινό νερό.

Παρατήρηση: Μερικές φορές μπορεί να διαβρωθεί ένα μέταλλο σε υψηλή θερμοκρασία, αλλά η διάβρωση αυτή να είναι ηλεκτρολυτικής φύσεως με την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη. Προφανώς αυτού του είδους η διάβρωση δεν εντάσσεται στην πρώτη κατηγορία αλλά στη δεύτερη. (5)

#### 1.4 Ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης

Στην ενότητα 1.2 αναφέρθηκε ότι τα μεταλλεύματα μετά την κατεργασία που τους γίνεται μετατρέπονται σε μέταλλα και έτσι σαν μέταλλα έχουν αυξημένη εσωτερική ενέργεια από ότι τα μεταλλεύματα. Αυτό σημαίνει ότι όταν το μέταλλο βρεθεί σε έναν ηλεκτρολύτη, αυτή η αυξημένη εσωτερική ενέργεια πρέπει να «απελευθερωθεί». Ένας από τους τρόπους για να απελευθερωθεί είναι η ηλεκτροχημική διάβρωση, όπου τα άτομα του μετάλλου διαλύονται στο διάλυμα.

Ένα άτομο αποτελείται από ίσο αριθμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Είναι γνωστό ότι τα πρωτόνια είναι φορτισμένα θετικά ενώ τα ηλεκτρόνια είναι φορτισμένα αρνητικά. Τα ηλεκτρόνια είναι στενά «δεμένα» μέσα στον πυρήνα του ατόμου αλλά μερικά ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα και έτσι υπάρχει μια συνεχόμενη ανταλλαγή αυτών των ελεύθερων ηλεκτρονίων μεταξύ γειτονικών ατόμων. Όταν ένα άτομο χάνει ένα ηλεκτρόνιο ή περισσότερα, παύει να είναι ουδέτερο ηλεκτρικά και έτσι μετατρέπεται σε ένα θετικά φορτισμένο μεταλλικό ιόν. Όταν ένα μέταλλο τοποθετείται μέσα σε ένα διάλυμα, τα άτομα του έχουν την τάση να εισέρχονται μέσα στο διάλυμα μετατρέποντας σε θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα. Αυτή η συνεχόμενη διάλυση των ατόμων του μετάλλου ελέγχεται από το οριακό στρώμα των ιόντων που βρίσκονται ήδη στο διάλυμα και έτσι μια κατάσταση ισορροπίας επέρχεται γρήγορα. Συγκεκριμένα, η αγωγίμη μεταλλική επιφάνεια που έχει ελεύθερα ηλεκτρόνια δημιουργεί μια σύνθετη μεσοεπιφάνεια που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα. Αυτό συμβαίνει γιατί μόρια νερού τα οποία έχουν υποστεί πόλωση και συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρικά δίπολα, έλκονται από την αγωγίμη μεταλλική επιφάνεια δημιουργώντας ένα προσανατολισμένο στρώμα που αποτρέπει τα ιόντα που βρίσκονται ήδη στο διάλυμα να πλησιάσουν. Επίσης και τα ιόντα έλκουν μόρια νερού και έτσι απομονώνονται από την αγωγίμη επιφάνεια του μετάλλου. Το στρώμα των πλησιέστερων θετικά φορτισμένων ιόντων προς την αρνητικά φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια ονομάζεται εξωτερικό στρώμα Helmholtz. Έτσι δημιουργείται ένα διπλό ηλεκτρικό στρώμα. Το ηλεκτρικό πεδίο του διπλού αυτού στρώματος αποτρέπει την εύκολη μεταφορά φορτίου και έτσι περιορίζονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του μετάλλου. (6)

##### 1.4.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Εάν υποθεθεί ότι βυθίζεται ένα ηλεκτρόδιο Zn μέσα σε υδροχλωρικό οξύ τότε θα γίνει η εξής αντίδραση:  $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$  (a)

Εάν η παραπάνω αντίδραση γραφεί σε ιοντική μορφή, τότε θα έχω ότι:  $Zn + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow Zn^{+2} + 2Cl^- + H_2$ . Εάν απαλειφθούν τα  $2Cl^-$  τότε η αντίδραση γίνεται:  $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$  (b). Η τελευταία εξίσωση μπορεί να χωριστεί σε δυο ισοδύναμες αντιδράσεις, οι οποίες είναι:  $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$  (c) και  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (d)

Η αντίδραση (c) ορίζεται σαν ανοδική αντίδραση και είναι μια οξείδωση όπου το χημικό σθένος του Zn από 0 γίνεται +2 ενώ απελευθερώνονται 2 ηλεκτρόνια. Η αντίδραση (d) ορίζεται σαν καθοδική αντίδραση και είναι μια αναγωγή, όπου το σθένος του υδρογόνου μειώνεται από +1 σε 0, ενώ καταναλώνονται 2 ηλεκτρόνια.

Ο ψευδάργυρος διαλύεται στο διάλυμα απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Αυτά τα ηλεκτρόνια μεταναστεύουν σε γειτονικές επιφανειακές περιοχές, όπου αντιδρούν με τα ιόντα  $H^+$  που βρίσκονται στο διάλυμα και έτσι δημιουργείται  $H_2$ .

Γενικά η ανοδική αντίδραση ενός μετάλλου που έτσι συμβαίνει η διάβρωση είναι:  $M \rightarrow M^{+n} + ne^-$  όπου  $n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται. Υπάρχουν πολλές καθοδικές αντιδράσεις οι οποίες γίνονται στην μεταλλική διάβρωση. Οι κυριότερες είναι οι εξής:

- Σχηματισμός υδρογόνου:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- Αναγωγή οξυγόνου(όξινα διαλύματα):  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- Αναγωγή οξυγόνου(ουδέτερα ή βασικά διαλύματα):  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- Αναγωγή μεταλλικού ιόντος:  $M^{+3} + e^- \rightarrow M^{+2}$
- Εναπόθεση μετάλλου:  $M^+ + e^- \rightarrow M$

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάβρωση μπορούν να συμβούν περισσότερες από μια αντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής. Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται, τότε μεταλλικά ιόντα διαλύονται στο διάλυμα. Για παράδειγμα εάν το  $HCl$  περιείχε αέρα τότε μπορούν να συμβούν 2 καθοδικές αντιδράσεις. Η μια είναι ο σχηματισμός του υδρογόνου, ενώ η άλλη είναι η αναγωγή του οξυγόνου. Στην επιφάνεια του  $Zn$  βρίσκονται δυο ηλεκτρόνια τα οποία πρέπει να καταναλωθούν. Επειδή η ταχύτητα της οξείδωσης και της αναγωγής πρέπει να είναι ίσες, εάν αυξηθεί ο ρυθμός της ολικής αναγωγής, τότε αυξάνεται ο ρυθμός διάλυσης του  $Zn$ . Έτσι, όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο είναι περισσότερο διαβρωτικά από όξινα διαλύματα χωρίς αέρα. Έτσι λοιπόν φαίνεται καθαρά ότι στη διάβρωση δεν παίζουν ρόλο μόνο οι αντιδράσεις οξείδωσης, αλλά παίζουν ρόλο και οι αντιδράσεις αναγωγής, οι οποίες μπορεί να αυξήσουν ή να μειώσουν τον ρυθμό διάβρωσης. (7)

#### 1.4.2 Ελεύθερη ενέργεια και δυναμικό ηλεκτροδίου

Στην αντίδραση (α) της ενότητας 1.4.1 υπάρχει μια αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια η οποία συμβολίζεται με  $\Delta G$ . Δηλαδή τα αντιδρώντα της αντιδράσεως αυτής έχουν κάποιο ποσό ελευθέρως ενέργειας και τα προϊόντα ένα άλλο ποσό ενέργειας. Η διαφορά μεταξύ της ενέργειας των προϊόντων και της ενέργειας των αντιδρώντων είναι το  $\Delta G$ . Η αντίδραση (α) όπως αναφέρθηκε μπορεί να γραφεί σαν την αντίδραση (β). Η μεταβολή της ελευθέρως ενέργειας  $\Delta G$  ορίζεται ως:  $\Delta G = -n f E$  όπου  $n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται,  $F$  η σταθερά του Faraday και  $E$  το δυναμικό το οποίο αποκαθίσταται όταν υπάρξει ισορροπία. Το αρνητικό πρόσημο στην παραπάνω σχέση σημαίνει ότι για θετικό δυναμικό  $E$  τελικά το  $\Delta G$  είναι αρνητικό. Η αντίδραση (α) μπορεί να χωριστεί στις αντιδράσεις (c) και (d). Στην ανοδική αντίδραση  $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$  αντιστοιχεί δυναμικό  $E_a$  ενώ στην καθοδική αντίδραση  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  αντιστοιχεί δυναμικό  $E_k$ . Πρέπει να ισχύει ότι  $E = E_a + E_k$ . Τα δυναμικά  $E_a$  και  $E_k$  ονομάζονται ηλεκτροδιακά δυναμικά ημιστοιχείου (half-cell electrode potential). (8)



### 1.4.3 Πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά

Στον πίνακα 1.2 φαίνονται τα πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά ημιστοιχείου. Σε αυτόν τον πίνακα παρατίθενται και οι αντιδράσεις αναγωγής διαφόρων μετάλλων. Σε κάθε μια αντίδραση ανάγωγης αντιστοιχεί και ένα πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό. Αυτός ο πίνακας δημιουργήθηκε για να καθορίσει ποιο μέταλλο είναι καθοδικό και ποιο είναι ανοδικό ή ενεργό. Και αυτό γιατί δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί το ηλεκτροδιακό δυναμικό ενός μετάλλου εάν δεν χρησιμοποιηθεί ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Έτσι λοιπόν με συγκεκριμένες συνθήκες έχει μετρηθεί το πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό κάθε μετάλλου. Αυτή η μέτρηση έχει γίνει με το λεγόμενο πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.(SHE). Θεωρείται ότι για την αντίδραση  $2\text{H} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  το πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό ημιστοιχείου είναι ίσο με μηδέν. Κοιτάζοντας τον πίνακα αυτόν κάποιος μπορεί να αποφανθεί εάν ένα μέταλλο είναι πιο ενεργό σε σχέση με κάποιο άλλο. Έτσι για παράδειγμα το Mg απελευθερώνει πιο εύκολα ηλεκτρόνια σε σχέση με τον Cu και αυτό γιατί έχει πιο μικρό πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό από τον χαλκό. Μάλιστα, το πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό του Mg είναι αρνητικό. Έτσι το Mg οξειδώνεται πιο εύκολα σε σχέση με τον Cu. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι όσο πιο ψηλά βρίσκεται στον πίνακα αυτόν ένα μέταλλο τόσο πιο καθοδικό είναι σε σχέση με τα μέταλλα που βρίσκονται κάτω από αυτό.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2-Πρότυπα δυναμικά ημιστοιχείου(SHE)**

Αντίδραση	Πρότυπο δυναμικό(volts, SHE)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.498
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.358
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{PH}=0)$	+1.229
$\text{Pt}^{2+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1.118
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.957
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{PH}=7)$	+0.820
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{PH}=14)$	+0.401
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.342
$2\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.150
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.138
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-(\text{PH}=7)$	-0.413
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.477

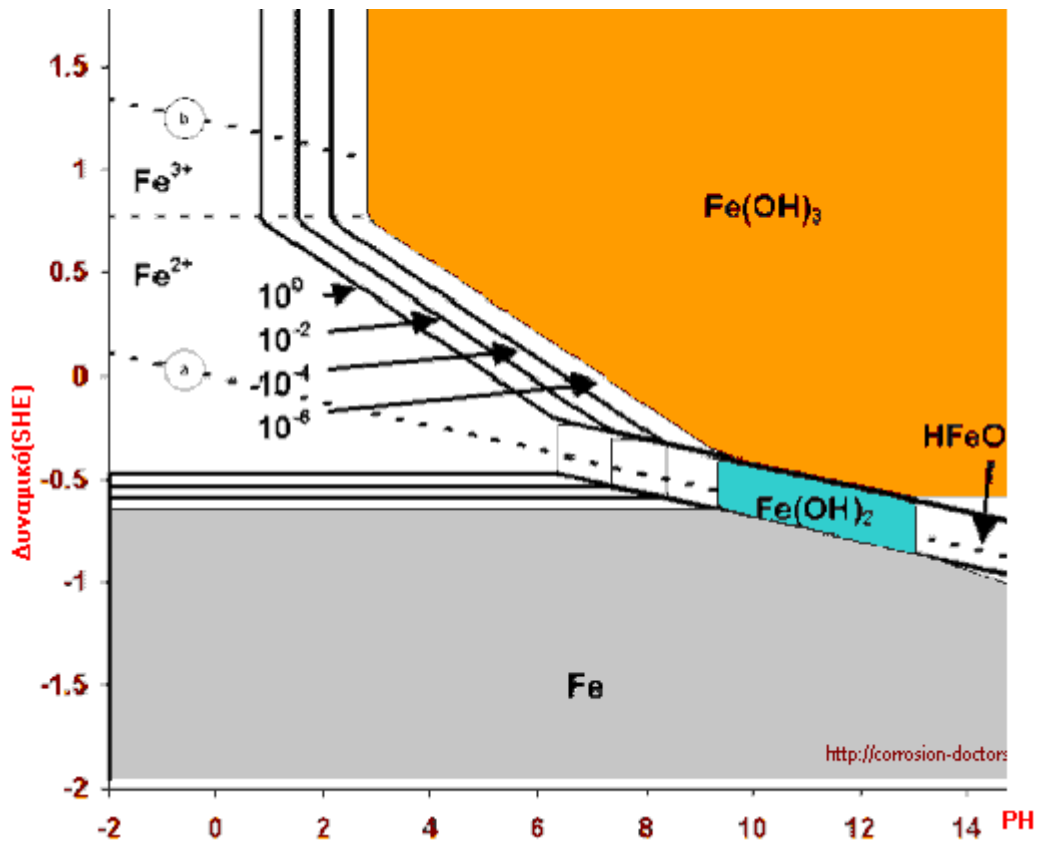
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.762
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}(\text{PH}=14)$	-0.828
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.372
$\text{Na}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.710
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.931

**Παρατήρηση:** Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πρότυπα ηλεκτροδιακα δυναμικά ημιστοιχείου αναφέρονται σε ηλεκτρόδια όπου αντιδρώντα και προϊόντα έχουν συγκέντρωση μονάδας και βρίσκονται στους 25<sup>0</sup> C. Σε διαφορετική περίπτωση όπου η συγκέντρωση των αντιδρώντων και των προϊόντων δεν είναι 1N ή η θερμοκρασία είναι διαφορετική από 25<sup>0</sup> C χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nerst για να βρεθεί το δυναμικό ενός συστήματος. Η εξίσωση του Nerst έχει ως εξής:  $E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nf} \log\left(\frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}}\right)$  όπου  $E_0$  το πρότυπο ηλεκτροδιακο δυναμικό ημιστοιχείου(SHE), R η σταθερά των αέριων, T η απόλυτη θερμοκρασία, n ο αριθμός των ανταλλάσσομενων ηλεκτρονίων και  $a_{\text{oxid}}$ ,  $a_{\text{red}}$  οι συγκεντρώσεις των οξειδωμένων και των αναγόμενων στοιχείων αντίστοιχα. (9)

#### 1.4.4 Διαγράμματα Pourbaix

Όπως ήδη ειπώθηκε τα πρότυπα ηλεκτροδιακα δυναμικά είναι πολύ χρήσιμα για τον προσδιορισμό της διάβρωσης κάθε μέταλλου. Για παράδειγμα επειδή ο χαλκός είναι πιο καθοδικός σε σχέση με το υδρογόνο(όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2) ο χαλκός δεν θα διαβρωθεί σε όξινα διαλύματα. Όμως εάν υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο στο όξινο διάλυμα τότε μπορεί να γίνει αναγωγή του οξυγόνου και έτσι να συμβεί διάβρωση του χαλκού. Γενικά όσο πιο καθοδικό είναι το μέταλλο τόσο η τάση για διάβρωση του μετάλλου παρουσία οξυγόνου μειώνεται. Έτσι παρατηρείται ότι ο χρυσός είναι σχεδόν αδρανής.

Τα διαγράμματα του δυναμικού σε συνάρτηση με το PH ονομάζονται διαγράμματα Pourbaix και συσχετίζουν την ηλεκτροχημική και διαβρωτική συμπεριφορά ενός μετάλλου σε υδάτινο περιβάλλον. Στο σχήμα 1.3 φαίνεται το διάγραμμα Pourbaix του για το σύστημα σιδηρού- νερού στους 25<sup>0</sup> C. Η κύρια χρησιμότητα αυτών των διαγραμμάτων είναι να προβλέπεται η αυθόρμητη κατεύθυνση των αντιδράσεων, να υπολογίζεται η σύνθεση των προϊόντων διαβρώσεως και να προβλέπεται και να δείχνεται σε ποιες συνθήκες δυναμικού και PH το μέταλλο δεν παθαίνει διάβρωση ή παθαίνει και δημιουργούνται στην επιφάνεια του συγκεκριμένα οξείδια. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των διαγραμμάτων είναι ότι αναφέρονται σε καταστάσεις ισορροπίας και έτσι δεν μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα για την ταχύτητα των αντιδράσεων. (10)



Σχήμα 1.3- Διάγραμμα Pourbaix συστήματος Fe-νερού στους 25°C

#### 1.4.5 Νόμος του Faraday

Όπως σημειώθηκε, κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παράγονται ή καταναλώνονται ηλεκτρόνια. Ο βαθμός της ροής των ηλεκτρονίων δίνει ένα μέτρο του βαθμού της αντίδρασης. Η ροή των ηλεκτρονίων μετριέται με την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος με μονάδα μέτρησης το Ampere. Η σχέση που συνδέει το ηλεκτρικό ρεύμα με την μάζα  $m$  που είναι η απώλεια ή το κέρδος υλικού δίνεται από τον λεγόμενο νόμο Faraday:  $m = I t A / n f$  όπου  $F$  η σταθερά του Faraday (96500 coulomb/χημικό ισοδύναμο),  $n$  ο αριθμός των χημικών ισοδύναμων που ανταλλάσσονται,  $A$  το ατομικό βάρος του μετάλλου και  $t$  ο χρόνος σε sec. Για παράδειγμα για την ανοδική αντίδραση  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  μεταφέρονται δυο χημικά ισοδύναμα για κάθε ατομικό βάρος που αντέδρασε. Έτσι  $n=2$  όπου στην πραγματικότητα  $n$  είναι ο αριθμός των ανταλλασσομένων ηλεκτρονίων. Ο ρυθμός διάβρωσης δίνεται από την σχέση:  $r = m / t a$  όπου  $i = I / A$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος ενώ  $A$  είναι το εμβαδόν της επιφάνειας. Είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται η πυκνότητα ρεύματος γιατί η ίδια τιμή ηλεκτρικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε μικρότερη επιφάνεια δίνει μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης. Έτσι και το μέγεθος των επιφανειών παίζει ρόλο στον βαθμό της διάβρωσης. (11)

### 1.4.6 Πόλωση

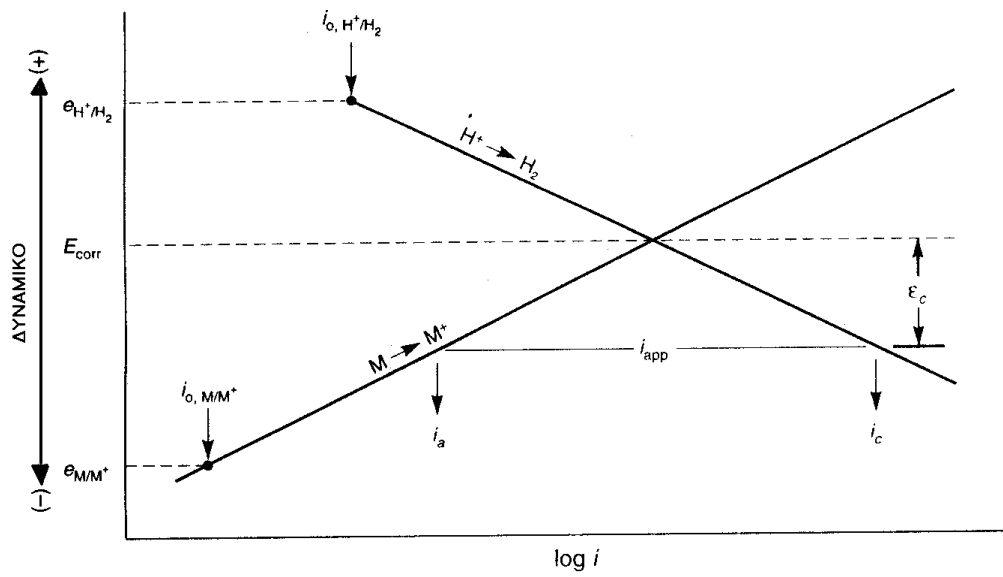
Σε ένα υδάτινο ηλεκτρολύτη κάποια χρονική στιγμή θα αποκατασταθεί ισορροπία και έτσι ένα σταθερό δυναμικό  $E_{\text{corr}}$  θα προκύψει. Αυτό το δυναμικό ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης και εξαρτάται από την ικανότητα και τον βαθμό όπου τα ηλεκτρόνια θα χρησιμοποιηθούν από τις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις.

Έστω ότι έχουμε την ανοδική αντίδραση  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  (5) και την καθοδική αντίδραση  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (6). Εάν εφαρμοστεί ένα καθοδικό ρεύμα στο διαβρωμένο ηλεκτρόδιο του ψευδάργυρου που βρίσκεται μέσα στο οξύ τότε θα υπάρξει ένας πλεονασμός ηλεκτρονίων. Αυτός ο πλεονασμός ηλεκτρονίων προκαλεί μια μετακίνηση του δυναμικού  $E_{\text{corr}}$  σε χαμηλότερο δυναμικό  $E$ . Έστω ότι  $\varepsilon_c = E - E_{\text{corr}}$ . Έτσι ο ρυθμός της ανοδικής αντίδρασης (5) θα μειωθεί γιατί η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής δεν είναι τόσο μεγάλη για να χρησιμοποιηθούν όλα τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια. Έστω ότι η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης  $i_{\text{corr}}$  που αντιστοιχεί στο  $E_{\text{corr}}$  μειώνεται από  $i_{\text{corr}}$  σε  $i_a$  για την ανοδική αντίδραση ενώ για την καθοδική αντίδραση η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται από  $i_{\text{corr}}$  σε  $i_c$ . Όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.4 θα πρέπει να ισχύει για το εφαρμοζόμενο ρεύμα ότι  $a_{\text{pple,c}} = i_c - i_a$ . Αυτή η αλλαγή στο δυναμικό λόγω του εφαρμοζόμενου καθοδικού ρεύματος ονομάζεται καθοδική πόλωση.

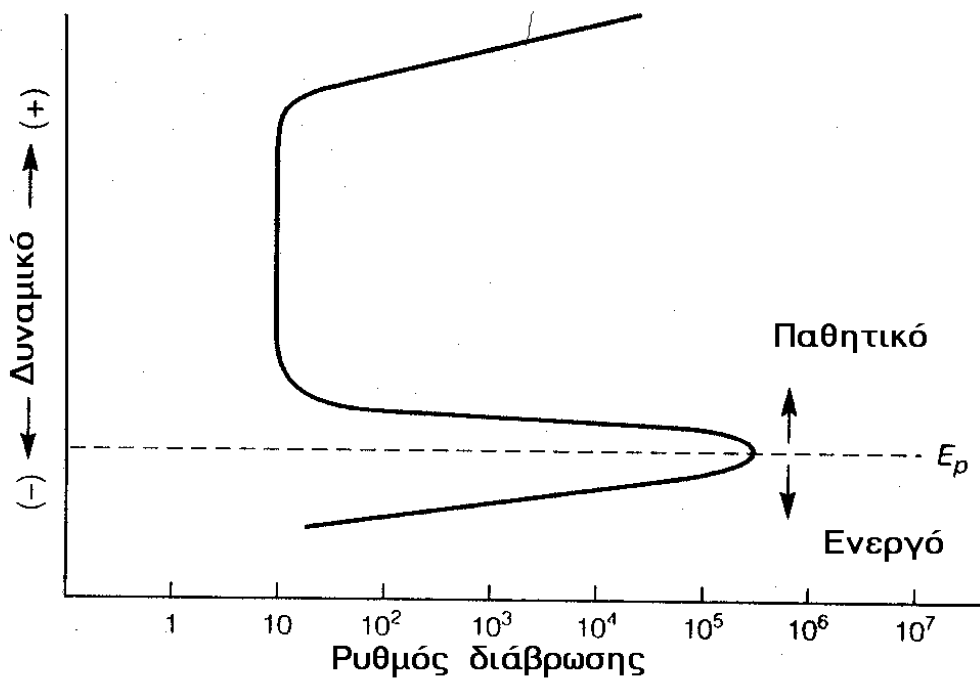
Αντίστοιχα υπάρχει και η ανοδική πόλωση όπου εάν εφαρμοστεί ένα ανοδικό ρεύμα τότε ελαττώνονται τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δυναμικό διάβρωσης  $E_{\text{corr}}$  να αυξάνεται. Αυτή η θετική αλλαγή του δυναμικού ονομάζεται ανοδική πόλωση. Σε αυτήν την περίπτωση δηλαδή η τάση για ανοδική διάλυση γίνεται μεγαλύτερη. Αντίστοιχα στην ανοδική πόλωση έχουμε ότι:  $\varepsilon_a = E - E_{\text{corr}}$  και  $i_{\text{app,a}} = i_a - i_c$ , όπου  $I_{\text{app,a}}$  το εφαρμοζόμενο ανοδικό ρεύμα. (12)

### 1.4.7 Παθητικοποίηση

Σε πολλά μέταλλα ο βαθμός της διάβρωσης μειώνεται πάνω από κάποιο οριακό δυναμικό  $E_p$  όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5. Συγκεκριμένα η παθητικοποίηση ορίζεται ως μια κατάσταση όπου η αντίσταση στην διάβρωση οφείλεται στον σχηματισμό μιας λεπτής προστατευτικής μεμβράνης κάτω από οξειδωτικές συνθήκες με υψηλή ανοδική πόλωση στην επιφάνεια του μετάλλου. Κάτω από το οριακό δυναμικό  $E_p$  το μέταλλο διαβρώνεται με υψηλούς ρυθμούς. Όμως στην παθητικοποίηση υπάρχουν και κάποια προβλήματα. Και αυτό γιατί η προστατευτική μεμβράνη είναι λεπτή και έτσι εάν σε κάποια σημεία της υπάρξει ασυνέχεια τότε είναι πιθανόν να συμβεί τοπική διάβρωση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφικά αποτελέσματα. (13)



Σχήμα 1.4- καθοδική πόλωση



Σχήμα 1.5- παθητικοποίηση

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΡΩΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ**

1. Διάβρωση και προστασία υλικών θ.σκουλικίδης Π. Βασιλείου (εκδόσεις 1994) ,σελιδα 3
2. Handbook of corrosion engineering Piere R.Roberge (2000) σελίδες 1-7
3. Ιστοσελίδα της NACA (corrosion technology laboratory)
4. Διάβρωση και προστασία υλικών Θ. Σκουλικίδη Π.Βασιλείου,σελίδα 40
5. Corrosion for marine and offshore engineers F.I Corr. And B.Angell volume 2 PART II
6. Principles and prevention of corrosion(Denny A. Jones,second edition) δεύτερο κεφάλαιο σελίδα 41
7. « πρώτο κεφάλαιο σελίδα 6-7
8. « δεύτερο κεφάλαιο σελίδα 42
9. « δευτερο κεφάλαιο σελίδα 44-45
10. « δευτερο κεφάλαιο σελίδα 50-52
11. « τριτο κεφάλαιο σελίδα 76
12. « πρώτο κεφάλαιο σελίδα 8
13. « πρώτο κεφάλαιο σελίδα 9

# ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## ΚΡΑΜΑΤΑ Cu-Ni-Fe

### 2.1. Κράματα χαλκού

Τα κυριότερα κράματα χαλκού μπορούν να χωριστούν σε 6 κύριες κατηγορίες:

1. χαλκούς: κράματα τα οποία περιέχουν πάνω από 99% Cu (coppers)
2. υψηλής περιεκτικότητας σε χαλκό: κράματα με πάνω από 96% Cu (high coppers alloys)
3. χαλκού-ψευδαργύρου (ορείχαλκοι , Brasses)
4. χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζοι , Bronzes)
5. χαλκού-αλουμινίου (Aluminium Bronzes)
6. χαλκού-νικελίου (cupronickels)

Η τελευταία κατηγορία κραμάτων δηλαδή τα cupronickels είναι ίσως τα σημαντικότερα κράματα σε θαλάσσιες εφαρμογές. (1)

### 2.2. Ιστορική αναδρομή κραμάτων Cu-Ni-Fe

Κατά τη διάρκεια των πρώτων δυο δεκαετιών του εικοστού αιώνα, οι περιορισμοί του χαλκού και του ορείχαλκου για ναυπηγικές εφαρμογές ήταν αισθητοί. Συγκεκριμένα, η ανάπτυξη αξιόπιστων εγκαταστάσεων ατμοστροβίλων εμποδιζόταν από την έλλειψη ενός υλικού κατασκευής των σωληνώσεων συμπυκνωτών το οποίο θα είχε καλή αντοχή στη διάβρωση εξαιτίας του ρέοντος θαλασσινού νερού. Κατά τη διάρκεια των επόμενων δυο δεκαετιών αναπτύχθηκαν κράματα χαλκού με αντοχή στη διάβρωση του θαλασσινού νερού. Έτσι αναπτύχθηκαν 2 κύρια κράματα:

- Ορείχαλκος αλουμινίου(ανήκει στην κατηγορία των ορείχαλκων)
- Κράματα χαλκού-νικελίου

Η μελέτη πάνω στα κράματα χαλκού-νικελίου άρχισε στο 1920 και η σύνθεση των κραμάτων που χρησιμοποιόντουσαν έφθασε στο 30% σε νικέλιο. Η χρήση όμως αυτών των κραμάτων δεν είχε την αναμενόμενη επιτυχία. Η λύση αυτού του προβλήματος ήρθε στα μέσα του 1930 όταν ανακαλύφθηκε ότι η συσσωμάτωση σιδήρου στο 70/30 χαλκονικέλιο είχε ευεργετική επίδραση στην αντοχή στη μηχανική διάβρωση λόγω πρόσκρουσης (impingement attack) από στροβιλώδες θαλασσινό νερό. Το ποσοστό του σιδήρου διαφοροποιόταν

από 0.4% μέχρι 1%. Επίσης το κράμα αυτό περιέχει μαγγάνιο το οποίο είναι ευεργετικό ιδιαίτερα όταν το ποσοστό του σιδήρου είναι χαμηλό.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1930 ανακαλύφθηκε ένα κράμα με 30% νικέλιο το οποίο περιείχε υψηλό ποσοστό σιδήρου και μαγγανίου (“Yorconon alloy”). Αυτό το κράμα το οποίο περιείχε 2% σίδηρο και 2% μαγγάνιο είχε βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση λόγω της επίδρασης αποξεστικών κόκκων άμμου οι οποίοι βρισκόντουσαν στο ρέον θαλασσινό νερό. Αυτό το κράμα γενικά έχει πιο υψηλή αντοχή σε πρόσκρουση (impingement attack).

Κατά τη διάρκεια του 1940 έγιναν έρευνες για την εύρεση κραμάτων χαλκού-νικελίου με λιγότερο ποσοστό νικελίου από το 70/30. Αυτά τα κράματα θα μπορούσαν να έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα συγκριτικά με το 70/30 όπως μικρότερο αρχικό κόστος, καλύτερη μεταφορά θερμότητας, ευκολία κατασκευής για χρήση σε σωληνώσεις. Βασική εργασία έγινε στο “British Non-Ferrous Metals Research Association (BNFMRA)” στο Λονδίνο και παράλληλα εκτεταμένες εργασίες έγιναν στις Η.Π.Α. από το “International Nickel Company”.

Για μερικά χρόνια ένα κράμα χαλκού-νικελίου με 5% νικέλιο και 1-2% σίδηρο χρησιμοποιήθηκε στο Ηνωμένο βασίλειο σαν υλικό σωληνώσεων αλλά αποδείχτηκε ότι είχε ανεπαρκή αντίσταση σε ρέον θαλασσινό νερό. Έτσι η χρήση του σαν υλικό σωληνώσεων εγκαταλείφθηκε.

Ένα κράμα με 10% νικέλιο με κατάλληλο ποσοστό σιδήρου και μαγγανίου αποδείχτηκε πολύ χρήσιμο υλικό με ευρεία χρήση στη ναυπηγική τεχνολογία και χρησιμοποιείται τα τελευταία 30 χρόνια. (2)

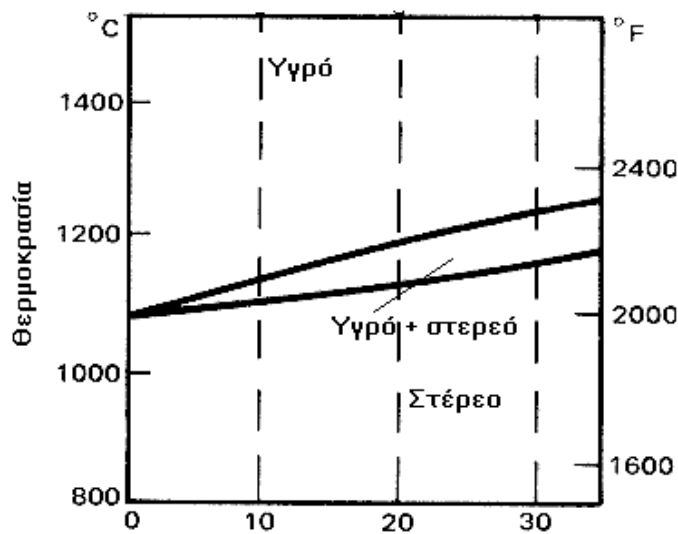
### **2.3. Σύνθεση, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των χαλκονικελίων 70/30 και 90/10**

Τα δύο βασικά χαλκονικέλια (cupronickels) που χρησιμοποιούνται στις θαλάσσιες αλλά και άλλες εφαρμογές είναι το 70Cu-30Ni και 90Cu-10Ni. Αυτά τα δύο κράματα είναι κράματα Cu-Ni-Fe αφού περιέχουν και σίδηρο. Τα δύο αυτά κράματα Cu-Ni-Fe περιέχουν προσμίξεις σιδήρου όπως αναφέρθηκε και μαγγανίου που βελτιώνουν τη συμπεριφορά τους στη διάβρωση. Είναι προφανές ότι δεν υπάρχουν μόνο αυτά τα δύο κράματα αφού από το διάγραμμα φάσεων (σχήμα 2.1) των χαλκονικελίων φαίνεται ότι σχηματίζεται πλήθος κραμάτων σε στερεή μορφή. Απλώς επειδή αυτά τα δύο κράματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα, γι' αυτό η μελέτη της διαβρώσεως θα επικεντρωθεί πάνω σε αυτά. (3)

Η ακριβής σύνθεση των δύο κραμάτων φαίνεται στους πίνακες 2.2 και 2.3. Σε αυτούς τους πίνακες φαίνεται και ο συμβολισμός των 90/10 και 70/30 χαλκονικελίων για κάθε διεθνή οργανισμό. (4)

**Παρατήρηση:** Στους πίνακες 2.2 και 2.3 φαίνεται ότι τα όρια στη σύνθεση των κραμάτων 90/10 και 70/30 παρουσιάζουν κάποιες μικρές διαφορές ανάλογα με τον κάθε διεθνή οργανισμό. Όμως αυτές οι διαφορές δεν έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες και στη συμπεριφορά των κραμάτων.





Σχήμα 2.1-διάγραμμα φάσεων χαλκού-νικελίου

πίνακας 2.2-σύνθεση του 90/10 CuNi

90 - 10 CuNi		ISO	BS	ASTM	DIN
		CuNi10Fe1Mn	CN 102	C70600	CuNi10Fe 2.0872
Χαλκός	min	Rem	Rem	Rem	Rem
	max				
Νικέλιο	min	9.0	10.0	9.0	9.0
	max	11.0	11.0	11.0	11.0
Σίδηρος	min	1.2	1.0	1.0	1.0
	max	2.0	2.0	1.8	1.8
Μαγγάνιο	min	0.5	0.5	-	0.5
	max	1.0	1.0	1.0	1.0
Κασσίτερος	min	-	-	-	-
	max	0.02	-	-	-
Άνθρακας		0.05	0.05	0.05*	0.05
Μόλυβδος		0.03	0.01	0.02*	0.03
Φώσφορος		-	-	0.02*	-
Θείο		0.05	0.05	0.02*	0.05
Ψευδάργυρος		0.5	0.5	0.5*	0.5

\* Όταν απαιτείται για τη συγκόλληση

Και τα δύο κράματα είναι μονοφασικά, ομογενή και έχουν ικανοποιητική αντοχή και ολκιμότητα. Το 70/30 έχει υψηλότερη αντοχή από το 90/10. Επίσης δεν μπορεί να γίνει θερμική επεξεργασία για περαιτέρω σκλήρυνση τους. Όμως αυτό επιτυγχάνεται με τη γήρανση. Στον πίνακα 2.4 φαίνονται οι μηχανικές ιδιότητες των 90/10 και 70/30. Επίσης μια σύγκριση των φυσικών ιδιοτήτων των 2 κραμάτων φαίνεται στον πίνακα 2.5. (5)

Πίνακας2.3-σύνθεση του 70/30 CuNi

70 - 30 CuNi		ISO	BS	ASTM	DIN
		CuNi30Mn1Fe	CN 107	C71500	CuNi30Fe 2.0882
Χαλκός	min	Rem	Rem	Rem	Rem
	max				
Νικέλιο	min	29.0	30.0	29.0	30.0
	max	32.0	32.0	33.0	32.0
Σίδηρος	min	0.4	0.4	0.4	0.4
	max	1.0	1.0	1.0	1.0
Μαγγάνιο	min	0.5	0.5	-	0.5
	max	1.5	1.5	1.0	1.5
Κασσίτερος	min	-	-	-	-
	max	0.02	-	-	-
Ανθρακας		0.06	0.06	0.05*	0.06
Μόλυβδος		0.03	0.01	0.02*	0.03
Φώσφορος		-	-	0.02*	-
Θείο		0.06	0.08	0.02*	0.05
Ψευδάργυρος		0.5		0.5*	0.5

\* Όταν απαιτείται για τη συγκόλληση

Πίνακας2.4-μηχανικές ιδιότητες Cu-Ni

Ιδιότητες	90/10	70/30
Αντοχή σε θλίψη(N/mm <sup>2</sup> )	140	170
Αντοχή σε εφελκυσμό(N/mm <sup>2</sup> )	320	420
Επιμήκυνση (%)	40	42

Πίνακας2.5-φυσικές ιδιότητες Cu-Ni

Φυσικές ιδιότητες	90/10	70/30
Ειδικό βάρος(g/cm <sup>3</sup> )	8.9	8.95
Ειδική θερμοχωρητικότητα(J/kg K)	377	377
Σημείο τήξεως(°C)	1100-1145	1170-1240
Θερμική αγωγιμότητα(W/Mk)	50	29
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση(microhm cm)	19	34
Συντελεστής Ηλ.Ειδ. Αντίστασης(10 <sup>6</sup> )	70	50

Όταν τα δύο μέταλλα χρησιμοποιούνται στους θερμικούς εναλλάκτες και στους συμπυκνωτές, οι πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες είναι η θερμική αγωγιμότητα και η επιμήκυνση κατά τη διαστολή. Αν και η αγωγιμότητα είναι καλή και για

τα δύο κράματα, φαίνεται ότι το 90/10 έχει την υψηλότερη τιμή. Έτσι το χαλκονικέλιο 90/10 προτιμάται από το 70/30 για τούς συμπτυκνωτές και τους θερμικούς εναλλάκτες, όπου η υψηλή αντοχή δεν είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας (το 70/30 έχει υψηλότερη αντοχή από το 90/10).

Το 70/30 χαλκονικέλιο είναι μη μαγνητικό κράμα και έχει μαγνητική διαπερατότητα πολύ κοντά στη μονάδα. Και το 90/10 χαλκονικέλιο είναι μη μαγνητικό κράμα αρκεί ο σίδηρος να είναι πλήρως διαλυτός στο κράμα. Επειδή όταν το κράμα αυτό χρησιμοποιείται για την κατασκευή ναρκαλιευτικών, πρέπει να διατηρεί τις αντιμαγνητικές ιδιότητες του, γι' αυτό μετά την τελική ανόπτηση πρέπει να χρησιμοποιείται αέρας για την ψύξη του, έτσι ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία αδιάλυτων κόκκων σιδήρου, οι οποίοι θα μπορούσαν να άρουν τις αντιμαγνητικές ιδιότητες του κράματος. Άλλωστε οι μη διαλυμένοι κόκκοι σιδήρου σε ένα κράμα Cu-Ni-Fe μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στην διαβρωτική συμπεριφορά τους σε θαλασσινό νερό. (5)

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προαναφερθέντα ισχύουν για τα κράματα C71500 και C70600. Εκτός όμως από αυτά τα δύο κράματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα και τα κράματα C71640 και C72200. Η σύσταση των δύο αυτών κραμάτων φαίνεται στον πίνακα 2.6: (6)

**Πίνακας 2.6-σύνθεση κραμάτων C71640 και C72200**

Στοιχεία κράματος	C71640(%)	C72200(%)
Ni	29.0-32.0	15.0-18.0
Cr	-	0.3-0.7
Fe	1.7-2.3	0.5-1.0
Mn	1.5-2,5	1.0 μέγιστο
Zn	-	-
Pb	0.01 μέγιστο	-
Si	-	0.03 μέγιστο
C	0.06 μέγιστο	0.03 μέγιστο
Ti	-	0.03 μέγιστο
S	0.03 μέγιστο	-
Cu	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς το κράμα C71640 έχει ποσοστό σιδήρου περίπου στο 2% και μαγγάνιο περίπου στο 2%. Αυτή η διαφορά σε σχέση με το C71500 παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση σε θαλασσινό νερό όπως θα φανεί στα επόμενα κεφάλαια. Επίσης δεν πρέπει να παραληφθούν να αναφερθούν τα υψηλής αντοχής χαλκονικέλια. Αυτά τα κράματα θα μελετηθούν σε επόμενο κεφάλαιο. (4)

**Σημείωση:** Σε αυτήν την εργασία ως κράμα 70/30 θα θεωρείται το C71500 ενώ ως κράμα 90/10 θα θεωρείται το C70600 εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά. Και αυτό γιατί τα κράματα C71500 και C70600 είναι τα πιο πολύ ευρέως γνωστά και θεωρούνται κλασσικά.

#### **2.4. Γενικές πληροφορίες για τη διάβρωση των κραμάτων Cu-Ni-Fe**

Είναι γνωστό ότι τα κράματα Cu-Ni-Fe έχουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωσή τους μέσα στο θαλασσινό νερό. Επίσης τα κράματα αυτά φημίζονται για την αντίσταση που έχουν στη βιομόλυνση. Έτσι λοιπόν είναι προφανές ότι χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη ναυπηγική τεχνολογία. Όμως για λόγους πληρότητας στον πίνακα 2.7 αναφέρεται η συμπεριφορά των κραμάτων C70600 και C71500 για διάφορα περιβάλλοντα εκτός του θαλασσινού νερού. Ο συμβολισμός E σημαίνει ότι η συμπεριφορά στη διάβρωση του κράματος είναι εξαιρετική στο κάθε περιβάλλον, ο συμβολισμός ΠΚ σημαίνει ότι η συμπεριφορά είναι πολύ καλή, ο συμβολισμός Κ σημαίνει ότι η συμπεριφορά είναι καλή, ο συμβολισμός ΛΚ σημαίνει ότι η συμπεριφορά είναι λιγότερο καλή και ο συμβολισμός ΟΑ σημαίνει ότι η συμπεριφορά στη διάβρωση δεν είναι αποδεκτή. (5)

**Πίνακας 2.7-συμπεριφορά στην διάβρωση των C70600  
Και C71500 σε διάφορα περιβάλλοντα**

<b>Περιβάλλοντα</b>	<b>C70600</b>	<b>C71500</b>
Υδροξείδιο αλουμινίου	E	E
Υδροξείδιο αμμωνίου	ΛΚ	Κ
Υδροξείδιο βαρίου	E	E
Υδροξείδιο μαγνησίου	E	E
Υδροξείδιο νατρίου	E	E
Μπύρα	E	E
Καφές	E	E
Χυμοί φρούτων	ΟΑ	ΟΑ
Ξύδι	ΠΚ	ΠΚ
Αμμωνία(χωρίς υγρασία)	E	E
Αμμωνία(με υγρασία)	ΛΚ	Κ
Διοξείδιο του άνθρακα(χωρίς υγρασία)	E	E
Διοξείδιο του άνθρακα(με υγρασία)	ΟΑ	ΟΑ
Υδρογόνο	E	E
Άζωτο	E	E
Οξυγόνο	E	E
Χλώριο(χωρίς υγρασία)	E	E
Χλώριο(με υγρασία)	Κ	ΟΑ
Βαρύ πετρέλαιο	ΟΑ	ΟΑ
Βενζίνη	E	E
Φυσικό αέριο	E	E
Παραφίνη	E	E
Προπάνιο	E	E
Κηροζίνη	E	E
Χλωριούχο αλουμίνιο	ΟΑ	ΟΑ
Θειικό άλας αλουμινίου	ΟΑ	E
Χλωριούχο αμμώνιο	ΛΚ	Κ
Θειικό άλας αμμωνίου	Κ	ΟΑ
Χλωριούχο βάριο	ΟΑ	ΟΑ

Θειϊκό άλας βαρίου	E	E
Χλωριούχο ασβέστιο	E	E
Χλωριούχο μαγνήσιο	ΟΑ	ΟΑ
Θειϊκό άλας μαγνησίου	E	E
Χλωριούχο κάλιο	E	E
Κυανιούχο κάλιο	ΛΚ	ΛΚ
Χλωριούχο νάτριο	E	E
Κυανιούχο νάτριο	ΛΚ	ΛΚ
Θειϊκό άλας νατρίου	E	E
Χλωριούχος ψευδάργυρος	Κ	Κ
Οξικό οξύ	ΟΑ	ΟΑ
Μυρμηκικό οξύ	E	E
Υγρός υδράργυρος	ΛΚ	ΛΚ
Ασετυλίνη	ΛΚ	ΛΚ
Κόλλα	E	E
Ρητίνη	E	E
Ακαθαρσίες υπονόμων	E	E
Διαλύματα σαπουνιών	E	E
Βερνίκι	E	E
Πίσσα	ΟΑ	ΟΑ
Βορικό οξύ	E	E
Φωσφορικό άλας του νατρίου	E	E

Οι ρυθμοί διάβρωσης για τα κράματα 70-30 και 90-10 είναι πολύ χαμηλοί όταν το διαβρωτικό περιβάλλον είναι το θαλασσινό νερό και κυμαίνονται μεταξύ 2.5 και 25  $\mu\text{m}/\text{year}$ . Για την πλειονότητα των εφαρμογών αυτών των κραμάτων, αυτοί οι ρυθμοί διάβρωσης είναι ικανοποιητικοί. Επίσης τα κράματα Cu-Ni-Fe έχουν πολύ καλή συμπεριφορά στη διάβρωση με βελονισμούς και στη διάβρωση χαραγής. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι τα Cu-Ni-Fe έχουν πολύ καλή αντίσταση στη ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (stress corrosion cracking). Κατά τη χρήση αυτών των κραμάτων στους συμπυκνωτές και εκεί που συμπυκνώνονται ατμοί υδρογονάνθρακα, υπάρχει υψηλή θερμοκρασία (150 °C). Έτσι σε αυτές τις περιοχές έχουμε το φαινόμενο της απονικελίωσης. Δηλαδή κατά τη διάβρωση διαλύεται περισσότερο ποσοστό νικελίου σε σχέση με τα άλλα στοιχεία του κράματος (προτιμητή διάλυση του νικελίου). Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει κυρίως στο 70/30 χαλκονικέλιο. Στα επόμενα κεφάλαια θα μελετηθεί πλήρως η διάβρωση των κραμάτων Cu-Ni-Fe. (5)

## 2.5. Εφαρμογές και χρήσεις των Cu-Ni-Fe

Από το 1950 και μετά, το 90-10 χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών, όπως συμπυκνωτές, σωληνώσεις ναυτικών και εμπορικών εφαρμογών και πλοία επιφανείας. Επειδή το 70-30 έχει υψηλότερη αντοχή από το 90-10 (όπως φαίνεται και από τον πίνακα 2.4) γι' αυτό το 70-30 χρησιμοποιείται σε υποβρύχια όπου υπάρχει αυξημένη

πίεση λόγω του βάθους. Επίσης το 70-30 και το 90-10 χρησιμοποιούνται σε πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου,σε αντιδραστήρες,σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης,σε θερμικούς εναλλάκτες και για την επικάλυψη της γάστρας των πλοίων και των βρεχόμενων τμημάτων θαλασσίων κατασκευών.(5) Στην εικόνα 2.8 φαίνονται σωληνώσεις ψύξεως από 90-10. (7)



**Εικόνα 2.8-ψυκτικό δίκτυο απο κράμα 90-10**

## **2.6. Κράματα Cu-Ni-Al υψηλής αντοχής**

Στις επόμενες σελίδες θα δοθούν κάποια στοιχεία για τα χαλκονικέλια υψηλής αντοχής για λόγους πληρότητας, αφού αυτά τα κράματα δεν είναι Cu-Ni-Fe αλλά είναι Cu-Ni-Al. Βέβαια αυτά τα κράματα περιέχουν σίδηρο αλλά το κύριο συστατικό τους που τα διαφοροποιεί από τα άλλα χαλκονικέλια είναι το αλουμίνιο. Άλλωστε η παρούσα εργασία έχει επικεντρωθεί στα κλασσικά χαλκονικέλια 90-10 και 70-30 Cu-Ni-Fe που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ναυπηγικές εφαρμογές.

Η πιο υψηλή αντοχή των χαλκονικελίων υψηλής αντοχής οφείλεται στην προσθήκη αλουμινίου. Η αυξημένη αντοχή των κραμάτων επιτυγχάνεται με σκλήρυνση με κατακρήμνιση λόγω γήρανσης(age hardening). Αυτή η επίδραση ήταν γνωστή από το 1930 και έτσι παράχθηκαν την εποχή εκείνη αρκετά κράματα τέτοιου είδους. Το πρώτο εμπορικό κράμα, ήταν το HIDURAX SPECIAL(Cu-15Ni-3Al), το οποίο παράχθηκε επειδή υπήρχε ανάγκη για ένα κράμα υψηλής αντοχής το οποίο θα είχε ταυτόχρονα και υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και θα χρησιμοποιόταν σε

ναυπηγικές εφαρμογές. Ο συμβολισμός αυτού του κράματος κατα UNS είναι C72400. Εκτός από αυτό το κράμα αργότερα παράχθηκαν και άλλα τέτοιου είδους(δηλαδή Cu-Ni). Στον πίνακα 2.9 φαίνεται η χημική σύσταση των σημαντικότερων κραμάτων υψηλής αντοχής. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτών των κραμάτων είναι ότι έχουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση σε θαλασσινό νερό ,ανοσία στην ευθραστοποίηση με υδρογόνο(hydrogen embrittlement), υψηλή αντίσταση σε πρόσκρουση(impingement attack), καλή αντίσταση στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, υψηλό συντελεστή ελαστικότητας, χαμηλές μαγνητικές ιδιότητες και αντίσταση στη βιομόλυνση.

Αυτά τα κράματα χρησιμοποιούνται κυρίως σε offshore κατασκευές διότι οι κατασκευές αυτές χρειάζεται να αντέχουν σε παλιρροιακά κύματα, σε τυφώνες και σε μη ομαλές θερμοκρασίες. Επίσης χρησιμοποιούνται σε υποβρύχια manifolds, θερμικούς εναλλάκτες, μηχανισμούς ανύψωσης πλοίων,σε άξονες για αντλίες και βαλβίδες,σε υποβρύχιους σφιγκτήρες,σε κοχλιώσεις για πλοία και υποβρύχια, σε εξαρτήματα βαρούλκων(βίντσι), σε εξαρτήματα ηχητικών εντοπιστών,σε ρουλεμάν,σε ηλεκτρικές συνδέσεις κ.τ.λ. (8)

### 2.6.1. Σύσταση και φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

Στον πίνακα 2.9 φαίνεται η χημική σύσταση των σημαντικότερων χαλκονικελίων υψηλής αντοχής.

**Πίνακας 2.9- χημική σύσταση χαλκονικελίων υψηλής αντοχής (κ.β. %)**

Συμβολισμός κράματος	UNS C72400	DIN 2.1504	USN C72420	DGS 229	DOD-C-2476	DEF STAN 02-835	MARINEL 220 Cu-Ni-Mn-Al-Nb
Αλουμίνιο	1.5-2.5	2.0-3.0	1.0-2.0	1.4-2.8	1.0-2.0	1.0-2.0	1.6-2.2
Σίδηρος	0.10 max	1.5 max	0.7-1.2	3.5-6.0	0.7-1.2	0.7-1.2	0.65-0.85
Νικέλιο	11.0-15.0	13.0-16.0	13.5-16.5	9.0-11.5	13.5-16.5	13.5-16.5	18.0-25.0
Μαγγάνιο	1.0 max	1.0 max	3.5-5.5	11.0-15.0	3.5-5.5	3.5-5.5	4.0-5.6
Χρώμιο	-	-	0.5 max	0.5 max	0.5 max	0.5 max	0.3-0.5
Νιόβιο	-	-	-	-	-	-	0.55-0.9
Χαλκός	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο	Υπόλοιπο
Μόλυβδος	0.05 max	-	0.02 max	0.01 max	0.02 max	0.02 max	0.02 max
Κασσίτερος	0.05 max	-	0.1 max	0.1 max	0.1 max	0.1 max	0.1 max
Ψευδάργυρος	0.50 max	-	0.2 max	0.2 max	0.2 max	0.2 max	0.2 max
Πυρίτιο	-	0.3 max	0.15 max	0.15 max	0.15 max	0.15 max	0.15 max
Μαγνήσιο	0.05-0.40	0.1 max	0.05 max	0.1 max	0.05 max	0.05 max	0.05 max
Θείο	-	-	0.15 max	0.015 max	0.15 max	0.15 max	0.15 max
Άνθρακας	-	-	0.15 max	0.15 max	0.15 max	0.15 max	0.15 max
Φώσφορος	-	-	0.01 max	-	0.01 max	0.01 max	0.01 max
Προσμίξεις	-	0.5 max	-	-	0.3 max	0.3 max	0.3 max

Οι μηχανικές ιδιότητες του DEF STAN 02-835(NES 835),του DOD-C-2476 και του MARINEL φαίνονται στον πίνακα 2.10.

**Πίνακας 2.10- μηχανικές ιδιότητες χαλκονικελίων υψηλής αντοχής**

ΚΡΑΜΑ	DEF STAN 02-835	DOD-C-2476	MARINEL
Αντοχή σε εφελκυσμό(N/mm <sup>2</sup> )	725	710	870
Αντοχή σε θλίψη(N/mm <sup>2</sup> )	400	400	650
Επιμήκυνση(%)	18	18	15

Από τον πίνακα 2.10 και τον πίνακα 2.4 φαίνεται καθαρά η υψηλή αντοχή που έχουν αυτά τα κράματα σε σύγκριση με τα κλασσικά χαλκονικέλια 90-10 και 70-30 Cu-Ni-Fe.

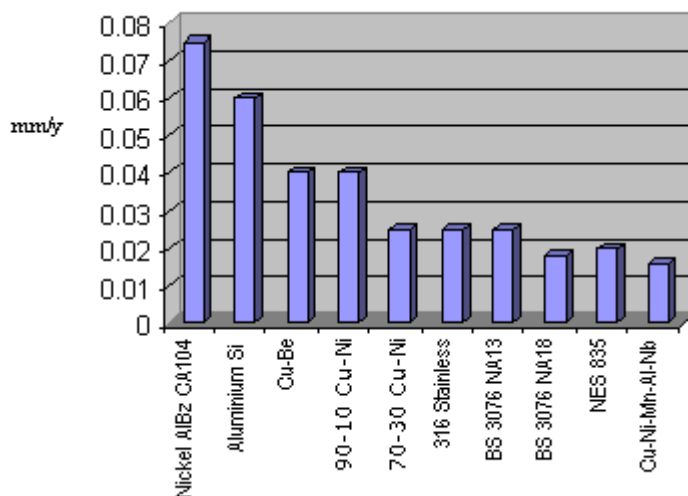
Στον πίνακα 2.11 φαίνονται οι φυσικές ιδιότητες του MARINEL. (8)

Συντελεστής θερμικής διαστολής(20-300 °C) ° k <sup>-1</sup>	16 x 10 <sup>-6</sup>
Θερμική αγωγιμότητα στους 20 °C,watt/metre kelvin	25
Ηλεκτρική αντίσταση στους 20 °C,ohm mm <sup>2</sup> /m	0.35
Ηλεκτρική αγωγιμότητα στους 20 °C,m/ohm mm <sup>2</sup>	2.85
Μαγνητική διαπερατότητα	<1.01
Πυκνότητα στους 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	8.53

### 2.6.2. Συμπεριφορά στη γενική διάβρωση και στην βιομόλυνση

Η αντίσταση στη γενική διάβρωση και στη βιομόλυνση των χαλκονικελίων υψηλής αντοχής είναι εξαιρετική.Συγκεκριμένα τα κράματα αυτά δεν επιτρέπουν την επικάθηση θαλάσσιων οργανισμών στην επιφάνειά τους ενώ οι ρυθμοί διάβρωσης αυτών των κραμάτων σε θαλασσινό νερό φαίνεται στο διάγραμμα 2.12. Αυτό το διάγραμμα συμπεριλαμβάνει το 90-10, το 70-30, το DEF STAN 02 835, το MARINEL(Cu-Ni-Mn-Al-Nb) καθώς και κάποια άλλα κράματα. Τα αποτελέσματα του διαγράμματος είναι προϊόν πειραμάτων που έγιναν στη νότια ακτή της Βρετανίας μετά από έκθεση δοκιμίων σε θαλασσινό νερό. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα οι ρυθμοί διάβρωσης των 2 χαλκονικελίων υψηλής αντοχής είναι αρκετά χαμηλοί. Και είναι και πιο χαμηλοί σε σύγκριση και με το 90-10 και 70-30. Βέβαια η διαφορά είναι μικρή και δεν συντρέχει λόγος ανησυχίας για τη χρησιμοποίηση του 90-10 και 70-30 σε ναυπηγικές εφαρμογές. Άλλωστε τα υψηλής αντοχής χαλκονικέλια είναι και ακριβά κράματα από πλευράς τιμής πώλησης. Αυτά τα πειράματα έδειξαν επίσης ότι ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται όσο περνάει ο χρόνος και ότι ο σχηματισμός της μεμβράνης προϊόντων οξειδώσεως λειτουργεί προστατευτικά και για τα χαλκονικέλια υψηλής αντοχής. Άλλωστε η μεμβράνη προϊόντων οξειδώσεως λειτουργεί προστατευτικά και για τα κράματα 90-10 και 70-30 Cu-Ni-Fe όπως θα αναλυθεί στο τρίτο κεφάλαιο. (8)





**Διάγραμμα 2.12- σύγκριση ρυθμών διάβρωσης διαφόρων κραμάτων με τα υψηλής αντοχής χαλκονικέλια σε θαλασσινό νερό**

### 2.6.3. Συμπεριφορά στην μηχανική διάβρωση (erosion corrosion)

Έγιναν πειράματα πρόσκρουσης σε υψηλής αντοχής Cu-Ni-Al σε ρέον θαλασσινό νερό (με αέρα) με ταχύτητα 9.3 m/sec για 28 ημέρες. Αυτά τα πειράματα έδειξαν ότι τα Cu-Ni-Al είναι πιο ανθεκτικά από τα 70-30 και 90-10 Cu-Ni-Fe. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στον πίνακα 2.13.

**Πίνακας 2.13- βάθος εσοχής λόγω erosion corrosion**

ΚΡΑΜΑ	Βάθος εσοχής(μm)	
Θερμοκρασία	5 °C	10 °C
70-30 Cu-Ni-Fe	70	50
90-10 Cu-Ni-Fe	12	10
MARINEL	4	2

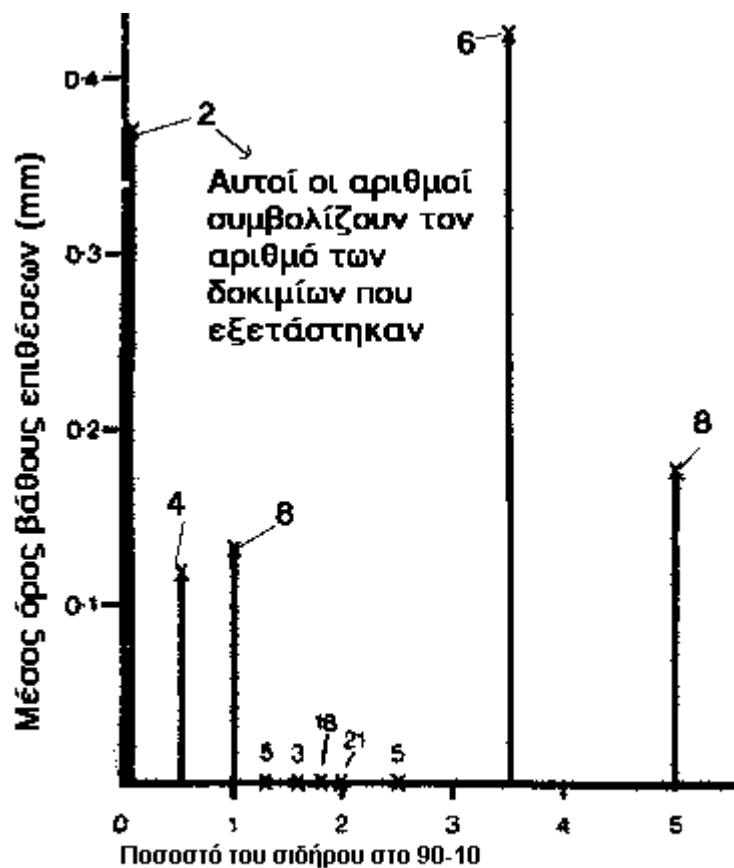
Στον πίνακα 2.14 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τη συμπεριφορά διαφόρων κραμάτων στη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση. Το διαβρωτικό περιβάλλον ήταν 3% NaCl. Φαίνεται καθαρά η εξαιρετική συμπεριφορά των Cu-Ni-Al στη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση(cavitation erosion). Την καλύτερη συμπεριφορά φαίνεται να την έχει το MARINEL.

**Πίνακας 2.14- συμπεριφορά διάφορων κραμάτων στην σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση**

ΚΡΑΜΑ	Ρυθμός σπηλαιώδους διάβρωσης(mm <sup>3</sup> /hour)
90-10 Cu-Ni-Fe	1.5
70-30 Cu-Ni-Fe	1.9
316 stainless steel	1.7
Alloy K-500	1.2
DEF STAN 02 835	1.8
Cu-Ni-Mn-Al-Nb(MARINEL)	1.0

## 2.7. Ο ρόλος του ποσοστού του σιδήρου στη διάβρωση των κραμάτων 90-10 και 70-30

Η αντίσταση του κράματος 90-10 στην πρόσκρουση (impingement attack) για διάφορα ποσοστά σιδήρου φαίνεται στο σχήμα 2.15. Τα αποτελέσματα έχουν προέλθει από πειράματα με ορμητικό θαλασσινό νερό (jet impingement tests). Απο αυτό το σχήμα φαίνεται ότι για δοκίμια που περιέχουν σίδηρο 1.3-2.5% δεν έγινε «επίθεση». Όμως για χαμηλότερα και υψηλότερα ποσοστά σιδήρου είχαμε επιθέσεις πρόσκρουσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια αυτά είχαν ψυχθεί από τους 850 °C, έτσι ώστε ο σίδηρος να είναι πλήρως διαλυμένος στο κράμα. Παρατηρήθηκε ότι μια ελαφρά μείωση στην αντίσταση πρόσκρουσης συνέβει όταν τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ανοιχθεί έτσι ώστε να υπάρξει κατακρήμνιση του σιδήρου. Συνεπώς δεν ήταν σε αυτήν την περίπτωση πλήρως διαλυμένος ο σίδηρος μέσα στο κράμα, αλλά κάποιο ποσοστό υπέστη κατακρήμνιση.



Σχήμα 2.15-επίδραση του σιδήρου στην αντίσταση του 90-10 σε πρόσκρουση

Σε ελαφρώς ρέον θαλασσινό νερό «καλά» αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για ποσοστά σιδήρου από 0.8-2.3%. Η αντίσταση σε πρόσκρουση αυξήθηκε

όταν το ποσοστό σιδήρου αυξήθηκε στο 3.5%. Βέβαια πρέπει να παρατηρηθεί ότι το κράμα είχε ψυχθεί από υψηλή θερμοκρασία και έτσι ο σίδηρος ήταν πλήρως διαλυμένος στο κράμα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το κράμα ψύχεται έτσι ώστε να κρατήσει τον σίδηρο διαλυμένο σε στερεά κατάσταση. Χωρίς ψύξη η αντίσταση σε πρόσκρουση δεν ήταν υψηλή για το κράμα με 3.5% Fe. Όσο για το κράμα με 2% Fe η συμπεριφορά του σε πρόσκρουση ήταν καλή ακόμα και όταν δεν είχε γίνει ψύξη από υψηλή θερμοκρασία. Μάλιστα η καλή συμπεριφορά του μπορεί να συγκριθεί με τα κράματα με χαμηλότερα ποσοστά σιδήρου από 2% τα οποία είχαν προηγουμένως ψυχθεί.

Οι Swartzendruber και Bennett το 1968 έκαναν πειράματα σε δοκίμια από 90/10 με ποσοστά σιδήρου 0.5%, 1.5% και 2.5% μέσα σε θερμό NaCl 3.5%. Το κράμα με 1.5% σίδηρο είχε το χαμηλότερο ποσοστό διάβρωσης. Έτσι οι ερευνητές συμπέραναν ότι μόνο όταν ο σίδηρος είναι πλήρως διαλυμένος στο κράμα έχει ευεργετική επίδραση στη διάβρωση.

Ο Effird το 1977 ανακάλυψε ότι ο σίδηρος μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στη διάβρωση όταν δεν είναι πλήρως διαλυμένος στο κράμα ακόμα και σε στροβιλώδεις καταστάσεις ροής του νερού. Ένα 90/10 χαλκονικέλιο με 2% Fe από τον οποίο μόνο το 0.15% ήταν διαλυμένος στο κράμα, είχε εξίσου την ίδια καλή συμπεριφορά με κράματα τα οποία περιείχαν ποσοστά Fe από 0.7% μέχρι 1.4% και ο σίδηρος ήταν όλος πλήρως διαλυμένος στο κράμα, σε ήρεμο θαλασσινό νερό. Μάλιστα το πρώτο κράμα είχε και καλύτερη συμπεριφορά όταν το διαβρωτικό περιβάλλον ήταν ρέον θαλασσινό νερό. Κάτω από υψηλές ταχύτητες του θαλασσινού νερού (7.5 m/sec) όπου το προστατευτικό στρώμα οξειδίων απομακρυνόταν από την επιφάνεια του κράματος λόγω της ταχύτητας του νερού, ο ρυθμός των επιθέσεων πρόσκρουσης ήταν υψηλότερος για το κράμα με 2% Fe από τα κράματα με 1.1% μέχρι 1.4% Fe ενώ ο ρυθμός αυτός ήταν καλός σε σχέση με τα κράματα τα οποία είχαν μικρότερο ή ίσο ποσοστό σιδήρου 0.7%.

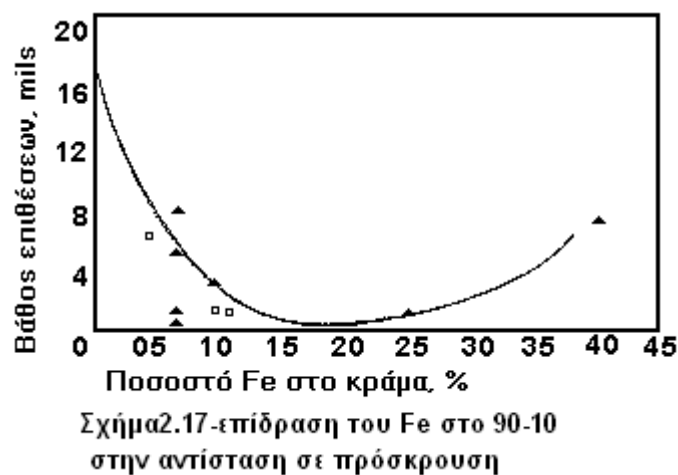
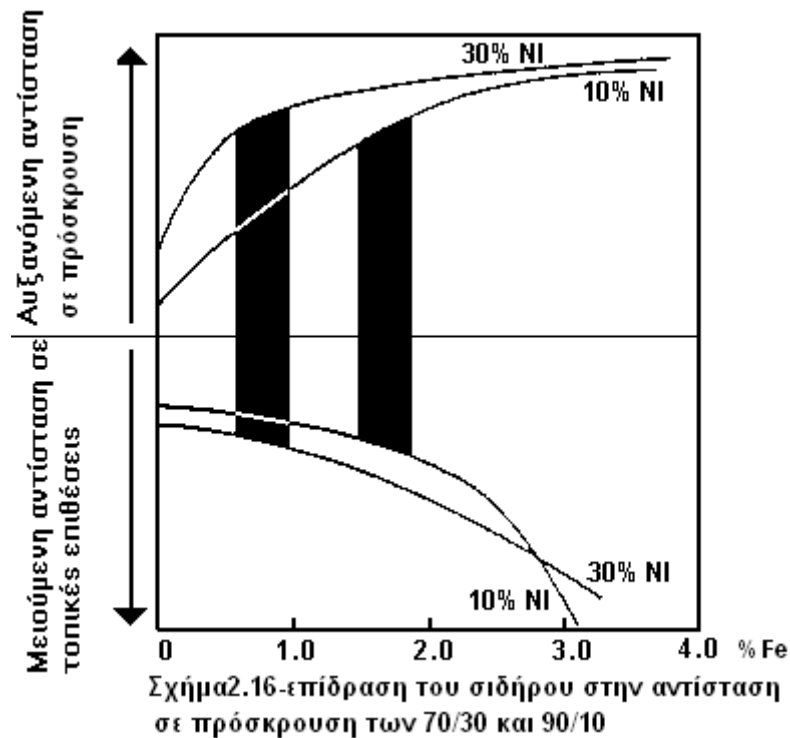
Ο Effird σε μελέτες του ανακάλυψε ότι το εσωτερικό στρώμα της μεμβράνης των προιόντων διαβρώσεως αποτελείται από υποοξείδιο του χαλκού ενώ υπάρχουν σίδηρος και νικέλιο. Παρατήρησε λοιπόν ότι όταν δεν υπήρχε σίδηρος στο κράμα τότε υπήρχε πληθώρα οξυγόνου ενώ υπήρχε λίγο νικέλιο στο εσωτερικό στρώμα. Όταν το ποσοστό του σιδήρου στο κράμα αυξανόταν τότε το οξυγόνο μειωνόταν ενώ το νικέλιο αυξανόταν. Όταν δε, ο σίδηρος ήταν πλήρως διαλυμένος στο κράμα τότε το οξυγόνο ήταν λιγότερο ενώ το νικέλιο περισσότερο. Σε αυτή την περίπτωση η μεμβράνη είχε καφέ χρώμα. Όταν ο σίδηρος ήταν σε μεγάλο ποσοστό μη διαλυμένος στο κράμα τότε υπήρχε πληθώρα οξυγόνου και η μεμβράνη είχε χρώμα μαύρο.

Στο σχήμα 2.16(Gilbert) οι περιοχές με μαύρο χρώμα δείχνουν τις περιοχές βελτιστοποίησης της αντίστασης σε πρόσκρουση και της αντίστασης σε διάβρωση χαραγής σε συνάρτηση με το ποσοστό Fe στα κράματα 90/10 και 70/30. Πρέπει να σημειωθεί ότι το διάγραμμα αυτό ισχύει για κράματα τα οποία έχουν ψυχθεί από υψηλή θερμοκρασία έτσι ώστε ο σίδηρος να είναι πλήρως διαλυτός στο κράμα. Όμως εάν υπάρχει μια μικρή κατακρήμνιση αυτό δεν έχει σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα του διαγράμματος.

Στο σχήμα 2.17 φαίνεται το βαθος των κρατήρων σε συνάρτηση με το ποσοστό σιδήρου στο κράμα 90/10. Τα αποτελέσματα πάρθηκαν ύστερα από 30 ημερών πειράματα σε δοκίμια από 90/10 με διάφορα ποσοστά σιδήρου και σε θαλασσινό νερό κινούμενο με 3 m/sec. Φαίνεται λοιπόν από το σχήμα ότι η συμπεριφορά του κράματος 90/10 σε πρόσκρουση βελτιστοποιείται για ποσοστά

σιδήρου από 1.5% μέχρι 2.5%. Η βελτιστοποίηση αυτή είναι αποτέλεσμα της πλήρους διαλυτότητας του σιδήρου στο κράμα. (2), (4)

Για να βρεθεί ποια είναι η επίδραση του ποσοστού του σιδήρου στο κράμα 70/30 έγιναν πειράματα σε δοκίμια τα οποία ήταν κατασκευασμένα από χαλκονικέλιο χωρίς σίδηρο και από χαλκονικέλιο με 0.5% Fe και 2% περίπου. Στον πίνακα 2.18 φαίνεται η σύσταση των δυο κραμάτων που περιείχαν σίδηρο. Όλα τα πειράματα έγιναν σε ήρεμο θαλασσινό νερό το οποίο είχε παρθεί στη Μεσόγειο στη περιοχή της Genova στους 25 °C κάτω από ατμοσφαιρική πίεση. Το αρχικό PH του νερού είχε την τιμή 8, ενώ το περιεχόμενο του διαλυμένου οξυγόνου ήταν 6.5 ppm.



Πίνακας 2.18-Σύσταση των υπο εξέταση κραμάτων 70/30

Στοιχεία του κράματος	70/30, 0.5 Fe ποσοστά %	70/30, 2 Fe ποσοστά %
Cu	68.74	65.25
Ni	29.68	30.25
Mn	0.88	2.19
Fe	0.55	2.03
Si	0.10	-
P	0.05	0.0011
As	-	0.0010
Zn	-	0.044
C	-	0.0025
S	-	0.001
Υπόλοιπα στοιχεία	0.045	-

Τα πειράματα διάβρωσης έγιναν βυθίζοντας τα δοκίμια στο συγκεκριμένο θαλασσινό νερό για περιόδους από 24 μέχρι 720 ώρες. Τα ποσά του χαλκού και του νικελίου τα οποία οξειδώθηκαν βρέθηκαν βάση της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (atomic adsorption spectroscopy). Αυτά τα ποσά που οξειδώθηκαν υπήρχαν είτε στο διάλυμα είτε στο προστατευτικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως.

Για να μελετηθεί καλύτερα το φαινόμενο της διάλυσης του χαλκού και του νικελίου ορίζεται ο λόγος:

$$Z = \frac{Cu_{oxid}}{Ni_{oxid}} \frac{Ni_b}{Cu_b}, \text{ όπου } Cu_{oxid}, Ni_{oxid} \text{ είναι ο χαλκός και το νικέλιο που}$$

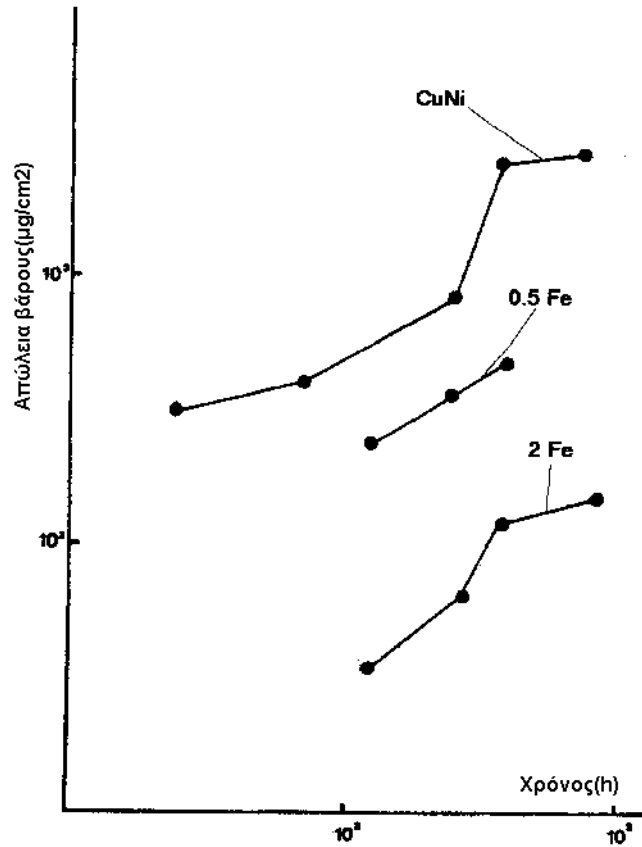
οξειδώθηκαν αντίστοιχα, ενώ  $Ni_b$  και  $Cu_b$  είναι η ποσότητα του νικελίου και του χαλκού στο κράμα αντίστοιχα.

Εάν  $Z > 1$  τότε είναι προφανές ότι υπάρχει μια προτιμητέα διάλυση του χαλκού, ενώ εάν  $Z < 1$  τότε υπάρχει μια προτιμητέα διάλυση του νικελίου. Βρέθηκε ότι για το κράμα που δεν είχε σίδηρο ισχύει  $Z < 1$  ενώ για τα κράματα που περιείχαν σίδηρο ισχύει ότι  $Z \cong 1$ . Άρα για τα κράματα με σίδηρο δεν υπάρχει προτιμητέα διάλυση ούτε του νικελίου ούτε του χαλκού.

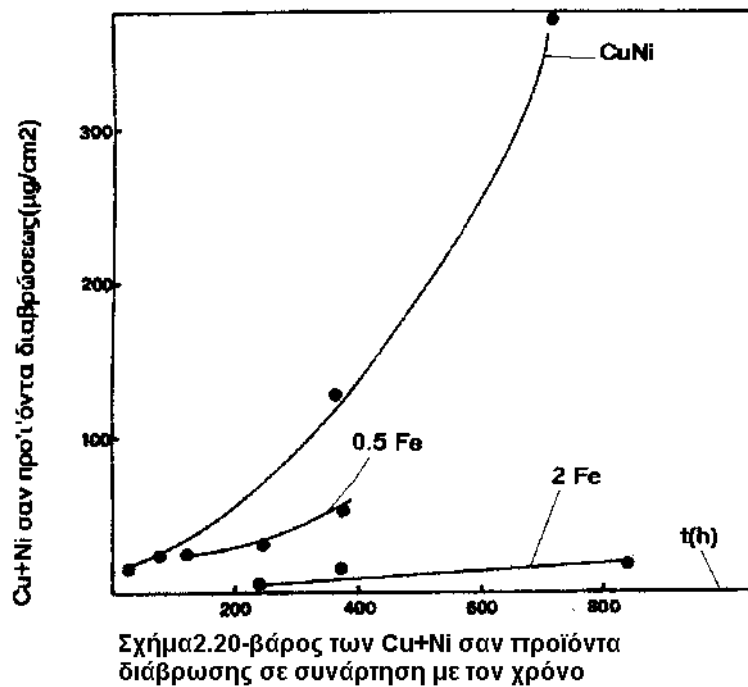
Στο σχήμα 2.19 απεικονίζεται η απώλεια βάρους του κράματος σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα 3 κράματα. Επίσης στο σχήμα 2.20 απεικονίζονται τα ολικά ποσά του χαλκού και του νικελίου σαν στερεά προϊόντα διαβρώσεως. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το σχήμα 2.19, η απώλεια βάρους μειώνεται σημαντικά όταν υπάρχει σίδηρος στο κράμα. Επίσης βρέθηκε ότι το περιεχόμενο του νικελίου στο προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διαβρώσεως είναι μεγαλύτερο στο κράμα με 2% Fe από το κράμα χωρίς Fe. Επιπλέον στο κράμα 2Fe συσσωματώνεται και σίδηρος στο στρώμα οξειδίων.

Ορίζεται η ποσότητα  $\Delta Ni = \frac{\left(\frac{Ni}{Cu}\right)_{cp} - \left(\frac{Ni}{Cu}\right)_b}{\left(\frac{Ni}{Cu}\right)_b}$  όπου  $\left(\frac{Ni}{Cu}\right)_{cp}$  και  $\left(\frac{Ni}{Cu}\right)_b$

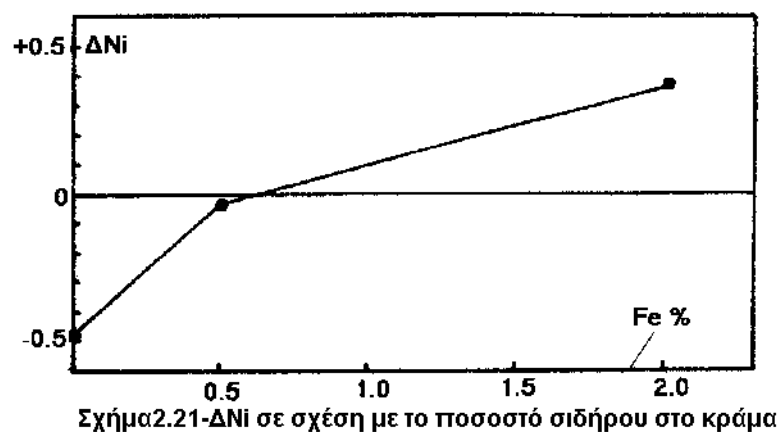
είναι οι ατομικοί λόγοι του νικελίου προς τον χαλκό στα προϊόντα διαβρώσεως και στο κράμα αντίστοιχα.



Σχήμα 2.19-απώλεια βάρους σε ελεύθερη διάβρωση σε συνάρτηση με τον χρόνο

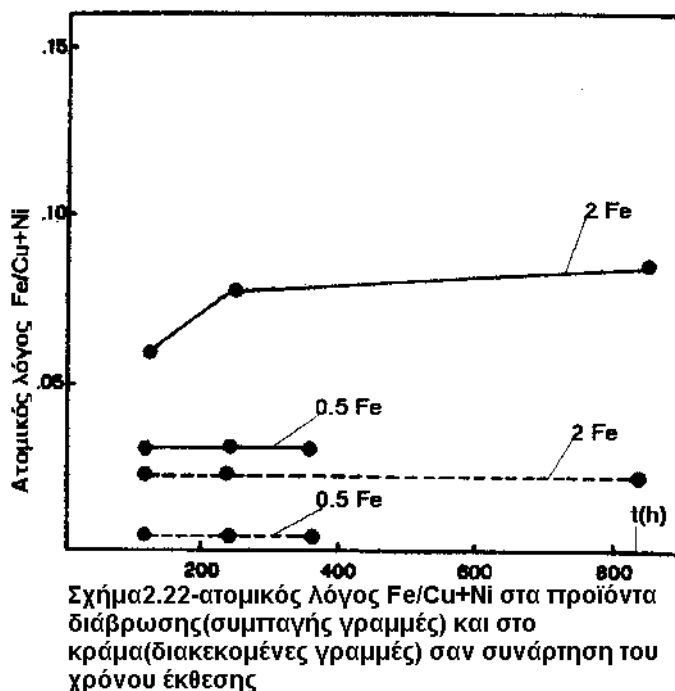


Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το σχήμα 2.21 φαίνεται ότι  $\Delta Ni < 0$  όταν υπάρχει απουσία σιδήρου στο κράμα. Έτσι σε αυτή την περίπτωση το ποσοστό του νικελίου στα προϊόντα διαβρώσεως είναι χαμηλότερο από ότι στο κράμα. Η ύπαρξη του σιδήρου στο κράμα αλλάζει την κατάσταση και έτσι σε αυτή την περίπτωση έχω  $\Delta Ni > 0$ .



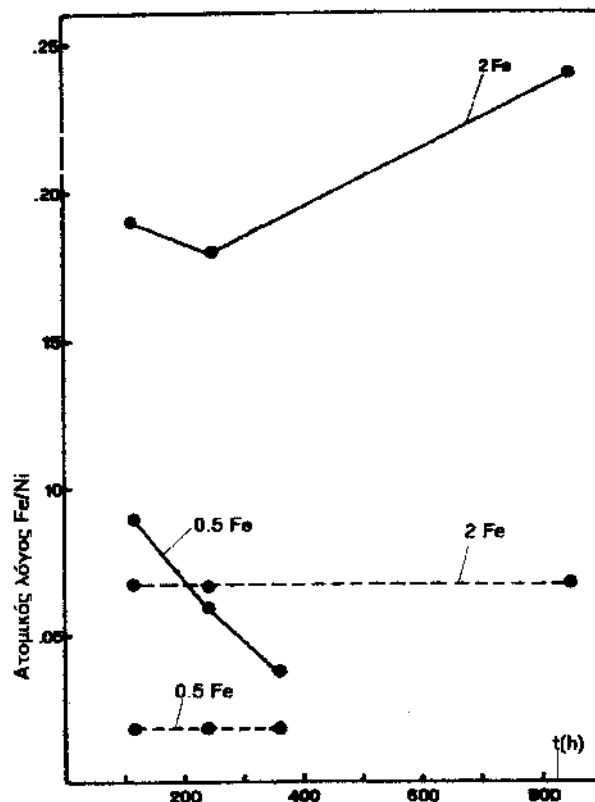
Στο σχήμα 2.22 φαίνεται ο ατομικός λόγος του σιδήρου προς το άθροισμα του χαλκού και του νικελίου στα προϊόντα διαβρώσεως (συμπαγής γραμμές) σε συνάρτηση με το χρόνο και ο ατομικός λόγος του σιδήρου προς το άθροισμα του χαλκού και του νικελίου στο κράμα (διακεκομμένες γραμμές) σε συνάρτηση με το

χρόνο για τα κράματα με 2% Fe και 0.5% Fe. Φαίνεται λοιπόν ότι ο σίδηρος στο στρώμα οξειδίων αυξάνει όσο περνάει ο χρόνος για το κράμα με 2% Fe. Έτσι το ποσό του Fe στο στρώμα προϊόντων διαβρώσεως μπορεί να φτάσει και το 10%. Ο λόγος του Fe προς Ni στο στρώμα προϊόντων διαβρώσεως (σχήμα 2.23) μειώνεται με το χρόνο για το κράμα με 0.5% Fe αλλά όπως φαίνεται στο σχήμα 2.22 το ποσό του Fe είναι σταθερό με το χρόνο για το 0.5% Fe. Άρα το νικέλιο αυξάνεται με το χρόνο. Επίσης για το κράμα με 2% Fe φαίνεται ότι ο λόγος Fe/Ni αυξάνεται με το χρόνο και επίσης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.22 το ποσό του σιδήρου αυξάνεται και αυτό με το χρόνο. Έτσι τελικά φαίνεται ότι για να σχηματιστούν οξειδία που περιέχουν νικέλιο χρειάζεται η παρουσία του σιδήρου.



Για να εξεταστεί εάν υπάρχει πιθανότητα τοπικής διάβρωσης στην επιφάνεια των κραμάτων με 0.5% Fe και 2% Fe έγινε πείραμα ανοδικής πόλωσης για 1 ώρα και πείραμα ελεύθερης διάβρωσης σε δοκίμια από αυτά τα κράματα. Στη συνέχεια τα δοκίμια εξετάστηκαν μεταλλογραφικά. Η εξέταση έδειξε ότι το κράμα με 0.5% Fe παρουσίασε διάβρωση με βελονισμούς στην επιφάνειά του (εικόνα 2.24), δηλαδή μικρούς κρατήρες οι οποίοι ήταν πάρα πολύ ρηχοί. Πιθανόν αυτού του είδους οι ασυνέχειες στην επιφάνεια του δοκιμίου να οφείλονται στην κατακρήμνιση του νικελίου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η μεταλλογραφική εξέταση του κράματος με 2% Fe έδειξε ότι υπάρχουν και μικροί βελονισμοί αλλά και σχισμές (crevices) στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η ύπαρξη των σχισμών αυτών ίσως οφείλεται στο φαινόμενο του διαφορικού αερισμού. Συγκεκριμένα για να σχηματιστούν τα συστατικά του στρώματος προϊόντων διάβρωσης απαραίτητο είναι το οξυγόνο. Όπου υπάρχει απουσία οξυγόνου τότε ευνοείται ο σχηματισμός χλωριδίων και οξυχλωριδίων. Επειδή τα οξυχλωρίδια του νικελίου και του σιδήρου είναι περισσότερο διαλυτά, αυτά δεν κατακρημνίζονται. Έτσι κατακρημνίζεται χαλκώδες χλωρίδιο. Μάλιστα με τη μέθοδο της οπτικής μικροσκοπίας (optical microscopy) βρέθηκαν κρυσταλλίτες από χαλκώδες χλωρίδιο μέσα στις σχισμές.





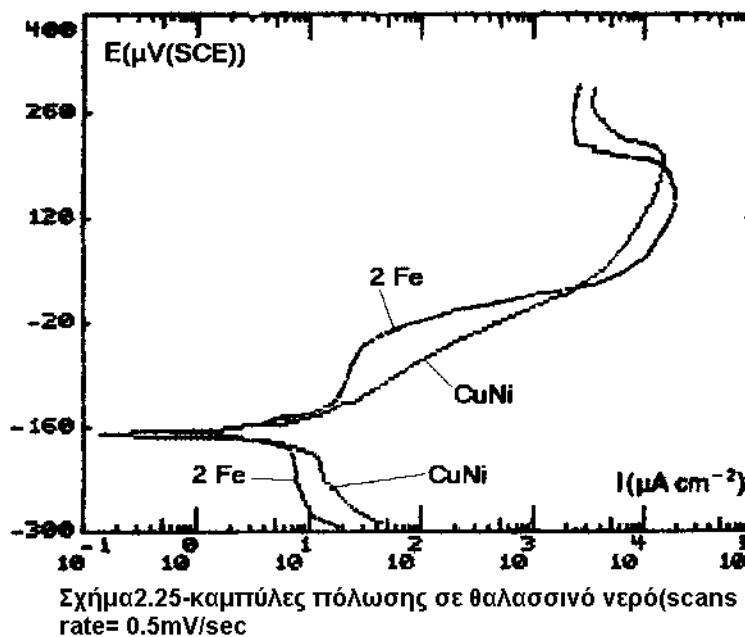
Σχήμα 2.23-ατομικός Λόγος Fe/Ni στα προϊόντα διάβρωσης(συμπαγής γραμμές) και στο κράμα(διακεκομμένες γραμμές) σαν συνάρτηση του χρόνου

Πάντως γενικά τα Cu-Ni-Fe έχουν πολύ καλή αντοχή στην τοπική διάβρωση σε ήρεμο θαλασσινό νερό. Οι βελονισμοί(pits) που σχηματίζονται είναι κάτω από 0.127 mm/year. Πειράματα 16 ετών πάνω στο κράμα 70-30 έδειξαν ότι ο μέσος όρος του βάθους των είκοσι πιο βαθιών pits είναι μικρότερος από 0.127 mm. Φαίνεται λοιπόν ότι το πρόβλημα δεν είναι σοβαρό. Αυτού του είδους οι βελονισμοί είναι ρηχοί και δεν έχουν την μορφή που έχουν άλλου είδους κράματα.

Επίσης έγιναν πειράματα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης για το 70-30 με 2% Fe, με 0.5% Fe και για χωρίς σίδηρο στις ίδιες συνθήκες με το πείραμα καθορισμού των προϊόντων διάβρωσης. Στο σχήμα 2.25 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης για το κράμα με 2% Fe και για το κράμα χωρίς σίδηρο. Οι καμπύλες για το κράμα με 0.5% Fe παραλήφθησαν επειδή ήταν περίπου ίδιες με το κράμα χωρίς σίδηρο. Στο σχήμα λοιπόν φαίνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος για την καθοδική πόλωση είναι μικρότερη για το κράμα με 2% Fe από το κράμα χωρίς σίδηρο. Κατά την ανοδική πόλωση φαίνεται ότι υπάρχει μια μικρή περιοχή όπου η αύξηση του ρεύματος δεν είναι τόσο απότομη. Αυτή η μικρή περιοχή δεν υπάρχει για το κράμα χωρίς σίδηρο. Έτσι φαίνονται οι ευεργετικές ιδιότητες του σιδήρου ακόμα και σε ήρεμες καταστάσεις.



Εικόνα2.24-μικρογραφία του κράματος με 0.5% Fe που δείχνει διάβρωση με βελονισμούς



Όπως έδειξε η μελέτη, τα κράματα που περιέχουν κάποιο ποσό σιδήρου, παρουσιάζουν περισσότερο νικέλιο στο προστατευτικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως. Δηλαδή όσο περισσότερος σίδηρος υπάρχει στο κράμα τόσο περισσότερο νικέλιο υπάρχει στη προστατευτική μεμβράνη. Επίσης όταν υπάρχει σίδηρος στο κράμα τότε δεν υπάρχει προτιμητέα διάλυση ούτε του χαλκού αλλά ούτε και του νικελίου. Επίσης όπως έχει αναφερθεί, τα κράματα με σίδηρο παρουσιάζουν στη προστατευτική μεμβράνη τους όχι μόνο περισσότερο νικέλιο αλλά και λιγότερο

οξυγόνο σε αντίθεση με τα κράματα χωρίς σίδηρο τα οποία έχουν λιγότερο νικέλιο και περισσότερο οξυγόνο. Στο τρίτο κεφάλαιο θα βρεθεί το βραδύτερο στάδιο της διάβρωσης των χαλκονικελίων(rate determining step). (9)

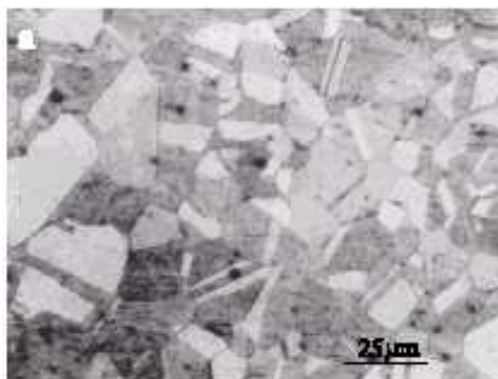
## **2.8. Διαφορές στη συμπεριφορά στη διάβρωση κράματος 70-30 πλήρως ανακρυσταλλωμένο και κράματος 70-30 με μερική ανακρυστάλλωση σε δ/μ NaCl 3.5% κ.β.**

Όταν πρέπει ένα κράμα να σκληρυνθεί τότε μπορεί να γίνει πλαστική παραμορφώση εν ψυχρώ, δηλαδή πλαστική παραμόρφωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την ψυχρή πλαστική παραμόρφωση ενός κράματος παρατηρείται μεταβολή της μικρογραφικής μορφής του. Οι κόκκοι που το αποτελούν παραμορφώνονται ελαφρώς και αποκτούν κοινό προσανατολισμό. Η παραμόρφωση αυτή γίνεται μέσα στους κόκκους με ολίσθηση πλεγματοειδών επιπέδων και με αποτέλεσμα την παραμόρφωση των ορίων των κόκκων, ενώ ο όγκος παραμένει σταθερός. Η ψυχρή πλαστική παραμόρφωση ονομάζεται αλλιώς ενδοτραχυνση. Όταν το μέταλλο έχει ήδη ενδοτραχυνθεί και εν συνεχεία θερμανθεί όταν η θερμοκρασία φθάσει σε μια τιμή η οποία εξαρτάται από το κράμα, τότε αρχίζουν να δημιουργούνται νέα φύτρα κρυστάλλωσης μέσα στους ήδη ψυχρά παραμορφωμένους κόκκους. Εάν η θέρμανση συνεχιστεί, τότε η ανακρυστάλλωση θα ολοκληρωθεί σε κάποια τιμή της θερμοκρασίας. Έτσι στο κράμα σχηματίζονται νέοι κόκκοι κυτταροειδείς με τυχαίο προσανατολισμό. Πολλές φορές, η ανακρυστάλλωση δεν ολοκληρώνεται και έτσι οι παλιοί ψυχρά παραμορφωμένοι κόκκοι δεν έχουν εξαφανιστεί τελείως. Τότε λέγεται ότι υπάρχει μερική ανακρυστάλλωση. (10)

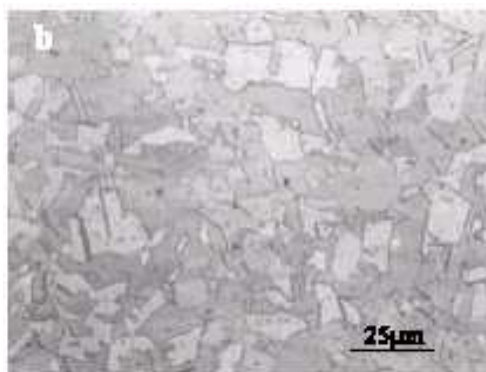
Για να βρεθεί η επίδραση που έχει ο βαθμός ανακρυστάλλωσης του κράματος 70/30 στη διάβρωση χρησιμοποιήθηκαν 2 εμπορικοί σωλήνες οι οποίοι προήλθαν από 2 διαφορετικούς κατασκευαστές. Το πρώτο κράμα ονομάζεται με το σύμβολο A και έχει σύσταση: Ni-29.58, Fe-0.89, Mn-0.89, Si-0.19, Co< 0.01, Pb-0.0001, Cu- υπόλοιπο. Το δεύτερο κράμα ονομάζεται με το σύμβολο B και έχει σύσταση: Ni-30.79, Fe-0.85, Mn-0.87, P-0.0001, Cu- υπόλοιπο. Ο βαθμός της ανακρυστάλλωσης για το κράμα A είναι 100%, δηλαδή δεν υπάρχουν καθόλου παραμορφωμένοι κόκκοι και οι ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι είναι ομοιογενείς. Ο βαθμός ανακρυστάλλωσης του κράματος B είναι 42%, δηλαδή υπάρχουν και παραμορφωμένοι κόκκοι, ενώ υπάρχουν και ελαφρώς ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι. Στην εικόνα 2.26 φαίνεται η μικροδομή του A ενώ στην εικόνα 2.27 φαίνεται η μικροδομή του B.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλατίνα ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο καλομέλινα (saturated calomel electrode). Για να μετρηθεί η αντίσταση πόλωσης των κραμάτων έγινε ελαφρά πόλωση γύρω από το δυναμικό διάβρωσης  $E_c$ ,  $E_c \pm 20\text{mV}$ , ενώ χρησιμοποιήθηκε άζωτο για να απομακρυνθεί ο αέρας από το διάλυμα (3.5% NaCl). Η ταχύτητα εφαρμογής της τάσης ήταν 0.1mV/sec. Επίσης στο ίδιο διάλυμα έγινε και ισχυρή πόλωση κατά την οποία η ταχύτητα εφαρμογής της τάσης ήταν 10mV/sec. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 8.2-8.4 ρίχνοντας HCl ή NaOH. Στον πίνακα 2.28 φαίνονται οι μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης για έκθεση σωλήνων από κράματα A ή B στο διάλυμα NaCl 3.5% για 0, 2, 4 και 6 ημέρες. Όπως φαίνεται λοιπόν, τόσο η εσωτερική πλευρά όσο και η εξωτερική πλευρά του

σωλήνα από κράμα Α, δείχνουν μια ευκρινή αύξηση της αντίστασης πόλωσης όσο περνάει ο χρόνος. Όμως η εσωτερική πλευρά του σωλήνα από κράμα Β



**Εικόνα2.26-μικροδομή κράματος Α**



**Εικόνα2.27-μικροδομή κράματος Β**

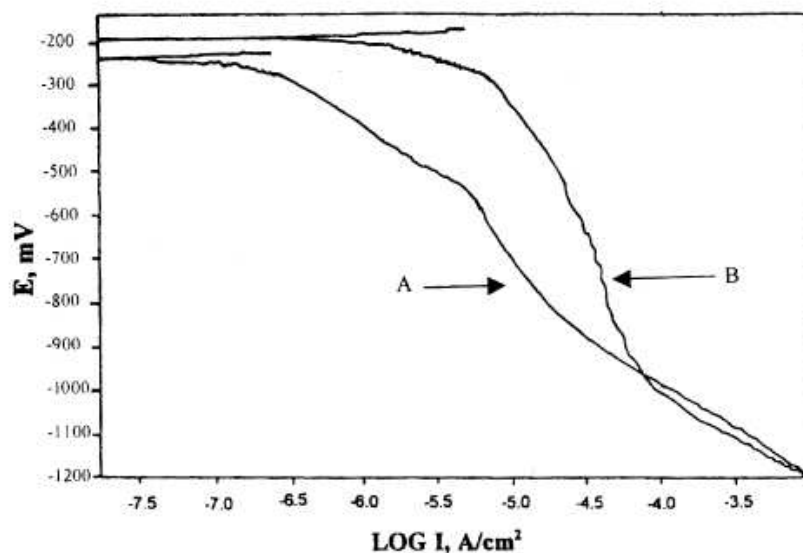
**Πίνακας2.28-αντίσταση πόλωσης( $\times 10^3 \Omega$ ) του 70/30 σε NaCl**

Κράμα	Πλευρά σωλήνα	Χρόνος έκθεσης(ημέρες)			
		0	2	4	6
A	Εσωτερική πλευρά	12.6	17.5	22.0	54.1
B	Εσωτερική πλευρά	7.8	9.1	9.6	7.2
A	Εξωτερική πλευρά	12.4	46.1	48.2	98.3
B	Εξωτερική πλευρά	10.1	12.0	96.1	97.6

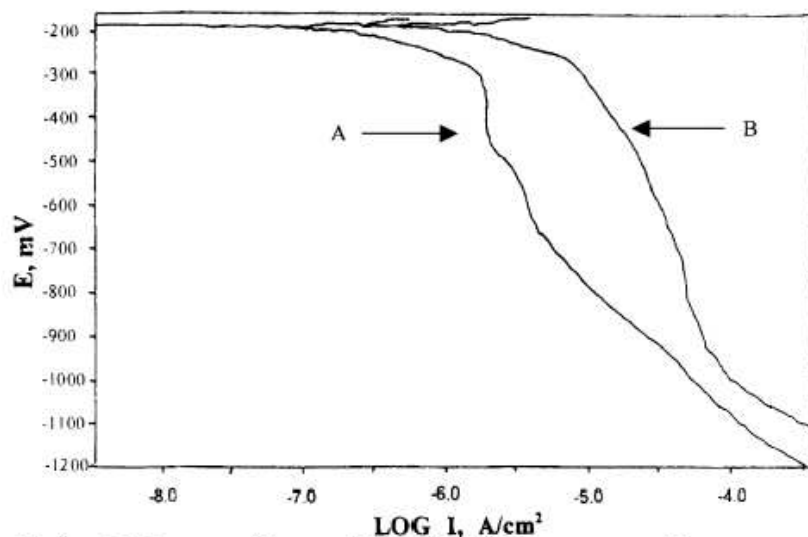
δε δείχνει την ίδια αύξηση. Στην αρχή υπάρχει κάποια μικρή αύξηση αλλά στην έκτη μέρα μειώνεται. Η αντίσταση πόλωσης της εξωτερικής πλευράς του Β αυξάνει όσο περνάει ο χρόνος. Άρα λοιπόν από αυτά συμπεραίνεται ότι το κράμα Α όπου υπάρχει πλήρης ανακρυστάλλωση των κόκκων, όσο περνάει ο χρόνος η προστατευτικότητα της μεμβράνης προϊόντων οξειδώσεως αυξάνει ενώ το κράμα Β δε δείχνει την ίδια προστατευτικότητα όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της εσωτερικής πλευράς του σωλήνα. Όμως τα αποτελέσματα της εξωτερικής πλευράς του σωλήνα από κράμα Β δείχνουν το αντίθετο. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχει υψηλότερος βαθμός ανακρυστάλλωσης στο εξωτερικό μέρος του σωλήνα από ότι στο εσωτερικό(οπτικό μικροσκόπιο). Το τελευταίο

οφείλεται στις διαδικασίες κατασκευής του σωλήνα. Έτσι όσο αυξάνεται ο βαθμός ανακρυστάλλωσης τόσο βελτιώνεται η συμπεριφορά του κράματος 70/30 στην διάβρωση.

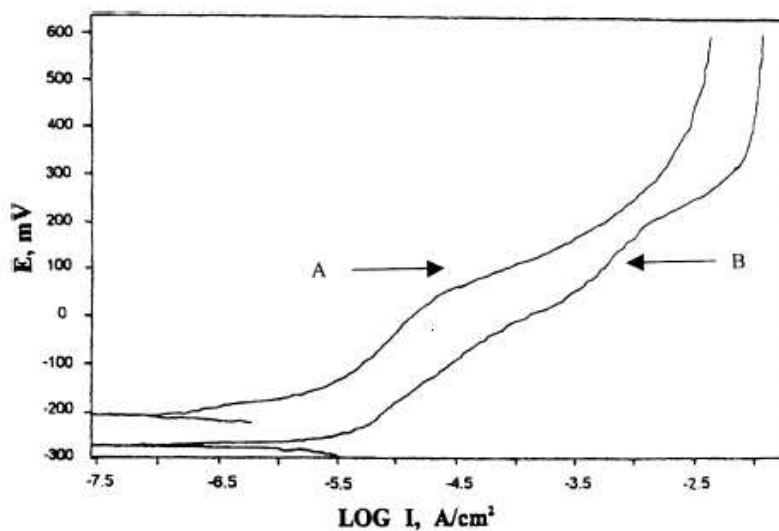
Αυτό φαίνεται καλύτερα μετά από 35 μέρες έκθεσης σε 3.5% NaCl. Στα σχήματα 2.29, 2.30 φαίνονται οι καμπύλες καθοδικής πόλωσης για την εσωτερική πλευρά του σωλήνα(κράματα A και B) και για την εξωτερική πλευρά του σωλήνα(κράματα A και B) αντίστοιχα. Όπως φαίνεται λοιπόν καθαρά, η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης της εσωτερικής και εξωτερικής πλευράς του σωλήνα από κράμα A είναι σημαντικά χαμηλότερη από ότι για την εξωτερική και εσωτερική πλευρά του σωλήνα από κράμα B. Στα σχήματα 2.31, 2.32 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για την εσωτερική πλευρά(κράματα A και B) και για την εξωτερική πλευρά του σωλήνα(κράματα A και B). Όπως φαίνεται, πάλι η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης είναι μικρότερη για το κράμα A από ότι για το κράμα B και για την εσωτερική και για την εξωτερική πλευρά του σωλήνα. Άρα λοιπόν η προστατευτικότητα της μεμβράνης των προϊόντων διάβρωσης του κράματος 70/30 το οποίο έχει πλήρως ανακρυσταλλωμένους κόκκους, είναι πολύ μεγαλύτερη από το κράμα το οποίο έχει μικρό βαθμό ανακρυστάλλωσης σε διάλυμα 3.5% NaCl.



Σχήμα 2.29-καμπύλες καθοδικής πόλωσης της εσωτερικής πλευράς του σωλήνα σε διάλυμα 3.5% NaCl χωρίς αέρα



Σχήμα 2.30-καμπύλες καθοδικής πόλωσης του εξωτερικού μέρους του σωλήνα σε διάλυμα 3.5% NaCl χωρίς αέρα

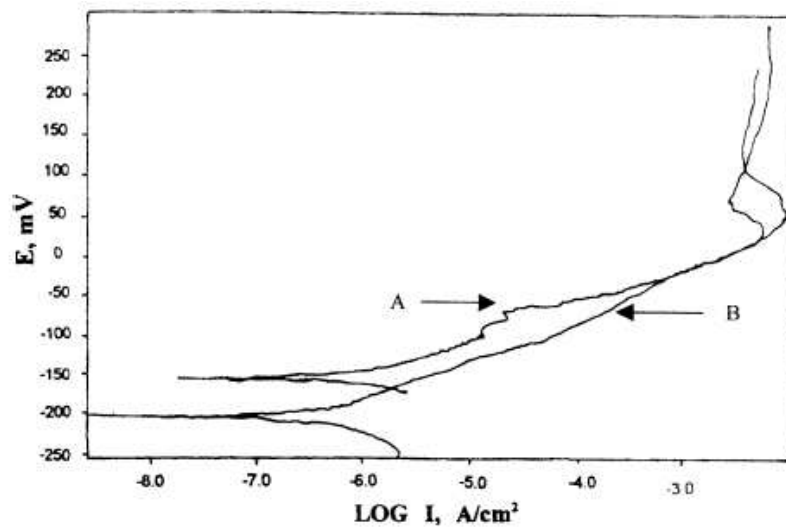


Σχήμα 2.31-ανοδική πόλωση του εσωτερικού μέρους του σωλήνα σε δ/μ 3.5% NaCl χωρίς αέρα

Επίσης έγιναν και πειράματα σε φυσικό θαλασσινό νερό στο «Qingdao Seawater Corrosion Station». Τα περιβαλλοντολογικά στοιχεία του νερού δίνονται στον πίνακα 2.33:

Πίνακας 2.33-ιδιότητες θαλασσινού νερού στο Qingdao Seawater Station

Αλατότητα	Διαλυμένο οξυγόνο	Θερμοκρασία	Ταχύτητα	pH
32.23 mg/l	5.57 ml/l	13.6 °C	0.1 m/sec	8.16



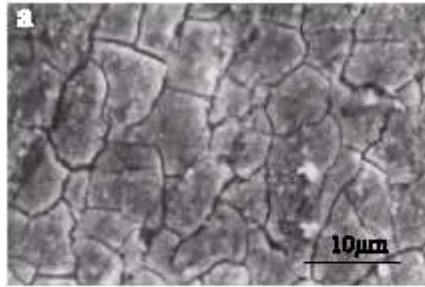
Σχήμα 2.32-καμπύλες ανοδικής πόλωσης του εξωτερικού μέρους του σωλήνα σε δ/μ 3.5% NaCl χωρίς αέρα

Η έκθεση δειγμάτων (σωλήνες) από κράμα A στο συγκεκριμένο θαλασσινό νερό για 3 και 6 μήνες έδειξε ότι σχηματίστηκε μεμβράνη προϊόντων διάβρωσης η οποία ήταν άθικτη, συμπαγής και είχε χρώμα γκριζωπό, ενώ ήταν πλούσια σε νικέλιο και σίδηρο και περιείχε στοιχεία θαλασσινού νερού όπως Cl, S, Al, Mg, K, Si όπως φαίνεται στον πίνακα 2.34:

Πίνακας 2.34-σύνθεση της προστατευτικής μεμβράνης για το κράμα (%)

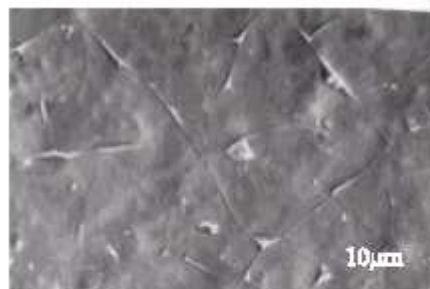
Χρόνος έκθεσης	Cu	Ni	Fe	Mn	Cl	S	Si	Al	Mg	K	Ca
3 μήνες	42.54	35.04	0.97	1.63	11.52	2.17	-	-	1.62	3.16	1.74
6 μήνες	46.41	36.17	1.89	2.55	5.09	1.84	1.91	2.62	1.15	0.57	0.43

Επίσης στην εικόνα 2.35 φαίνεται η μορφολογία της διάβρωσης για το κράμα A για 3 μήνες έκθεσης. Όταν τα δείγματα εκτέθηκαν για 12 μήνες τότε η μεμβράνη που δημιουργήθηκε είχε χρώμα μαύρο, ήταν ομοιόμορφη και συμπαγής ενώ παρουσίαζε και χαμηλή ηλεκτρική και ιοντική αγωγιμότητα.



**Εικόνα 2.35-μορφολογία για την διάβρωση του κράματος A για 3 μήνες έκθεσης σε θαλασσινό νερό**

Μετά από 48 μήνες έκθεσης η μεμβράνη που δημιουργήθηκε είχε χρώμα κιτρινωπό-πρασινό, ήταν ομοιόμορφη και λεία αλλά περιείχε λωρίδες ασυνέχειας όπως φαίνεται στην εικόνα 2.36. Η μεμβράνη στις ζώνες μεταξύ των λωρίδων ασυνέχειας ήταν συμπαγής και υπήρχε ομοιογένεια. Εντός των λωρίδων ασυνέχειας υπήρχε πλούσιο νικέλιο ενώ οξυγόνο και χλώριο ήταν σε υψηλά επίπεδα. Επιπλέον η μεμβράνη μεταξύ των λωρίδων ασυνέχειας ήταν πλούσια σε νικέλιο, ενώ το οξυγόνο και το χλώριο ήταν σε χαμηλά επίπεδα. Έτσι συμπεραίνεται ότι οι λωρίδες ασυνέχειας εκτίθενται στο θαλασσινό νερό για περισσότερο χρόνο από ότι η μεμβράνη στις ζώνες μεταξύ των λωρίδων ασυνέχειας. Όσο η διάβρωση προχωράει οι λωρίδες ασυνέχειας λειτουργούν ως άνοδοι και έτσι διαλύονται και εξαφανίζονται τελικά. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχει περισσότερο νικέλιο στις λωρίδες ασυνέχειας από ότι στις ζώνες μεταξύ των λωρίδων. Έτσι οι λωρίδες ασυνέχειας συμπεριφέρονται σαν άνοδοι ενώ οι ζώνες μεταξύ των λωρίδων ασυνέχειας συμπεριφέρονται σαν κάθοδοι με αποτέλεσμα όλη η επιφάνεια να τείνει να γίνει λεία.

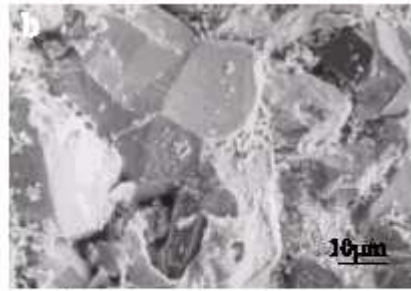


**Εικόνα 2.36-μορφολογία στην διάβρωση του κράματος A για 48 μήνες έκθεσης στο θαλασσινό νερό**

Τα δείγματα από κράμα B όπου εκτέθηκαν στο θαλασσινό νερό για 3 και 6 μήνες, επέδειξαν γαλαζωπές-πρασινές μεμβράνες οι οποίες ήταν χαλαρά προσκολλημένες στην επιφάνεια του κράματος. Επίσης υπήρχε περικρυσταλλική



διάβρωση<sup>1</sup> στα σημεία όπου η μεμβράνη είχε αποκολληθεί. Στην εικόνα 2.37 φαίνεται η μορφολογία διάβρωσης του κράματος Β για 3 μήνες έκθεσης.



**Εικόνα 2.37 -μορφολογία του κράματος Β στην διάβρωση του σε θαλασσινό νερό για 3 μήνες έκθεσης**

Εκεί όπου το εξωτερικό στρώμα της μεμβράνης είχε αποκολληθεί, ένα κόκκινου χρώματος στρώμα εμφανίστηκε (3 μήνες έκθεσης) και υπήρχε απονικέλωση, ενώ το εξωτερικό στρώμα (6 μήνες έκθεσης) περιείχε ένα μεγάλο μέρος από στοιχεία θαλασσινού νερού όπως φαίνεται στον πίνακα 2.38:

**Πίνακας 2.38-σύνθεση της προστατευτικής μεμβράνης για το κράμα Β (%)**

Στρώμα	Cu	Ni	Fe	Cl	Al	Si	Ca	Mg	S	K
Κόκκινο στρώμα*	74.45	6.98	1.55	8.98	2.14	1.51	0.74	2.86	0.81	-
Εξωτερικό στρώμα**	62.85	12.39	1.62	13.11	3.79	4.99	0.22	-	0.67	0.38

\* 3 μήνες εκθεση

\*\* 6 μήνες εκθεση

Έτσι η μεμβράνη αποτελείται από ένα χαλαρά προσκολλημένο και πορώδες εξωτερικό στρώμα και ένα εσωτερικό στρώμα στο οποίο συμβαίνει απονικέλωση. Για 12 μήνες έκθεσης τα δείγματα από κράματα Β επέδειξαν ισχυρή περικρυσταλλική διάβρωση. Το νικέλιο ήταν περισσότερο στα όρια των κόκκων από ότι εντός των κόκκων και το χλώριο είχε υψηλή συγκέντρωση στα όρια των κόκκων. Επίσης το θείο ακόμα και σε πάρα πολύ μικρή ποσότητα (ίχνη) μπορεί να εμποδίσει τη δημιουργία της προστατευτικής μεμβράνης. Έτσι η διάβρωση συμβαίνει στα όρια των κόκκων όπου το δυναμικό είναι χαμηλότερο. Για 48 μήνες έκθεσης τα πειράματα έδειξαν ότι οι σωλήνες από κράμα Β είχαν διατηρηθεί από το θαλασσινό νερό.

Είναι λοιπόν προφανές ότι υπάρχει άμεσος συσχετισμός της μικροδομής του κράματος 70/30 με τη δημιουργία της προστατευτικής μεμβράνης. Συμπερασματικά ισχύουν τα εξής:

<sup>1</sup> Κατά την περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion) τα όρια των κόκκων συμπεριφέρονται σαν άνοδοι σε σχέση με τους κόκκους και έτσι στα όρια των κόκκων συμβαίνει προτιμητέα διάβρωση

- Αυξάνοντας τον χρόνο έκθεσης σε διάλυμα 3.5% NaCl το κράμα A δηλαδή το κράμα με πλήρης ανακρυστάλλωση των κόκκων του δείχνει μια σταθερή αύξηση στην αντίσταση πόλωσης ενώ το κράμα B δηλαδή το κράμα με μερική ανακρυστάλλωση κρατάει την αντίσταση πόλωσης σε χαμηλά επίπεδα για το εσωτερικό μέρος του σωλήνα.
- Κατά την έκθεση αυτών των δυο κραμάτων σε θαλασσινό νερό η μεμβράνη του κράματος A είναι λεπτή, συμπαγής και πλούσια σε νικέλιο ενώ η μεμβράνη του κράματος B είναι παχιά, πορώδης, υπάρχει απονικέλωση στο εσωτερικό στρώμα ενώ στο εξωτερικό στρώμα υπάρχει ένα μεγάλο ποσό από στοιχεία θαλασσινού νερού. Επίσης παρατηρείται περικρυσταλλική διάβρωση για το κράμα B.
- Επίσης όσο περνάει ο χρόνος έκθεσης στο θαλασσινό νερό, στην προστατευτική μεμβράνη του κράματος A αρχίζουν και σχηματίζονται λωρίδες ασυνέχειας και λείες ζώνες ανάμεσα στις λωρίδες. Οι λωρίδες ασυνέχειας είναι πλουσιότερες σε νικέλιο και περιέχουν περισσότερα στοιχεία θαλασσινού νερού από ότι οι ζώνες. Έτσι οι λωρίδες ασυνέχειας διαλύονται. Όσο για το κράμα B σε αυτό συμβαίνει περικρυσταλλική διάβρωση. Η περικρυσταλλική διάβρωση οφείλεται σε μικροκελλία που δημιουργούνται ανάμεσα στους ανακρυσταλλωμένους και στους παραμορφωμένους κόκκους. (11)

## 2.9. Διαφορές στη συμπεριφορά στη διάβρωση κραμάτων 90-10(σε τεχνητό θαλασσινό νερό) τα οποία έχουν ανοπτηθεί κάτω από διαφορετικές συνθήκες

Σε αυτήν την ενότητα θα μελετηθεί το κράμα 90-10(C70600 κατά ASTM) το οποίο έχει ανοπτηθεί(θερμανθεί) κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, έγιναν πειράματα για να βρεθεί ο ρυθμός διάβρωσης του 90-10 σε τεχνητό θαλασσινό νερό με PH= 8.2. Οι μετρήσεις του ρυθμού διαβρώσεως έγιναν κάτω από συνθήκες στατικού διαβρωτικού περιβάλλοντος(θαλασσινό νερό) και κάτω από συνθήκες κινούμενου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Για να εξομοιωθούν οι συνθήκες κινούμενου διαβρωτικού περιβάλλοντος, χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο. Η γραμμική ταχύτητα του δείγματος σε σχέση με το διάλυμα ήταν 2.5 m/sec. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, στο διάλυμα παρείχαν αέρα.

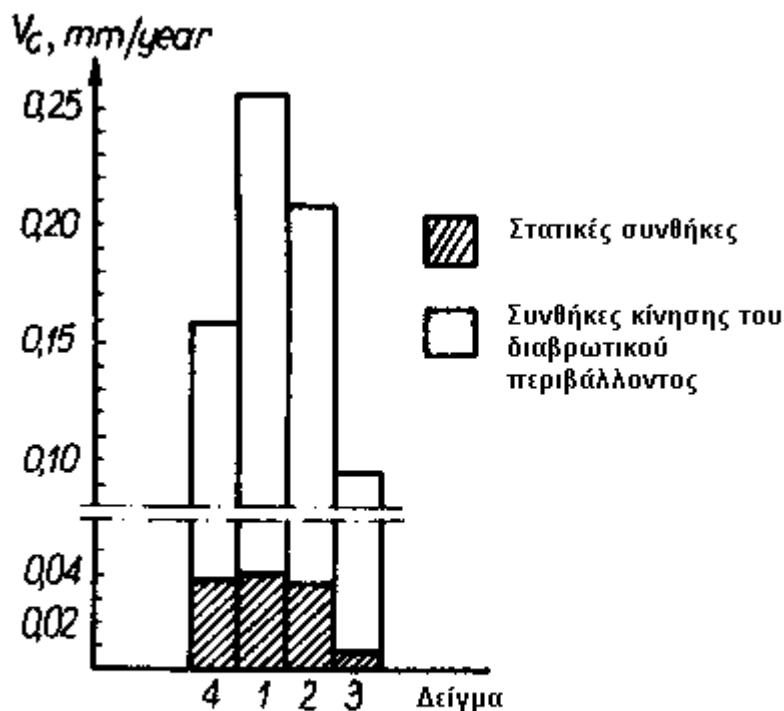
Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικοί σωλήνες συμυκνωτών από C70600 όπου η επιφάνεια τους είχε προετοιμαστεί ως εξής:

- **Δείγμα 1:** Ανόπτηση χωρίς προστατευτική ατμόσφαιρα(η ανόπτηση έγινε στη θερμοκρασία  $740 \pm 5$  ° C για 45 λεπτά χωρίς ψύξη στον αέρα)
- **Δείγμα 2:** Ανόπτηση χωρίς προστατευτική ατμόσφαιρα και βύθιση σε θεικό οξύ(η ανόπτηση έγινε όπως στο δείγμα 1 ενώ μετά το δείγμα βυθίστηκε σε θεικό οξύ 10% κ.β. και σε θερμοκρασία 60 ° C για 15 λεπτά.
- **Δείγμα 3:** Ανόπτηση χωρίς προστατευτική ατμόσφαιρα και βύθιση σε νιτρικό οξύ(η ανόπτηση έγινε όπως στο δείγμα 1 ενώ μετά το δείγμα βυθίστηκε σε νιτρικό οξύ σε θερμοκρασία δωματίου για 30 sec.
- **Δείγμα 4:** Ανόπτηση κάτω από το προστατευτικό αέριο αργόν. Η ανόπτηση έγινε στη θερμοκρασία  $740 \pm 5$  ° C για 45 λεπτά(κατά την διάρκεια της θέρμανσης και της ψύξης, ο κλίβανος γεμιζόταν με το αέριο αργόν.

Πριν παρουσιαστούν οι διαφορές στο ρυθμό διάβρωσης των δειγμάτων αυτών, θα παρουσιαστεί η εμφάνιση της επιφάνειας τους μετά την προετοιμασία. Συγκεκριμένα η επιφάνειά των δειγμάτων που είχαν ανοπτηθεί χωρίς προστατευτική ατμόσφαιρα ήταν καλυμμένη από ένα παχύ στρώμα προϊόντων οξειδώσεως.

Η επιφάνεια του δείγματος που είχε βυθιστεί σε θειικό οξύ(δείγμα2) ήταν σχεδόν χωρίς προϊόντα οξειδώσεως. Δηλαδή τα προϊόντα οξειδώσεως είχαν σχεδόν διαλυθεί μέσα στο θειικό οξύ. Όμως η διάλυση αυτή δεν ήταν ολοκληρωτική. Η επιφάνεια του δείγματος που είχε βυθιστεί σε νιτρικό οξύ(δείγμα3) ήταν λεία και λαμπερή ενώ τα προϊόντα οξειδώσεως είχαν διαλυθεί ολοκληρωτικά. Η επιφάνεια του δείγματος όπου χρησιμοποιήθηκε το προστατευτικό αέριο αργόν είχε καλυφθεί από ένα στρώμα προϊόντων οξειδώσεως με ρωγμές και ήταν μή συνεχές στρώμα.

Στο σχήμα 2.39 φαίνεται ότι το δείγμα 3 είχε τους μικρότερους ρυθμούς διάβρωσης τόσο σε στατικές συνθήκες όσο και σε συνθήκες κινούμενου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Το δείγμα 3 είναι αυτό όπου μετά την απόπτηση βυθίστηκε σε νιτρικό οξύ. (12)



Σχήμα 2.39-ρυθμός διάβρωσης σε τεχνητό θαλασσινό νερό των δειγμάτων 1,2,3 και 4

**2.10. Διαφορές στη συμπεριφορά στη διάβρωση κραμάτων 90-10 με διαφορετικό ποσοστό σιδήρου(διαβρωτικό περιβάλλον: φυσικό θαλασσινό νερό) τα οποία έχουν διαφορετική μικροδομή λόγω της διαφορετικής θερμικής επεξεργασίας τους**

Το 1986 έγιναν πειράματα για το κράμα 90/10 έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση που έχει η θερμοκρασία στη διάβρωση σε σχέση με το ποσοστό σιδήρου του κράματος και τη μικροδομή του. Για τα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά κράματα 90/10 με ποσοστά σιδήρου από 1.2% μέχρι 1.8%. Η σύνθεση αυτών των κραμάτων φαίνεται στον πίνακα 2.40:

**Πίνακας 2.40-χημική σύνθεση εμπορικών κραμάτων 90-10**

Εμπορικά κράματα CuNi10Fe	Σύνθεση κραμάτων, %			
	Fe	Mn	Ni	Cu
CuNi10Fe1.2	1.20	0.70	10.01	υπόλοιπο
CuNi10Fe1.36	1.36	0.72	9.9	υπόλοιπο
CuNi10Fe1.51	1.51	0.68	10.1	υπόλοιπο
CuNi10Fe1.78	1.78	0.74	10.7	υπόλοιπο

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν κράματα κατασκευασμένα στο εργαστήριο τα οποία περιείχαν ποσοστά σιδήρου 1.5%, 1.9% και 2.4%. Η σύνθεση αυτών των κραμάτων φαίνεται στον πίνακα 2.41:

**Πίνακας 2.41-χημική σύνθεση κραμάτων εργαστηρίου 90/10**

Κράματα εργαστηρίου CuNi10Fe	Σύνθεση κραμάτων, %			
	Fe	Mn	Ni	Cu
CuNi10Fe1.5	1.5	0.65	9.8	υπολ
CuNi10Fe1.9	1.9	0.74	9.5	υπολ
CuNi10Fe2.4	2.4	0.76	9.6	υπολ

Τα δεύτερα κράματα είχαν γίνει ομοιογενή αφού θερμάνθηκαν στους 850 °C για 24 ώρες και μετά χρησιμοποιήθηκε τόνος για να κατασκευαστούν σωλήνες.

Για να επιτυγχανθούν διαφορετικές μικροδομές, τα κράματα υπέστησαν ειδικές θερμικές κατεργασίες οι οποίες ήταν:

- Ομογενοποίηση(homogenizing): θέρμανση στους 1000 °C για 4 ώρες και μετά ψύξη με νερό. Αυτά τα κράματα θα συμβολίζονται με το γράμμα H.
- Κράματα με συνεχή κατακρήμνιση(continuous precipitation): θέρμανση στους 100 °C για 5 ώρες, ψύξη με νερό και στη συνέχεια θέρμανση στους 650 °C για 10 λεπτά. Αυτά τα κράματα θα συμβολίζονται με CP.
- Κράματα με ασυνεχή κατακρήμνιση στα όρια των κόκκων τους(discontinuous precipitation): θέρμανση στους 1000 °C για 4 ώρες, ψύξη με νερό και στη συνέχεια θέρμανση στους 450 °C για 100 ώρες. Αυτά τα κράματα θα συμβολίζονται με DP.

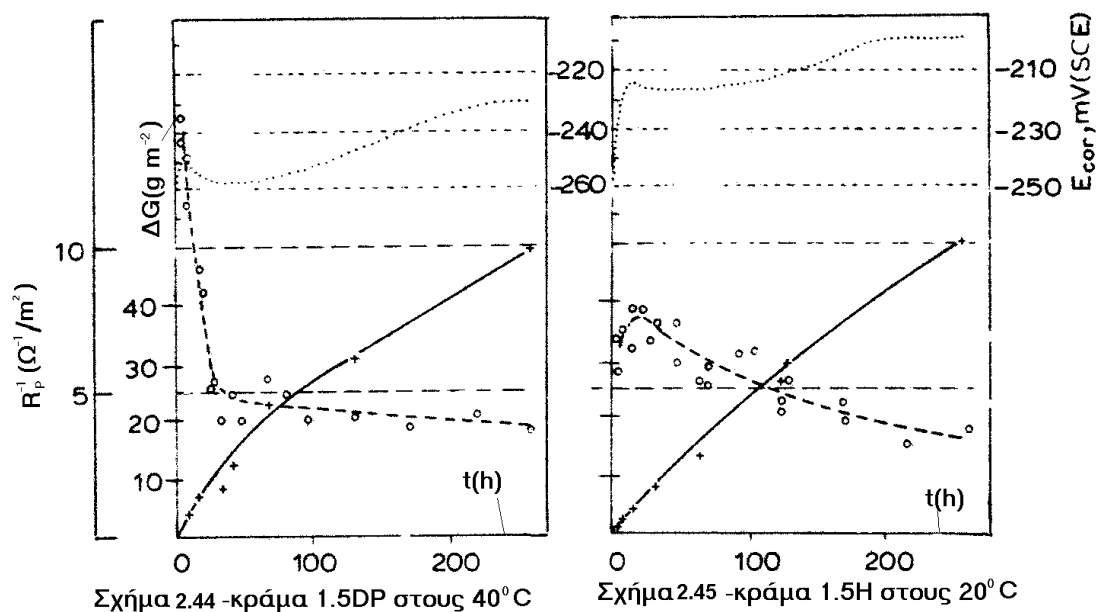
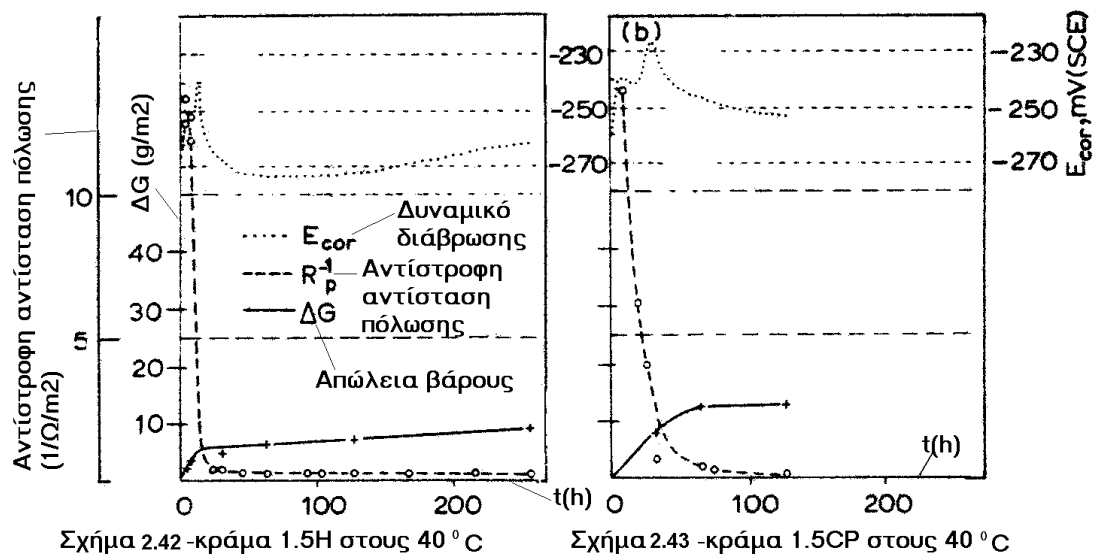
Όταν υπάρχουν αυτές οι ειδικές θερμικές επεξεργασίες τότε θα γράφεται πρώτα το ποσοστό του σιδήρου στο κράμα και στη συνέχεια το είδος της μικροδομής. Για παράδειγμα το κράμα 1.2H είναι αυτό το οποίο έχει 1.2% Fe και έχει υποστεί την ειδική θερμική επεξεργασία για να ομογενοποιηθεί. Όταν δεν έχουν γίνει αυτές οι ειδικές επεξεργασίες, τότε θα αναγράφεται η ένδειξη AD(as delivered) δηλαδή τα κράματα είναι όπως παραδόθηκαν.

Επίσης έγιναν πειράματα μικρού χρόνου έκθεσης και πειράματα μεγαλύτερου χρόνου έκθεσης. Στα πειράματα μικρού χρόνου έκθεσης ορισμένα δοκίμια υπέστησαν τη διαδικασία της αμμοβολής και ακολούθως ξεπλύθηκαν με νερό και στεγνώθηκαν με αέρα. Στα πειράματα μεγαλύτερου χρόνου έκθεσης εκτός της προηγούμενης διαδικασίας ορισμένοι σωλήνες μετά την αμμοβολή υπέστησαν χημικό καθαρισμό για 6 λεπτά σε ρέον διάλυμα 25% κ.ο.HCl και 25% κ.ο.HNO<sub>3</sub> και νερό και τελικά ξεπλύθηκαν και στεγνώθηκαν με αέρα.

Στα σχήματα 2.42, 2.43, 2.44, 2.45 φαίνεται το δυναμικό ελεύθερης διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, η αντίστροφη αντίσταση πόλωσης σε συνάρτηση με το χρόνο και η απώλεια βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο(πειράματα μικρού χρόνου έκθεσης). Συγκεκριμένα για τα πειράματα αυτά μικρής έκθεσης χρησιμοποιήθηκαν τα κράματα 1.36AD, 1.5AD, 1.5H, 1.5CP, 1.5DP, 1.78AD, 2.4AD, 2.4H, 2.4CP, 2.4DP μέσα σε φυσικό θαλασσινό νερό θερμοκρασίας 20 °C και 40 °C. Τα κράματα 2.4H και 2.4DP εξετάστηκαν επίσης και αφού είχαν υποστεί αμμοβολή.

Στο σχήμα 2.42 φαίνεται το διάγραμμα που αντιστοιχεί στο 1.5H στους 40 °C. Όμως την ίδια συμπεριφορά έδειξαν και όλα τα κράματα H, τα κράματα που είχαν υποστεί αμμοβολή καθώς και τα χαμηλού ποσοστού σιδήρου AD σε θερμοκρασία 40 °C. Έτσι το σχήμα 2.42 αντιστοιχεί σε μια κατηγορία κραμάτων. Όπως λοιπόν μπορεί να παρατηρήσει κανείς από αυτό το σχήμα το δυναμικό σε ελεύθερη διάβρωση παρουσιάζει μια ιδιαίτερη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα αλλάζει ξαφνικά προς τη λιγότερο ενεργή κατεύθυνση(πρός τα πάνω) και σχηματίζει μια κορυφή και στη συνέχεια αλλάζει βαθμιαία προς την περισσότερο ενεργή κατεύθυνση(προς τα κάτω) στις πρώτες 24 ώρες έκθεσης. Στην ίδια χρονική περίοδο η αντίστροφη αντίσταση πολωσης( $R_p^{-1}$ ) μειώνεται γρήγορα προς μια χαμηλή τιμή και στη συνέχεια αρχίζει και μειώνεται ελαφρώς για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης. Όσο για την απώλεια βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο, μετά από μια άνοδο τις πρώτες 24 ώρες, στην συνέχεια αυξάνεται ελαφρώς υποδηλώνοντας χαμηλό βαθμό διάβρωσης. Η προστατευτική μεμβράνη είχε σε αυτήν την περίπτωση χρυσαφί-καφέ χρώμα, ήταν λεπτή και «καλά» προσκολλημένη στην επιφάνεια.

Στο σχήμα 2.43 φαίνεται το διάγραμμα που αντιστοιχεί στο 1.5CP στους 40 °C. Όμως την ίδια συμπεριφορά έδειξαν όλα τα κράματα CP καθώς και τα κράματα AD(εκτός από το 1.36AD) στους 40 °C. Έτσι εδώ αντιστοιχεί μια άλλη κατηγορία κραμάτων. Όπως λοιπόν φαίνεται από το σχήμα, στους αρχικούς χρόνους έκθεσης υπάρχουν δυο μέγιστα για το δυναμικό ελεύθερης διάβρωσης.



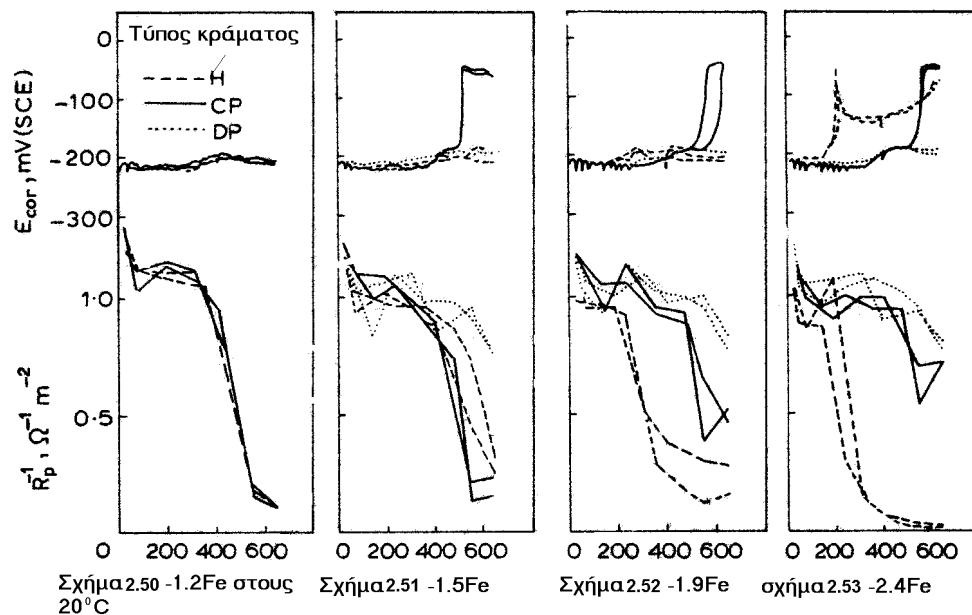
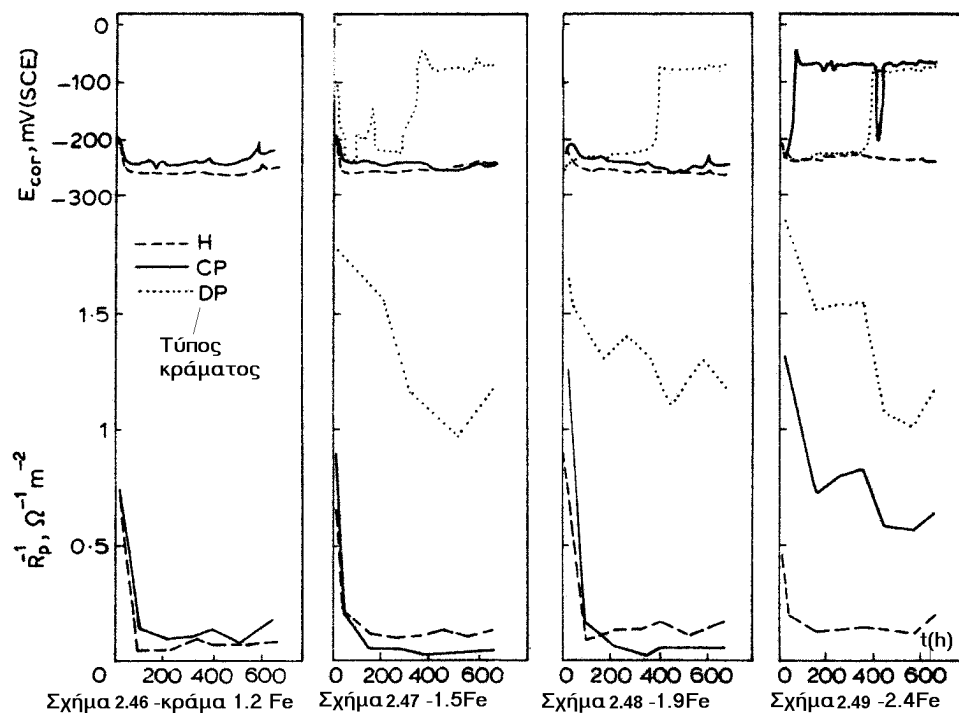
Επίσης χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να αποκτήσει το δυναμικό το δεύτερο μέγιστο. Όπως και στις περιπτώσεις του σχήματος 2.42, ένας σταθερός χαμηλός ρυθμός διάβρωσης συμβαίνει αρκετά γρήγορα. Η προστατευτική μεμβράνη είχε χρώμα χρυσάφι-καφέ για τα κράματα με ποσοστό σιδήρου 1.5% ενώ είχε χρώμα σκούρο καφέ-μαύρο για τα κράματα με ποσοστό σιδήρου 2,4%.

Στο σχήμα 2.44 φαίνεται το διάγραμμα που αντιστοιχεί στο κράμα 1.5DP στους 40 °C. Αυτή είναι η τρίτη κατηγορία κραμάτων που αντιστοιχεί σε όλα τα κράματα DP. Επίσης στο σχήμα 2.45 φαίνεται το διάγραμμα που αντιστοιχεί στο κράμα 1.5H στους 20 °C. Την ίδια συμπεριφορά όμως έδειξαν όλα τα κράματα που εκτέθηκαν σε θερμοκρασία 20 °C. Αυτή είναι η τέταρτη κατηγορία κραμάτων. Και στα δύο τελευταία σχήματα φαίνεται ότι υπάρχει μόνο ένα αρχικό μέγιστο δυναμικό ενώ δεν υπάρχει σημαντική μείωση του δυναμικού για χρόνους έκθεσης 256 ωρών. Οι τιμές της αντίστροφης αντίστασης πόλωσης ( $R_p^{-1}$ ) είναι σημαντικά είναι σημαντικά υψηλότερες από τις περιπτώσεις των σχημάτων 2.42 και 2.43. Επίσης και οι τιμές της απώλειας βάρους είναι υψηλότερες από ότι στις περιπτώσεις των σχημάτων 2.42 και 2.43. Η προστατευτική μεμβράνη είχε χρώμα σκούρο εκτός της περίπτωσης των H κραμάτων. Επίσης ήταν πιο μεγάλου πάχους και πιο πορώδης. Εδώ πρέπει να σημειωθεί μια διαφορά στην αντίστροφη αντίσταση πόλωσης των κραμάτων που εκτέθηκαν στους 20 °C (σχήμα 2.45) και στα κράματα που εκτέθηκαν στους 40 °C (σχήματα 2.42, 2.43, 2.44). Συγκεκριμένα στα σχήματα 2.42, 2.43, 2.44, οι τιμές της  $R_p^{-1}$  ήταν αρκετά υψηλές για τους αρχικούς χρόνους έκθεσης και μετά η  $R_p^{-1}$  έπεσε απότομα σε μια σχεδόν σταθερή τιμή, ενώ στο σχήμα 2.45 υπάρχει ένα αρχικό μικρό μέγιστο για τους αρχικούς χρόνους έκθεσης ενώ στην συνέχεια η  $R_p^{-1}$  μειώνεται αργά.

Για μικρές χρονικές περιόδους έκθεσης σχηματίζεται αρκετά ικανοποιητική προστατευτική μεμβράνη στους 40 °C για τα H και τα CP κράματα. Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες το ποσοστό του σιδήρου στα κράματα φαίνεται να είναι δευτερεύοντος σημασίας σε σχέση με την επίδραση της μικροδομής (εκτός από τα CP κράματα). Τα χαμηλού και υψηλού ποσοστού σιδήρου εμπορικά κράματα στην AD κατάσταση έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά με τα κράματα H και CP αντίστοιχα. Επίσης τα κράματα H, CP, DP που είχαν υποστεί αμμοβολή έδειξαν την ίδια περίπου μικρής έκθεσης συμπεριφορά όπως τα H κράματα. Άρα η αμμοβολή παράγει μια επιφάνεια που συμπεριφέρεται όμοια στην διάβρωση όπως τα H κράματα. Επίσης οι επιδράσεις της μικροδομής μπορούν να αγνοηθούν για τα κράματα στους 20 °C.

Στα πειράματα μεγαλύτερου χρόνου έκθεσης χρησιμοποιήθηκαν τα κράματα 1.2H, 1.5H, 1.9H, 2.4H, 1.2CP, 1.5CP, 1.9CP, 2.4CP, 1.5DP, 1.9DP, και 2.4DP. Οι σωλήνες που είχαν υποστεί αμμοβολή αλλά δεν είχαν καθαριστεί χημικά με τα διαλύματα που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο έδειξαν την ίδια ηλεκτροχημική συμπεριφορά όπως τα H κράματα όταν εκτέθηκαν σε θαλασσινό νερό στους 40 °C. Στα σχήματα 2.46, 2.47, 2.48, 2.49 παρουσιάζεται το δυναμικό ελεύθερης διάβρωσης και η αντίστροφη αντίσταση πόλωσης  $R_p^{-1}$  σε συνάρτηση με το χρόνο για τα κράματα 1.2Fe, 1.5Fe, 1.9Fe και 2.4Fe στις H, CP και DP καταστάσεις τους (εκτός από το 1.2DP) στους 40 °C (τα πειράματα έγιναν μέσα σε θαλασσινό νερό ταχύτητας 2 m/sec και είχαν υποστεί αμμοβολή καθώς και χημικό καθαρισμό). Όπως φαίνεται λοιπόν από τα σχήματα, τα κράματα DP και τα υψηλού ποσοστού σιδήρου CP παρουσιάζουν μια απότομη αύξηση στο δυναμικό ελεύθερης διάβρωσης από το -220 mV στο -80 mV (saturated calomel electrode). Όσο για τα H και CP κράματα (εκτός από το 2.4CP) αυτά επέδειξαν ένα χαμηλό ρυθμό διάβρωσης γρήγορα όπως φαίνεται από τις καμπύλες  $R_p^{-1}$  σε συνάρτηση με το χρόνο. Τα κράματα DP και το κράμα 2.4CP επέδειξαν σημαντικά υψηλότερες τιμές της  $R_p^{-1}$ . Άρα το ποσοστό σιδήρου επιδρά μόνο στα CP κράματα ενώ για τα H και DP κράματα πρωταρχικό ρόλο παίζει η

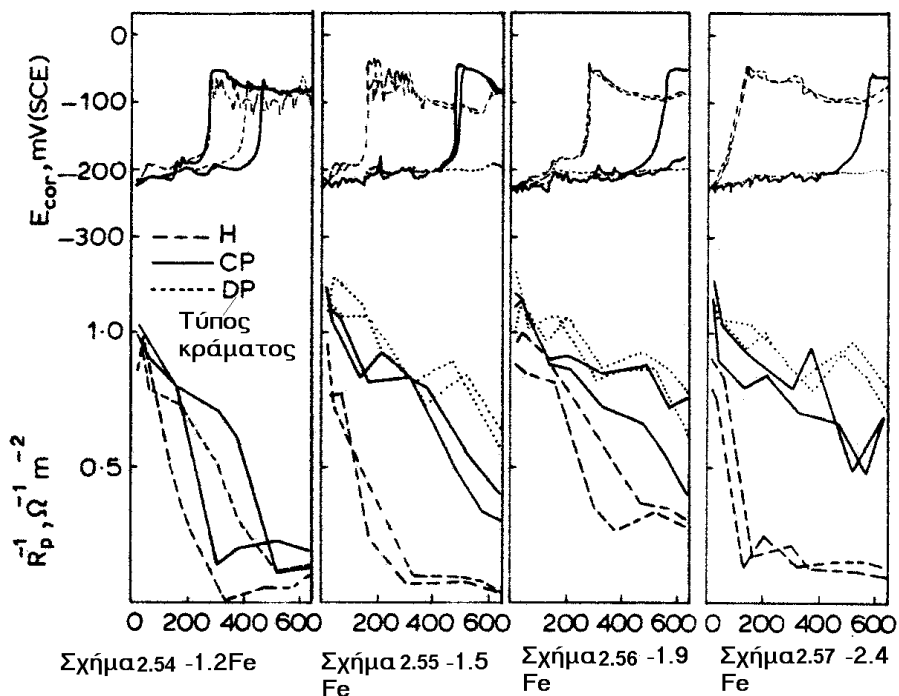
μικροδομή τους. Στα σχήματα 2.50, 2.51, 2.52, 2.53 φαίνονται τα ίδια στοιχεία όπως στα προηγούμενα σχήματα, όμως η θερμοκρασία είναι στους 20 °C και τα



κράματα έχουν υποστεί αμμοβολή χωρίς εν συνεχεία χημικό καθαρισμό. Όπως φαίνεται λοιπόν από την  $R_p^{-1}$ , τα H κράματα παθητικοποιούνται μάλλον



γρήγορα σε σχέση με τα DP κράματα που δεν παθητικοποιούνται ακόμα και μετά από 650 ώρες έκθεσης. Όπως επίσης φαίνεται τα χαμηλού ποσοστού σιδήρου κράματα CP έχουν περίπου την ίδια συμπεριφορά όπως τα κράματα H ενώ τα υψηλού ποσοστού σιδήρου κράματα CP έχουν περίπου την ίδια συμπεριφορά με τα κράματα DP. Επίσης όπως φαίνεται η επίδραση του Fe στα κράματα DP είναι ασήμαντη.



Στα σχήματα 2.54, 2.55, 2.56, 2.57 φαίνονται τα ίδια στοιχεία όπως στα σχήματα 2.46, 2.47, 2.48, 2.49, όμως η θερμοκρασία ήταν  $20^\circ\text{C}$ . Δηλαδή αυτά τα κράματα είχαν υποστεί αμμοβολή και ακολούθως είχε γίνει χημικός καθαρισμός. Όπως φαίνεται λοιπόν στα κράματα H έχουμε μια απότομη αύξηση του δυναμικού περίπου στις 300 ώρες έκθεσης, ενώ ταυτόχρονα έχουμε μια απότομη μείωση στην τιμή της  $R_p^{-1}$ . Δηλαδή έχουμε παθητικοποίηση. Η ίδια συμπεριφορά υπήρξε και για τα CP κράματα μετά από χρόνους έκθεσης 400-600 ωρών. Επίσης όπως φαίνεται η επίδραση του σιδήρου στα κράματα DP είναι περιορισμένη.

Η προστατευτική μεμβράνη προϊόντων διάβρωσης παρατηρήθηκε ότι για τα κράματα που είχαν υποστεί αμμοβολή χωρίς χημικό καθαρισμό και σε θερμοκρασία  $40^\circ\text{C}$  είχε χρώμα χρυσαφί προς ανοιχτό καφέ ενώ όταν μετά από αμμοβολή είχε γίνει χημικός καθαρισμός, το χρώμα ήταν χρυσαφί προς σκούρο. Τα πιο σκούρα χρώματα εμφανίστηκαν στα κράματα DP και στα υψηλού ποσοστού σιδήρου CP. Εκτός από τα κράματα DP και 2.4CP, η προστατευτική μεμβράνη για τα άλλα κράματα ήταν λεπτή, λεία και καλά προσκολλημένη στην επιφάνεια του κράματος. Η μεμβράνη όμως στα DP κράματα ήταν περισσότερο πορώδης ενώ για το 2.4CP κράμα, η μεμβράνη δεν ήταν καλά

προσκολλημένη με αποτέλεσμα να αποκολλάται εύκολα όταν οι σωλήνες ξεπλενονται.

Όταν η θερμοκρασία ήταν 20 °C και τα κράματα είχαν υποστεί αμμοβολή χωρίς χημικό καθαρισμό, τότε η μεμβράνη είχε χρώμα ανοιχτό καφέ για τα κράματα H και CP ενώ είχε χρώμα σκούρο καφέ-μαύρο για τα κράματα DP. Σε όλες τις περιπτώσεις σε αυτή τη θερμοκρασία, η μεμβράνη δεν ήταν καλά προσκολλημένη, ήταν παχιά και αποτελείτο από τουλάχιστον 3 στρώματα προϊόντων διάβρωσης, ενώ εξωτερικά ένα πράσινου χρώματος στρώμα ήταν παρόν.

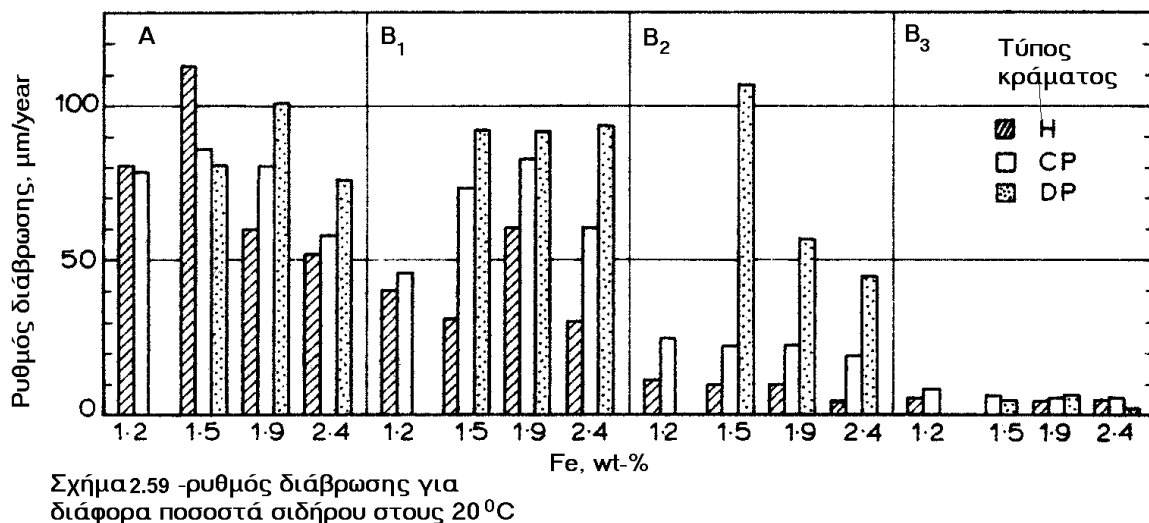
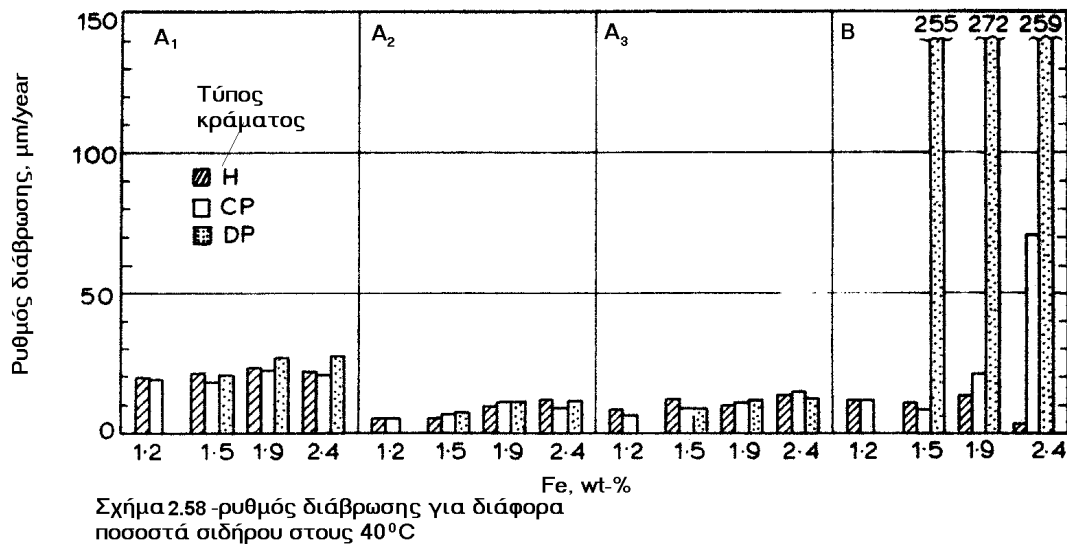
Για θερμοκρασία 20 °C και για κράματα τα οποία είχαν υποστεί αμμοβολή και ακολούθως χημικό καθαρισμό, η ίδια περίπου μεμβράνη σχηματίστηκε στις πρώτες 645 ώρες, όπως και στα κράματα που είχαν υποστεί μόνο αμμοβολή(χωρίς χημικό καθαρισμό) στους 20 °C. Όμως εν συνεχεία στις δύο επόμενες χρονικές περιόδους των 480 ωρών, τα εξωτερικά πράσινα στρώματα έδειξαν μια τάση για αποκόλληση. Έτσι εμφανίστηκε το υπόστρωμα το οποίο είχε κοκκινωπό χρώμα αφού είχαν αποκολληθεί τα μεσαία στρώματα(χρώματος ανοιχτού καφέ προς μαύρο) και τα εξωτερικά(πράσινου χρώματος). Η πρόσφυση των μεσαίων και εξωτερικών στρώματων ήταν κακή, όμως η πρόσφυση των στρωμάτων για τα DP είχε αυξηθεί σε σχέση με την πρόσφυση των DP κραμάτων στους 40 °C.

Επίσης υπολογίστηκαν οι ρυθμοί διάβρωσης μέσω μετρήσεων απωλειών βάρους. Συγκεκριμένα στο σχήμα 2.58 φαίνεται ο ρυθμός διάβρωσης για τα κράματα H, CP και DP για ποσοστά σιδήρου 1.2%, 1.5%, 1.9% και 2.4%. Οι περιπτώσεις που εξετάστηκαν ήταν οι A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> και B. Το σύμβολο A σημαίνει ότι οι σωλήνες είχαν υποστεί αμμοβολή χωρίς χημικό καθαρισμό ενώ το σύμβολο B σημαίνει ότι οι σωλήνες είχαν υποστεί αμμοβολή και εν συνεχεία χημικό καθαρισμό με οξύ. Οι δείκτες 1, 2, 3 σημαίνουν ότι ο χρόνος έκθεσης ήταν από 0 μέχρι 670 ώρες, από 670 μέχρι 1152 ώρες και από 1152 μέχρι 1633 ώρες αντίστοιχα. Στην περίπτωση B ο χρόνος έκθεσης ήταν από 0 μέχρι 670 ώρες. Σημειώνεται ότι για όλες τις περιπτώσεις οι σωλήνες εκτέθηκαν μέσα σε ρέον φυσικό θαλασσινό νερό ταχύτητας 2 m/sec στους 40 °C.

Στο σχήμα 2.59 δείχνει τα ίδια στοιχεία με το σχήμα 2.58. Τα σύμβολα A και B σημαίνουν τα ίδια πράγματα με το σχήμα 2.58. Όμως για την περίπτωση A ο χρόνος έκθεσης ήταν από 0 μέχρι 650 ώρες ενώ οι δείκτες 1, 2, 3 συμβολίζουν χρόνους έκθεσης από 0 μέχρι 645 ώρες, από 645 μέχρι 1122 ώρες και από 1122 μέχρι 1602 ώρες αντίστοιχα. Τα πειράματα έγιναν πάλι σε ρέον φυσικό θαλασσινό νερό ταχύτητας 2 m/sec, όμως η θερμοκρασία ήταν 20 °C.

Όπως φαίνεται λοιπόν στο σχήμα 2.58 στους 40 °C, δεν υπάρχουν διαφορές στη συμπεριφορά των κραμάτων για την περίπτωση της αμμοβολής χωρίς χημικό καθαρισμό. Το μόνο που παρατηρείται είναι μια ελαφρά αύξηση του ρυθμού διάβρωσης(μέσος όρος) όσο αυξάνει το ποσοστό σιδήρου στο κράμα. Όσο περνάει ο χρόνος έκθεσης ένας σταθερός ρυθμός διάβρωσης αρχίζει να υπάρχει ο οποίος είναι αρκετά μικρός περίπου 10-15 μm/year(περιπτώσεις A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>). Επίσης όπως φαίνεται καθαρά, οι σωλήνες που είχαν υποστεί αμμοβολή και εν συνεχεία χημικό καθαρισμό(περίπτωση B) έδειξαν υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης για τα κράματα DP και για τα υψηλού ποσοστού σιδήρου CP. Μάλιστα οι ρυθμοί διάβρωσης για τα DP ήταν πολύ υψηλοί με τιμές από 255 μm/year μέχρι 272 μm/year.

Για το σχήμα 2.59 όπου τα πειράματα έγιναν στους 20 °C φαίνεται ότι για τις περιπτώσεις των σωλήνων που είχαν υποστεί αμμοβολή χωρίς εν συνεχεία χημικό καθαρισμό υπάρχει μια επίδραση της μικροδομής στα υψηλότερου ποσοστού σιδήρου κράματα (περίπτωση Α). Όσο για τα κράματα τα οποία είχαν υποστεί αμμοβολή και εν συνεχεία χημικό καθαρισμό η επίδραση της μικροδομής υπήρχε για όλα τα ποσοστά σιδήρου, και τα Η κράματα είχαν την καλύτερη συμπεριφορά ενώ τα DP τη χειρότερη (περιπτώσεις B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>).



Στον πίνακα 2.60 φαίνεται το βάθος της διάβρωσης για 650 ώρες έκθεσης για τους σωλήνες H, CP και DP. Οι τιμές του βάθους της διάβρωσης είναι ο μέσος όρος των τιμών για όλα τα ποσοστά σιδήρου σε κάθε περίπτωση. Υπενθυμίζεται ότι το σύμβολο Α σημαίνει ότι οι σωλήνες είχαν υποστεί αμμοβολή χωρίς χημικό καθαρισμό ενώ το συμβολο Β σημαίνει ότι οι σωλήνες είχαν υποστεί αμμοβολή και εν συνεχεία χημικό καθαρισμό. Επίσης τα

αποτελέσματα φαίνονται για τις δυο γνωστές θερμοκρασίες δηλαδή τους 40 °C και τους 20 °C. Από αυτόν τον πίνακα λοιπόν μπορεί να παρατηρηθεί ότι η επίδραση που έχει η μικροδομή των κραμάτων κυριαρχεί έναντι της επίδρασης που έχει το ποσοστό του σιδήρου στο κράμα.

**Πίνακας 2.60-βάθος διάβρωσης σε  $\mu\text{m}$  για 650 h έκθεσης**

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΚΘΕΣΗΣ		ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ		
Θερμοκρασία(°C)	αμμοβόλη	H	CP	DP
40	A	1.6	1.5	2.0
	B	0.8	2.2	20.0
20	A	6.4	6.4	6.4
	B	2.9	4.8	6.8

Σε γενικές γραμμές τα συμπεράσματα που μπορούν να βγούν από την παραπάνω μελέτη είναι ότι:

- Η θερμοκρασία παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη δημιουργία της προστατευτικής μεμβράνης κυρίως για τα CP και H κράματα. Συγκεκριμένα, στους 40 °C «καλά» προστατευτικά στρώματα προϊόντων οξειδώσεως σχηματίζονται γρήγορα. Αυτός ο σχηματισμός παράγει ένα χαρακτηριστικό μέγιστο για το δυναμικό ελεύθερης διαβρώσεως. Η μεμβράνη είναι λεπτή και καλά προσκολλημένη σε αυτήν την θερμοκρασία. Στους 20 °C μια πιο παχιά μεμβράνη εμφανίζεται η οποία είναι και πιο πορώδης με όχι καλή πρόσφυση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σε αυτήν την θερμοκρασία να μην υπάρχει επαρκής προστασία για τα κράματα έναντι της διαβρώσεως. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τα DP κράματα τόσο στους 20 °C όσο και στους 40 °C.
- Η μικροδομή έχει μια σημαντική επίδραση στις προστατευτικές ιδιότητες της μεμβράνης προϊόντων οξειδώσεως και έτσι υπάρχει μια ευδιάκριτη διάκριση ανάμεσα στα H και DP κράματα. Για αυτά τα κράματα η επίδραση του ποσοστού σιδήρου μπορεί να αγνοηθεί. Όμως για τα CP κράματα η επίδραση του σιδήρου είναι ορατή. Συγκεκριμένα, τα χαμηλού ποσοστού σιδήρου CP συμπεριφέρονται όπως τα H κράματα ενώ τα υψηλού ποσοστού σιδήρου CP συμπεριφέρονται όπως τα DP κράματα.
- Για τα μεγαλύτερου χρόνου έκθεσης πειράματα φαίνεται ότι η επίδραση της μικροδομής, της θερμοκρασίας και του ποσοστού σιδήρου αρχίζει και μειώνεται και όλα τα κράματα αποκτούν ένα σταθερό μικρό ρυθμό διάβρωσης που δεν ξεπερνάει τα 10  $\mu\text{m}/\text{year}$ . Η μόνη εξαίρεση σε αυτόν τον κανόνα είναι τα DP κράματα στους 40 °C που έχουν υποστεί αμμοβολή και εν συνεχεία χημικό καθαρισμό.
- Επίσης η αμμοβολή όπως φαίνεται δείχνει να καταστέλλει τις επιδράσεις της μικροδομής.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΔΕΥΤΕΡΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. UNS Designations for copper and copper alloys(website:www.key-to-metals.com/ViewArticle.asp
2. Corrosion resisting properties of 90/10 copper-nickel-iron alloy with particular reference to offshore oil and gas applications(by P.T. Gilbert, Yorkshire Imperial Metals Limited, Leeds LS1 lrd), British corrosion Journal 1979, vol.14
3. Joining copper-nickel alloys(2008 copper development association)
4. Copper-nickel alloys-resistance to corrosion and biofouling(<http://marine.copper.org/1-intro.html>)
5. Handbook of corrosion engineering(PIERRE R. ROBERGE) σελίδες 650-653
6. Section 3:Copper-nickel condenser and heat exchanger system(<http://marine.copper.org/3-table1.html>)
7. Copper –nickel alloys, properties and applications(copper development association, [www.cda.org.uk](http://www.cda.org.uk))
8. High strength copper nickels(ιστοσελίδα της copper nickel development association)
9. Influence of iron addition on corrosion layer built up on 70Cu-30Ni alloy in sea water(A.M. BECCARIA, J.CROUSIER), British corrosion Journal, 1991 vol.26
10. Στοιχεία φυσικής μεταλλουργίας(E.ΜΠΑΝΤΕΚΑ), ΑΘΗΝΑ 1991, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ, σελίδες 100-102
11. Characteristics and formation of corrosion product films of 70Cu-30Ni alloy in seawater(Xiaolong Zhu, Tingquan Lei) General research Institute for Nonferrous Metals, Beijing, Republic of China, Corrosion Science 44(2002) 67-79
12. The influence of the surface treatment on corrosion of CuNi10Fe1Mn alloy in artificial sea water (K.DABROWIECKI, K.BORON), 6<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONGRESS ON MARINE CORROSION AND FOULING, SEPTEMBER 1984, σελίδες 283-289
13. Influence of temperature on corrosion product film formation on CuNi10Fe in the low temperature range, part 2: studies on corrosion product film formation and properties in relation to microstructure and iron content, British Corrosion Journal 1986 vol.21

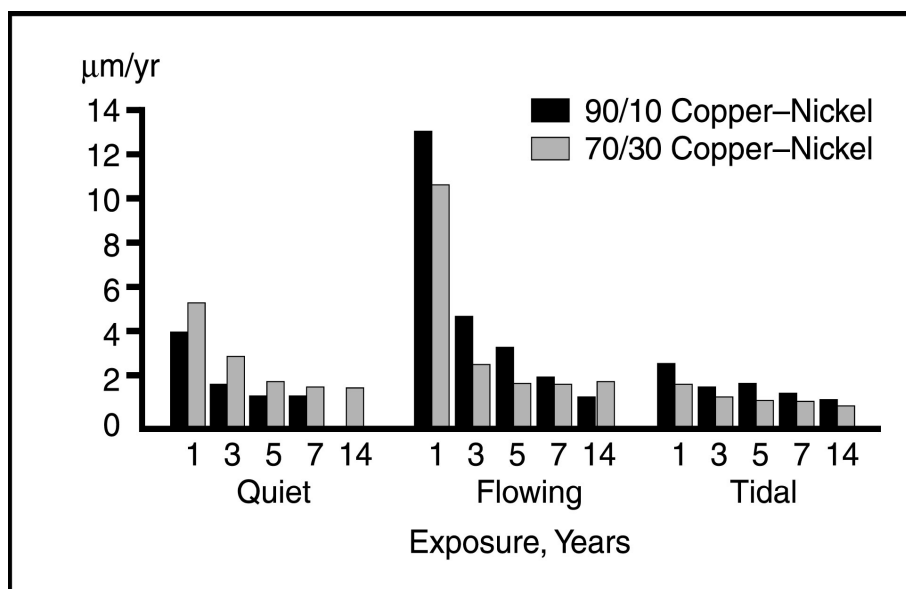
## ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ CU-NI-FE

#### 3.1. Ρυθμοί διαβρώσεως σε φυσιολογικές συνθήκες

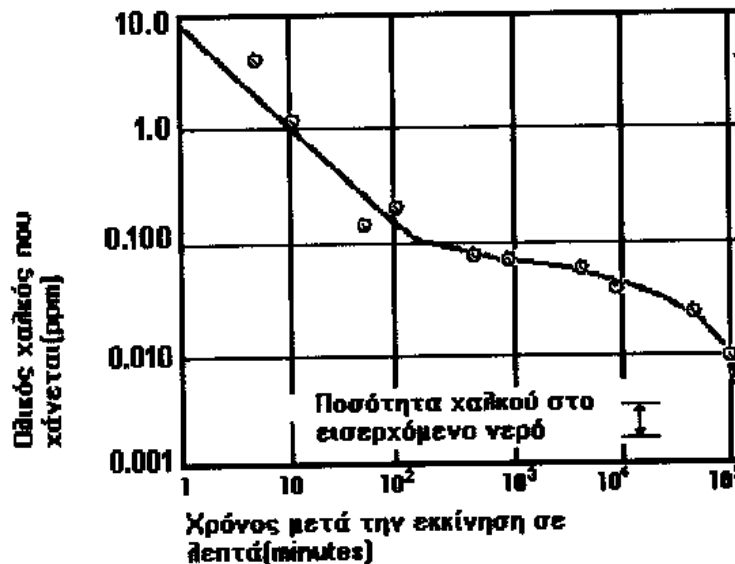
Οι ρυθμοί της γενικής διαβρώσεως για τα 90/10 και 70/30 χαλκονικέλια με διαβρωτικό περιβάλλον το θαλασσινό νερό είναι χαμηλοί και κυμαίνονται από 0,025 έως 0,0025 mm/year. Αυτοί οι ρυθμοί διαβρώσεως είναι αρκετά ασφαλείς για εκεί που χρησιμοποιούνται τα κράματα και υπάρχει μικρή πιθανότητα αστοχίας κατά τη λειτουργία της εφαρμογής. Βέβαια η γενική διάβρωση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που θα εξηγηθούν στη συνέχεια.

Πειράματα διάρκειας 14 ετών έχουν γίνει στο “LaQue Center for Corrosion Technology” στο Wrightville Beach, North Carolina U.S.A. Αυτά τα πειράματα έχουν γίνει με δοκίμια από 90/10 και 70/30 κράματα σε ήρεμο και σε ρέον θαλασσινό νερό ταχύτητας 0,6 m/sec καθώς και σε καταστάσεις παλίρροιας. Η θερμοκρασία του νερού ήταν 16 °C. Το σχήμα 3.1 παρουσιάζει τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων για το 90/10 και το 70/30. Απο αυτά τα σχήματα φαίνεται καθαρά ότι για όλες τις περιπτώσεις οι ρυθμοί διάβρωσης ήταν πιο υψηλοί αρχικά ενώ όσο περνούσε ο χρόνος οι ρυθμοί άρχιζαν να μειώνονται μέχρι που σταθεροποιήθηκαν σε κάποιες τιμές. Επίσης παρατηρείται ότι οι πιο υψηλοί ρυθμοί διαβρώσεως εμφανίζονται σε ρέον θαλασσινό νερό ενώ για το 90/10 φαίνεται ότι τα τελευταία χρόνια οι ρυθμοί ήταν περίπου ίδιοι για όλες τις καταστάσεις. Βέβαια όπως φαίνεται αυτό ισχύει και για το 70/30. Ομως για την κατάσταση παλίρροιας το 70/30 παρουσιάζει λίγο πιο χαμηλούς ρυθμούς.



Σχήμα 3.1- ρυθμοί διάβρωσης για το 90/10 και 70/30

Επίσης από πειράματα που έγιναν απο τον Tuthill μετρήθηκε η ποσότητα του χαλκού που χάνεται από το 90/10 κατά την τρίμηνη λειτουργία συμπυκνωτών θαλασσινού νερού. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο σχήμα 3.2.



Σχήμα-3.2 απώλεια χαλκού στην διάβρωση του 90/10

Απο το σχήμα αυτό παρατηρείται ότι όσο περνάει ο χρόνος, ο χαλκός που χάνεται όλο και μειώνεται. Συγκεκριμένα, τα 10 λεπτά από την έναρξη του πειράματος, η ποσότητα του χαλκού που χάνεται βρέθηκε να μειώνεται στο 1/10 ενώ μετά από 1 ώρα μειώθηκε στο 1/100. Στο τέλος του πειράματος, δηλαδή στους 3 μήνες, ο χαλκος που βρισκόταν μέσα στο εξερχόμενο νερό ήταν περίπου στο ίδιο επίπεδο με το χαλκό που βρισκόταν μέσα στο εισερχόμενο νερό. Άρα ο χαλκός που χανόταν ήταν ελάχιστος.

Και στα δύο πειράματα φαίνεται ότι ο ρυθμός διάβρωσης των 2 κραμάτων όσο περνάει ο χρόνος όλο και μειώνεται μέχρι να σταθεροποιηθει σε κάποια τιμή. Αφού όμως το διαβρωτικό περιβάλλον(θαλασσινό νερό) συνεχίζει να υπάρχει και άρα λογικά πρέπει τα κράματα να συνεχίζουν να διαβρώνονται με τον ίδιο περίπου ρυθμό, πρέπει να υπάρχει κάποια αιτία για αυτήν τη μείωση των ρυθμών διάβρωσης. Όπως είναι γνωστό, όταν ένα μέταλλο ή κράμα βρίσκεται μέσα σε διαβρωτικό περιβάλλον, τότε αποκαθίσταται γαλβανικό στοιχείο μεταξύ του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του μετάλλου ή του κράματος. Ο αρνητικός πόλος είναι η επιφάνεια του κράματος ενώ ο θετικός πόλος είναι το διαβρωτικό περιβάλλον. Συνεπώς το κράμα οξειδώνεται. Το ίδιο συμβαίνει και με τα κράματα 90/10 και 70/30 με διαβρωτικό περιβάλλον το θαλασσινό νερό. Η οξείδωση αυτών των κραμάτων οδηγεί στη δημιουργία οξειδίων πάνω στην επιφάνειά τους. Τα οξείδια αυτά δημιουργούν μια προστατευτική μεμβράνη η οποία δημιουργείται αρκετά γρήγορα. Όταν το θαλασσινό νερό δεν είναι μολυσμένο από διάφορες ουσίες, αυτή η μεμβράνη αποτελείται κυρίως απο  $\text{Cu}_2\text{O}$ , όμως μπορεί να υπάρχουν  $\text{CuO}$  καθώς και υδροξυχλωρίδια του χαλκού. Το χρώμα της μεμβράνης αυτής είναι καφέ ή

καφε-μαύρο ή πράσινο καφέ. Το πάχος της μεμβράνης είναι περίπου 4400 Å. (1).

Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι από το 1974 έχουν παρουσιαστεί προβλήματα διάβρωσης σε σωληνώσεις από χαλκονικέλια εξαιτίας της μόλυνσης του θαλασσινού νερό αλλά και απο άλλες αιτίες. Βέβαια προβλήματα έχουν παρουσιαστεί και αλλού. Αυτά όμως θα αναφερθούν αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο. Τέτοιου είδους προβλήματα έχουν οδηγήσει σε μεθόδους προστασίας από τη διάβρωση σε θαλασσινό νερό. Για να εφαρμοστεί όμως μια μέθοδος προστασίας, πρέπει να εξηγηθεί πως σχηματίζεται η μεμβράνη οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος καθώς και ποιο είναι το καθορίζον στάδιο (η πιο βραδεία αντίδραση ή διαδικασία) της διάβρωσης των χαλκονικελίων. (1)

### 3.2. Πειράματα ελεύθερης διαβρώσεως των χαλκονικελίων σε δ/μ NaCl

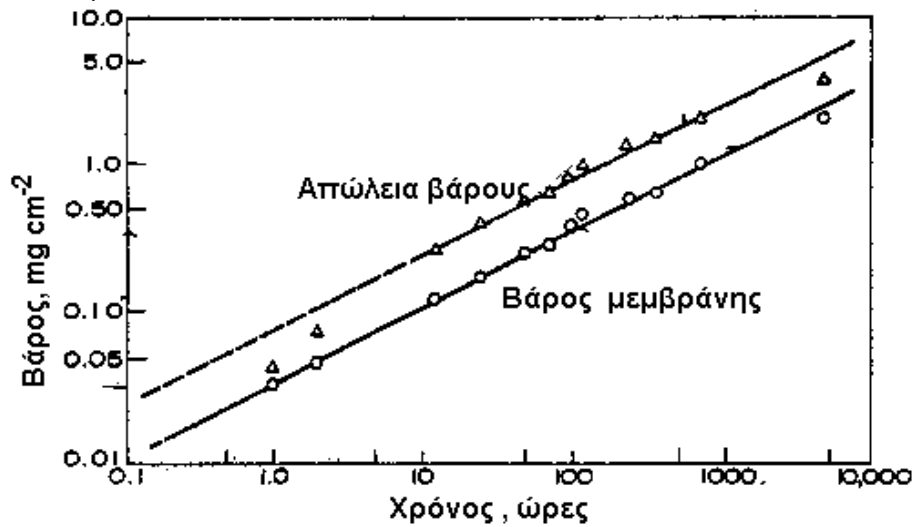
**Παρατήρηση:** θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι σε αρκετά πειράματα διάβρωσης χρησιμοποιείται δ/μ NaCl 3.5 % κ.β αντί για θαλασσινό νερό. Αυτό γίνεται γιατί το θαλασσινό νερό περιέχει περίπου 3,5 % κ.β NaCl καθώς και άλλα συστατικά τα οποία επιδρούν. Επίσης και η επίδραση βιολογικών παραγόντων είναι υπαρκτή. Όμως για το σκοπό της εξήγησης της προστατευτικότητας της μεμβράνης οξειδίων εξυπηρετεί το δ/μ NaCl και αυτό γιατί απλουστεύονται πολύ τα πειράματα διάβρωσης χωρίς να επηρεάζουν άλλοι παράγοντες για τους οποίους θα γίνει λόγος σε επόμενο στάδιο.(3) , (4)

Από τους Kato, Ateya, Castle και Pickering έγιναν αρκετά πειράματα μεταξύ των οποίων και πειράματα ελεύθερης διάβρωσης του 90-10. Χρησιμοποιήθηκαν 2 δοκίμια τα οποία είχαν αρχικά βυθιστεί σε δ/μ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 % κ.ο. για να απομακρυνθούν οξείδια που είχαν δημιουργηθεί από την έκθεση των δοκιμίων στην ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια μετά από ορισμένες διαδικασίες (καθαρισμός με κατάλληλα με κατάλληλα μέσα και στέγνωμα σε ξηραντήρα) βυθίστηκαν σε υδατικό δ/μ NaCl 3,4 % κ.β. το οποίο περιείχε αέρα. Η θερμοκρασία ήταν θερμοκρασία δωματίου 23 ° ± 3 °C. Πριν τη βύθιση στο δ/μ NaCl είχε μετρηθεί το πάχος τους και είχαν ζυγιστεί για να βρεθεί το βάρος τους. Τα δοκίμια αφού βυθίστηκαν στο δ/μ αφέθηκαν σε αυτό για διάφορες χρονικές περιόδους οι οποίες ήταν: 1, 2, 12, 24 ώρες και 2, 3, 5, 10, 30 και 191 ημέρες. Το δ/μ αλλαζόταν 1 φορά την εβδομάδα. Στο τέλος κάθε χρονικής περιόδου το ένα δοκίμιο αποσύρθηκε από το δ/μ, ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό, ξηράνθηκε και ζυγίστηκε. Το άλλο δοκίμιο βυθίστηκε σε δ/μ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 % κ.ο, το οποίο δεν περιείχε αέρα για 2 ώρες, έτσι ώστε να διαλυθούν τα προϊόντα διαβρώσεως. Στη συνέχεια ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό, ξηράνθηκε με ζεστό αέρα και ζυγίστηκε. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ένα δοκίμιο το οποίο δεν είχε διαβρωθεί βυθίστηκε σε δ/μ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ακολουθήθηκαν όλες οι παραπάνω διαδικασίες ομοίως όπως στο διαβρωμένο δοκίμιο. Στη συνέχεια το μη διαβρωμένο δοκίμιο ζυγίστηκε και βρέθηκε ότι δεν υπάρχει καμιά απώλεια βάρους. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει καμιά επίδραση από πλευράς διαβρώσεως από το δ/μ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

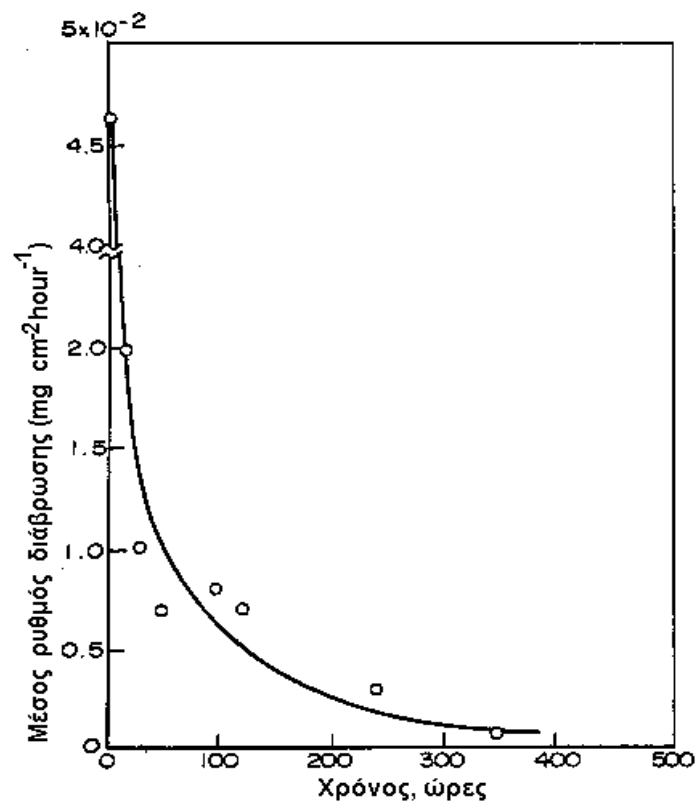
Από τη μέτρηση του βάρους που έγινε τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο δοκίμιο κατασκευάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα 3.3 και 3.4. Συγκεκριμένα το διάγραμμα 3.3 αναπαριστά το βάρος των προϊόντων διαβρώσεως και την ολική απώλεια βάρους του δοκιμίου. Το διάγραμμα 3.4



αναπαριστά την μεταβολή του ρυθμού διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης στο δ/μ.



Διάγραμμα 3.3- μεταβολή του βάρους της μεμβράνης οξειδίων και της απώλειας βάρους του 90-10 σε δ/μ NaCl 3.4 % κ.β. σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 3.4- μέσος ρυθμός διάβρωσης του 90-10 σε συνάρτηση με το χρόνο.

Απο το διάγραμμα 3.4 φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο ρυθμός διαβρώσεως του κράματος μειώνεται όσο περνάει ο χρόνος. Μάλιστα η πιο μεγάλη μείωση

συμβαίνει στους αρχικούς χρόνους έκθεσης. Αργότερα, όπως φαίνεται, ο ρυθμός που μειώνεται η ταχύτητα διάβρωσης μειώνεται αισθητά. Αυτό δείχνει το σπουδαίο ρόλο που παίζει η μεμβράνη οξειδίων που σχηματίζεται στην επιφάνεια του κράματος και το προστατεύει.

Απο το διάγραμμα 3.3 φαίνεται το βάρος της μεμβράνης οξειδίων ανά μονάδα επιφανείας. Η συμπαγής γραμμή αναπαριστά το συσχετισμό των δεδομένων σύμφωνα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Βέβαια στο τελευταίο σημείο υπάρχει κάποια απόκλιση από την ευθεία γραμμή. Η κλίση της ευθείας αυτής είναι 0.51 ενώ ο συντελεστής συσχέτισης είναι ίσος με 0.995. Έτσι το βάρος της μεμβράνης δίνεται από τη σχέση:

$$WF = 3.5 * 10^{-2} * t^{0.51}, \text{ όπου } t \text{ χρόνος έκθεσης } 1 < t < 1000 \text{ ώρες}$$

Φαίνεται λοιπόν ότι η παραπάνω συσχέτιση ισχύει μέχρι τις 1000 ώρες έκθεσης στο δ/μ. Αυτή η σχέση δείχνει ότι η ανάπτυξη της μεμβράνης γίνεται με παραβολική σχέση. Επίσης φαίνεται ότι και η απώλεια βάρους ακολουθεί τον παραβολικό νόμο αλλά για τη χρονική περίοδο από 10 ώρες μέχρι 1000 ώρες. Όμως ακόμη και σε μικρότερους χρόνους η κλίση προσεγγίζει πιο πολύ το 1/2 από τη μονάδα, πράγμα που σημαίνει ότι και σε μικρότερους χρόνους από τις 10 ώρες έχουμε την απώλεια βάρους να μεταβάλλεται μάλλον με τον παραβολικό νόμο και όχι με γραμμικό νόμο. Πάντως όπως θα φανεί στην επόμενη ενότητα, κατά την αρχική περίοδο έκθεσης στο δ/μ NaCl, η μεμβράνη οξειδίων παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές στη σύνθεσή της σε συνάρτηση με το χρόνο.

Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι το δυναμικό διάβρωσης μεταβλήθηκε από τα 65 mV (SHE) αρχικά, μέχρι τα -10 mV μετά από 48 ώρες. (2)

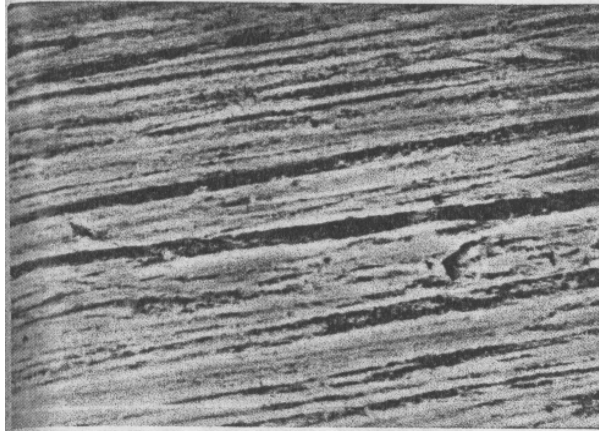
### 3.3 Σχηματισμός και σύνθεση της μεμβράνης οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.2, η μεμβράνη οξειδίων παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές στη σύνθεσή της όσο αυξάνει ο χρόνος έκθεσης στο δ/μ NaCl. Κατόπιν ανάλυσης με ακτίνες X ( X – ray diffraction ) και ανάλυσης ESCA και SEM υπάρχει ένα αρχικό στάδιο σχηματισμού της μεμβράνης κατά το οποίο αρχικά σχηματίζεται οξείδιο του χαλκού Cu<sub>2</sub>O. Το Cu<sub>2</sub>O βρέθηκε να καλύπτει όλη την επιφάνεια του δοκιμίου 90-10 τις πρώτες 12 ώρες έκθεσης. Μάλιστα σε ορισμένες περιοχές της επιφάνειας του κράματος, το Cu<sub>2</sub>O παρέμεινε για πάνω από 1 ημέρα. Κατά τη διάρκεια από 1 ημέρα έως 3 ημέρες το Cu<sub>2</sub>O αρχίζει να μετατρέπεται σταδιακά σε Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl. Μετά από 5 ημέρες το Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl έχει καλύψει όλη την επιφάνεια του δοκιμίου.

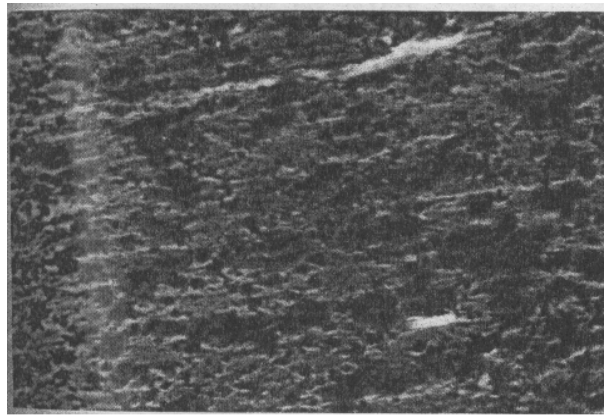
Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή η μεμβράνη που σχηματίζεται στην επιφάνεια του κράματος αποτελείται από ένα εξωτερικό στρώμα, στο οποίο μετά από την ανάλυση, βρέθηκε να περιέχει κυρίως Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl με μικρές ποσότητες Cu<sub>2</sub>O. Στο κάτω μέρος αυτού του στρώματος υπάρχει υψηλή συγκέντρωση νικελίου και σιδήρου. Αυτό το εξωτερικό στρώμα είναι παχύ και πορώδες. Όμως κάτω από το εξωτερικό στρώμα της μεμβράνης υπάρχει και ένα εσωτερικό στρώμα, το οποίο έχει λεπτό πάχος. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι επιχειρήθηκε να αφαιρεθεί η μεμβράνη οξειδίων από το δοκίμιο. Όμως μόνο το εξωτερικό στρώμα αφαιρέθηκε, ενώ το εσωτερικό στρώμα παρέμεινε ανέπαφο. Αυτό λοιπόν

το καλά προσκολλημένο εσωτερικό στρώμα βρέθηκε να έχει  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  με λίγο μεγαλύτερες ποσότητες  $\text{Cu}_2\text{O}$  από το εξωτερικό στρώμα.

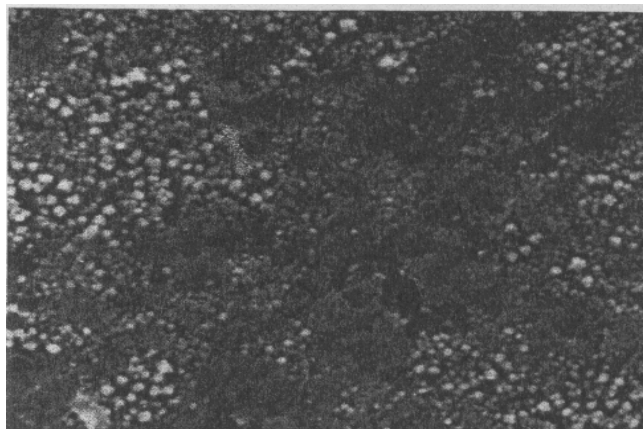
Στις επόμενες ηλεκτρονικές μικρογραφίες ( SEM photomicrographs ) φαίνεται η εξωτερική επιφάνεια του δοκιμίου μετά από 2 ώρες, 1 ημέρα, 5 ημέρες και 191 ημέρες έκθεση στο  $\delta/\mu$  NaCl. ( εικόνα 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 αντίστοιχα). (5)



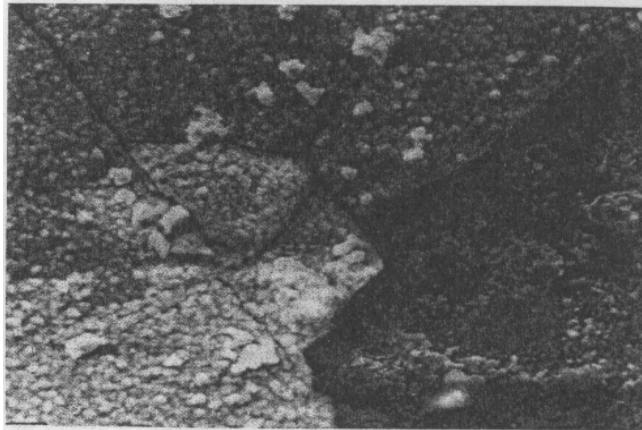
**εικόνα 3.5-2 ώρες έκθεσης στο  $\delta/\mu$  NaCl**



**Εικόνα 3.6- 1 ημέρα έκθεση σε  $\delta/\mu$  NaCl**

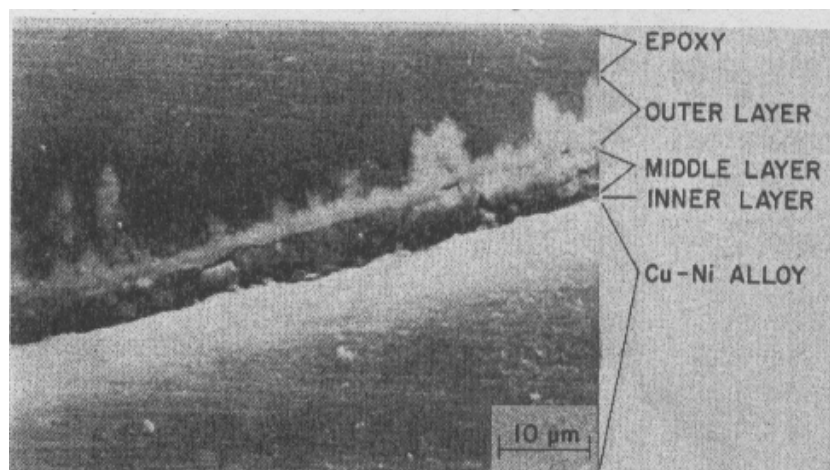


**Εικόνα 3.7- 5 ημέρες έκθεσης σε  $\delta/\mu$  NaCl**

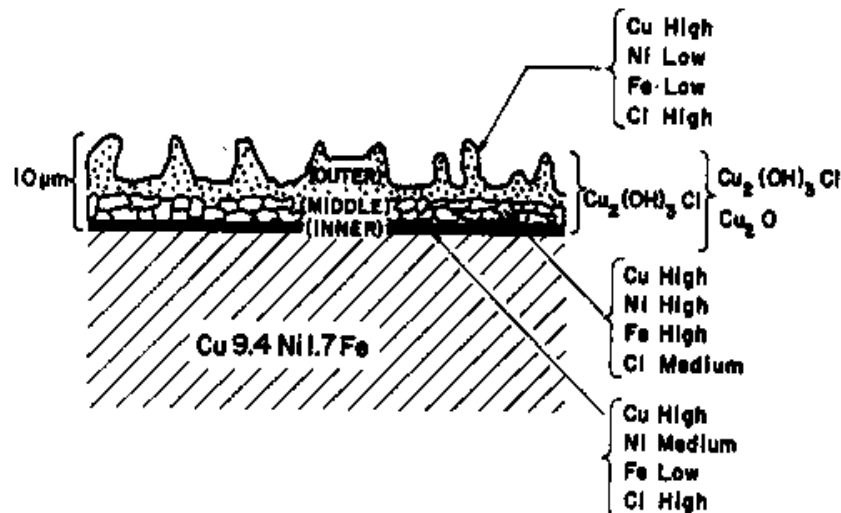


**Εικόνα 3.8- 191 ημέρες έκθεσης σε δ/μ NaCl**

Επίσης έγιναν και πειράματα με ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου από 90-10 CuNi (Rotating disk electrode). Συγκεκριμένα το δ/μ το οποίο βυθίστηκε το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο, ήταν NaCl 3.4 % κ.β, ενώ οι στροφές οι οποίες περιστρεφόταν ήταν 800 RPM. Το δ/μ περιείχε αέρα ενώ η έκθεση του δοκιμίου έγινε για 5 ημέρες. Στην εικόνα 3.9 και στο σχήμα 3.10 δίνονται ενδιαφέροντα στοιχεία για τη σύνθεση της μεμβράνης οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος. Μετά την ανάλυση που έγινε ( ESCA, EDX ), βρέθηκε ότι υπάρχει ένα πορώδες εξωτερικό στρώμα, ένα ενδιάμεσο στρώμα λιγότερο πορώδες, ενώ υπάρχει και ένα εσωτερικό στρώμα λεπτό το οποίο είναι πιο πυκνό από τα προηγούμενα. (6)



**Εικόνα 3.9- Επιφάνεια του RDE δοκιμίου μετά από 5 μέρες έκθεσης σε δ/μ NaCl (800 RPM) όπου φαίνονται τα προϊόντα διάβρωσης.**



Σχήμα 3.10- σύνθεση των προϊόντων διαβρώσεως(βλέπε προηγούμενο σχήμα)

Μετά από πειράματα που έγιναν από τους Shik και Pickering εκθέθηκαν δοκίμια από 90-10 και 70-30 σε δ/μ NaCl 3.4 % κ.β. Η θερμοκρασία ήταν 23 °C με 2 °C απόκλιση. Το δ/μ περιείχε αέρα. Η έκθεση έγινε μέχρι τις 83 ημέρες. Η μελέτη που έγινε (SEM και EDX) έδειξε το σχηματισμό μιας πορώδους μεμβράνης οξειδίων μετά από μια βραχεία αρχική έκθεση του 90-10 στο δ/μ NaCl (5 ημέρες). Τα δεδομένα από την μελέτη που έγινε με την μέθοδο EDX έδειξαν ότι στις 5 ημέρες υπήρχε παρουσία Cl στην μεμβράνη. Μετά από 15 ημέρες διάβρωσης, το εξωτερικό στρώμα είναι πολύ πορώδες, έχει υψηλότερη συγκέντρωση Cl και χαμηλότερη σε Ni και Mn σε σύγκριση με τις προηγούμενες ημέρες. Το ενδιάμεσο στρώμα είναι πορώδες, λιγότερο όμως σε σύγκριση με το εξωτερικό στρώμα. Το εσωτερικό στρώμα έχει πιο πυκνή μορφή και περιέχει χαμηλότερη συγκέντρωση Cl και ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση Fe σε σύγκριση με το ενδιάμεσο στρώμα. Επίσης βρέθηκε ότι μετά από τις 15 και 83 ημέρες έκθεσης, η μεμβράνη ήταν πιο καλά προσκολλημένη στην επιφάνεια του 90-10 σε σύγκριση με τις 5 ημέρες διάβρωσης.

Όσο για το 70-30 η μελέτη που έγινε (SEM, EDX) έδειξε ότι μετά από 17 ημέρες έκθεσης, το εξωτερικό στρώμα δεν καλύπτει όλη την επιφάνεια του δοκιμίου και περιέχει υψηλή συγκέντρωση Cl. Επίσης μόνο το εξωτερικό στρώμα μπορούσε να αφαιρεθεί με ταινία. Η επιφάνεια που απέμεινε μετά την αφαίρεση του εξωτερικού στρώματος ήταν χαμηλότερης περιεκτικότητας σε Cl και υψηλότερης σε Ni και Fe, σε σύγκριση με το εξωτερικό πορώδες στρώμα προϊόντων διαβρώσεως. (7)

### Συμπεράσματα:

Μετά από τις προηγούμενες μελέτες μπορούν να εξαχθούν κάποιες παρατηρήσεις οι οποίες θα βοηθήσουν στη συνέχεια για την εξήγηση της προστασίας που προσφέρει η μεμβράνη οξειδίων στην επιφάνεια των Cu-Ni-Fe από πλευράς διάβρωσης.

Αρχικά θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεμβράνη αυτή αποτελείται εξωτερικά από στρώματα από  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  κυρίως, ενώ υπάρχουν και μερικές ποσότητες  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Τα εξωτερικά στρώματα έχουν μεγαλύτερο πάχος σε σύγκριση με το εσωτερικό στρώμα, ενώ είναι πολύ πορώδη και αφαιρούνται εύκολα με ειδική ταινία. Αντίθετα το εσωτερικό στρώμα είναι πιο πυκνό, αποτελείται από  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  με μεγαλύτερες ποσότητες  $\text{Cu}_2\text{O}$  από τα εξωτερικά στρώματα και είναι έντονα προσκολλημένο στην επιφάνεια του κράματος σε σημείο τέτοιο που να μη μπορεί να αφαιρεθεί. Ο σίδηρος και το νικέλιο είναι συγκεντρωμένα στο εσωτερικό στρώμα. Υπάρχουν αρκετοί ερευνητές οι οποίοι πιστεύουν ότι στην παρουσία του εσωτερικού στρώματος οφείλεται η εξαιρετική συμπεριφορά των χαλκονικελίων στη διάβρωση σε θαλασσινό νερό. Όμως στις επόμενες ενότητες θα δειχθεί ότι αυτό δεν ισχύει.

### 3.4. Εξήγηση της προστατευτικότητας της μεμβράνης οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος

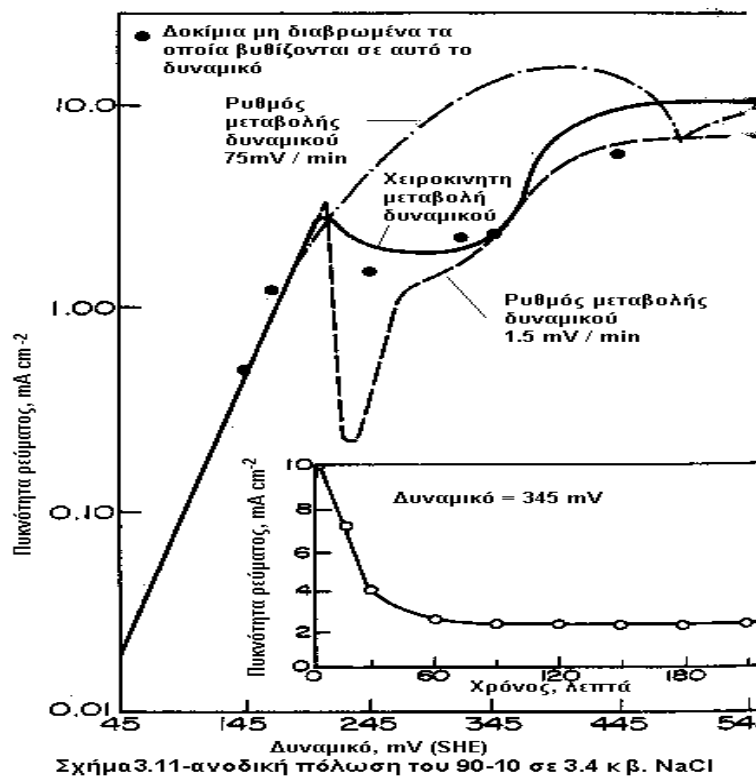
#### 3.4.1. Πειράματα ανοδικής πόλωσης με στατικό ηλεκτρόδιο

Όπως αναφέρθηκε στις ενότητες 3.2 και 3.3, έγιναν αρκετά πειράματα από τους Kato, Castle, και Pickering σε δοκίμια από 90-10. Εκτός από τα πειράματα ελεύθερης διάβρωσης έγιναν και πειράματα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης.

Συγκεκριμένα η ανοδική πόλωση έγινε σε δοκίμια από 90-10, τα οποία είχαν διαβρωθεί ελεύθερα σε δ/μ NaCl 3,4 % κ.β. (βλέπε ενότητα 3.2). Οι χρόνοι ελεύθερης διάβρωσης, ήταν 5, 10, 15 και 191 ημέρες. Έτσι λοιπόν τα πειράματα ανοδικής πόλωσης έγιναν σε δοκίμια που είχαν διαβρωθεί για 5, 10, 15 και 191 ημέρες αλλά και σε δοκίμιο το οποίο δεν είχε διαβρωθεί καθόλου ελεύθερα. Μόλις συμπληρωνόταν ο χρόνος ελεύθερης διάβρωσης, τα δοκίμια μεταφερόντουσαν αμέσως στο ηλεκτροχημικό κελί, όπου θα γινόταν το πείραμα ανοδικής πόλωσης. Οι μετρήσεις έγιναν σε ένα εύρος δυναμικού από 45 – 545 mV(SHE), ενώ οι ρυθμοί μεταβολής του εφαρμοζόμενου δυναμικού ήταν:

- Υψηλός ρυθμός διάβρωσης: 75 mV / min
- Χαμηλός ρυθμός μεταβολής: 1.5 mV / min
- Χειροκίνητη μεταβολή του δυναμικού 10 mV ή 20 mV κάθε φορά, ενώ σε κάθε δυναμικό, αφηνόταν το σύστημα να αποκτήσει μια σταθερή τιμή ρεύματος.
- Άμεση βύθιση του δοκιμίου που δεν είχε υποστεί ελεύθερη διάβρωση στα παρακάτω δυναμικά: 145, 170, 245, 320, 345, 445 Mv(SHE).

Στο σχήμα 3.11 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανοδικής πόλωσης.

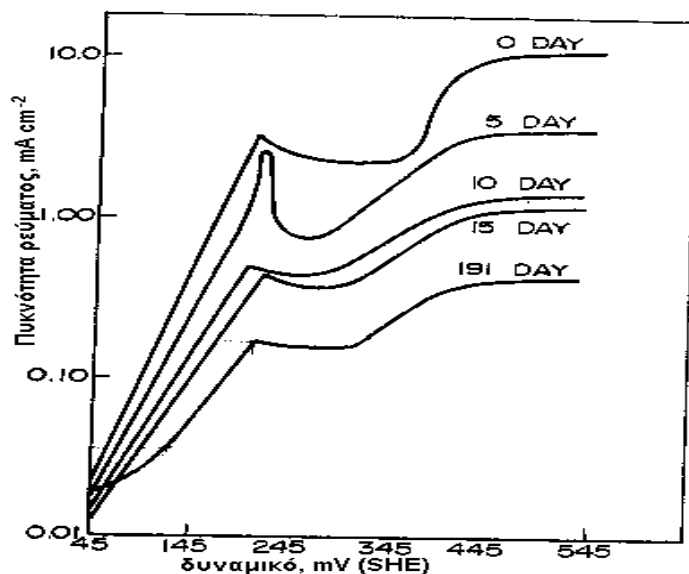


Σχήμα 3.11-ανοδική πόλωση του 90-10 σε 3.4 κ β. NaCl

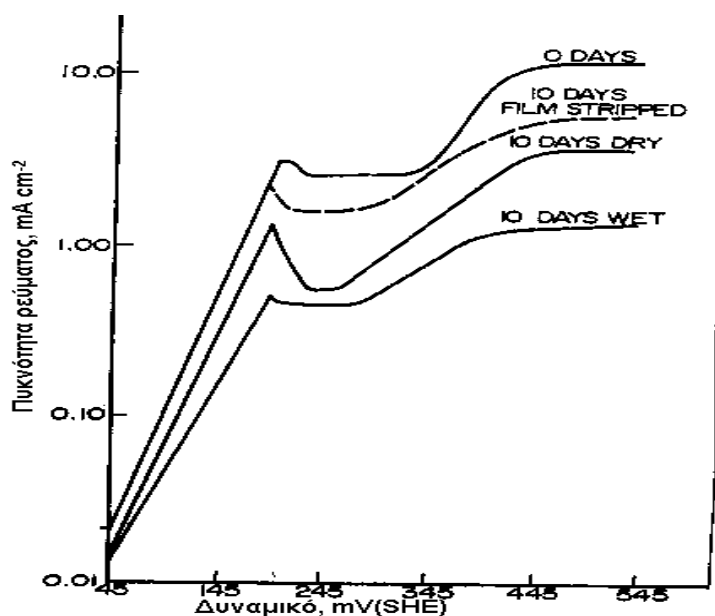
Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από αυτό το διάγραμμα, υπάρχει μια γραμμική περιοχή (E-log*i*) ή περιοχή Tafel, η οποία εκτείνεται από τα 45 mV μέχρι τα 200 mV. Επίσης υπάρχει μια περιοχή που εκτείνεται από 200 mV μέχρι τα 325 mV κατά την οποία φαίνεται ότι η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται κάπως, όμως όπως επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές, δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι το κράμα παθητικοποιείται. Και αυτό γιατί η πυκνότητα του ρεύματος είναι σχετικά υψηλή με τιμές από 1 μέχρι 2 mA/cm<sup>2</sup>. Επίσης όταν το δοκίμιο βυθίζεται στο δ/μ στα 345 mV τότε όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.11, η πυκνότητα του ρεύματος αρχίζει να μειώνεται. Σε χρόνο μεγαλύτερο από 60 λεπτά, μια περίπου σταθερή τιμή πυκνότητας ρεύματος παρατηρείται.

Στο σχήμα 3.12 φαίνεται η ανοδική πόλωση του 90-10 μετά από διάφορες περιόδους ελεύθερης διάβρωσης. Σημειώνεται ότι οι καμπύλες αναφέρονται στη μεταβολή του δυναμικού με 10 ή 20 mV βήμα. Σε κάθε δυναμικό το σύστημα αφηνόταν να αποκτήσει μια σταθερή τιμή ρεύματος.

Επίσης στο σχήμα 3.13 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για όχι διαβρωμένο δοκίμιο, για δοκίμιο που είχε υποστεί ελεύθερη διάβρωση για 10 ημέρες και είχε στεγνωθεί (dry condition), για δοκίμιο που είχε υποστεί διάβρωση για 10 ημέρες και αφέθηκε στη κατάσταση που ήταν (wet condition) και για δοκίμιο όπου είχαν αφαιρεθεί τα εξωτερικά στρώματα προϊόντων διάβρωσης μετά από διάβρωση 10 ημερών (10 days film stripped).



Σχήμα 3.12- ανοδική πόλωση του 90-10 μετά από  
Διάφορες χρονικές περιόδους ελεύθερης διάβρωσης



Σχήμα 3.13- επίδραση της μεμβράνης στη διάβρωση  
του κράματος

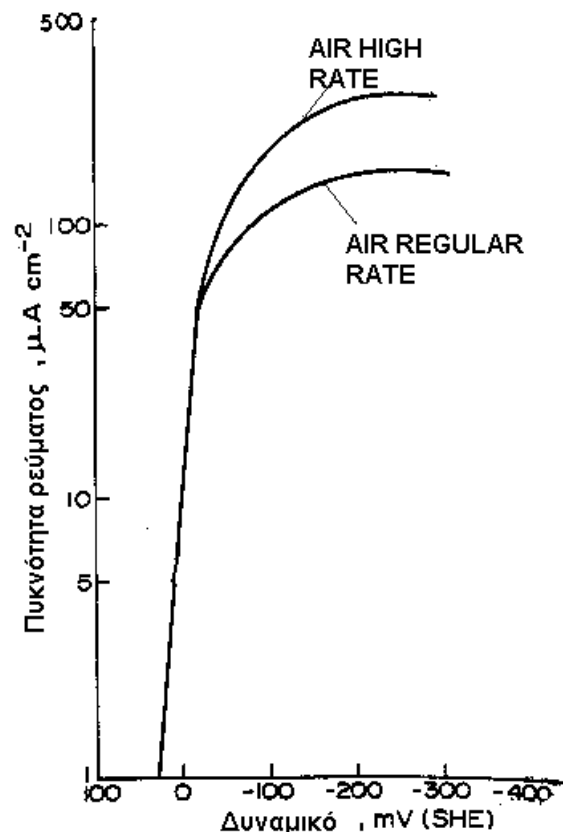
Φαίνεται λοιπόν ότι παρουσιάζονται χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος για διαβρωμένα δοκίμια. Η διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στη dry condition και στη wet condition ίσως οφείλεται σε κάποιου είδους αλλοίωση της προστατευτικής μεμβράνης κατά το στέγνωμα. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, υπάρχει πολύ μικρή διαφορά ανάμεσα στο μή διαβρωμένο δοκίμιο και στο δοκίμιο που είχαν αφαιρεθεί τα εξωτερικά στρώματα προϊόντων διάβρωσης. Αυτό σημαίνει η εσωτερική μεμβράνη η οποία παρέμεινε μετά την αφαίρεση με ταινία, δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην ανοδική διάλυση του κράματος. (2)



### 3.4.2 Πειράματα καθοδικής πόλωσης με στατικό ηλεκτρόδιο

Οι καμπύλες καθοδικής πόλωσης παράχθηκαν πάλι από τους ίδιους ερευνητές. Η καθοδική πόλωση έγινε μεταβάλλοντας το δυναμικό με σταθερό βήμα 20mV ή 50mV σε ένα εύρος από 45 μέχρι -455mV(SHE). Το ρεύμα μετριόταν μετά από 10 λεπτά σε κάθε δυναμικό, όπου είχε αποκτήσει περίπου σταθερή τιμή. Οι μετρήσεις έγιναν σε δοκίμια από 90-10 τα οποία δεν είχαν υποστεί καθόλου ελεύθερη διάβρωση, σε δοκίμια διαβρωμένα επί 10 και 30 ημέρες με ανέπαφη την εξωτερική μεμβράνη και με αφαίρεση των προϊόντων διάβρωσης με ταινία. Επίσης στα δοκίμια τα οποία είχαν διαβρωθεί για 10 ή 30 ημέρες και είχε αφαιρεθεί με ταινία η εξωτερική μεμβράνη προϊόντων διαβρώσεως, έγινε επικάλυψη με τον ηλεκτροκαταλύτη Pd (palladium).

Στο σχήμα 3.14 φαίνεται η επίδραση που έχει η παροχή αέρα στο δ/μ NaCl, στις καμπύλες E-logi καθοδικής πόλωσης για τα δοκίμια που δεν είχαν διαβρωθεί ελεύθερα. Απο αυτό το σχήμα φαίνεται καθαρά ότι έχουμε περιορισμό του ρεύματος διαβρώσεως(η πυκνότητα του ρεύματος δεν αυξάνει άλλο,οριακό ρεύμα).

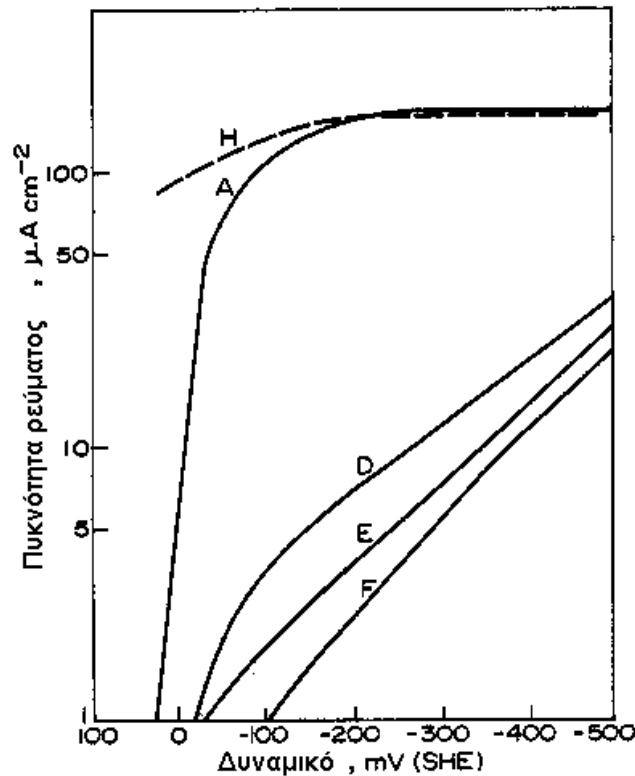


Σχήμα3.14-Επίδραση της παροχής αέρα στον ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου σε μη διαβρωμένα δοκίμια

Αυτό σημαίνει ότι για τα αρχικά στάδια της διαβρώσεως, η κύρια καθοδική αντίδραση είναι η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Επίσης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.15, η οριακή πυκνότητα του ρεύματος είναι πολύ μεγαλύτερη για τα δοκίμια που δεν είχαν διαβρωθεί αρχικά από τα δοκίμια που είχαν διαβρωθεί αρχικά. Αυτό

σημαίνει ότι άλλοι λόγοι υπάρχουν για τα μειωμένα ρεύματα διαβρώσεως και όχι η μεταφορά οξυγόνου διαμέσου της στοιβάδας διάχυσης. Αυτό θα δειχθεί και στην ενότητα 3.4.3 όπου θα χρησιμοποιηθεί ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου.

Στο σχήμα 3.15 η καμπύλη A αντιστοιχεί σε μη διαβρωμένο δοκίμιο, η καμπύλη D αντιστοιχεί σε 10 ημερών διαβρωμένο δοκίμιο, η καμπύλη E σε 30 ημερών διαβρωμένο δοκίμιο με αφαιρεμένη την εξωτερική μεμβράνη, η καμπύλη F σε 30 ημερών διαβρωμένο δοκίμιο και η καμπύλη H σε δοκίμιο όπου επικαλύφθηκε με Pd αφού πρώτα είχε αφαιρεθεί η εξωτερική μεμβράνη.



Σχήμα 3.15-Επίδραση του σχηματισμού της προστατευτικής μεμβράνης στην καθοδική πόλωση

Απο το σχήμα 3.13 και το σχήμα 3.15 φαίνεται ότι ο σχηματισμός της προστατευτικής μεμβράνης επηρεάζει περισσότερο την καθοδική πόλωση ενώ την ανοδική πόλωση την επηρεάζει ασθενώς. Αυτό σημαίνει ότι η ολική αντίδραση της διαβρώσεως ελέγχεται καθοδικά (δηλαδή η καθοδική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου ελέγχει την διάβρωση του κράματος).

Επίσης φαίνεται απο το σχήμα 3.15 ότι η αφαίρεση της προστατευτικής μεμβράνης με ταινία (μόνο το εξωτερικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως αφαιρέθηκε) και η επικάλυψη της εσωτερικής μεμβράνης με Pd (Παλλάδιο), οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου. Σημειώνεται ότι το Παλλάδιο είναι γνωστός καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Αυτό το γεγονός οδήγησε τους επιστήμονες που έκαναν τα πειράματα, να πιστέψουν ότι το Παλλάδιο διείσδυσε στο εσωτερικό στρώμα της μεμβράνης και έτσι δημιουργήθηκε ένα μικροκύκλωμα το οποίο παρείχε μεταλλικό αγωγό για τα ηλεκτρόνια και έτσι αυξήθηκε ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου. Αυτό όμως δεν ισχύει διότι στα επόμενα χρόνια έγιναν

πειράματα χρησιμοποιώντας πάλι Παλλάδιο και δόθηκε διαφορετική εξήγηση αποκλείοντας τη δημιουργία μικροκυκλώματος.(βλέπε ενότητα 3.4.4). (2)

### 3.4.3 Πειράματα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης με ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου

Έγιναν πειράματα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης τόσο σε δοκίμια από 90-10, τα οποία δεν είχαν διαβρωθεί καθόλου, όσο και σε δοκίμια τα οποία είχαν διαβρωθεί ελεύθερα, μέχρι 10 ημέρες σε δ/μ NaCl 3.4 % κ.β. Εδώ χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια περιστρεφόμενου δίσκου τα οποία περιστρεφόντουσαν σε διάφορες στροφές.

Συγκεκριμένα στα πειράματα ελεύθερης διάβρωσης(βλέπε ενότητα 3.3) , το ηλεκτρόδιο περιστρεφόταν με 800 r.p.m.(στροφές ανά λεπτό) μέσα σε 300 ml δ/μ 3.4% κ.β. NaCl το οποίο περιείχε αέρα. Τα δοκίμια που είχαν διαβρωθεί ελεύθερα μεταφέρθηκαν αμέσως στο ηλεκτροχημικό κελί, αποφεύγοντας να δημιουργηθεί κάποια ρωγμή(crack) στη μεμβράνη προϊόντων διαβρώσεως. Το δυναμικό ήταν -100 mV(SHE) ακόμα και όταν οι στροφές ήταν 500 r.p.m. Μετά από 15 λεπτά παρατηρήθηκε μια σχεδόν σταθερή πυκνότητα ρεύματος. Τότε ένας ρυθμός δυναμικού 0.03 mV/sec εφαρμόστηκε προς την καθοδική κατεύθυνση. Αυτά έγιναν κατά την καθοδική πόλωση.

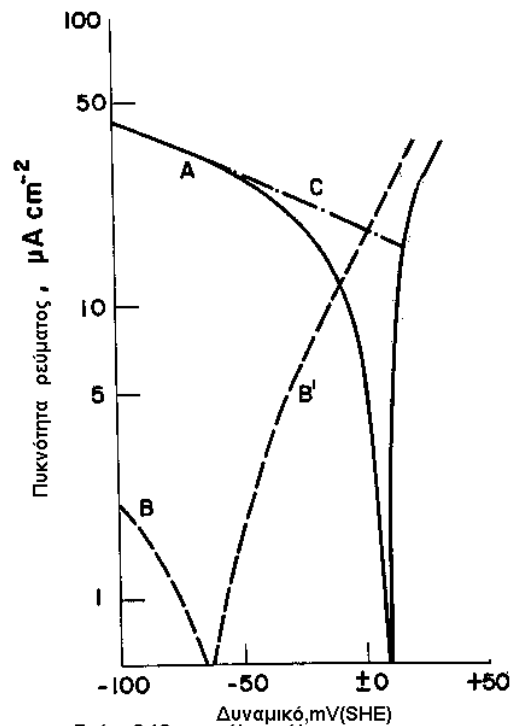
Κατά την ανοδική πόλωση, έγιναν όλα όπως στην καθοδική πόλωση, όμως το δυναμικό που εφαρμοζόταν άλλαζε κάθε 10 mV(προς την ανοδική κατεύθυνση) ενώ όταν η πυκνότητα του ρεύματος σταθεροποιόταν, τότε εφαρμοζόταν η κάθε αλλαγή του δυναμικού. Επίσης οι στροφές του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου μεταβάλλονταν μέχρι τις 2000 r.p.m. για να διερευνηθεί η εξάρτηση των καμπυλών πόλωσης από τις στροφές περιστροφής. Επίσης αφαιρέθηκε και πάλι(όπως και στην προηγούμενη ενότητα) το εξωτερικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως ενώ το εσωτερικό στρώμα παρέμεινε ανέπαφο.

Κατά την ανοδική και καθοδική πόλωση χρησιμοποιήθηκε και δ/μ NaCl το οποίο δεν περιείχε αέρα. Επίσης επικάλυψαν το εσωτερικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως με τον καταλύτη(για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου) παλλάδιο(Pd).

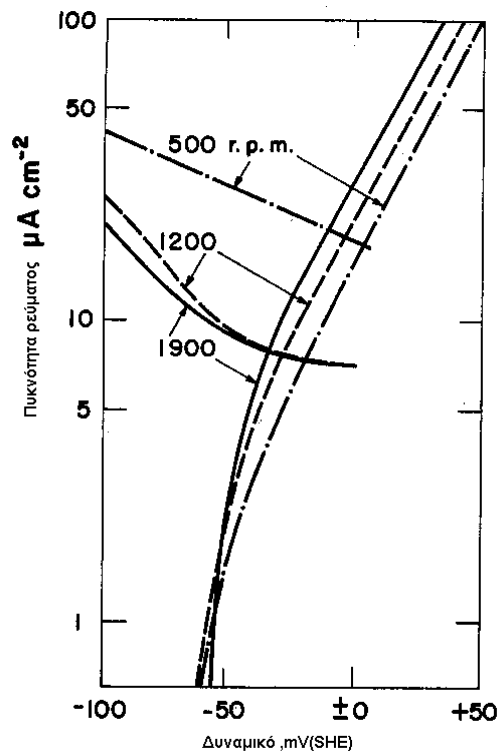
Στο σχήμα 3.16 φαίνονται οι καμπύλες πόλωσης για μη διαβρωμένα δοκίμια. Η τομή της καμπύλης Β' (ανοδική διάλυση του κράματος) και της καμπύλης C (αναγωγή του οξυγόνου) δίνει το ρεύμα διαβρώσεως το οποίο είναι  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ενώ το δυναμικό διάβρωσης είναι + 5mV. Οι καμπύλες A και A' αναφέρονται σε δ/μ NaCl 3.4% κ.β. με αέρα ενώ οι καμπύλες B και B' αναφέρονται σε δ/μ NaCl χωρίς αέρα. Όπως ήδη έχει αναφερθεί οι στροφές του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου είναι 500 r.p.m. Η εξάρτηση των καμπυλών ανοδικής πόλωσης από τις στροφές φαίνεται στο σχήμα 3.17 ενώ στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η εξάρτηση των καμπυλών καθοδικής πόλωσης από τις στροφές. Η καμπύλη C είναι η καμπύλη της αναγωγής του οξυγόνου.

Στο σχήμα 3.18 φαίνεται ο ρυθμός αναγωγής των προϊόντων διαβρώσεως τόσο σε δ/μ χωρίς αέρα όσο και σε δ/μ με αέρα(στα πειράματα δοκιμίων τα οποία είχαν ήδη διαβρωθεί). Η σταθερή πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος που επιτυγχάνεται, είναι περίπου η ίδια τόσο στα δοκίμια που δεν είχαν διαβρωθεί(0-day χωρίς αέρα) όσο και στα δοκίμια που είχαν διαβρωθεί για 5 ημέρες(5-day χωρίς αέρα). Αυτό σημαίνει ότι καμιά αναγωγή των προϊόντων διαβρώσεως δε συμβαίνει. Επίσης φαίνεται καθαρά ότι το ρεύμα είναι υψηλότερο όταν το δ/μ περιέχει αέρα και ότι υπάρχει διαφορά στο σταθερό καθοδικό ρεύμα στα δοκίμια που είχαν διαβρωθεί(5-day με αέρα) και στα

δοκίμια που δεν είχαν διαβρωθεί (o-day με αέρα). Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των δοκιμίων.

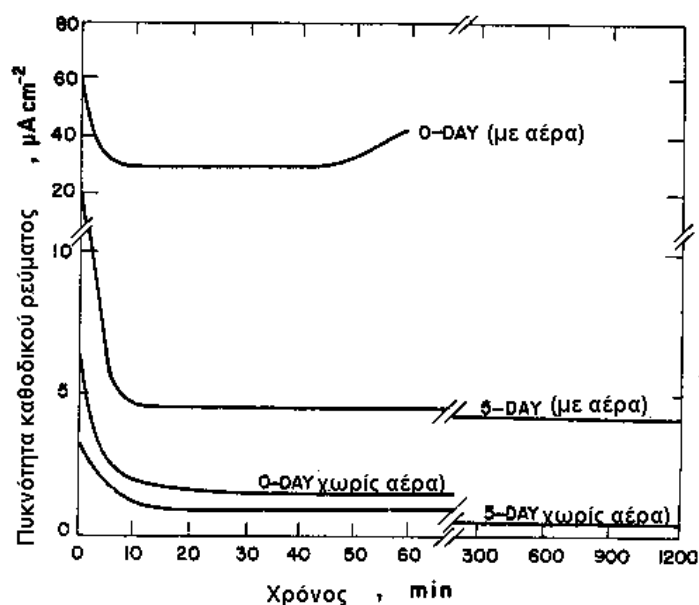


Σχήμα 3.16-καμπύλες πόλωσης για μη διαβρωμένα δοκίμια



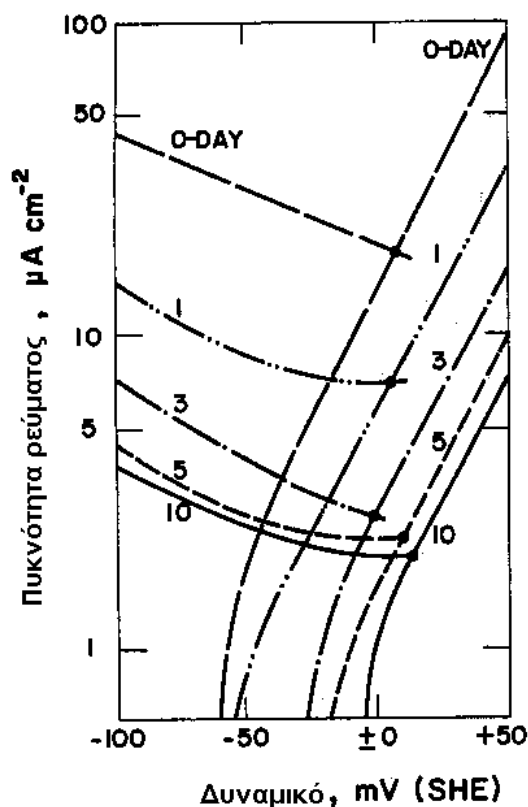
Σχήμα 3.17-εξάρτηση των καμπυλών πόλωσης από τις στροφές περιστροφής του ηλεκτροδίου. Για τις καμπύλες καθοδικής πόλωσης χρησιμοποιήθηκε δ/μ με αέρα ενώ για την ανοδική πόλωση το δ/μ ήταν χωρίς αέρα

Όπως φαίνεται απο το σχήμα 3.19, τόσο ο ρυθμός καθοδικής αντίδρασης όσο και ο ρυθμός ανοδικής αντίδρασης μειώνεται όσο σχηματίζονται τα προϊόντα διαβρώσεως στην επιφάνεια του δοκιμίου. Έτσι ο ρυθμός διάβρωσης, όπως φαίνεται άλλωστε, μειώνεται με το χρόνο έκθεσης. Βέβαια η καθοδική πόλωση επηρεάζεται περισσότερο απο το χρόνο έκθεσης σε σύγκριση με την ανοδική πόλωση, όπως άλλωστε έχει αναφερθεί στην ενότητα 3.4.2. Επίσης παρατηρήθηκε ότι τόσο τα ανοδικά όσο και τα καθοδικά ρεύματα είναι ανεξάρτητα της ταχύτητας περιστροφής. Ενώ όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ανεξαρτησία αυτή δεν υπάρχει για μη διαβρωμένα δοκίμια.



Σχήμα 3.18-καθοδική πυκνότητα ρεύματος στα  $-100 \text{ mV(SHE)}$  και στις  $500 \text{ r.p.m.}$  των μη διαβρωμένων δοκιμίων και των διαβρωμένων δοκιμίων για 5 ημέρες

Αφού αφαιρέθηκε με ταινία το εξωτερικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως, παρατηρήθηκε αύξηση του ανοδικού ρεύματος που συμβαίνει στο εσωτερικό στρώμα (καμπύλη B, σχήμα 3.20) το οποίο είναι περίπου ίσο με το ανοδικό ρεύμα των μη διαβρωμένων δοκιμίων (καμπύλη C, σχήμα 3.20). Επίσης ένα υψηλό καθοδικό ρεύμα παρατηρήθηκε όταν επικαλύφθηκε το εσωτερικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως με Pd (καμπύλη D, σχήμα 3.20). Η ανοδική καμπύλη B (εσωτερικό στρώμα) και η καθοδική καμπύλη D (επικάλυψη εσωτερικού στρώματος με Pd) είναι εξαρτημένες από την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου. Στο σχήμα 3.20 οι καμπύλες A και A' αντιστοιχούν σε διαβρωμένα δοκίμια 5 ημερών, οι καμπύλες B και B' αντιστοιχούν σε δοκίμια που είχαν διαβρωθεί για 5 ημέρες αλλά είχε αφαιρεθεί με ταινία η εξωτερική μεμβράνη, οι καμπύλες C και C' αντιστοιχούν στα μη διαβρωμένα δοκίμια και η καμπύλη D αντιστοιχεί στα δοκίμια που είχαν διαβρωθεί για 5 ημέρες, είχε αφαιρεθεί η εξωτερική μεμβράνη και είχε επικαλυφθεί το εσωτερικό στρώμα της μεμβράνης με παλλάδιο (Pd).



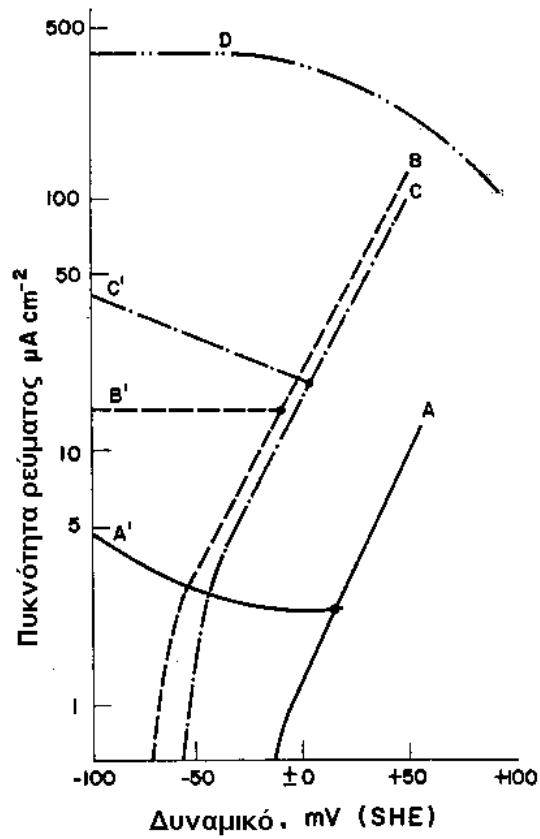
Σχήμα 3.19-καμπύλες πόλωσης για διάφορες περιόδους διάβρωσης

Έτσι λοιπόν συμπερασματικά κατά την ανοδική πόλωση στα μη διαβρωμένα δοκίμια, υπάρχει εξάρτηση, όπως ήδη αναφέρθηκε, της πυκνότητας ρεύματος από την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου. Αυτή η εξάρτηση φαίνεται ακριβώς στο σχήμα 3.21 όπου η πυκνότητα ρεύματος μεταβάλλεται γραμμικά με το  $r.p.m.^{1/2}$ . Αυτή η εξάρτηση παρατηρείται και στην ανοδική διάλυση του χαλκού σε δ/μ HCl ή δ/μ NaCl. Αυτή η γραμμική μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος με το  $r.p.m.^{1/2}$  συμβαίνει όταν η ανοδική διάλυση ελέγχεται από μεταφορά μάζας. Για αυτό συμπεραίνεται ότι το καθορίζον στάδιο (rate determining step) για δοκίμια μη διαβρωμένα (ακόμα δεν έχει σχηματιστεί η προστατευτική μεμβράνη) είναι είτε η μεταφορά  $Cl^-$  προς την επιφάνεια είτε η μεταφορά  $CuCl_2$  από την επιφάνεια προς το διάλυμα. Όμως από πολλά πειράματα που έχουν γίνει και στο χαλκό, το πιθανότερο σενάριο για το καθορίζον στάδιο, είναι η διάχυση  $CuCl_2$  από την επιφάνεια προς το δ/μ. Η συγκέντρωση του  $CuCl_2$  μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

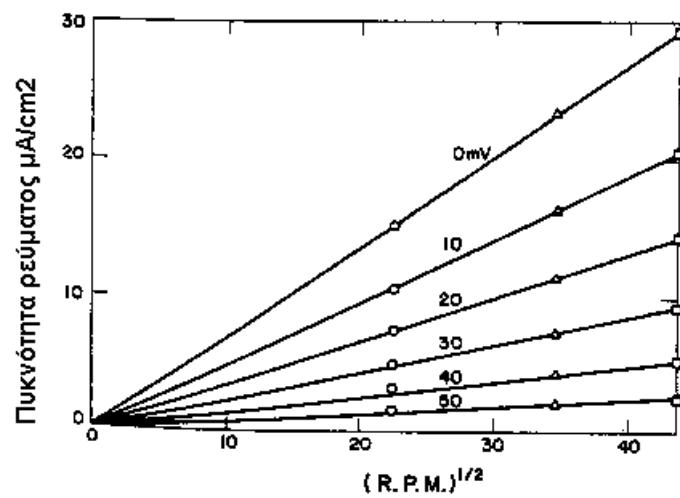
$$[CuCl_2]_s = \frac{i}{D \cdot F} \cdot \delta \quad \text{όπου: } [CuCl_2]_s \text{ είναι η συγκέντρωση του } CuCl_2 \text{ στο}$$

διάστημα ανάμεσα στο κράμα και το διάλυμα,  $i$  το ρεύμα διαβρώσεως,  $D$  ο συντελεστής διάχυσης του  $CuCl_2^-$ ,  $F$  η σταθερά του Faraday και  $\delta$  το πάχος της στοιβάδας διαχύσεως. Το πάχος  $\delta$  μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

$$\delta = 0.643 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad \text{όπου } \omega \text{ είναι η ταχύτητα περιστροφής και } \nu \text{ το κινηματικό ιξώδες}$$



Σχήμα3.20-Επίδραση του εσωτερικού και του εξωτερικού στρώματος στις καμπύλες πόλωσης



Σχήμα3.21-εξάρτηση του ανοδικού ρεύματος από τις στροφές του ηλεκτροδίου σε διάφορα δυναμικά σε δ/μ χωρίς αέρα

Οι Bacarella και Griess και άλλοι ερευνητές υποθέτουν ότι ο σχηματισμός  $\text{Cu}_2\text{O}$  στην επιφάνεια του κράματος πραγματοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:  $2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

Για τα διαβρωμένα δοκίμια για χρόνο έκθεσης 5 ημέρες, όπως έχει αναφερθεί το  $\text{Cu}_2\text{O}$  μετατρέπεται μερικώς σε  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  και έτσι σχηματίζεται η μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης στην επιφάνεια του κράματος. Στο σχήμα 3.20 φαίνεται ότι η καμπύλη Β της ανοδικής πόλωσης είναι περίπου ταυτόσημη με την καμπύλη C και επίσης βρέθηκε ότι η ανοδική πόλωση είναι εξαρτημένη από τη ταχύτητα περιστροφής. Αυτό σημαίνει ότι το εξωτερικό πορώδες στρώμα προϊόντων διάβρωσης είναι υπεύθυνο για τις αλλαγές οι οποίες συμβαίνουν κατά την ανοδική πόλωση και όχι το εσωτερικό στρώμα. Σε αντίθεση με τα μη διαβρωμένα δοκίμια, τα διαβρωμένα δοκίμια δείχνουν μια ανεξαρτησία της ταχύτητας περιστροφής κατά την ανοδική πόλωση. Αυτό σημαίνει ότι από τη χρονική στιγμή που σχηματίζεται το εξωτερικό πορώδες στρώμα προϊόντων οξειδωσης παύει πλέον να είναι το καθορίζον στάδιο της οξειδωσης η μεταφορά  $\text{CuCl}_2$  από και προς την επιφάνεια του κράματος διαμέσου της στοιβάδας διαχύσεως.

Η καθοδική πόλωση, όπως ήδη έχει αναφερθεί, επηρεάζεται πολύ περισσότερο από την ανοδική πόλωση κατά το σχηματισμό της μεμβράνης. Επίσης τόσο τα δοκίμια στα οποία είχε αφαιρεθεί η εξωτερική μεμβράνη όσο και στα μη διαβρωμένα δοκίμια, οι καμπύλες της πόλωσης παρουσιάζουν μια εξάρτηση από την ταχύτητα περιστροφής. Μάλιστα, ο ρυθμός της αναγωγής του οξυγόνου αυξήθηκε όταν επικαλύφθηκε το εσωτερικό στρώμα με Pd και η καμπύλη πόλωσης ήταν εξαρτημένη από την ταχύτητα περιστροφής. Όλα αυτά σημαίνουν ότι όταν έχει σχηματιστεί το εξωτερικό στρώμα το καθορίζον στάδιο δεν είναι η διάχυση  $\text{CuCl}_2$  από και προς την επιφάνεια του κράματος. Όταν όμως επικαλύφθηκε το εσωτερικό στρώμα με Pd τότε επειδή το παλλάδιο είναι καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, η αντίδραση αυτή γίνεται γρήγορα και έτσι τώρα το καθορίζον στάδιο είναι η διάχυση διαμέσου της στοιβάδας διαχύσεως. (6)

Το 1991 οι Hack και Pickering έκαναν πειράματα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής μιγαδικής αντίστασης φασματοσκοπησης (EIS). Για αυτήν τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια από 90-10 και 70-30. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα είναι διάλυμα NaCl 3.4% κ.β. Τα αποτελέσματα της μεθόδου συλλέχθηκαν μετά από 1 ώρα έκθεσης του ηλεκτροδίου στο διάλυμα, όταν δεν είχαν αναπτυχθεί ακόμα προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια του κράματος και μετά από 28 ημέρες έκθεσης. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ταχύτητες περιστροφής και βγήκαν τα ίδια συμπεράσματα όπως και στις προηγούμενες παραγράφους. Απομακρύνθηκε και πάλι το εξωτερικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης και επικαλύφθηκε το εσωτερικό στρώμα με παλλάδιο. Παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση πόλωσης μειώθηκε λόγω της επικάλυψης με παλλάδιο. Αυτή η μείωση όμως δεν οφείλεται σε κάποια ηλεκτρική επίδραση αλλά οφείλεται στο γεγονός ότι το παλλάδιο είναι καλός καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και έτσι αφού αυξάνεται ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου, αυξάνεται και ο ρυθμός της διάβρωσης και έτσι μειώνεται η αντίσταση πόλωσης. Εάν το παλλάδιο είχε διαπεράσει το στρώμα της μεμβράνης και είχε φθάσει στην επιφάνεια του δοκιμίου, τότε θα μπορούσε να δημιουργηθεί ένα ηλεκτρικό μικροκύκλωμα μεταξύ της επιφάνειας και των προϊόντων διάβρωσης που θα οδηγούσε στη μείωση της αντίστασης πόλωσης. Όμως αυτό δε συμβαίνει γιατί μετά την απομάκρυνση του παλλαδίου και του εξωτερικού στρώματος θα έπρεπε να υπάρχει παλλάδιο στην επιφάνεια του κράματος. Όμως μετά από ανάλυση ακτίνων



X(X-ray analysis) αποδείχθηκε ότι δεν υπήρχε παλλάδιο στην επιφάνεια του δοκιμίου. Έτσι η πιθανότητα ηλεκτρικών επιδράσεων αποκλείστηκε. (8)

### 3.5 Συμπεράσματα για τη προστατευτικότητα της μεμβράνης οξειδίων

Συνεπώς, εν κατακλείδι λοιπόν πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στο διπλό στρώμα προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των χαλκονικελίων και ιδιαίτερα στο εξωτερικό στρώμα. Στο τελευταίο οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος η εξαιρετική αντίσταση των χαλκονικελίων στην διάβρωση με ηλεκτρολύτη το θαλασσινό νερό. Πρέπει όμως να αναφερθεί ότι εκτός από τα δύο χαλκονικέλια (70-30 και 90-10) εξετάστηκε με την μέθοδο της προηγούμενης παραγράφου και καθαρός χαλκός. Και ο χαλκός βέβαια παρουσιάζει καλή αντίσταση, όμως τα δύο χαλκονικέλια παρουσιάζουν υψηλότερη αντίσταση. Και στο χαλκό απομακρύνθηκε το εξωτερικό στρώμα οξειδίων, όμως αυτό είχε μικρή επίδραση στην αντίσταση πώλωσης. Έτσι, η καλύτερη συμπεριφορά των χαλκονικελίων οφείλεται στο δικό τους εξωτερικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης. Και αυτό, γιατί το οξυγόνο διαχέεται διαμέσου των πόρων προς περιοχές περισσότερο καταλυτικές για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου όπου τα ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα για αυτήν την αναγωγή. Τελικά η διάχυση αυτή περιορίζεται από την ολική αντίδραση της διαβρώσεως. Αυτή η διάχυση του οξυγόνου είναι και το καθορίζον στάδιο της διαβρώσεως των χαλκονικελίων. Επίσης το καθορίζον στάδιο (rate determining step) για δοκίμια μη διαβρωμένα (ακόμα δεν έχει σχηματιστεί η προστατευτική μεμβράνη) είναι η διάχυση  $\text{CuCl}_2$  από την επιφάνεια προς το δ/μ.

### Βιβλιογραφία τρίτου κεφαλαίου

1. Section 1: copper-nickel alloys-resistance to corrosion and biofouling (Carol A. Powell, consultant to nickel development institute)
2. On the mechanism of corrosion of  $\text{Cu}_{9.4}\text{Ni}_{1.7}\text{Fe}$  alloy in air saturated aqueous NaCl solution I. Kinetic Investigations (Kato, Castle, Pickering), Electrochemical society, September 1980 vol 127, no 9
3. Γενική Χημεία, 2. ειδικό μέρος (Π.ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΔΗ), σελίδα 4
4. Marine corrosion, causes and prevention (Francis L. Laque)
5. On the mechanism of corrosion of  $\text{Cu}_{9.4}\text{Ni}_{1.7}\text{Fe}$  alloy in air saturated aqueous NaCl solution, II Composition of the protective surface layer (Kato, Castle, Ateya, Pickering), Journal Electrochemical Society, September 1980, vol 127, no 9
6. A rotating disk study of the corrosion behavior of  $\text{Cu}_{9.4}\text{Ni}_{1.7}\text{Fe}$  in air-saturated aqueous NaCl solution (Kato, Pickering), Journal Electrochemical society, June 1984, Vol. 131, No 6
7. SACV Measurement of the polarization resistance and capacitance of copper alloys in 3.4% weight percent NaCl solution (Shih, Pickering), Journal Electrochemical Society, August 1987, Vol 134, No 8

8. AC Impedance study of Cu and Cu-Ni alloyw in aerated salt water I. Pd coating and corrosion product stripping(Hack,Pickering),J.Electrochem. Society Vol 138 No 3, March 1991

## ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟ ΣΤΡΩΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΕΩΣ

#### 4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Φαίνεται απο διάφορες μελέτες που έχουν γίνει ότι η θερμοκρασία παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των Cu-Ni-Fe. Συγκεκριμένα, έγιναν πειράματα ελεύθερης διάβρωσης σε θαλασσινό νερό απο τον Ijsselling χρησιμοποιώντας σωλήνες από 90-10(C70600). Το κράμα σε κάποιους σωλήνες ήταν ομογενοποιημένο (homogenized condition: θέρμανση στους 1000 °C για 4 ώρες και μετά ψύξη με νερό: βλέπε κεφάλαιο δεύτερο, 2.10) και κάποιοι σωλήνες ήταν όπως παραδόθηκαν (as delivered condition, δεν έχει γίνει καμιά θερμική επεξεργασία). Το θαλασσινό νερό είχε αλατότητα 2.9% και αλλαζόταν κάθε μέρα. Η θερμοκρασία του νερού αυξανόταν με ηλεκτρική θέρμανση και ελαττωνόταν με ψυκτική συσκευή. Οι θερμοκρασίες που έγιναν τα πειράματα ήταν 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C και 50 °C. Στον πίνακα 4.1 φαίνονται τα αποτελέσματα του μέσου ρυθμού διάβρωσης (σε μm/year) όπως υπολογίστηκε απο τη μέτρηση των απωλειών βάρους του κράματος κατά τη διάρκεια του ολικού χρόνου έκθεσης. Πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι τα δοκίμια ήταν περιστρεφόμενα κυλινδρικά ηλεκτρόδια.

Επίσης στον πίνακα 4.2 φαίνονται τα αποτελέσματα από άλλα πειράματα που έγιναν σε θαλασσινό νερό σε θερμοκρασίες 10 °C, 20 °C και 40 °C

**Πίνακας 4.2- μέσος ρυθμός διάβρωσης (μm/year) για χρόνους έκθεσης 104.4 ημέρες στους 10 °C, 137.8 ημέρες στους 20 °C και 62.9 ημέρες στους 40 °C**

10 °C		20 °C		40 °C	
AD	AD p	AD	AD p	AD p	AD pto
43,0	52,4	36,9	34,1	15,0	15,8
46,7	47,5	32,1	42,6	14,2	14,6
46,7	53,2	31,7	30,9	15,4	15,0
38,2	47,9	36,9	37,8	15,8	15,8
49,6	45,9	32,1	36,9	15,4	17,5
40,2	45,9	42,2	37,8	14,6	18,7
<b>Μέσος όρος 44,3</b>	<b>Μέσος όρος 45,1</b>	<b>Μέσος όρος 35,3</b>	<b>Μέσος όρος 36,5</b>	<b>Μέσος όρος 15,0</b>	<b>Μέσος όρος 16,2</b>

Το σύμβολο H αντιστοιχεί στο ομογενοποιημένο κράμα, το σύμβολο AD αντιστοιχεί στην as delivered condition και το AD p αντιστοιχεί στην as delivered condition και εν συνεχεία βύθιση σε διάλυμα HCl 5% κ.β.

Πίνακας 4.1-Μέσος ρυθμός διάβρωσης( $\mu\text{m}/\text{year}$ )

Χρόνος έκθεσης(ημέρες)	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
	H	AD	H	AD	H	AD	H	AD	H	AD
47.9	159.1		113.3 94.2		104.8					
47.9	90.9 84.4		50.8 105.1		100.3 73.5					
43.8		144.1 169.9		111.7 119.8		49.1 61.3				
41.7		124.6 95.8		171.7 147.0		82.8 62.1				
36.3		81.2 96.6		121.0 101.9		123.8 109.6				
62.1		61.7 65.4		60.1 63.3		56.0 52.8				
58.0		79.6 73.5		90.5 91.8				15.8 12.2		
65.0		50.3 45.5		49.5 47.1				15.4 12.2		
70.0		55.6 58.5		52.4 54.4				11.4 10.6		
52.8	39.4 36.9		48.7 66.6				11.4 12.6			
51.0	45.5 61.7		40.6 51.1				10.6 12.2			
50.8	49.9 45.1		39.4 33.3				10.6 8.5			
47.7		81.6 114.1		62.9 82.4				6.5 11.8		
49.6									16.36 11.3	5.4 12.5
55.0									11.1 12.7 15.3	10.6 5.1 11.5
<b>Μέσος όρος</b>	<b>68.1</b>	<b>87.4</b>	<b>90.6</b>	<b>89.2</b>	<b>92.9</b>	<b>74.7</b>	<b>11.0</b>	<b>12.0</b>	<b>13.3</b>	<b>9.0</b>

Και από τους δύο πίνακες φαίνεται καθαρά η μείωση του ρυθμού διάβρωσης που συμβαίνει στους 40 και στους 50 °C. Στους 10 °C ,20 °C, και 30 °C δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφορά στους ρυθμούς διάβρωσης.

Για να μελετηθεί η επίδραση της αρχικής θερμοκρασίας στην οποία βρίσκεται το θαλασσινό νερό όταν αρχικά βυθίζεται το κράμα στο διάλυμα,έγιναν πειράματα με περιστρεφόμενα κυλινδρικά ηλεκτρόδια τα οποία αρχικά εκτέθηκαν σε θαλασσινό νερό στους 20 °C και στους 40 °C. Όμως η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της έκθεσης άλλαξε διαδοχικά από τους 20 °C στους 40 °C και αντίστροφα(για τα δοκίμια που είχαν αρχικά εκτεθεί σε δ/μ θερμοκρασίας 20 °C) και από τους 40 °C στους 20 °C

και αντίστροφα(για τα δοκίμια που είχαν αρχικά εκτεθεί σε δ/μ θερμοκρασίας 40 °C ) Το χρονικό διάστημα έκθεσης στο διάλυμα ήταν 4 εβδομάδες.

Στον πίνακα 4.3 φαίνεται ο μέσος ρυθμός διάβρωσης για 2 καταστάσεις, κατάσταση A: αρχική έκθεση στους 20 °C ,κατάσταση B: αρχική έκθεση στους 40 °C. Συμπεραίνεται ότι στους 40 °C, σχηματίζεται μια μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης με «καλές» προστατευτικές ιδιότητες. Έτσι όταν αλλάζει η θερμοκρασία στη συνέχεια, αυτό δεν επηρεάζει τους ρυθμούς διάβρωσης του κράματος. Αντίθετα όταν η θερμοκρασία αρχικής έκθεσης είναι 20 °C τότε οι ρυθμοί διάβρωσης είναι υψηλοί, (σε σύγκριση με τα κράματα που εκτέθηκαν αρχικά στους 40 °C). Έτσι η θερμοκρασία αρχικής έκθεσης στους 40 °C παίζει σημαντικό ρόλο στην εν συνεχεία συμπεριφορά στη διάβρωση του 90-10 σε διάλυμα θαλασσινού νερού έστω και αν αλλάζει η θερμοκρασία στη συνέχεια. Και αυτό γιατί μια καλά προσκολλημένη μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης εμφανίζεται γρήγορα στην επιφάνεια του κράματος. Στο δεύτερο κεφάλαιο παράγραφος 2.10 είχαν εξαχθεί τα ίδια συμπεράσματα για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία(40 °C). Άρα αυτή η θερμοκρασία είναι θερμοκρασία πολύ σημαντική για τους ρυθμούς διάβρωσης του 90-10 Cu-Ni-Fe. (1)

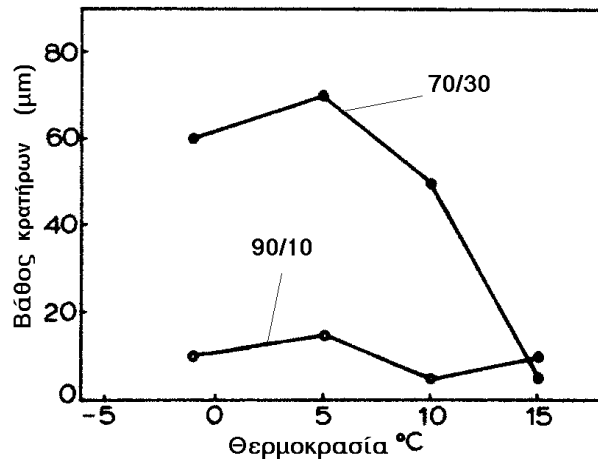
**Πίνακας 4.3-μέσοι ρυθμοί διάβρωσης(σε μm/year) για τις καταστάσεις A και B**

<b>Κατάσταση A</b>	<b>Κατάσταση B</b>
31,3	6,2
42,2	6,1
30,5	5,6
37,4	6,5
34,9	5,2
33,3	4,7
<b>Μέσος όρος 34.9</b>	<b>Μέσος όρος 5.7</b>

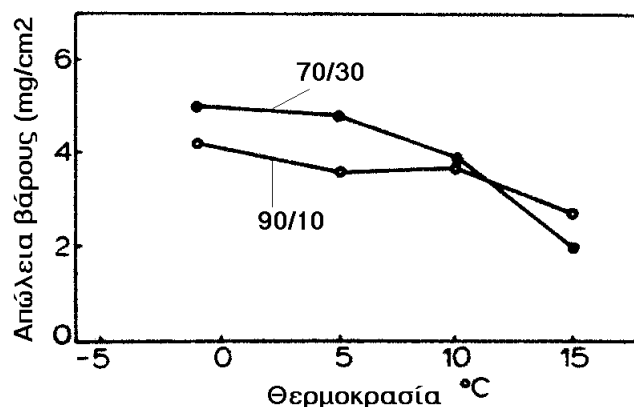
Τα αποτελέσματα πειραμάτων τα οποία έγιναν χρησιμοποιώντας ορμητικό φυσικό θαλασσινό νερό ταχύτητας 9 m/sec το οποίο περιείχε 3% αέρα, για να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην συμπεριφορά στη μηχανική διάβρωση των 90/10 και 70/30, φαίνονται στο σχημα 4.4. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το σχήμα 4.4, η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν είχε σημαντική επίδραση στο 90/10. Όμως σε θερμοκρασίες κάτω από 15 °C το κράμα 70/30 έδειξε μια σημαντική μείωση στην αντίσταση στη μηχανική διάβρωση. Στο σχήμα 4.5 φαίνονται τα αποτελέσματα της συμπεριφοράς των 90/10 και 70/30 στη γενική διάβρωση. Όπως φαίνεται, για το κράμα 90/10, από 15 °C μέχρι 10 °C η απώλεια βάρους αυξάνεται λίγο, από 10 °C μέχρι 5 °C έχει μια πολύ ελαφριά μείωση, ενώ από 5 °C μέχρι 0 °C υπάρχει πάλι μια μικρή αύξηση. Όσο για το 70/30, σε θερμοκρασίες κάτω από 15 °C συμβαίνει μια αξιοσημείωτη μείωση στην αντίσταση στη γενική διάβρωση. Επίσης πειράματα που έγιναν με ορμητικό θαλασσινό νερό ταχύτητας 10 m/sec που περιείχε 3% αέρα έδειξαν ότι το κράμα C71640(70/30 με 2% Fe) είχε υψηλή αντοχή στη μηχανική διάβρωση ενώ για θερμοκρασίες από 5 °C μέχρι 15 °C δεν υπήρχε καμιά μετρήσιμη μηχανική διάβρωση.

Όπως φαίνεται λοιπόν το κράμα 70/30 παρουσιάζει μια μείωση στη μηχανική διάβρωση για θερμοκρασίες πάνω από 10 °C. Επειδή σε πειράματα που έγιναν από τον R. Francis στο BNF Metals Technology Centre, βρέθηκε ότι για θερμοκρασίες πάνω από 10 °C σχηματίζεται ένα στρώμα προϊόντων

διάβρωσης πλούσιο σε σίδηρο, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αυτό δεν συμβαίνει, υποτέθηκε ότι η αυξημένη αντίσταση στη μηχανική διάβρωση για θερμοκρασίες πάνω από 10 °C οφείλεται στο σίδηρο της μεμβράνης(για το 70/30).



Σχήμα 4.4 -επίδραση της θερμοκρασίας στο βάθος κρατήρων



Σχήμα 4.5 -επίδραση της θερμοκρασίας στην γενική διάβρωση

Επίσης ο σχηματισμός της πλούσιας σε σίδηρο μεμβράνης συνοδεύεται και από μια ταχεία αύξηση στο δυναμικό διάβρωσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι τέτοια αύξηση στο δυναμικό διάβρωσης δε συνέβει για το 90/10 στους 15 °C ή στους 20 °C. Όσο για το C71640, οι διαφορές του δυναμικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία είναι όμοιες όπως στο κλασσικό 70/30. Όμως δεν παρουσιάστηκε κάποια αλλαγή στη σύσταση της μεμβράνης με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Άρα δεν μπορεί να δοθεί η ίδια εξήγηση για τη συμπεριφορά του C71640 όπως δόθηκε για το 70/30. (2)

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα πολλών πειραμάτων που έγιναν παγκοσμίως, έδειξαν ότι η ολική διάβρωση για μεγάλους χρόνους έκθεσης σε θαλασσινό νερό για το 90/10 είναι μεγαλύτερη για θερμοκρασίες που κυμαίνονται στο πεδίο 18 °C < T < 28 °C από ότι για θερμοκρασίες T < 18 °C

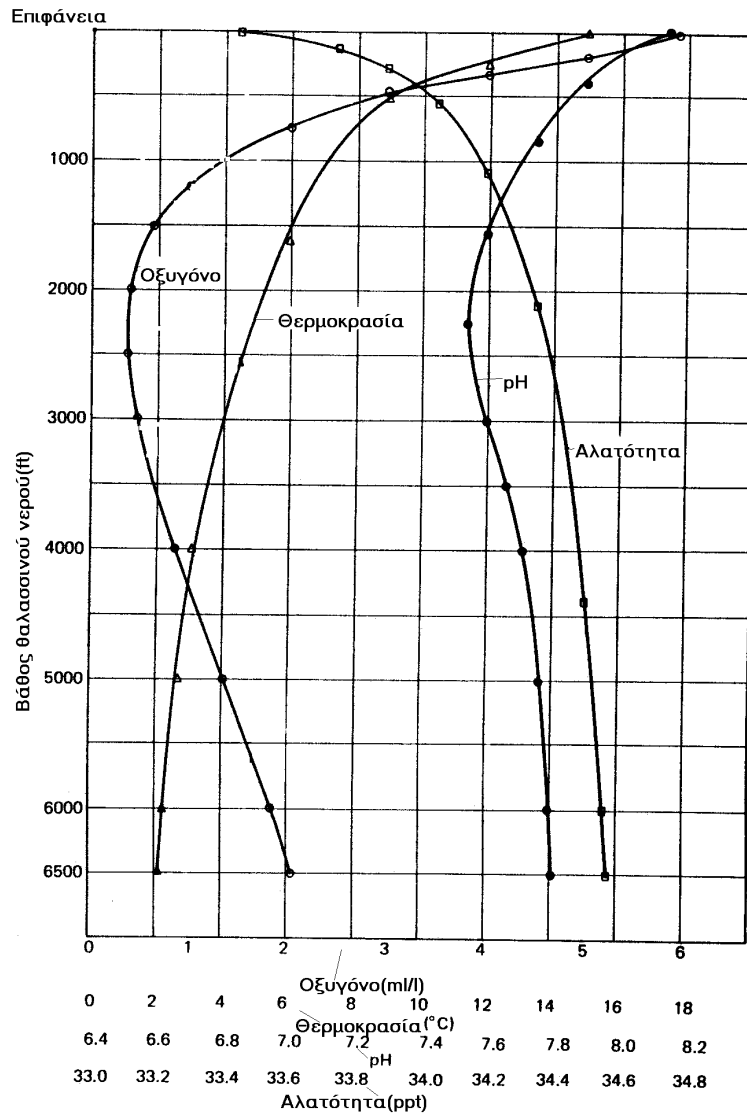
και  $T > 28$  °C. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η ολική διάβρωση για το 70/30 είναι χαμηλότερη για τιμές  $40$  °C  $< T < 60$  °C από ότι για  $T < 40$  °C και  $T > 60$  °C.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια λειτουργίας των συμπυκνωτών παρουσιάζεται υψηλή θερμοκρασία πάνω από  $150$  °C εκεί όπου συμπυκνώνονται ατμοί υδρογονάνθρακα. Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζεται το φαινόμενο της απονικέλωσης, δηλαδή της προτιμητέας διάλυσης του νικελίου που βρίσκεται στο κράμα. (3)

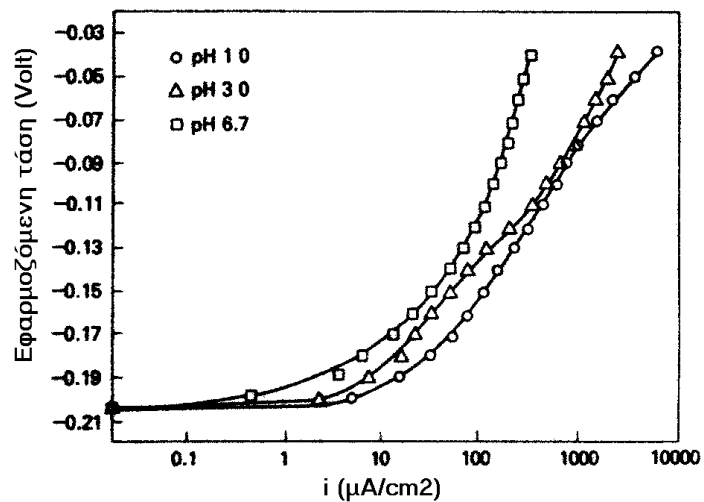
#### 4.2 Επίδραση του PH στην διάβρωση των Cu-Ni-Fe

Συνήθως το PH του θαλασσινού νερού κυμαίνεται από 8.1 μέχρι 8.3. Αυτό αντιπροσωπεύει μια ισορροπία ανάμεσα στα βασικά ιόντα του νερού και το CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα. Όταν όμως η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> μειώνεται λόγω της φωτοσύνθεσης των φυτών, τότε το PH μπορεί να ξεπεράσει την τιμή 9. Η αποσύνθεση θαλάσσιων οργανισμών μειώνει τη συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό, και παράγεται υδρογόνο και έτσι το PH μπορεί να μειωθεί και κάτω του 8. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν μεταβάλλονται με το βάθος του θαλασσινού νερού. Δηλαδή εκεί που συμβαίνει περισσότερο το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης εκεί έχουμε υψηλό PH, ενώ εκεί που έχουμε αποσύνθεση θαλασσιων οργανισμών έχουμε χαμηλό PH. Βέβαια όταν συμβαίνει αποσύνθεση θαλάσσιων οργανισμων μειωνεται και το οξυγονο. Όμως η μείωση του οξυγόνου έχει σημαντικότερη επίδραση από το χαμηλό PH. Και αυτό γιατί η μείωση του οξυγόνου σημαίνει μείωση του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου, άρα μείωση του ρυθμού διάβρωσης του κράματος. Αυτό είναι πιο σημαντικό από τη μείωση του PH (αύξηση των ιόντων H<sup>+</sup> άρα αύξηση του ρυθμού αναγωγής των ιόντων H<sup>+</sup>). Στο σχήμα 4.6 δίνεται το περιεχόμενο του οξυγόνου και οι τιμές του PH σε συνάρτηση με το βάθος του θαλασσινού νερού. Πολλές φορές μέσα στο θαλασσινό νερό προστίθεται κάποιο οξύ που μειώνει το PH ή κάποια ουσία όπως καυστική σόδα που αυξάνει το PH. Έτσι πρέπει να μελετηθεί η επίδραση που έχει το PH στη διάβρωση των Cu-Ni-Fe. (4)

Η μελέτη της επίδρασης του PH στα Cu-Ni-Fe θα γίνει μέσω του 90/10(C70600). Συγκεκριμένα έγιναν δυναμοστατικά πειράματα κατά τα οποία εφαρμόστηκε δυναμικό με ρυθμό 10mV κάθε 10 λεπτά σε δοκίμια από 90/10(έλασμα ανοπτημένο πάχους 2.3mm) και μετρήθηκε το ρεύμα αφού πέρασε κάποιος χρόνος για να σταθεροποιηθεί η διάβρωση του δείγματος. Τα πειράματα έγιναν με ηλεκτρολύτη NaCl 3.5% με PH= 6.7, με PH= 3 και με PH=1. Αρχικά το διάλυμα είχε ρυθμιστεί έτσι ώστε να έχει PH=6.7 ενώ για να μειωθεί το PH του στο 3 και 1, προστέθηκε HCl. Στο σχήμα 4.7 φαίνονται οι καμπύλες πόλωσης για τα διαλύματα με τα τρία διαφορετικά PH. Παρατηρείται ότι όταν το PH μειώνεται, το ρεύμα αυξάνεται για κάθε εφαρμοζόμενη τάση. Επίσης φαίνεται ότι όταν το PH είναι ίσο με 6.7, η παθητικοποίηση της επιφάνειας του δείγματος αρχίζει σε ανοδικό ρεύμα μικρότερο από  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Όταν όμως το PH μειώνεται στο 3 τότε η παθητικοποίηση αρχίζει σε ρεύμα μεγαλύτερο από  $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , αφού πρώτα έχει γίνει κάποια ζημιά στην προστατευτική μεμβράνη. Δηλαδή όπως φαίνεται η παθητικοποίηση που αναφέρθηκε συμβαίνει για δεύτερη φορά. Όταν δε, το PH μειώνεται στο 1 τότε



Σχήμα 4.6-διαφορές του θαλασσινού νερού (Ειρηνικός ωκεανός) σε συνάρτηση με το βάθος

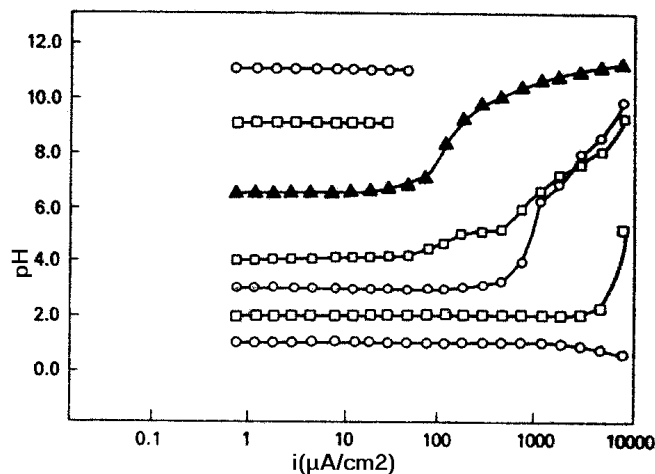


Σχήμα 4.7 -επίδραση του pH στην πόλωση του 90/10 χαλκονικελίου



δεν παρατηρείται παθητικοποίηση στην επιφάνεια του κράματος.

Επίσης έγιναν μελέτες πόλωσης μέσα σε 3.5% NaCl με pH= 6.7(σχεδόν ουδέτερο διάλυμα), με pH= 1,2,3,4 προσθέτοντας 1M HCl και με pH= 9,11 προσθέτοντας 1M NaOH. Όσο το εφαρμοζόμενο ρεύμα αυξανόταν με βήμα  $10^{x+0.2}$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2/5\text{min}$  όπου  $x = 0, 0.2, 0.4$  κ.τ.λ., μετριόταν το pH του διαλύματος. Στο σχήμα 4.8 παρατηρείται ότι όσο το αρχικό pH του διαλύματος μειώνεται τόσο αυξάνει το απαιτούμενο ρεύμα για να αρχίσει να σχηματίζεται η προστατευτική μεμβράνη. Συγκεκριμένα για αρχικό pH= 6.7 ένα εφαρμοζόμενο ρεύμα μικρότερο από  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  χρειάστηκε για να αρχίσει να σχηματίζεται η



Σχήμα 4.8 - επίδραση του pH στον σχηματισμό της μεμβράνης του 90/10

μεμβράνη. Για αρχικό pH=2 το ρεύμα που απαιτείται για το σχηματισμό της μεμβράνης είναι πλέον πολύ μεγάλο. Για pH=1 δεν παρατηρείται σχηματισμός μεμβράνης. Για αρχικό pH= 6.7, 2, 3, 4 ο σχηματισμός της μεμβράνης συνοδεύεται και από μια απότομη αύξηση του pH του διαλύματος. Για pH= 9, 11 η μεμβράνη σχηματίστηκε χωρίς κάποιο απαιτούμενο εφαρμοζόμενο ρεύμα.

Διάφορες προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει, έδειξαν ότι το πρώτο συστατικό της μεμβράνης που σχηματίζεται είναι το  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Στη συνέχεια αφού τα σωματίδια του σιδήρου σταθεροποιηθούν, τότε σχηματίζονται προϊόντα διαβρώσεως από άτομα χαλκού και νικελίου. Κατά το σχηματισμό του  $\text{FeO}(\text{OH})$  γίνονται οι εξής αντιδράσεις:

- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$
- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + (\text{OH})^-$
- $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
- $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$

Τελικά έχω ότι  $\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} + (\text{OH})^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) + \frac{3}{2} \text{H}_2$  (1)

Παρακάτω δίνεται η εξίσωση του Nernst(έχει δοθεί στο πρώτο κεφάλαιο, αλλά εδώ δίνεται σε μια άλλη μορφή):

**Εξίσωση Nernst:**  $E = E^0 - \frac{RT}{nf} \ln(\gamma_p m_p / \gamma_r m_r)$  όπου

- $E^0$ : πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό ημιστοιχείου
- R: σταθερά αερίων
- T: θερμοκρασία
- n: αριθμός ηλεκτρονίων που εμπλέκεται στην αντίδραση
- F: σταθερά του Faraday
- $\gamma_p$ : συντελεστής δραστηρότητας προϊόντων
- $\gamma_r$ : συντελεστής δραστηρότητας αντιδρώντων
- $m_p$ : συγκέντρωση προϊόντων
- $m_r$ : συγκέντρωση αντιδρώντων

Επίσης όπως έχει ήδη αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο η ελεύθερα ενέργεια δίνεται από τον τύπο:  $\Delta G = -nFE$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση του Nernst, εάν μειωθεί η συγκέντρωση κάποιου στοιχείου από τα αντιδρώντα τότε μειώνεται και το E. Συνεπώς η ελεύθερα ενέργεια  $\Delta G$  γίνεται λιγότερο αρνητική με συνέπεια για να συμβεί η αντίδραση ίσως να χρειάζεται να εφαρμοστεί εξωτερική τάση.

Έτσι λοιπόν όπως φαίνεται κατά τον σχηματισμό του  $\text{FeO}(\text{OH})$ , ένα από τα αντιδρώντα είναι και ιόντα υδροξειλίου  $(\text{OH})^-$ . Όπως είναι γνωστό το pH δίνεται από την σχέση  $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$ . Επίσης  $\text{pOH} = -\log(\text{OH}^-)$  και ισχύει η σχέση:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . Άρα όσο αυξάνεται το pH μειώνεται το  $\text{H}^+$  και μειώνεται το  $\text{pOH}$ , άρα αυξάνονται τα  $(\text{OH})^-$ . Όταν μειώνεται το pH τότε ισχύουν τα αντίθετα. Εάν η συγκέντρωση των  $(\text{OH})^-$  είναι μικρή, τότε δύσκολα θα σχηματιστεί  $\text{FeO}(\text{OH})$  αφού τα  $(\text{OH})^-$  χρειάζονται για να γίνει η αντίδραση (1). Όταν το pH είναι 9 ή 11 τότε προφανώς υπάρχει αφθονία σε  $(\text{OH})^-$  και έτσι το  $\text{FeO}(\text{OH})$  σχηματίζεται χωρίς να εφαρμοστεί κάποιο εξωτερικό ρεύμα. Όταν το pH είναι 6.7 τότε χρειάζεται να εφαρμοστεί ρεύμα  $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$  για να αρχίσει να σχηματίζεται  $\text{FeO}(\text{OH})$  ενώ όταν το pH είναι 4, 3 και 2 τότε επειδή η συγκέντρωση των  $(\text{OH})^-$  είναι μικρή τότε χρειάζεται αρκετά υψηλή τιμή εφαρμοζόμενου ρεύματος για να σχηματιστεί  $\text{FeO}(\text{OH})$  ενώ για  $\text{pH}=1$  η συγκέντρωση των  $(\text{OH})^-$  είναι τόσο μικρή έτσι ώστε δεν παρατηρείται σχηματισμός  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

Σε μια δεύτερη αντίδραση που μπορεί να θεωρηθεί, οφείλεται ο σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης τα οποία δεν είναι ικανοποιητικά προσκολλημένα στην επιφάνεια του κράματος. Για τιμές  $1 < \text{pH} < 9$  παρατηρήθηκε ένα κίτρινου χρώματος προϊόν που μετά από χημική ανάλυση βρέθηκε ότι ήταν  $\text{FeCl}_2$ . Η αντίδραση κατά την οποία σχηματίζεται  $\text{FeCl}_2$  είναι η:



Αυτή η αντίδραση επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των  $\text{H}^+$  και  $\text{Cl}^-$  στο διαβρωτικό περιβάλλον καθώς και από τον σχηματισμό του  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Για αρχικό  $\text{pH}=9$  και  $\text{pH}=11$  παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε κίτρινου χρώματος προϊόν διάβρωσης αν και υπήρχε σχηματισμός μεμβράνης. Δηλαδή δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός  $\text{FeCl}_2$ . Αυτό συμβαίνει επειδή το pH είναι μεγάλο

και έτσι δεν υπάρχουν αρκετά  $H^+$  για να βοηθήσουν στον σχηματισμό του  $FeCl_2$ . Όταν το pH είναι 1 αν και υπάρχουν αρκετά  $H^+$ , δεν σχηματίζεται  $FeCl_2$  γιατί όπως αναφέρθηκε για  $pH=1$  δεν παρατηρείται σχηματισμός  $FeO(OH)$  και έτσι δεν μπορεί να γίνει η αντίδραση σχηματισμού του  $FeCl_2$ . Κατά τις περιπτώσεις όπου σχηματίζεται  $FeCl_2$ , παράγονται και ιόντα  $(OH)^-$ . Έτσι αυξημένη συγκέντρωση  $(OH)^-$  σημαίνει και αύξηση του pH, όπως πράγματι συμβαίνει όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8.

Στις περιπτώσεις λοιπόν κατά τις οποίες σχηματίζεται  $FeO(OH)$ , στη συνέχεια έχουμε μετατροπή του  $FeO(OH)$  σε  $FeCl_2$ . Όμως κατά την διάρκεια αυτής της μετατροπής έχουμε και παραγωγή  $(OH)^-$ . Αυτή η παραγωγή  $(OH)^-$  σημαίνει και αυξημένη παραγωγή  $FeO(OH)$  (αντίδραση 1). Έτσι περισσότερο  $FeO(OH)$  σημαίνει και περισσότερο  $FeCl_2$  (αντίδραση 2). Κατά την δημιουργία όμως του  $FeCl_2$  έχουμε και παραγωγή  $(OH)^-$  πράγμα που σημαίνει μείωση των  $H^+$ . Οι αντιδράσεις συνεχίζουν να συμβαίνουν μέχρι η συγκέντρωση των  $H^+$  να γίνει τόσο μικρή, έτσι ώστε να μην μπορεί να γίνει η αντίδραση σχηματισμού του  $FeCl_2$  (αφού σε αυτήν την αντίδραση χρειάζονται και  $H^+$ ). Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7 για  $pH=3$  υπάρχει μια αρχική παθητικοποίηση, μετά έχουμε μια οξεία αύξηση του ρεύματος κατά την εφαρμογή τάσης ενώ μετά το κράμα παθητικοποιείται ξανά. Η πρώτη παθητικοποίηση μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός του αρχικού σχηματισμού του  $FeO(OH)$ . Όταν όμως το  $FeO(OH)$  έγινε αρκετό έτσι ώστε να σχηματιστεί  $FeCl_2$  τότε παρατηρήθηκε η απότομη αύξηση του ρεύματος. Στην συνέχεια όταν η συγκέντρωση των  $H^+$  δεν ήταν αρκετή για τον σχηματισμό του  $FeCl_2$ , τότε δημιουργείται τόσο  $FeO(OH)$  όσο και  $Cu_2O$  (σε πιο μεγάλα ρεύματα). Έτσι το κράμα παθητικοποιείται ξανά.

Άρα λοιπόν πρέπει να σημειωθεί ότι όσο το pH μειώνεται (διάλυμα NaCl 3.5%) τόσο το ρεύμα διαβρώσεως αυξάνεται για κάθε εφαρμοζόμενη ανοδική τάση. Επίσης όσο το pH μειώνεται τόσο υψηλότερα εφαρμοζόμενα ρεύματα απαιτούνται για να παθητικοποιηθεί το κράμα 90/10. (5)

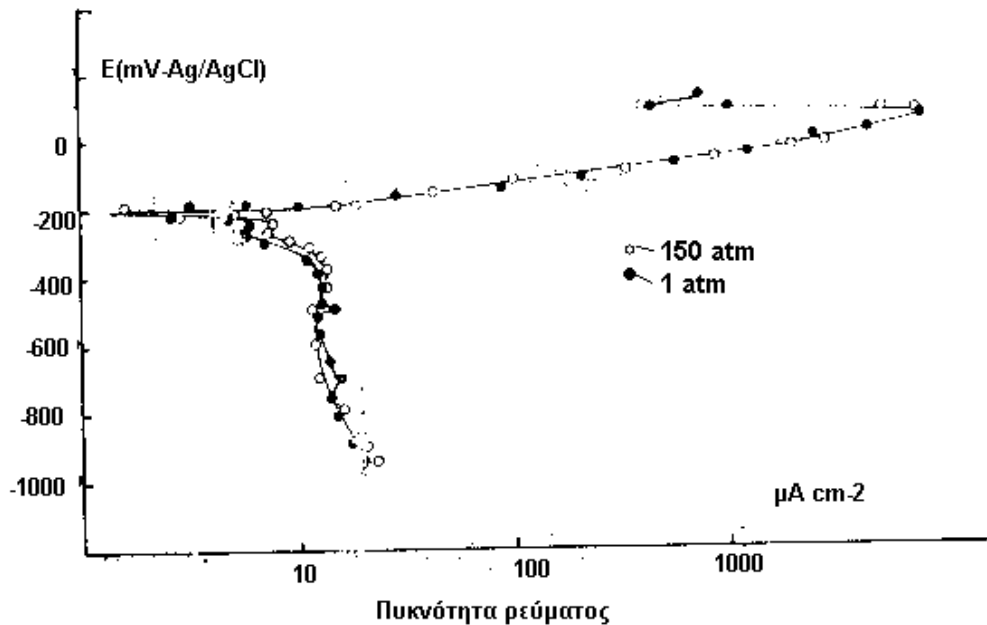
### 4.3. Επίδραση της υδροστατικής πίεσεως

Για να μελετηθεί η επίδραση της υδροστατικής πίεσεως στη διάβρωση του 70-30 Cu-Ni-Fe (C70600, ASTM), έγιναν πειράματα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης χρησιμοποιώντας διάλυμα θαλασσινού νερού με  $pH = 8.1$ . Το διαλυμένο οξυγόνο ήταν συγκεντρώσεως 7 ppm. Η θερμοκρασία του διαλύματος ήταν  $20^\circ C$  ενώ με κατάλληλο τρόπο μεταβαλλόταν η τιμή της υδροστατικής πίεσεως. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν η αντίσταση πόλωσης ( $R_p$ ), ο ρυθμός διάβρωσης και το δυναμικό διάβρωσης σε υδροστατική πίεση 1 atm και 150 atm. Οι δυναμοστατικές μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης έγιναν μεταβάλλοντας το δυναμικό ( $\mp 1.25$  mV,  $\mp 2.5$  mV,  $\mp 5$  mV με ηλεκτρόδιο αναφοράς το Ag-AgCl) και περιμένοντας να υπάρξει ισορροπία.

Στον πίνακα 4.9 φαίνονται τα αποτελέσματα του πειράματος. Επίσης στο σχήμα 4.10 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης. Φαίνεται καθαρά ότι όχι μόνο δεν αυξάνεται ο ρυθμός διάβρωσης με την αύξηση της υδροστατικής πίεσεως αλλά μειώνεται κιόλας. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι η αύξηση της υδροστατικής πίεσης λειτουργεί ως αναστολέας της διάβρωσης του 70-30 Cu-Ni-Fe. Σε πολλά άλλα μέταλλα ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της υδροστατικής πίεσης, όπως για παράδειγμα στον καθαρό χαλκό. (6)

Πίνακας 4.9-Αντίσταση στη διάβρωση του 70-30 Cu-Ni-Fe στους 20 °C

Υδροστατική πίεση(Atm)	$R_p^{-1}$ ( $\text{mA V}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	$i_{\text{cor}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	E(mv) Ag/AgCl
1	$361 \pm 25$	$0.500 \pm 0.07$	-212
150	$327 \pm 5$	$0.479 \pm 0.05$	-203



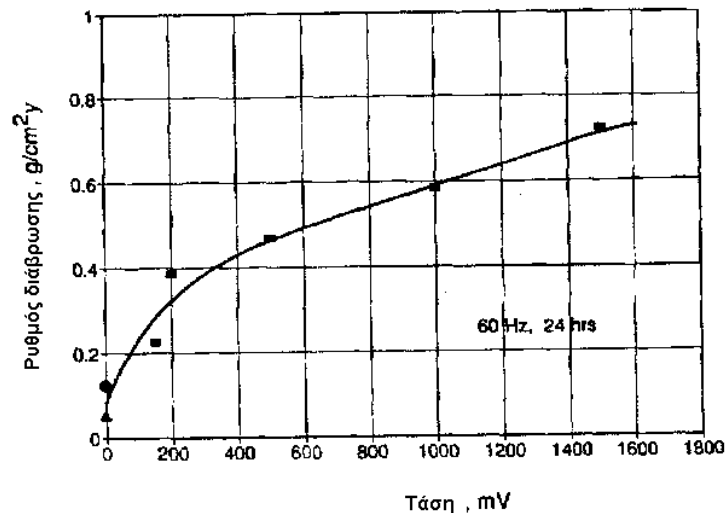
Σχήμα 4.10-Καμπύλες πόλωσης του 70-30 χαλκονικελίου σε θαλασσινό νερό στους 20 βαθμούς κελσίου

#### 4.4. Επίδραση του εναλλασσόμενου ρεύματος

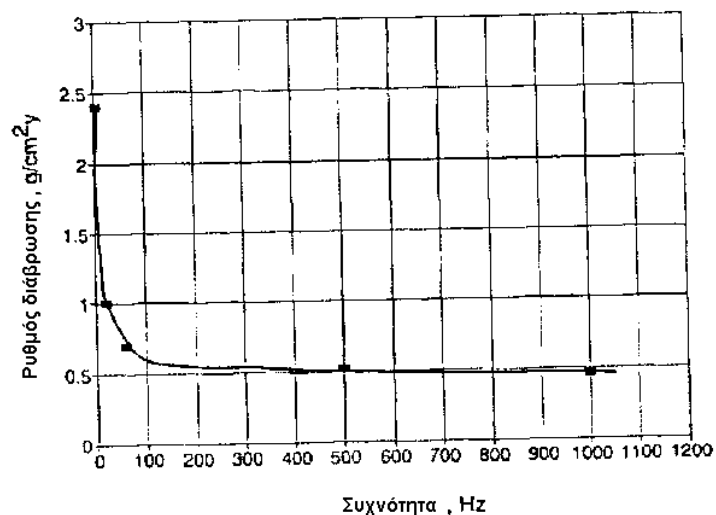
Διάβρωση με την παρουσία εναλλασσόμενου ρεύματος ή εναλλασσόμενης τάσης είναι πιθανό να συμβεί σε εγκαταστάσεις παραγωγής ατμού που χρησιμοποιούν θαλασσινό νερό για ψύξη, σε τμήματα της μεταλλικής κατασκευής των πλοίων τα οποία είναι αγκυροβολημένα σε λιμάνια και αλλού. Εναλλασσόμενα ρεύματα μπορούν να παραχθούν από ακατάλληλες γειώσεις κυκλωμάτων εναλλασσόμενου ρεύματος που χρησιμοποιούνται για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας από το λιμάνι προς στο πλοίο που είναι αγκυροβολημένο. Για αυτό είναι αναγκαίο να μελετηθεί η επίδραση που έχει το εναλλασσόμενο ρεύμα στη διάβρωση των Cu-Ni-Fe.

Σε αυτή τη μελέτη που θα παρουσιαστεί, χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό νερό στο οποίο γινόταν παροχή αζώτου για την απομάκρυνση του διαλυμένου  $\text{CO}_2$  και του διαλυμένου οξυγόνου. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 90-10 (C70600, ASTM). Το θαλασσινό νερό που χρησιμοποιήθηκε, ήταν τεχνητά παρασκευασμένο ενώ η απομάκρυνση του οξυγόνου ήταν επιθυμητή επειδή το οξυγόνο (όπως άλλωστε αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο) επιδρά σε πολύ σημαντικό βαθμό στη διάβρωση των χαλκονικελίων. Έτσι εάν υπήρχε οξυγόνο, ίσως αυτό δεν άφηνε να φανεί η επίδραση που έχει το εναλλασσόμενο ρεύμα στη διάβρωση του 90-10.

Ένας αριθμός πειραμάτων έγινε σε διάφορα επίπεδα εφαρμογής της εναλλασσόμενης τάσης για χρονικές περιόδους 48 ωρών. Στο σχήμα 4.11 φαίνεται ο ρυθμός διάβρωσης σαν συνάρτηση της ημιτονοειδούς τάσης σε συχνότητα 60 Hz. Φαίνεται καθαρά ότι ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της τάσης. Επίσης στο σχήμα 4.12 φαίνεται πως μεταβάλλεται ο ρυθμός διάβρωσης με τη συχνότητα του ρεύματος στα 1500mV για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Φαίνεται καθαρά ότι ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας. Η μείωση αυτή είναι μεγάλη για συχνότητες από 5Hz μέχρι 1000 Hz. (7)



Σχήμα 4.11-εξάρτηση του ρυθμού διάβρωσης από την εναλλασσόμενη τάση σε συχνότητα 60Hz μέσα σε θαλασσινό νερό θερμοκρασίας δωματίου

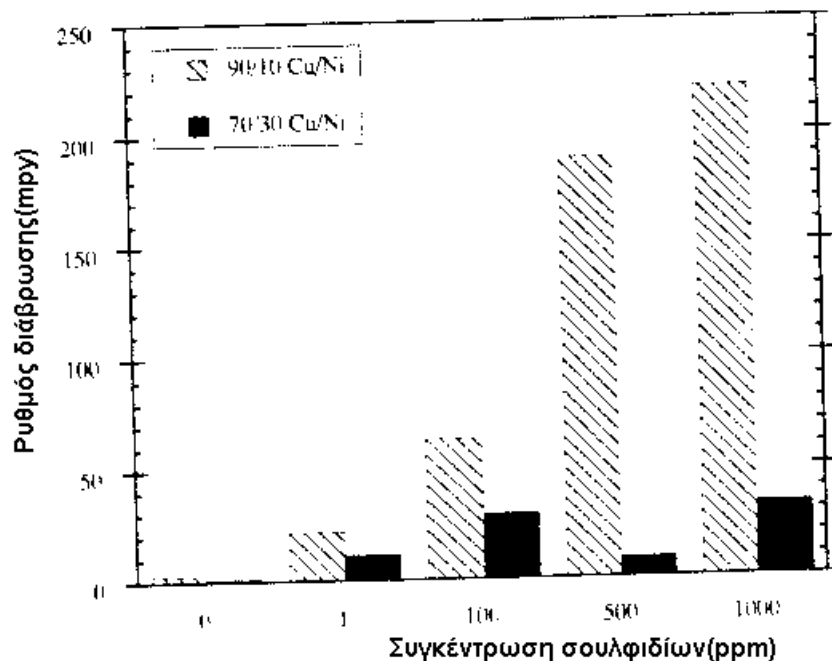


Σχήμα 4.12-εξάρτηση του ρυθμού διάβρωσης από τη συχνότητα του ρεύματος σε τάση 1500 mV

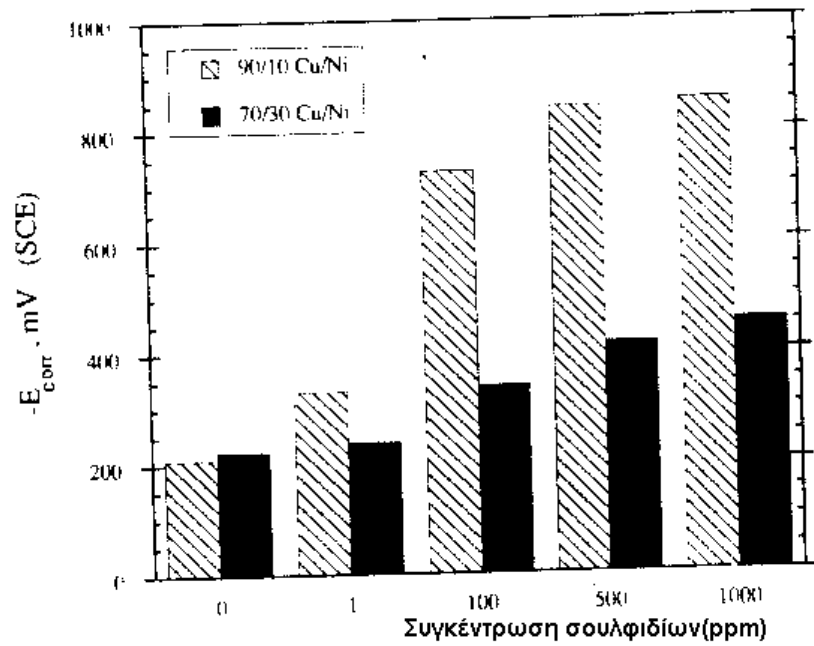
#### 4.5. Επίδραση των σουλφιδίων(sulphides)

Σε πολλές περιπτώσεις είναι πιθανό το θαλασσινό νερό στο οποίο είναι εκτεθειμένα τα χαλκονικέλια, να είναι μολυσμένο από σουλφίδια. Τα σουλφίδια είναι χημικές ενώσεις του θείου και συνήθως αυτές οι ουσίες υπάρχουν στο νερό λόγω της σήψης των φυκιών, λόγω διαρροής αποβλήτων από βιομηχανίες στη θάλασσα αλλά και λόγω μόλυνσης της θάλασσας με λάδια και πετρέλαιο.

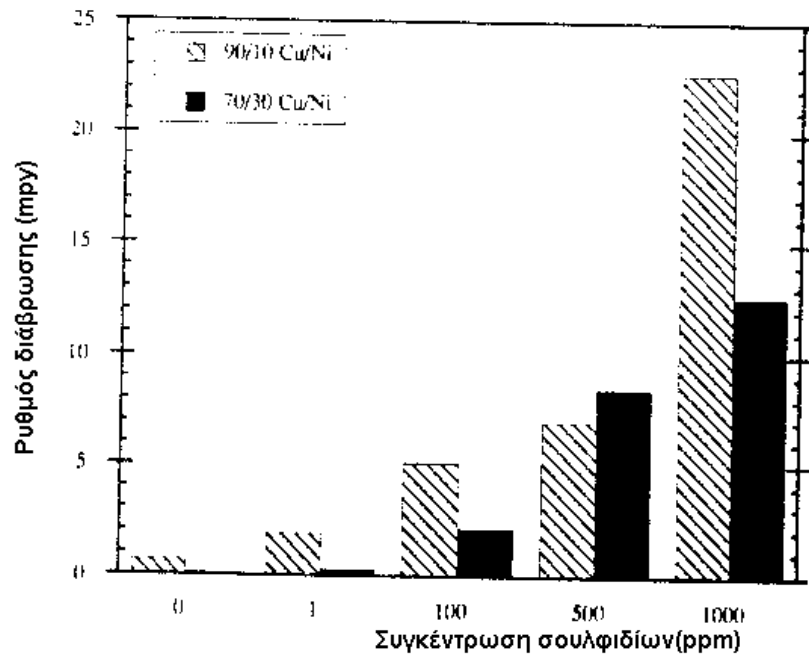
Από πολλούς ερευνητές έχει αποδειχθεί ότι τα σουλφίδια αυξάνουν το ρυθμό διάβρωσης των χαλκονικελίων στο θαλασσινό νερό τόσο σε στατικές συνθήκες όσο και σε συνθήκες κινούμενου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η πιο πιθανή αιτία για αυτό, είναι οι όχι καλές προστετευτικές ιδιότητες της μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης που σχηματίζεται στην επιφάνεια του κράματος σε σύγκριση με το μη μολυσμένο θαλασσινό νερό (βλέπε τρίτο κεφάλαιο). Στο σχήμα 4.13 φαίνεται η επίδραση που έχει η συγκέντρωση των σουλφιδίων στο ρυθμό διάβρωσης του 90-10(C-70600) και του 70-30(C71500) για θαλασσινό νερό το οποίο περιέχει αέρα και είναι ανακινούμενο (όχι στατικές συνθήκες). Στο σχήμα 4.14 φαίνεται η επίδραση των σουλφιδίων στο δυναμικό διάβρωσης του 90-10 και 70-30 για τις ίδιες συνθήκες του σχήματος 4.13. Στα σχήματα 4.15 και 4.16 φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων στο 70-30 και 90-10 τόσο στο ρυθμό διάβρωσης (σχήμα 4.15) όσο και στο δυναμικό διάβρωσης (σχήμα 4.16). Οι συνθήκες ήταν ίδιες όπως στα σχήματα 4.13 και 4.14 με τη διαφορά ότι τώρα το περιβάλλον είναι στατικό.



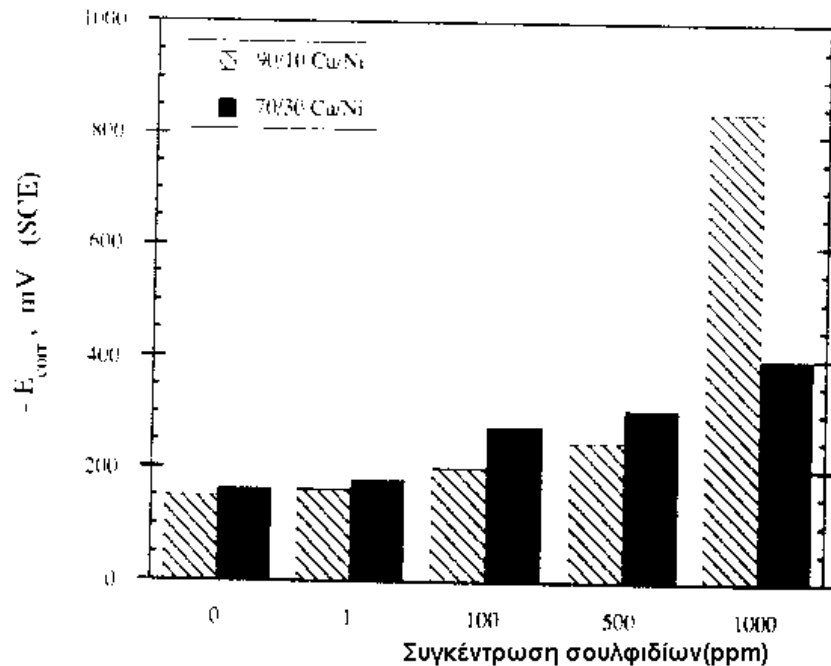
Σχήμα 4.13-επίδραση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων στο ρυθμό διάβρωσης των Cu-Ni σε ανακινούμενο θαλασσινό νερό με αέρα



Σχήμα 4.14-επίδραση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων στο δυναμικό διάβρωσης με τις ίδιες συνθήκες όπως στο σχήμα 4.13



Σχήμα 4.15-επίδραση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων κάτω από στατικές συνθήκες του θαλασσινού νερού με αέρα



Σχήμα 4.16-επίδραση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων στο δυναμικό διάβρωσης κάτω από στατικές συνθήκες

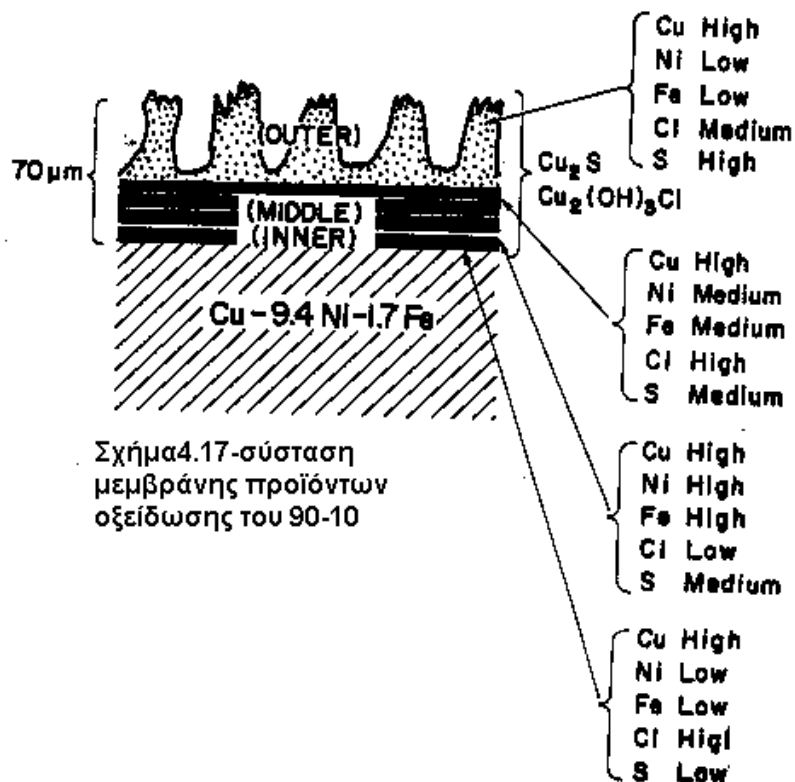
Ένα πρώτο συμπέρασμα το οποίο μπορεί να εξαχθεί από τα παραπάνω σχήματα είναι ότι σίγουρα τα σουλφίδια αυξάνουν το ρυθμό διάβρωσης σε πολύ σημαντικό βαθμό τόσο για το 90-10 όσο και για το 70-30. Επίσης φαίνεται καθαρά ότι το 70-30 έχει καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση (όταν υπάρχουν σουλφίδια στο θαλασσινό νερό) από το 90-10 τόσο σε στατικές συνθήκες όσο και σε συνθήκες ανακινούμενου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Βέβαια υπάρχει μια μεγάλη διαφορά, κυρίως για το 90-10, σε σχέση με το ρυθμό διάβρωσης σε στατικές και σε συνθήκες ανακίνησης του θαλασσινού νερού. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός διάβρωσης είναι κατά πολύ υψηλότερος όταν ανακινείται το διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι η ολική διάβρωση των χαλκονικελίων ελέγχεται από την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. (8)

Για να μελετηθεί ο επιζήμιος ρόλος που έχουν τα σουλφίδια στην προστατευτική μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης των χαλκονικελίων έγιναν πειράματα χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια δίσκου από 90-10 (C-70600). Το διαβρωτικό περιβάλλον ήταν διάλυμα NaCl 3.4% κ.β. και η θερμοκρασία ήταν  $23 \pm 2$  °C. Στο πρώτο πείραμα το διάλυμα NaCl ήταν χωρίς σουλφίδια ενώ περιείχε αέρα και ο χρόνος έκθεσης ήταν 23 h ενώ στο δεύτερο πείραμα το διάλυμα NaCl περιείχε σουλφίδια συγκέντρωσης 5-8 ppm ενώ δεν περιείχε αέρα. Το pH άλλαξε από 7.0 σε 7.5 κατά τη διάρκεια του πειράματος ενώ στο δεύτερο πείραμα ο χρόνος έκθεσης ήταν 1 ώρα (χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια που είχαν διαβρωθεί ελεύθερα κατά τη διάρκεια του πρώτου πειράματος). Η ταχύτητα περιστροφής των ηλεκτροδίων ήταν 800RPM.



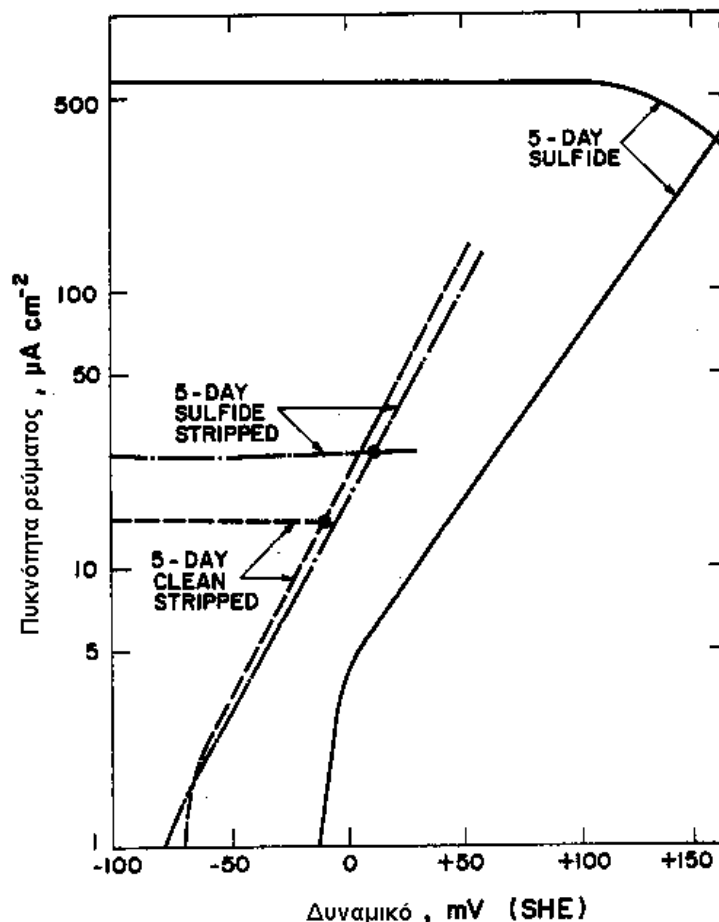
Επίσης μετά από τα 2 πειράματα ελεύθερης διάβρωσης ,κάποια από τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ,ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και έγινε ανοδική και καθοδική πόλωση μέσα σε διάλυμα NaCl 3.4%κ.β χωρίς σουλφίδια τόσο με την παρουσία αέρα όσο και με την απουσία αέρα. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου ήταν 500RPM(σε μερικά δοκίμια αφαιρέθηκε με ταινία το εξωτερικό στρώμα).

Στο τρίτο κεφάλαιο είχε μελετηθεί η σύσταση της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης σε διάλυμα NaCl χωρίς σουλφίδια. Και στα παραπάνω πειράματα βγήκαν τα ίδια συμπεράσματα. Δηλαδή ότι η μεμβράνη αποτελείται απο ένα εξωτερικό πορώδες στρώμα και ένα εσωτερικό στρώμα το οποίο είναι καλά προσκολλημένο στην επιφάνεια του κράματος. Όταν το διάλυμα περιέχει σουλφίδια τότε το εξωτερικό στρώμα είναι χρώματος μαύρου ενώ το εσωτερικό στρώμα είναι χρώματος κόκκινου προς καφέ. Στο σχήμα 4.17 δίνονται στοιχεία για τη σύσταση της μεμβράνης στην επιφάνεια του 90-10(παρουσία σουλφιδίων). Σύγκριση μεταξύ της μεμβράνης (δ/μ χωρίς σουλφίδια) και της μεμβράνης(δ/μ με σουλφίδια) δείχνει ότι το εξωτερικό στρώμα(παρουσία σουλφιδίων) έχει πιο μεγάλο πάχος ενώ το εσωτερικό στρώμα είναι λεπτότερο. Όπως αναφέρθηκε,το χρώμα της εξωτερικής μεμβράνης είναι μαύρο ενώ τα κύρια στοιχεία που την αποτελούν είναι  $\text{Cu}_2\text{S}$  και  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .



Οι καμπύλες πόλωσης που παράχθηκαν χρησιμοποιώντας τα δοκίμια από τα οποία είχε αφαιρεθεί το εξωτερικό στρώμα, φαίνονται στο σχήμα 4.18. Από αυτό το σχήμα φαίνεται ότι ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου είναι μειωμένος σε σύγκριση με τα δοκίμια που δεν είχε αφαιρεθεί η εξωτερική μεμβράνη. Αυτός ο μειωμένος

ρυθμός είναι περίπου ο ίδιος όπως με τα δοκίμια στα οποία είχε αφαιρεθεί η εξωτερική μεμβράνη αλλά το διάλυμα NaCl ήταν χωρίς σουλφίδια. Έτσι από αυτά φαίνεται ότι τα σουλφίδια επιδρούν στο εξωτερικό πορώδες στρώμα προϊόντων οξείδωσης.

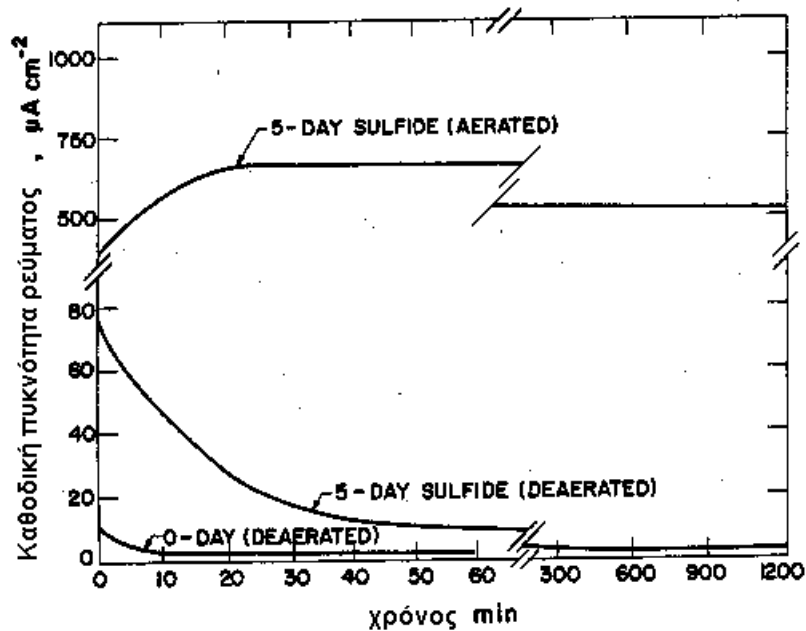


Σχήμα 4.18-επίδραση του εσωτερικού και εξωτερικού στρώματος προϊόντων οξειδώσεως σε θαλασσινό νερό με σουλφίδια και σε μη μολυσμένο θαλασσινό νερό στις καμπύλες πόλωσης του 90-10

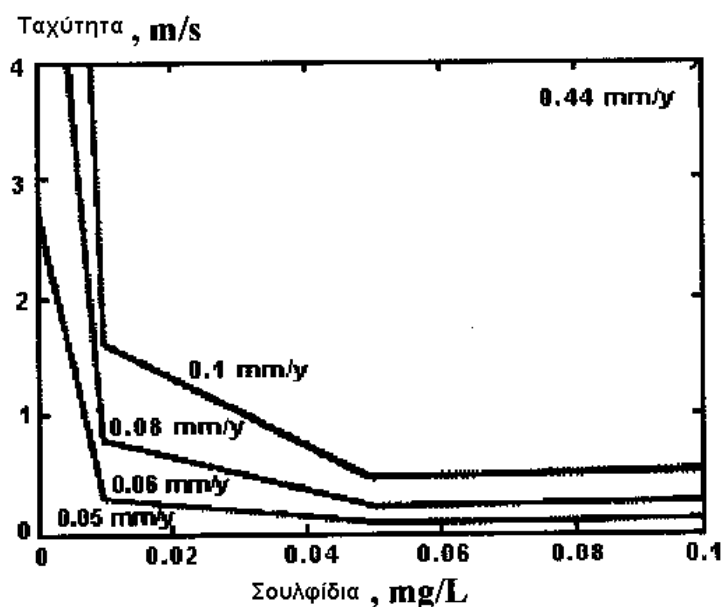
Όταν επικαλύφθηκε το εσωτερικό στρώμα με παλλάδιο, ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου αυξήθηκε όπως περίπου αυξήθηκε και με την παρουσία σουλφιδίων στο εξωτερικό στρώμα. Επειδή το παλλάδιο (όπως έχει αναφερθεί στο τρίτο κεφάλαιο) είναι καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, συμπεραίνεται ότι και τα σουλφίδια λειτουργούν ως καταλύτες για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Έτσι με την παρουσία σουλφιδίων αυξάνεται ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός της ολικής διάβρωσης του κράματος. Επίσης στο σχήμα 4.19 φαίνεται η διαφορά που υπάρχει στην καθοδική πόλωση όταν δεν υπάρχει αέρας στο διάλυμα και όταν υπάρχει αέρας στο διάλυμα. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι το

οξυγόνο παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των χαλκονικελίων(κεφάλαιο τρίτο). (9)

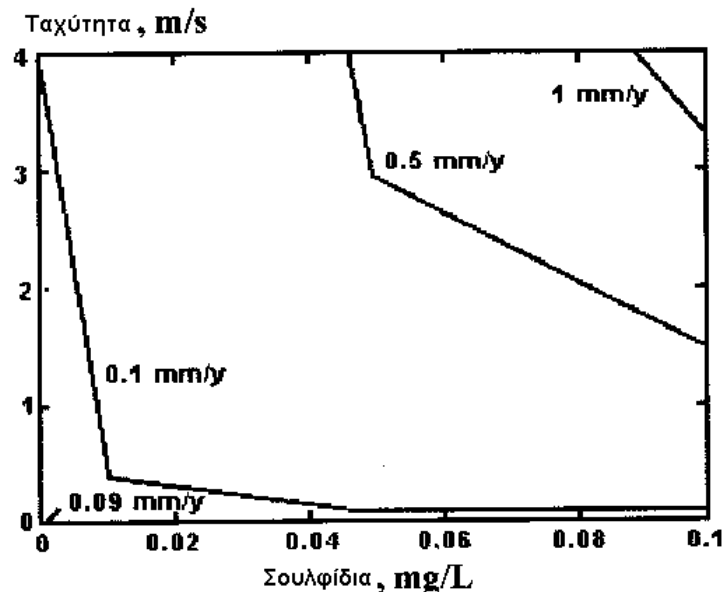
Επίσης στα σχήματα 4.20 και 4.21 φαίνονται οι ρυθμοί διάβρωσης του 90-10 και του 70-30 αντίστοιχα σε συνάρτηση με την ταχύτητα του θαλασσινού νερού και τη συγκέντρωση των σουλφιδίων. (10)



Σχήμα 4.19-επίδραση του αέρα στην καθοδική πόλωση του 90-10 σε διάλυμα NaCl 3.4% κ.β. με σουλφίδια



Σχήμα 4.20-ρυθμοί διάβρωσης του 90-10 στο θαλασσινό νερό σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων και της ταχύτητας



Σχήμα-4.21 Ρυθμοί διάβρωσης του 70-30 στο θαλασσινό νερό σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των σουλφιδίων και της ταχύτητας

Στον πίνακα 4.22 φαίνεται η επίδραση που έχει η συγκέντρωση των σουλφιδίων μέσα σε θαλασσινό νερό στην τοπική διάβρωση διάφορων χαλκονικελίων (localized attack) (μέτρια τοπική διάβρωση, μικρή τοπική διάβρωση, καμιά τοπική διάβρωση). (11)

**Πίνακας 4.22**

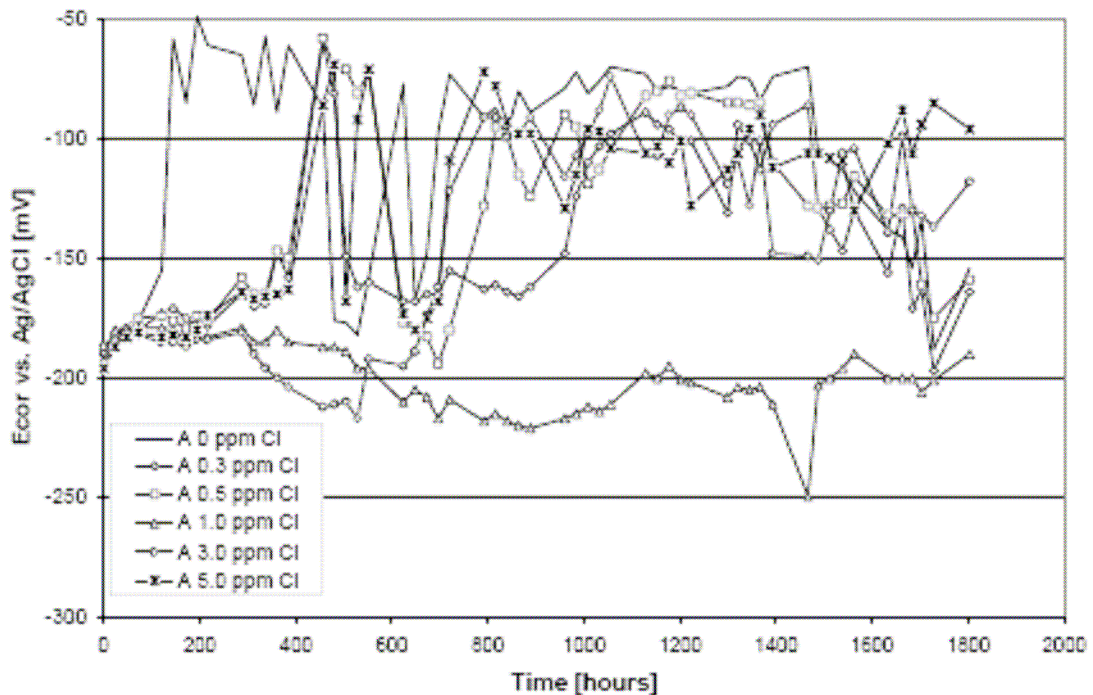
Συγκέντρωση σουλφιδίων (ppm)	C70600	C72200	C71500
0	Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια
2	Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια
10	Μικρή	Μέτρια	Μέτρια
100	Καμιά	Μικρή	Μικρή

#### 4.6. Επίδραση του χλωρίου

Το χλώριο χρησιμοποιείται σαν μια ουσία η οποία προστίθεται στο θαλασσινό νερό για να εμποδιστεί η βιομόλυνση από διάφορους μικροοργανισμούς (βλέπε πέμπτο κεφάλαιο) που υπάρχουν στη θάλασσα. Οι ποσότητες οι οποίες προστίθενται είναι περίπου από 0.2 έως 0.5 ppm. Τέτοιες ποσότητες συνήθως δε δημιουργούν πρόβλημα στη διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου. Όμως μεγάλες ποσότητες χλωρίου θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα κυρίως λόγω μηχανικής διαβρώσεως (εμφάνιση κρατήρων). (10)

Έγιναν πειράματα για το 90-10(C70600) ελεύθερης διάβρωσης και μέτρησης της αντίστασης πόλωσης μέσα σε θαλασσινό νερό το οποίο περιείχε ποσότητες χλωρίου μέχρι 5 ppm σε θερμοκρασία  $21 \pm 2$  °C. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ορισμένα μη διαβρωμένα και ορισμένα διαβρωμένα ελεύθερα για ορισμένο χρόνο. Επίσης ήταν σε μορφή ορθογωνίου ελάσματος διαστάσεων 50mm x 30mm x 2mm και ήταν πλήρως ανοπτημένα.

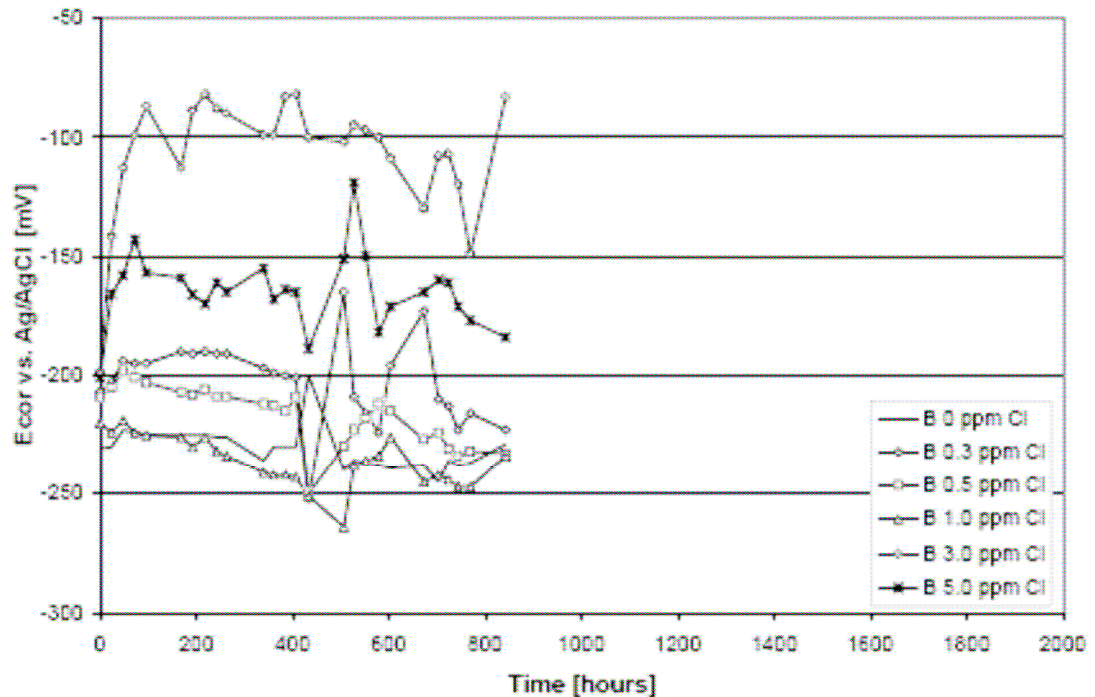
Συγκεκριμένα για να βρεθεί η επίδραση του χλωρίου στην ανάπτυξη της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης τα δοκίμια εκτέθηκαν σε τεχνητό θαλασσινό νερό για 9 εβδομάδες με προσθήκη χλωρίου(δοκίμια A) και δοκίμια τα οποία είχαν αρχικά εκτεθεί σε θαλασσινό νερό χωρίς προσθήκη χλωρίου για 6 εβδομάδες και εν συνεχεία έκθεση σε θαλασσινό νερό με προσθήκη χλωρίου για 9 εβδομάδες(δοκίμια B). Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης και της αντίστασης πόλωσης έγινε με βοηθητικό ηλεκτρόδιο αναφοράς το Ag/AgCl. Στο σχήμα 4.23 φαίνεται πως μεταβάλλεται το δυναμικό διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα για διάφορες συγκεντρώσεις χλωρίου για τα δοκίμια A. Στο σχήμα 4.24 φαίνεται πως μεταβάλλεται το δυναμικό διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης για διάφορες συγκεντρώσεις χλωρίου για τα δοκίμια B.



**Σχήμα 4.23-δυναμικό διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης για διάφορες συγκεντρώσεις χλωρίου για το κράμα A**

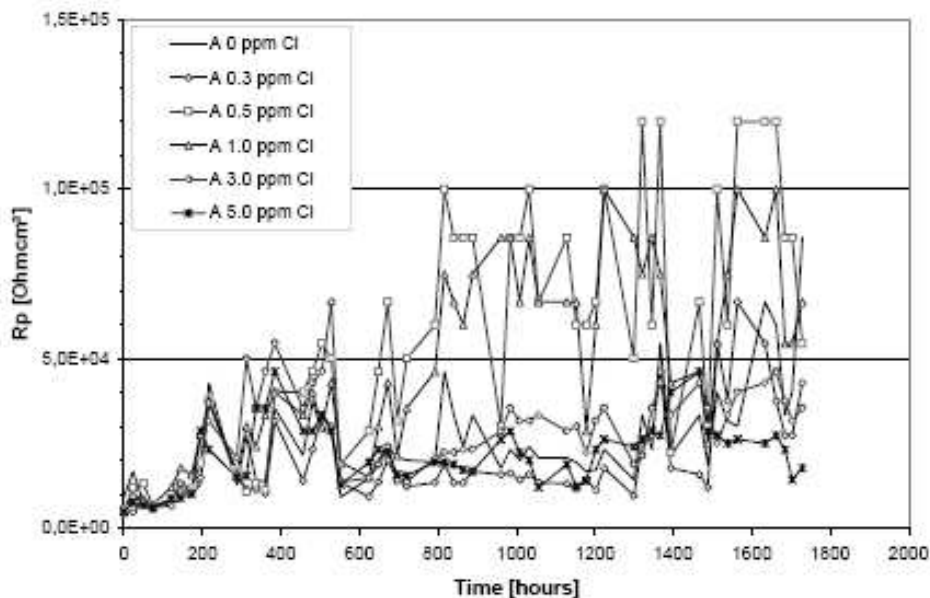
Όπως φαίνεται λοιπόν από το σχήμα 4.23 μετά από 100 ώρες έκθεσης περίπου σε νερό χωρίς χλώριο, το δυναμικό του δοκιμίου αυξάνει από  $-190\text{mV}$  σε  $-70\text{mV}$ . Μετά από 400 στις 800 ώρες το δυναμικό φθάνει στα  $-100\text{mV}$ . Κατά τη διάρκεια της ίδιας χρονικής περιόδου έκθεσης σε νερό με 0.3 έως 0.5 ppm χλωρίου το δυναμικό μεταβάλλεται από  $-60$  σε  $-190\text{mV}$ . Μετά από 800 ώρες το δυναμικό όλων των δοκιμίων σταθεροποιείται στα  $-100\text{mV}$ . Το δοκίμιο που εκτέθηκε σε νερό με 1ppm χλώριο το δυναμικό σταθεροποιείται στα  $-200\text{mV}$ . Απο το σχήμα 4.24 φαίνεται ότι το δυναμικό διάβρωσης μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών  $-250\text{mV}$  έως  $-25\text{mV}$  και τα

δείγματα που εκτέθηκαν σε νερό με χαμηλότερη συγκέντρωση χλωρίου παρουσιάζουν ένα περισσότερο αρνητικό δυναμικό.

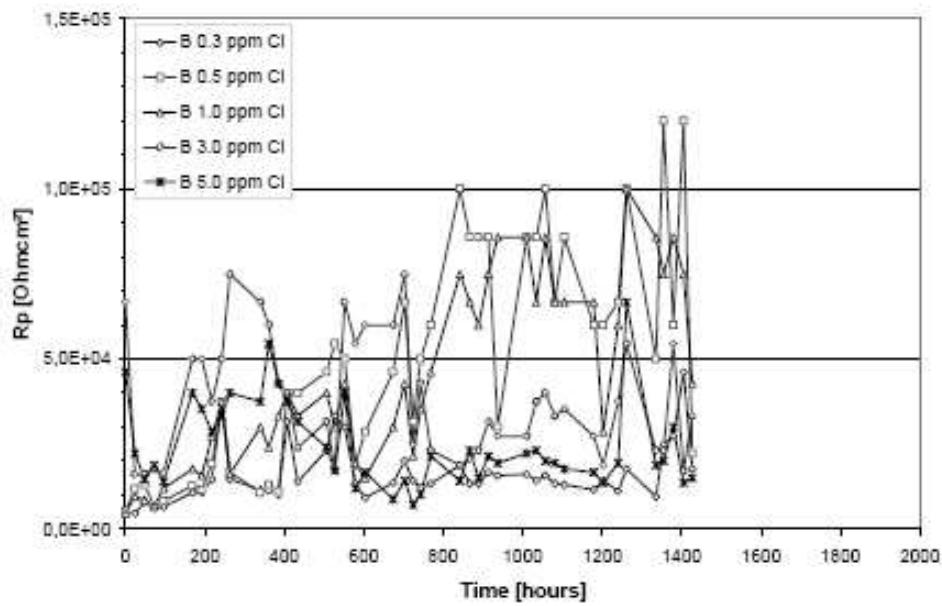


**Σχήμα 4.24-δυναμικό διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης για διάφορες συγκεντρώσεις χλωρίου για το κράμα B**

Στα σχήματα 4.25 και 4.26 φαίνεται πως μεταβάλλεται η αντίσταση πόλωσης  $R_p$  με το χρόνο έκθεσης για τα δοκίμια A και τα δοκίμια B αντίστοιχα. Φαίνεται ότι και τα δοκίμια A και τα δοκίμια B παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση για συγκεντρώσεις χλωρίου από 0.5 έως 1 ppm. Αυτές οι συγκεντρώσεις χλωρίου δείχνουν να αυξάνουν την αντίσταση πόλωσης σε σύγκριση με το θαλασσινό νερό χωρίς προσθήκη χλωρίου. Όμως οι διαφορές δεν είναι σημαντικές.

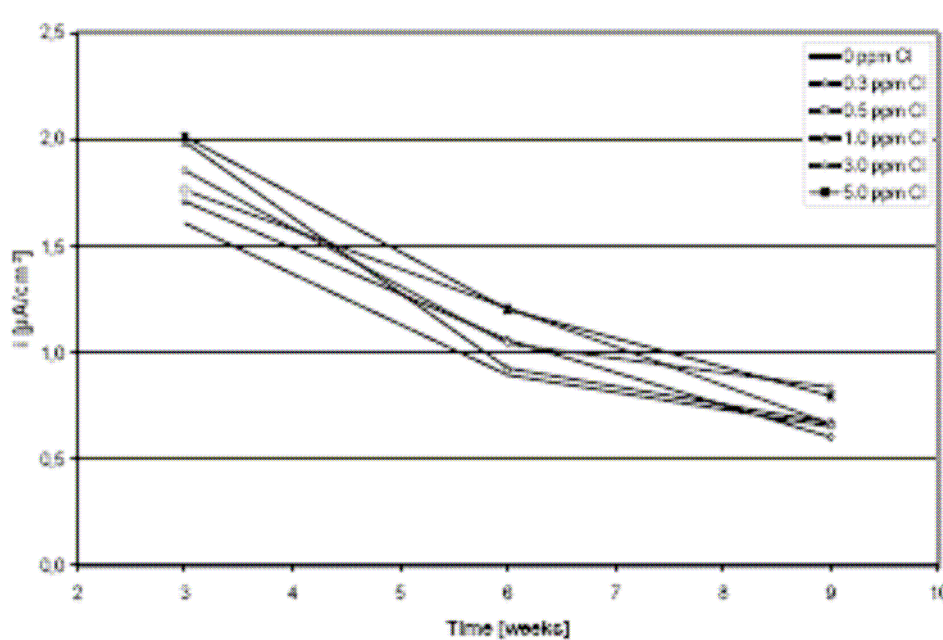


**Σχήμα 4.25-αντίσταση πόλωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για τα δοκίμια A για διάφορες συγκεντρώσεις χλωρίου**

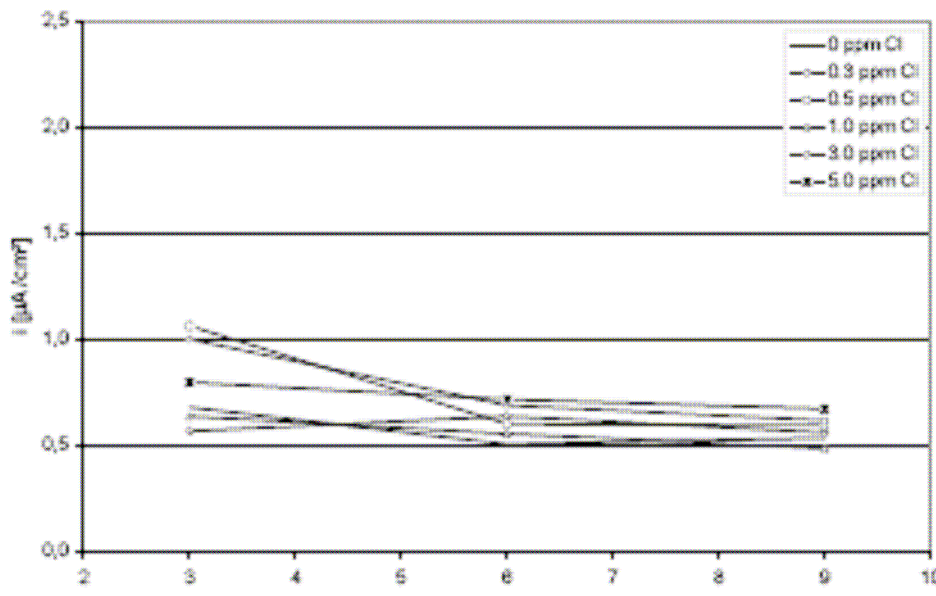


**Σχήμα 4.26-αντίσταση πόλωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για τα δοκίμια B για διάφορες συγκεντρώσεις χλωρίου**

Στα σχήματα 4.27 και 4.28 φαίνεται το ρεύμα διάβρωσης για διάφορες συγκεντρώσεις του χλωρίου για τα δοκίμια A και B αντίστοιχα σε συνάρτηση με το χρόνο. Όπως φαίνεται, η συγκέντρωση του χλωρίου δε επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το ρυθμό διάβρωσης κάτω από στατικές συνθήκες. (12)

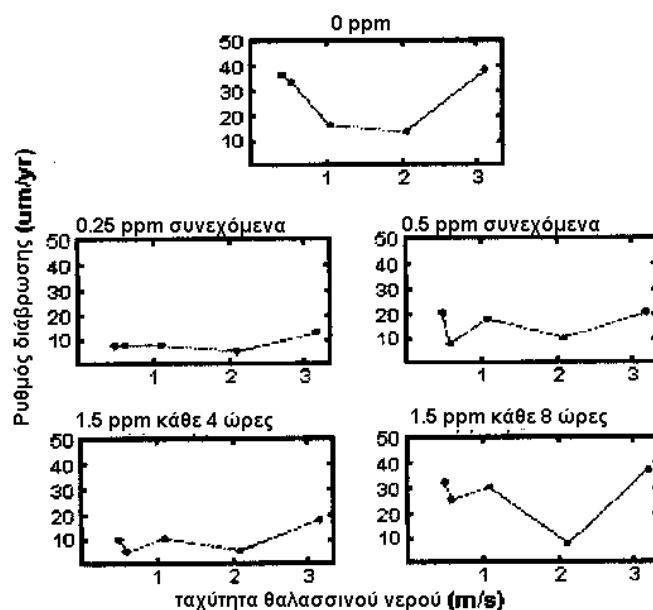


**Σχήμα 4.27-ρεύμα διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για το κράμα A για διάφορες συγκεντρώσεις του χλωρίου**



Σχήμα4.28-ρεύμα διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για το κράμα B για διάφορες συγκεντρώσεις του χλωρίου

Στο σχήμα 4.29 φαίνεται πως επηρεάζεται ο ρυθμός διάβρωσης του 70-30(C71500) από την ταχύτητα του θαλασσινού νερού και τη συγκέντρωση του χλωρίου. Η έκθεση των δοκιμίων ήταν για 187 ημέρες και η μέση θερμοκρασία του νερού ήταν 24 °C. Όπως φαίνεται, για ταχύτητες του νερού μέχρι 3 m/sec δεν έχουμε κάποια αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Αντίθετα υπάρχει και μια ελαφρά μείωση του ρυθμού διάβρωσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του χλωρίου. (13)



Σχήμα4.29-εξάρτηση του ρυθμού διάβρωσης του C71500 από την ταχύτητα και την συγκέντρωση του χλωρίου στο θαλασσινό νερό για 187 ημέρες έκθεσης

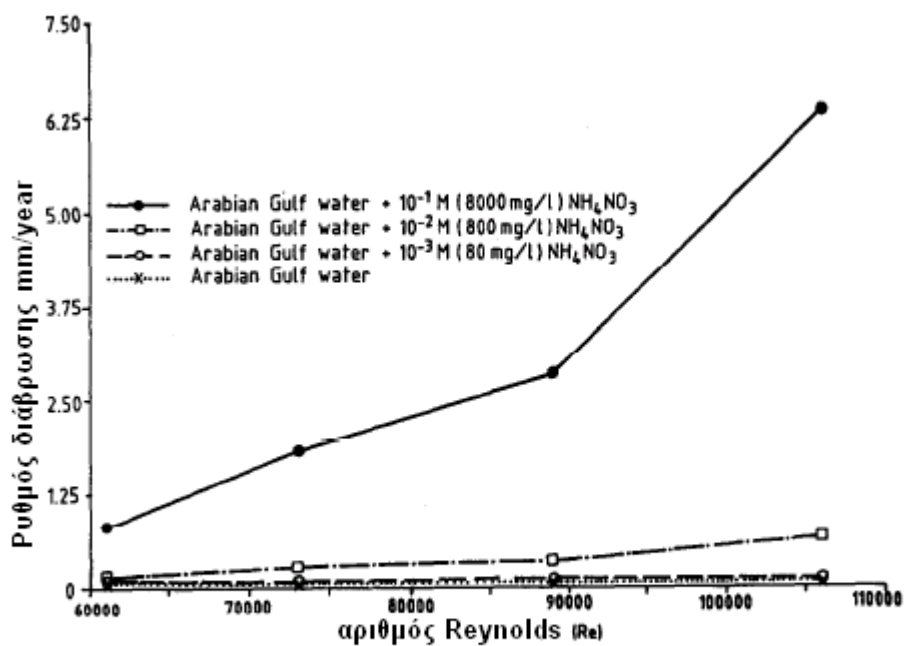
#### 4.7. Επίδραση της αμμωνίας



Πολλές φορές εξαιτίας αποσύνθεσης μικροοργανισμών στη θάλασσα αλλά και λόγω αποβλήτων από βιομηχανίες που βρίσκονται κοντά στην ακτή, είναι δυνατόν το θαλασσινό νερό να είναι μολυσμένο με αμμωνία. Η αμμωνία όπως θα δειχθεί παρακάτω είναι επιζήμια ως προς τη διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου.

Το 90-10 (C70600) χρησιμοποιείται όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε θερμικούς εναλλάκτες και σωληνώσεις συμπυκνωτών. Τέτοιες σωληνώσεις υπάρχουν σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης στη Σαουδική Αραβία όπου υπάρχει μεγάλη ανάγκη για γλυκό νερό. Έτσι λοιπόν για να μελετηθεί η επίδραση της αμμωνίας στη διάβρωση του 90-10 χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό νερό από τον Περσικό κόλπο το οποίο είχε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνίας.

Στο σχήμα 4.30 φαίνεται η επίδραση που έχει στο ρυθμό διάβρωσης του 90-10, η συγκέντρωση  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  στο θαλασσινό νερό σε συνάρτηση με τον αριθμό Reynolds. Ο χρόνος έκθεσης των δειγμάτων ήταν 200 ώρες. Φαίνεται καθαρά ότι για συγκέντρωση  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  8000 mg/l ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνει δραματικά σε σύγκριση με μικρότερες συγκεντρώσεις  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Επίσης φαίνεται ότι η αύξηση του ρυθμού διάβρωσης είναι πιο δραστική όσο αυξάνει ο αριθμός Reynolds σε σύγκριση με μικρότερες συγκεντρώσεις. Στον πίνακα 4.31 φαίνονται οι ρυθμοί διάβρωσης για τις διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  καθώς και σε τι ταχύτητα αντιστοιχεί ο κάθε αριθμός Reynolds. (14)



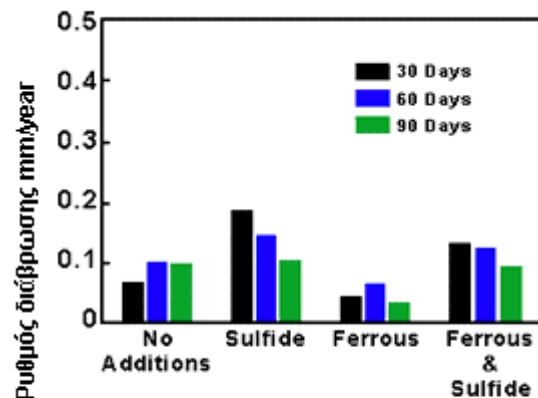
Σχήμα 4.30-εξάρτηση του ρυθμού διάβρωσης του 90-10 από τον αριθμό Reynolds σε διάλυμα θαλασσινού νερού του Περσικού Κόλπου που περιείχε διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

**Πίνακας 4.31-Ρυθμοί διάβρωσης του 90-10 για διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  και διάφορες ταχύτητες(βλέπε σχήμα 4.30)**

Ταχύτητα(m/sec)	Αριθμός Reynolds( $10^4$ )	Ρυθμός διάβρωσης (mm/year)			
		+ 0 $\text{NH}_4\text{NO}_3$	+ $10^{-3}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	+ $10^{-2}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	+ $10^{-1}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3$
1.62	6.1	0.016	0.065	0.164	0.840
2.37	7.3	0.021	0.062	0.300	1.872
3.45	8.9	0.022	0.088	0.362	2.897
4.97	10.6	0.051	0.082	0.670	6.433

#### 4.8. Επίδραση προσθήκης ferrous sulphate στο διάλυμα θαλασσινού νερού

Όπως έχει αναφερθεί στο δεύτερο κεφάλαιο, ο σίδηρος που υπάρχει στα κράματα Cu-Ni-Fe βοηθάει στη δημιουργία μιας καλύτερης προστατευτικής μεμβράνης στην επιφάνεια του κράματος. Από πολλές μελέτες και πειράματα που έχουν γίνει, έχει αποδειχθεί ότι προσθήκη ιόντων σιδήρου ή ferrous sulphate στο διάλυμα του θαλασσινού νερού λειτουργεί ευεργετικά ως προς τη διάβρωση των Cu-Ni-Fe. Στο σχήμα 4.32 φαίνεται η επίδραση που έχει στο ρυθμό διάβρωσης του 90-10(C70600), η προσθήκη  $\text{FESO}_4$  τόσο με την παρουσία σουλφιδίων όσο και με την απουσία σουλφιδίων. (13)



Προσθήκη στο θαλασσινό νερό  
 Σχήμα 4.32-επίδραση προσθήκης  $\text{FESO}_4$  στην διάβρωση του 90-10 τόσο με σουλφίδια όσο και χωρίς σουλφίδια

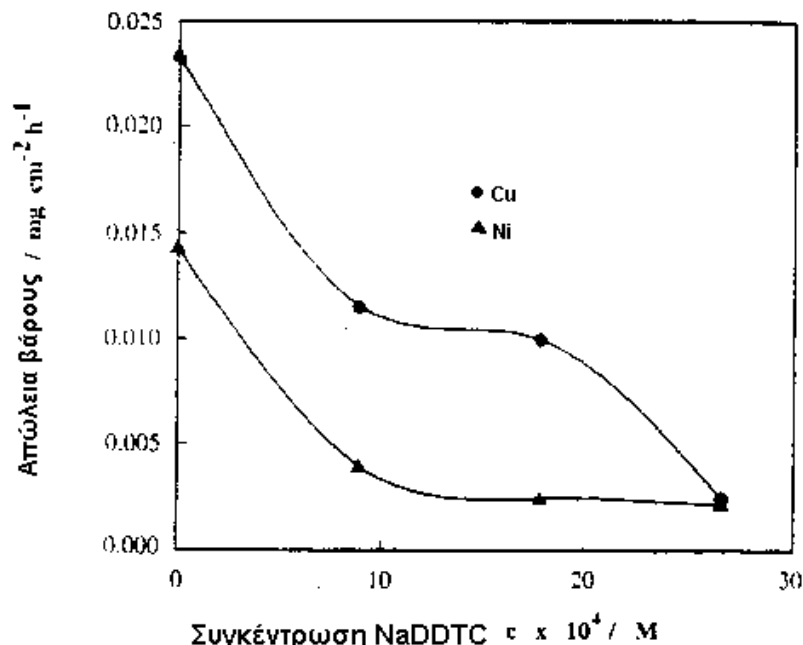
**Σημείωση:** Η αμμωνία, το χλώριο, τα σουλφίδια και τα ιόντα σιδήρου επιδρούν σε σημαντικό βαθμό στη μηχανική διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου. Όμως οι επιδράσεις αυτές θα μελετηθούν στο έκτο κεφάλαιο όπου θα αναλυθεί λεπτομερώς η μηχανική διάβρωση των Cu-Ni-Fe.

#### 4.9. Επίδραση της ουσίας sodium-diethyl-dithiocarbamate(NaDDTC)

Συνήθως, όπως έχει ήδη αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες, υπάρχουν διάφορες ουσίες στο θαλασσινό νερό όπως σουλφίδια, αμμωνία οι οποίες επιδρούν στη μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην είναι τόσο προστατευτική απέναντι στη διάβρωση σε σύγκριση με το μη μολυσμένο θαλασσινό νερό. Όμως υπάρχουν ορισμένες ουσίες, οι οποίες επιδρούν στη μεμβράνη και την κάνουν να έχει καλύτερες προστατευτικές ιδιότητες.

Για να μελετηθεί η επίδραση που έχει η ουσία NaDDTC στη διάβρωση του 90-10(C70600), έγιναν πειράματα χρησιμοποιώντας ως δοκίμια σωλήνες με εξωτερική διάμετρο 50mm και διαστάσεις 20 χ 20 mm. Τα πειράματα έγιναν μέσα σε φυσικό θαλασσινό νερό θερμοκρασίας  $25 \pm 1$  °C και PH=8.15(νερό από την ακτή της Αδριατικής). Για να μελετηθεί η επίδραση της ουσίας αυτής χρησιμοποιήθηκε το συγκεκριμένο θαλασσινό νερό χωρίς προσθήκη NaDDTC και θαλασσινό νερό στο οποίο είχε γίνει προσθήκη αυτής της ουσίας με συγκεντρώσεις  $8.88 \times 10^{-4}$  M,  $17.8 \times 10^{-4}$  M και με  $26.6 \times 10^{-4}$  M. Αρχικά έγινε έκθεση των δοκιμίων στα διαλύματα για 24 ώρες. Παρατηρήθηκε ότι η μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης που δημιουργήθηκε στα δοκίμια που εκτέθηκαν σε νερό με NaDDTC ήταν καλά προσκολλημένη στην επιφάνεια του κράματος και είχε κόκκινο προς καφέ χρώμα.

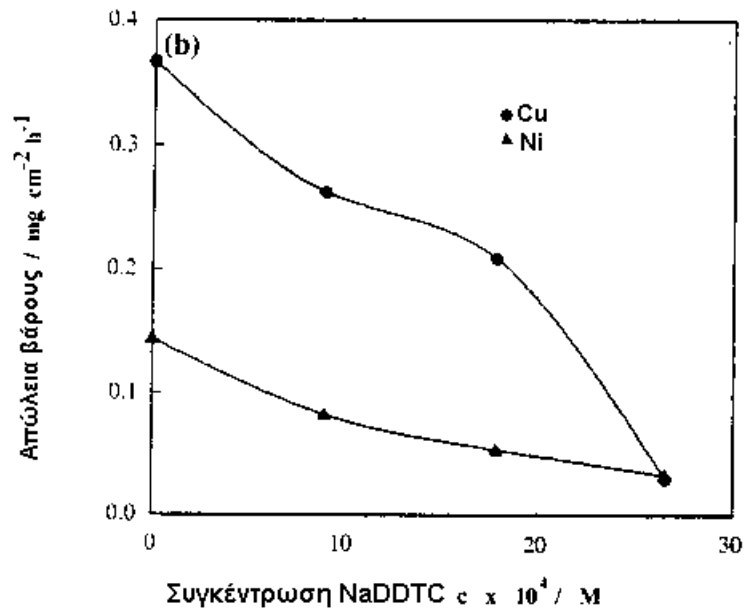
Στη συνέχεια έγινε βύθιση των ήδη διαβρωμένων δοκιμίων, στα διαλύματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως για 45 ώρες(δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, open circuit potential). Στο σχήμα 4.33 φαίνεται η απώλεια βάρους του χαλκού και του νικελίου μετρούμενη από τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων ιόντων τους στο διάλυμα για διάφορες συγκεντρώσεις NaDDTC.



Σχήμα 4.33-απώλεια βάρους των Cu και Ni σε συνάρτηση με διάφορες συγκεντρώσεις NaDDTC για χρόνο έκθεσης στο διάλυμα 45 ώρες

Στο σχήμα 4.34 φαίνονται ακριβώς τα ίδια στοιχεία όπως στο σχήμα 4.33 όμως τώρα έγινε ανοδική πόλωση για 5 ώρες με δυναμικό  $-100\text{mV}$ .

Και από τα δύο σχήματα φαίνεται καθαρά η ευεργετική επίδραση της ουσίας NaDDTC στη διάβρωση του 90-10 μέσα σε θαλασσινό νερό. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του NaDDTC τόσο μειώνεται ο ρυθμός διάβρωσης του 90-10. Η πιθανότερη εξήγηση για αυτό είναι ότι η μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης έχει διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με θαλασσινό νερό χωρίς NaDDTC. Δηλαδή λειτουργεί πιο προστατευτικά. (15)



Σχήμα 4.34- Απώλεια βάρους του Cu και Ni για διάφορες συγκεντρώσεις NaDDTC κατά την διάρκεια ανοδικής πόλωσης για 5 ώρες σε δυναμικό  $-100\text{mV}$

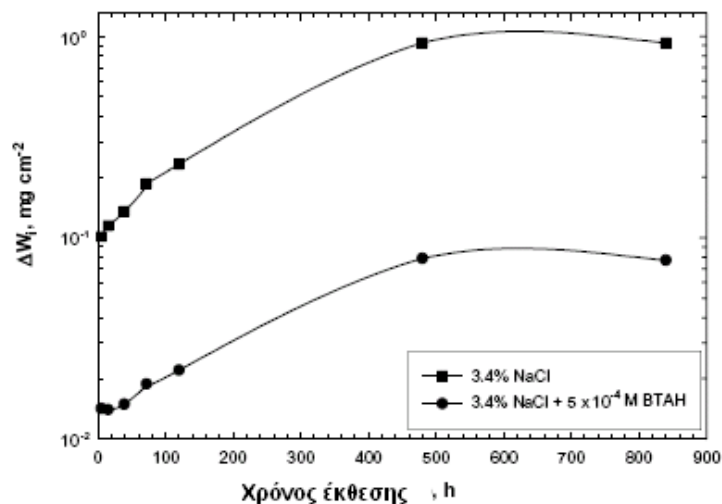
#### 4.10. Επίδραση της benzotriazole (BTAH) σε διάλυμα 3.4% κ.β. NaCl παρουσία και απουσία σουλφιδίων

Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 4.5, η παρουσία σουλφιδίων αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης των χαλκονικελίων. Για να βρεθεί η επίδραση που έχει η ουσία BTAH σαν αναστολέας της διάβρωσης του 90-10 (C70600) έγιναν πειράματα μέτρησης της απώλειας βάρους δοκιμίων από 90-10 (ορθογώνια ελάσματα διαστάσεων  $2.0 \times 3.0 \times 0.1\text{cm}$ ) μέσα σε διάλυμα NaCl 3.4% κ.β. (με αέρα) για διάφορες συγκεντρώσεις της ουσίας BTAH και παρουσία και απουσία σουλφιδίων. Η θερμοκρασία του διαλύματος ήταν  $24 \pm 2^\circ\text{C}$ .

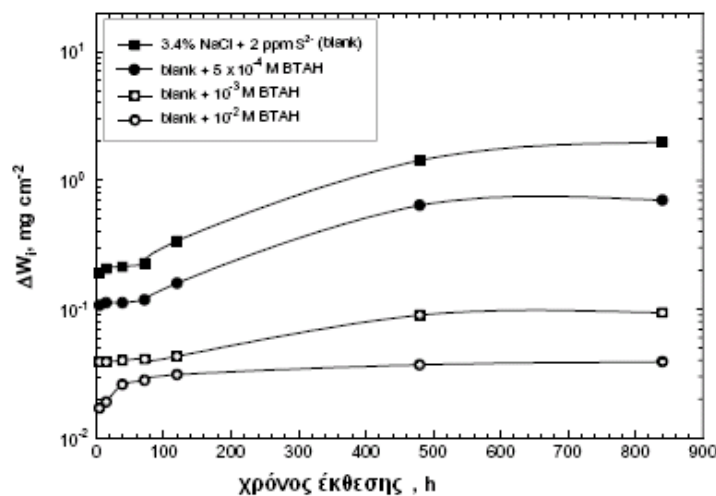
Προτού βυθιστεί το κάθε δοκίμιο στο διάλυμα, είχε ξεπλυθεί με απεσταγμένο νερό, είχε στεγνωθεί και είχε ζυγιστεί για να βρεθεί το βάρος του. Αυτό το βάρος που βρέθηκε συμβολίζεται με  $W_1$ . Τα δοκίμια εκτέθηκαν στο διάλυμα για διάφορες χρονικές περιόδους. Μετά την έκθεση στο διάλυμα ξεπλύθηκαν πάλι με απεσταγμένο νερό και στεγνώθηκαν. Ζυγίστηκαν πάλι και το βάρος που βρέθηκε συμβολίζεται με  $W_2$ . Μετά τη ζύγισή τους τα δοκίμια βυθίστηκαν σε διάλυμα  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  για 30 λεπτά και έτσι διαλύθηκε η μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης στην επιφάνεια του κράματος. Μετά τη βύθισή τους στο διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  το κάθε δοκίμιο ξεπλύθηκε με απεσταγμένο

νερό, στεγνώθηκε και ξαναζυγίστηκε. Το βάρος που βρέθηκε συμβολίζεται με  $W_3$ . Η απώλεια βάρους του κράματος ορίζεται ως:  $\Delta W_i(t) = W_1 - W_3$ . Το βάρος της μεμβράνης ορίζεται ως:  $\Delta W_f(t) = W_2 - W_3$ . Ο μέσος ρυθμός διάβρωσης του κράματος ορίζεται ως:  $\Delta W_i(t)/t$  όπου  $t$  ο χρόνος έκθεσης στο διάλυμα.

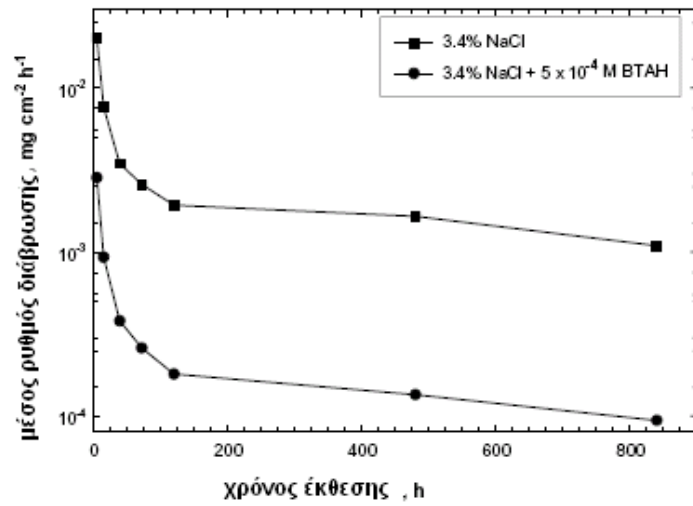
Στο σχήμα 4.35 φαίνεται η μεταβολή του  $\Delta W_i(t)$  σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα NaCl χωρίς σουλφίδια και με την προσθήκη  $5 \times 10^{-4}$  M ΒΤΑΗ. Στο σχήμα 4.36 φαίνεται η μεταβολή του  $\Delta W_i(t)$  σε διάλυμα το οποίο περιέχει σουλφίδια και για διάφορες συγκεντρώσεις ΒΤΑΗ, (οι λεπτομέρειες φαίνονται στο σχήμα). Στα σχήματα 4.37 και 4.38 φαίνεται πως μεταβάλλεται ο μέσος ρυθμός διάβρωσης για τις συνθήκες των σχημάτων 4.35 και 4.36. Στα σχήματα 4.39 και 4.40 φαίνεται πως μεταβάλλεται το  $\Delta W_f(t)$  σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα (λεπτομέρειες στο σχήμα).



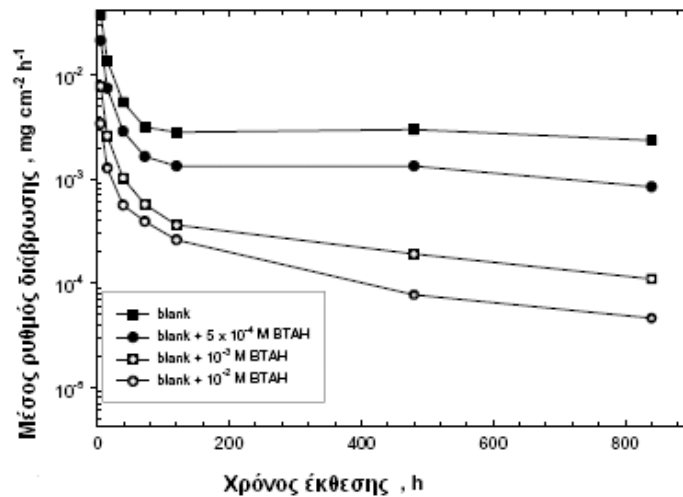
Σχήμα 4.35-εξάρτηση της απώλειας βάρους του 90-10 από το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα



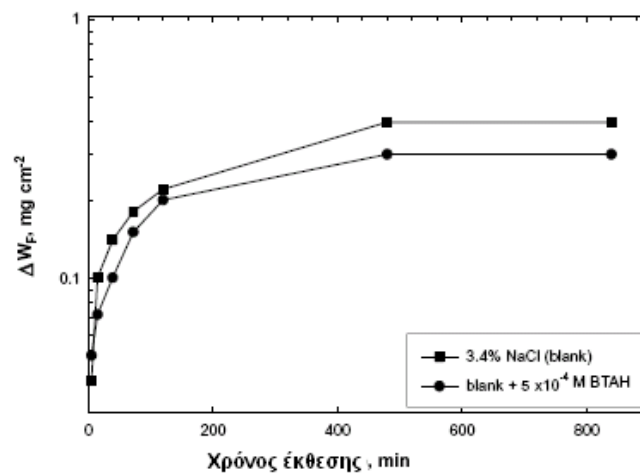
Σχήμα 4.36-εξάρτηση της απώλειας βάρους του 90-10 από το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα



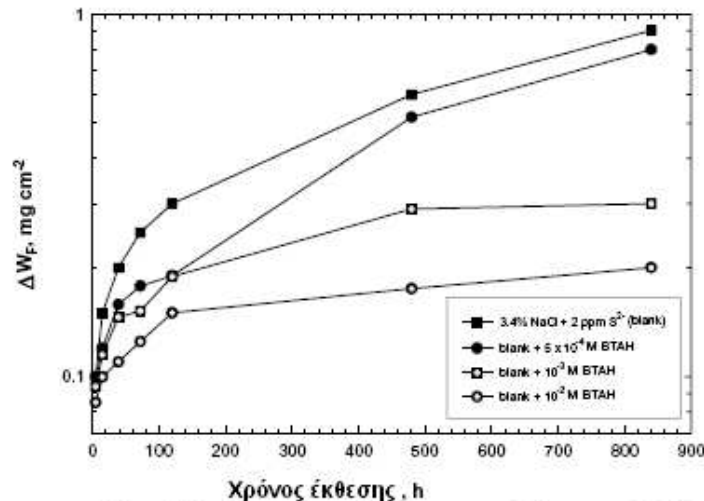
Σχήμα 4.37-εξάρτηση του μέσου ρυθμού διάβρωσης του 90-10 από το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα



Σχήμα 4.38-εξάρτηση του μέσου ρυθμού διάβρωσης του 90-10 από το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα



Σχήμα 4.39-εξάρτηση του βάρους της μεμβράνης από το χρόνο έκθεσης του 90-10 στο διάλυμα

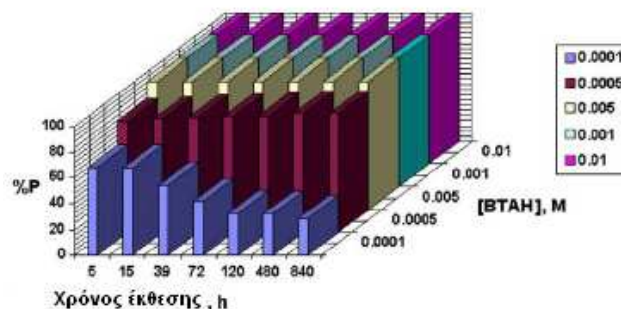


Σχήμα 4.40-εξάρτηση του βάρους της μεμβράνης του 90-10 από το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα

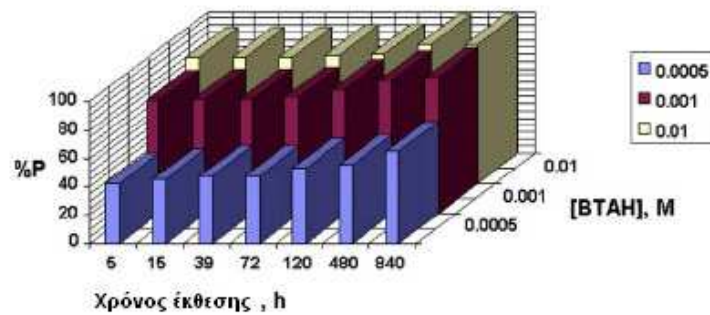
Απο τα παραπάνω σχήματα φαίνεται καθαρά ότι όσο η συγκέντρωση της ουσίας BTAH αυξάνει τόσο το  $\Delta W_i(t)$  μειώνεται. Για συγκεντρώσεις BTAH  $\geq 10^{-3}$  απουσία ιόντων σουλφιδίου το  $\Delta W_i(t)$  παίρνει μηδενικές τιμές πράγμα που σημαίνει ότι το 90-10 δεν διαβρώνεται καθόλου. Επίσης για τις ίδιες συγκεντρώσεις BTAH και ίδιο χρόνο έκθεσης το  $\Delta W_i(t)$  παρουσία σουλφιδίων παίρνει μεγαλύτερες τιμές σε σύγκριση με τα διαλύματα που δεν είχαν σουλφίδια. Αυτό δείχνει ότι η παρουσία σουλφιδίων μειώνει την ευεργετική δράση της BTAH στη διάβρωση του κράματος. Το βάρος της μεμβράνης αυξάνει με το χρόνο έκθεσης για συγκεκριμένη συγκέντρωση BTAH. Όσο η συγκέντρωση της BTAH αυξάνει τόσο το βάρος της μεμβράνης και ο ρυθμός διάβρωσης μειώνονται τόσο σε διάλυμα με σουλφίδια όσο και σε διάλυμα χωρίς σουλφίδια. Αυτό δείχνει ότι η παρουσία της ουσίας BTAH βελτιώνει τις προστατευτικές ιδιότητες της μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης.

Η ικανότητα προστασίας P (σε ποσοστό %) της ουσίας BTAH στη διάβρωση του 90-10 μπορεί να οριστεί από τη σχέση :  $1 - \frac{\Delta W_2}{\Delta W_1} \times 100$  όπου το  $\Delta W_1$  και  $\Delta W_2$

αντιπροσωπεύουν την απώλεια βάρους απουσία και παρουσία της ουσίας BTAH αντίστοιχα. Στα σχήματα 4.41 και 4.42 απεικονίζεται τρισδιάστατα η μεταβολή του P σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε διάλυμα 3.4% κ.β. NaCl χωρίς σουλφίδια και στο ίδιο διάλυμα με συγκέντρωση σουλφιδίων ίση με 2 ppm αντίστοιχα, για διάφορες συγκεντρώσεις BTAH (16)



Σχήμα 4.41-εξάρτηση της ικανότητας προστασίας P(%) από το χρόνο έκθεσης του 90-10 σε διάλυμα 3.4% κ.β. NaCl



Σχήμα 4.42-εξόρτηση της ικανότητας προστασίας P(%) από το χρόνο έκθεσης του 90-10 σε διάλυμα 3.4% κ.β. NaCl με 2 ppm σουλφιδίων

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΤΕΤΑΡΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Influence of temperature on corrosion product film formation on CuNi10Fe in the low temperature range. I. Corrosion rate as a function of temperature in well aerated sea water (F.P.Isseling, J.P.Dralengo, B.H.Kolster) British corrosion journal, 1982, vol.17, no 4
2. Effect of temperature on the corrosion of 70/30 copper-nickel in seawater (by R.Francis) British corrosion Journal, 1983, vol 18, no 1
3. Temperature effect on seawater immersion corrosion of 90-10 copper-nickel alloy (R.E.Melchers), corrosion vol.57, no 5, May 2001
4. MARINE CORROSION (CAUSES AND PREVENTION) FRANCIS L. LAQUE, εκδόσεις 1975
5. Effect of PH on corrosion and monotonic loading behaviour of 90Cu-10Ni in 3.5% sodium chloride solution, British corrosion Journal, 1988, vol 23, no 1
6. Effects of hydrostatic pressure on the corrosion of copper alloys in seawater (A.M.BECCARIA, E.D.MOR, T.BARCARO) 6<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONGRESS ON MARINE CORROSION ATHENS 5-8 SEPTEMBER 1984
7. A periodic voltage modulation effect on the corrosion of Cu-Ni alloy (WEI WEI QIU, G.ZHANG) corrosion science, vol 37, no 1 pages 97-110, 1995
8. The corrosion of copper-nickel alloy in sulphide-polluted seawater: The effect of sulfide concentration (J.N. AL-Hajj and M.R.Redha) Corrosion science, vol 34, no 1, pages 163-177, 1993



9. Effect of sulfide on the corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe alloy in aqueous NaCl solution(Kato,H.W.Pickering,J.E. Castle), J. Electrochem. Soc. June 1984,vol 131, no 6
10. Section 1: Copper-nickel alloys-resistance to corrosion and biofouling(ιστοσελίδα,<http://marine.copper.org/1-intro.html>)
11. The conflicting roles of complexing agents on the corrosion of copper-nickel alloys in sulfide polluted seawater(J.N.Alhajji,M.R.Redha), J.Electrochem.soc. vol 141,June 1994
12. Electrochemical behaviour of copper-nickel alloy Cu-Ni 90/10 in chlorinated seawater under stagnating conditions (NACE CORROSION 2007 INTERNATIONAL CONFERENCE)
13. Copper Nickel:Applications:condenser and heat exchange systems,ιστοσελίδα με διεύθυνση :[http://www.copper.org/applications/cuni/txt\\_condenser\\_heat\\_exch\\_syst.html](http://www.copper.org/applications/cuni/txt_condenser_heat_exch_syst.html)
14. The corrosion performance of 90-10 cupronickel in Arabian Gulf water containing ammonia(Z,Ahmad,B.J. Abdul Aleem), Desalination, 95 (1994) pages 307-323
15. Inhibition of CuNi10Fe corrosion in seawater by sodium-diethyl-dithiocarbamate:an electrochemical and analytical study(L.J. ALJINOVIC,S.GUDIC,M.SMITH), Journal of applied electrochemistry,3:pages 973-979,2000
16. Effects of benzotriazole on the corrosion of Cu10Ni alloy in sulfide-polluted salt water(N.K.Allam,E.A.Ashour, B.G.Ateya),corrosion science xxx(2004) xxx-xxx

## ΠΕΜΠΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΒΙΟΜΟΛΥΝΣΗ-ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

#### 5.1. Γενικά για τη βιομόλυνση των κραμάτων χαλκού-νικελίου

Η θαλάσσια βιομόλυνση συμβαίνει σε ανοικτά νερά, κολπίσκους και ποταμούς. Είναι σύνηθες φαινόμενο να υπάρχουν θαλάσσιοι οργανισμοί πάνω σε γάστρες πλοίων, πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου, ακόμα και σε σωληνώσεις συμπυκνωτών. Η βιομόλυνση είναι πιο εύκολο να γίνει μεγαλύτερης έκτασης όταν υπάρχουν συνθήκες σχετικά υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής ταχύτητας ( $\ll 1\text{m/sec}$ ) του θαλασσινού νερού. Για ταχύτητες μεγαλύτερες από  $1\text{m/sec}$  είναι δύσκολο να επικαθήσουν στις επιφάνειες των κραμάτων θαλάσσιοι μικροοργανισμοί. Υπάρχουν διάφοροι θαλάσσιοι οργανισμοί οι οποίοι μπορεί να προκαλέσουν βιομόλυνση. Οι κυριότεροι είναι οι εξής: θαλάσσια φυτά-φύκια, θαλάσσιες ανεμώνες, πεταλίδες, μύδια, στρείδια. Σε θαλάσσιες κατασκευές από χάλυβα, τιτάνιο και αλουμίνιο η βιομόλυνση μπορεί να αποδειχθεί επιζήμια σε τέτοιο βαθμό έτσι ώστε να μπλοκάρουν ακόμα και συστήματα σωληνώσεων. Μηχανικοί καθαρισμοί επιβάλλονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Πολλές φορές ως εναλλακτική λύση προτείνεται η επικάλυψη της επιφάνειας του χάλυβα με επιστρώματα που εμποδίζουν την βιομόλυνση.

Όμως τα κράματα του χαλκού (και τα κράματα χαλκού-νικελίου) έχουν εξαιρετική αντίσταση στη βιομόλυνση και αυτό είναι ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους. Ο Effird κατά τη διάρκεια πειραμάτων χρονικής διάρκειας 14 χρόνων (βλέπε τρίτο κεφάλαιο, ενότητα 3.1) εκτός από τις μετρήσεις του ρυθμού διάβρωσης στο 90-10 και 70-30, εξέτασε και την επίδραση που έχει η βιομόλυνση στα κράματα αυτά. Τόσο το 90-10 όσο και το 70-30 έδειξαν μικρή επίδραση της βιομόλυνσης και σε στάσιμο θαλασσινό νερό και σε ρέον θαλασσινό νερό και σε καταστάσεις παλίρροιας. Συγκεκριμένα στο στάσιμο νερό στην επιφάνεια αυτών των κραμάτων αναπτύχθηκαν: *serpula*, *anomia*, *serpria*, μικρές πεταλίδες και *crisia bryozoa*. Για ρέον θαλασσινό νερό αναπτύχθηκαν πεταλίδες, *anomia*, *serpria* (σε ασήμαντες ποσότητες όμως) ενώ στις καταστάσεις παλίρροιας αναπτύχθηκαν *serpulids*, μικρές πεταλίδες και μερικά μύδια και στρείδια (μερικοί θαλάσσιοι οργανισμοί παρουσιάζονται με την Λατινική ονομασία τους γιατί έτσι υπάρχει ευκολότερη κατανόηση του κάθε είδους). (1)

#### 5.2. Μελέτη της βιομόλυνσης στα κράματα 70-30 και 90-10 μέσα από πειράματα χρονικής διάρκειας 5 ετών

Έγιναν πειράματα από τον Effird για πέντε χρόνια έκθεσης των κραμάτων C70600 και C71500 στο θαλασσινό νερό. Η τοποθεσία των πειραμάτων ήταν στο "LaQue Center for corrosion Technology" στο Wrightsville στις ακτές της Βόρειας Καρολίνας (U.S.A.). Το εργαστήριο βρίσκεται σε ένα κανάλι προστατευμένο από τα κύματα της θάλασσας στον Ατλαντικό ωκεανό. Επίσης υπάρχουν κανονικές καταστάσεις παλίρροιας με εύρος τεσσάρων ποδιών. Έτσι η επίδραση της ταχύτητας του θαλασσινού νερού πάνω στη βιομόλυνση μειώνεται σε μεγάλο βαθμό (τα κύματα και οι έντονες παλιρροιακές καταστάσεις θα μπορούσαν να εμποδίσουν την επικαθήση των θαλασσιών οργανισμών πάνω στην επιφάνεια των κραμάτων). Στον

πίνακα 5.1 φαίνεται το είδος των θαλασσίων οργανισμών που υπάρχει κάθε μήνα στο Wrightsville.

**Πίνακας 5.1-θαλάσσιοι οργανισμοί στις ακτές του Wrightsville για κάθε μήνα του έτους**

	JAN	FEB	MAR	APR	MAY	JUN	JUL	AUG	SEP	OCT	NOV	DEC
Limnoria	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Algae		•	•	•	•							
Teredinidae						•	•	•	•	•	•	
Sponges					•	•	•		•	•		
Hydroids				•	•	•			•	•	•	
Serpula						•	•	•	•	•	•	
Barnacles			•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Encrusting Bryozoa					•	•		•	•	•	•	
Filamentous Bryozoa				•	•	•	•	•	•	•	•	
Anomia						•	•	•	•	•		
Mussels			•		•	•	•			•		
Tunicates	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•

Στα πειράματα που έγιναν χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια χάλυβα,αλουμινίου ,χαλκού και κραμάτων χαλκού-νικελίου 90-10(C70600) και 70-30(C71500). Εδώ όμως θα εμφανιστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων για τα Cu-Ni-Fe.

Στο πρώτο πείραμα τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατάλληλα τοποθετημένα σε σχάρα από κράμα χαλκού-νικελίου monel 400. Η σύνδεση των δοκιμίων από 90-10 και 70-30 με τη σχάρα έγινε με χρησιμοποίηση βιδών από Monel 400 κράμα χαλκού-νικελίου. Στη συνέχεια η σχάρα με τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε πλωτή δεξαμενή με σταθερό βύθισμα περίπου 18 ίντσες για όλα τα δοκίμια. Μετά από 3,9,18,36,48 και 60 μήνες τα δοκίμια φωτογραφίζοντουσαν για να υπάρχει οπτική παρατήρηση της βιομόλυνσης σε κάθε χρονική περίοδο.

Το δεύτερο πείραμα έγινε για να μελετηθεί η επίδραση της διάβρωσης του 90-10 στη βιομόλυνση παρακείμενων μη τοξικών υλικών. Συγκεκριμένα δύο δοκίμια από 90-10(ελάσματα 4" x 12") που χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο πείρασμα,καθαρίστηκαν και η επιφάνεια του μισού μήκους τους βάφτηκε με άσπρο βινυλικό επίστρωμα(white vinyl paint). Η όλη διαδικασία έγινε όπως στο πρώτο πείραμα μόνο που τώρα ο χρόνος έκθεσης ήταν 1,3,7,10 και 24 εβδομάδες. Σε κάθε χρονική περίοδο τα δοκίμια φωτογραφίζοντουσαν.

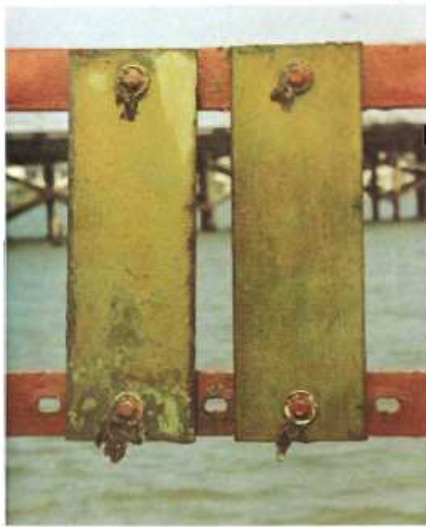
Το τρίτο πείραμα έγινε για να μελετηθεί η επίδραση της έκθεσης της ισάλου γραμμής των δοκιμίων στο θαλασσινό νερό στη βιομόλυνση του 90-10 και 70-30. Τα δοκίμια ήταν από έλασμα 4" x 18" και τοποθετήθηκαν σε πλωτή δεξαμενή 12" κάτω από το νερό. Η έκθεση των δοκιμίων στο θαλασσινό νερό έγινε από τον Απρίλιο και μετά έτσι ώστε η βιομόλυνση να είναι όσο πιο μεγάλη γίνεται(βλέπε πίνακα 5.1).

Στις φωτογραφίες 5.2 ,5.3 ,5.4 ,5.5 ,5.6 ,5.7 φαίνεται η βιομόλυνση που υπάρχει στην επιφάνεια των δοκιμίων από 90-10 για 3,9,18,36,48 και 60 μήνες αντίστοιχα(πρώτο πείραμα).

Στις φωτογραφίες 5.8 ,5.9 ,5.10 ,5.11 ,5.12 ,5.13 φαίνεται η βιομόλυνση που υπάρχει στην επιφάνεια των δοκιμίων από 70-30 για 3,9,18,36,48 και 60 μήνες αντίστοιχα(πρώτο πείραμα)

Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες του 90-10, για τους 3 και 9 μήνες έκθεσης στο θαλασσινό νερό δεν υπάρχει σχεδόν καμιά προσκόλληση θαλασσιών οργανισμών στην επιφάνεια του κράματος. Το χρώμα της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης είναι καφέ. Μετά από 18 μήνες έκθεσης υπάρχει μια πολύ μικρή βιομόλυνση. Μετά από 36 μήνες όμως υπάρχουν μικρές ποσότητες απο serpulid και μερικά filamentous bryozoa πάνω στα serpulid. Μετά από 48 μήνες τα serpulid έχουν εξαπλωθεί στην επιφάνεια του δοκιμίου με filamentous bryozoa και tunicate και encrusting bryozoa. Στους 60 μήνες έκθεσης, η βιομόλυνση(tunicates,bryozoa,serpulids) έχει εξαπλωθεί περίπου στο 70% της επιφάνειας του δοκιμίου.

**Φωτογραφίες πρώτου πειράματος για το κράμα 90-10**



Φωτογραφία 5.2-3 μήνες έκθεσης για το 90-10



Φωτογραφία 5.3-9 μήνες έκθεσης για το 90-10



Φωτογραφία 5.4-18 μήνες έκθεσης για το 90-10



Φωτογραφία 5.5-36 μήνες έκθεσης για το 90-10



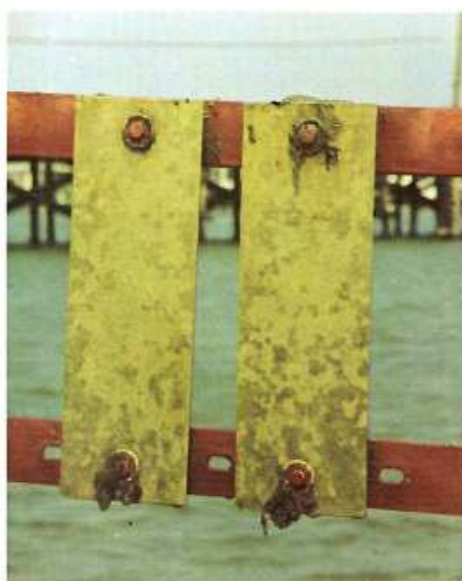


Φωτογραφία 5.6-48 μήνες έκθεσης του 90-10



Φωτογραφία 5.7-60 μήνες έκθεσης του 90-10

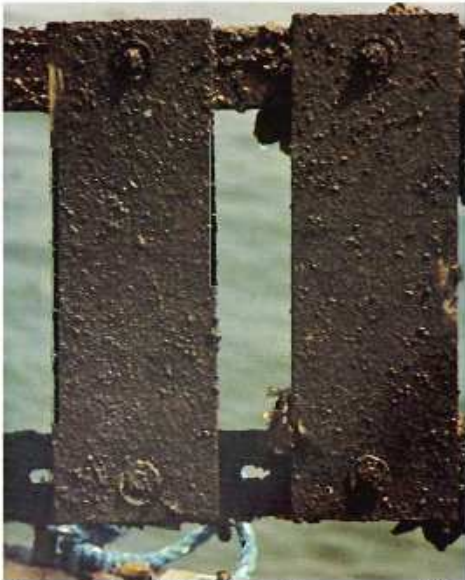
**Φωτογραφίες πρώτου πειράματος για το κράμα 70-30**



Φωτογραφία 5.8-3 μήνες έκθεσης του 70-30



Φωτογραφία 5.9-9 μήνες έκθεσης του 70-30



Φωτογραφία 5.10-18 μήνες έκθεσης για το 70-30



Φωτογραφία 5.11-36 μήνες έκθεσης του 70-30



Φωτογραφία 5.12-48 μήνες έκθεσης του 70-30



Φωτογραφία 5.13-60 μήνες έκθεσης του 70-30

Από τις φωτογραφίες του 70-30 φαίνεται ότι για τους 18 μήνες έκθεσης το χρώμα της μεμβράνης ήταν καφέ και μια γλοιώδης (slime) ουσία είχε καλύψει την επιφάνεια.

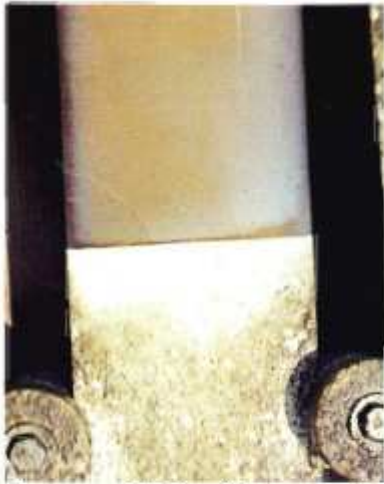


Στους 36 μήνες έκθεσης, υπήρχε ανάπτυξη serpulid με filamentous bryozoan και tunicate πάνω στα serpulid. Στους 48 μήνες το serpulid είχε εξαπλωθεί με filamentous bryozoan και tunicate. Επίσης όπως και στο 90-10, υπήρχε encrusting bryozoa στην επιφάνεια. Μετά από 60 μήνες έκθεσης, οι συγκεκριμένοι θαλάσσιοι οργανισμοί είχαν καλύψει το 60% της επιφάνειας του δοκιμίου.

Στις φωτογραφίες 5.14 ,5.15 ,5.16 ,5.17 ,5.18 φαίνεται η επίδραση που έχει η διάβρωση του 90-10 στο μη τοξικό βινυλικό επίστρωμα για χρόνους έκθεσης 1,3,7,10 και 24 εβδομάδες αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, η διάβρωση του 90-10 δεν επηρεάζει την παρακείμενη επιφάνεια του βινυλικού επιστρώματος. Δηλαδή ουσιαστικά η παρουσία ιόντων χαλκού στο θαλασσινό νερό(από την διάβρωση του 90-10) δεν επηρεάζει και δεν προστατεύει το βινυλικό επίστρωμα από την βιομόλυνση γιατί όπως φαίνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης τόσο αυξάνεται η βιομόλυνση του βινυλικού επιστρώματος(η μισή κάτω επιφάνεια των φωτογραφιών).

Στις φωτογραφίες 5.19 και 5.20 φαίνεται η βιομόλυνση που εμφανίζεται στα κράματα 90-10 και 70-30 αντίστοιχα ,για το τρίτο πείραμα και για χρόνο έκθεσης 4 μήνες(ίσαλος γραμμή). Όπως φαίνεται, στην επιφάνεια των δοκιμίων υπάρχει μόνο μια μαύρη γλοιώδης ουσία(slime) (2)

#### **Φωτογραφίες δευτέρου πειράματος**



**Φωτογραφία 5.14-επίδραση της διάβρωσης του 90-10 στην βιομόλυνση του βινυλικού επιστρώματος για χρόνο έκθεσης 1 εβδομάδας**



**Φωτογραφία 5.15-χρόνος έκθεσης:3 εβδομάδες**



**Φωτογραφία 5.16-χρόνος έκθεσης 7 εβδομάδες**



**Φωτογραφία 5.17-χρόνος έκθεσης:10 εβδομάδες**



**Φωτογραφία 5.18-χρόνος έκθεσης 24 εβδομάδες**



### Φωτογραφίες τρίτου πειράματος



Φωτογραφία 5.19-βιομόλυνση του 90-10 στην ίσαλο γραμμή για χρόνο έκθεσης τους 4 μήνες

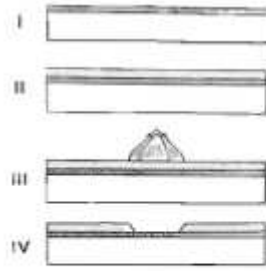


Φωτογραφία 5.20-βιομόλυνση του 70-30 στην ίσαλο γραμμή για χρόνο έκθεσης τους 4 μήνες

#### 5.2.1. Συμπεράσματα-εξήγηση της αντίστασης των κραμάτων χαλκού-νικελίου στην βιομόλυνση

- Η αντίσταση στην βιομόλυνση των κραμάτων χαλκού-νικελίου δεν οφείλεται στην απελευθέρωση ιόντων χαλκού στο θαλασσινό νερό. Όπως είναι γνωστό, τα ιόντα χαλκού είναι τοξικά για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Εάν συνέβαινε κάτι τέτοιο τότε θα έπρεπε κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος η μη τοξική επιφάνεια με το βινυλικό επίστρωμα να είχε προστατευτεί λόγω της διάβρωσης και της απελευθέρωσης ιόντων χαλκού από την επιφάνεια του 90-10 προς το θαλασσινό νερό. Κάτι τέτοιο όμως δεν συνέβει και η επιφάνεια του βινυλικού επιστρώματος καλύφθηκε γρήγορα με θαλάσσιους οργανισμούς.

Όπως έχει αναφερθεί στο τρίτο κεφάλαιο, η πρώτη ένωση που σχηματίζεται λόγω της οξειδωσης των κραμάτων χαλκού-νικελίου είναι το  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Το  $\text{Cu}_2\text{O}$  είναι πολύ τοξικό για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Στη συνέχεια σχηματίζεται  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  το οποίο δεν είναι τόσο τοξικό όσο το  $\text{Cu}_2\text{O}$  με αποτέλεσμα η επιφάνεια των κραμάτων να καλύπτεται από οστρακόδερμα. Μετά όταν αφαιρείται το εξωτερικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως μαζί με τους θαλάσσιους οργανισμούς, παραμένει το εσωτερικό στρώμα το οποίο περιέχει μεγαλύτερες ποσότητες  $\text{Cu}_2\text{O}$  (βλέπε τρίτο κεφάλαιο) και έτσι το κράμα χαλκού-νικελίου γίνεται πάλι εξαιρετικά ανθεκτικό στην βιομόλυνση. Αυτό σημαίνει ότι το εσωτερικό στρώμα της μεμβράνης προϊόντων διαβρώσεως παίζει σημαντικό ρόλο στην αντίσταση στην βιομόλυνση των κραμάτων χαλκού-νικελίου. Αντίθετα, η απελευθέρωση ιόντων χαλκού στο θαλασσινό νερό δεν είναι η αιτία για την τοξικότητα των κραμάτων αυτών απέναντι στους θαλάσσιους οργανισμούς. Στο σχήμα 5.21 φαίνεται πως γίνεται η επικάλυψη των θαλάσσιων οργανισμών στην επιφάνεια του κράματος.



Σχήμα 5.21-επίδραση της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης στην βιομόλυνση των Cu-III-Fe

- I. Αρχικός σχηματισμός  $\text{Cu}_2\text{O}$  στην επιφάνεια του κράματος
- II. Σχηματισμός  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
- III. Επικάθηση θαλάσσιων οργανισμών
- IV. Η απομάκρυνση των θαλάσσιων οργανισμών αφήνει το εσωτερικό στρώμα(με  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) άθικτο

-Η αντίσταση στη βιομόλυνση των 90-10 και 70-30 είναι περίπου η ίδια όπως φαίνεται από τα πειράματα

-Τα κράματα χαλκού-νικελίου έχουν υψηλή αντίσταση στη βιομόλυνση για την ίσαλο γραμμή στο θαλασσινό νερό (2)

-Από άλλα πειράματα που έχουν γίνει έχει αποδειχθεί ότι τα κράματα χαλκού-νικελίου που διαβρώνονται ελεύθερα μέσα στο θαλασσινό νερό έχουν υψηλότερη αντίσταση στην βιομόλυνση σε σύγκριση με αυτά που προστατεύονται καθοδικά. Όμως και στα κράματα που προστατεύονται καθοδικά, η αντίσταση στη βιομόλυνση είναι καλή. Επίσης σε σύγκριση με τον χάλυβα τα κράματα χαλκού-νικελίου έχουν σημαντικά υψηλότερη αντίσταση στη βιομόλυνση όπως άλλωστε συμβαίνει και με τους ρυθμούς διάβρωσης. (1)

### 5.3. Βιολογική-μικροβιακή διάβρωση

Οι ελάχιστες έρευνες που έχουν γίνει και η αδυναμία κατανόησης του μηχανισμού της μικροβιακής διάβρωσης είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολλών θεωριών που οδήγησαν σε διαφωνίες ακόμα και για τον ορισμό του φαινομένου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ο όρος Microbiologically Induced Corrosion (Μικροβιολογικά προκληθείσα Διάβρωση) και αναφέρεται σε διάβρωση που ξεκίνησε από βακτήρια ή μύκητες. Ωστόσο ο όρος υπαινίσσεται ότι το φαινόμενο δεν θα άρχιζε εάν απουσίαζαν τα βακτήρια. Αυτό οδήγησε στην τροποποίηση του όρου σε Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) (Μικροβιολογικά Επηρεαζόμενη Διάβρωση) και υπονοεί πως η παρουσία μικροοργανισμών αυξάνει την ταχύτητα, καθώς και τη σοβαρότητα του φαινομένου της διάβρωσης, η οποία θα συνέβαινε ούτως ή άλλως. Τα τελευταία χρόνια έχει καθιερωθεί ο όρος Biological Corrosion (Βιολογική Διάβρωση).

Οι επικαθήσεις στις μεταλλικές επιφάνειες, είτε είναι οργανικές είτε όχι, αυξάνουν την τάση για τοπική διάβρωση στις περισσότερες περιπτώσεις. Όταν οι επικαθήσεις

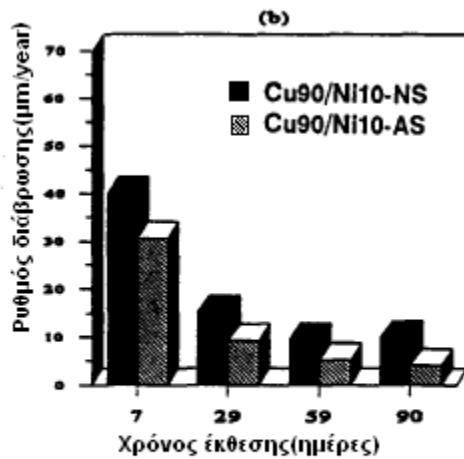
είναι πλούσιες σε βακτήρια, παρατηρείται σημαντικά μεγαλύτερος βαθμός διάβρωσης σε σχέση με τις «αδρανείς» επικαθήσεις. Από παρατηρήσεις διαπιστώθηκε πως η βιολογική διάβρωση προκαλεί ταχεία και σοβαρή (με βελονισμούς) διάβρωση σε ανθρακούχους χάλυβες, σε ανοξείδωτους χάλυβες τύπου 300, στο χαλκό και τα κράματά του, στο νικέλιο και τα κράματά του, στο χυτοσίδηρο, το αλουμίνιο καθώς και το τσιμέντο. Ανάλογα με το μηχανισμό της διάβρωσης, συναντώνται διάφορα βακτήρια με πιο συνηθισμένα αυτά που ανάγουν το θείο (sulfate reducing bacteria, SRB), με πιο κοινό το *Desulfovibrio Desulfuricans*.

Η πολυκλοκότητα του φαινομένου έχει καταστήσει την εργαστηριακή έρευνα δαπανηρή και χρονοβόρα καθώς οι μηχανισμοί δράσης και οι παράγοντες που τους επηρεάζουν δεν μπορούν να απομονωθούν εύκολα. Η διάβρωση σε φυσικό θαλασσινό νερό είναι εντονότερη από αυτήν που εμφανίζεται σε εργαστήριο με τεχνητό θαλασσινό νερό. Ακόμα και τα αποτελέσματα μιας επιτόπου μελέτης διαφέρουν. Έτσι καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη η γενίκευση των συμπερασμάτων μιας έρευνας. (3)

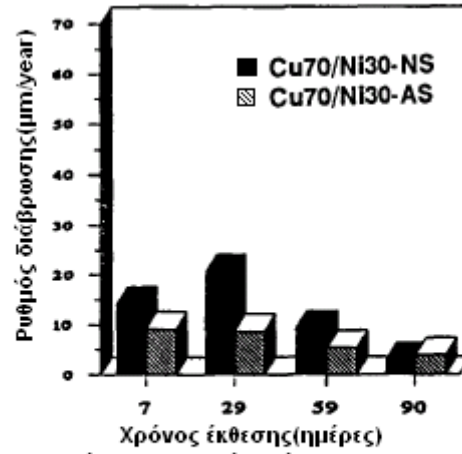
### **5.3.1. Πειράματα σε φυσικό και τεχνητό θαλασσινό νερό**

Για να μελετηθεί η διαφορά που υπάρχει στους μηχανισμούς διάβρωσης λόγω της ύπαρξης μικροοργανισμών, έγιναν πειράματα σε αρκετά κράματα και κράματα χαλκού-νικελίου τόσο σε φυσικό όσο και σε τεχνητό θαλασσινό νερό. Τα κράματα χαλκού που εξετάστηκαν ήταν το 90-10 (C70600) και το 70-30 (C71500). Για τη μέτρηση των ρυθμών διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απώλειας βάρους. Το φυσικό θαλασσινό νερό που εκτέθηκαν τα δοκίμια, ήταν από το λιμάνι Hueneme της Καλιφόρνιας (U.S.A.) (Naval Civil Engineering Laboratory).

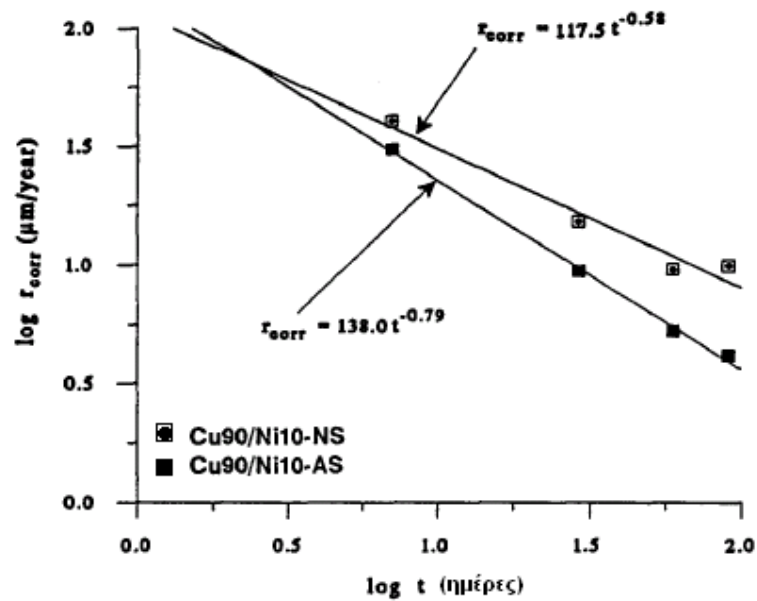
Στα σχήματα 5.22 και 5.23 φαίνεται πως μεταβάλλεται ο ρυθμός της διάβρωσης του 90-10 και του 70-30 αντίστοιχα σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης τόσο στο φυσικό (NS) όσο και στο τεχνητό θαλασσινό νερό (AS). Μετά από ανάλυση των αποτελεσμάτων από την ίδια μέθοδο, στα σχήματα 5.24 και 5.25 φαίνεται πως μεταβάλλεται ο λογάριθμος του ρυθμού διάβρωσης του 90-10 και 70-30 αντίστοιχα με το λογάριθμο του χρόνου έκθεσης, τόσο στο φυσικό όσο και στο τεχνητό θαλασσινό νερό. Από όλα αυτά τα σχήματα φαίνεται καθαρά ότι υπάρχουν πιο υψηλοί ρυθμοί διάβρωσης των δοκιμίων από 90-10 και 70-30 στο φυσικό θαλασσινό νερό σε σύγκριση με το τεχνητό. Πιθανολογείται ότι αυτή η διαφορά οφείλεται στην ύπαρξη μικροοργανισμών-βακτηρίων στο φυσικό θαλασσινό νερό.



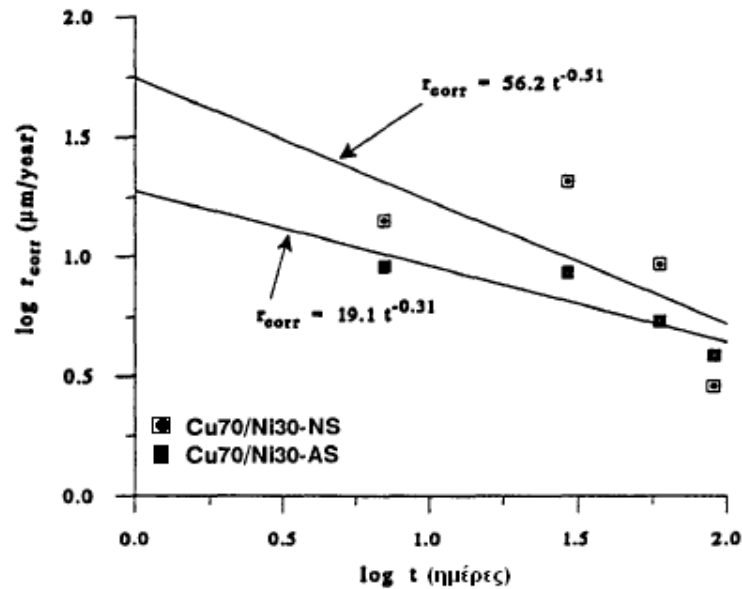
Σχήμα 5.22-ρυθμός διάβρωσης του 90-10 σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης σε φυσικό(NS) και σε τεχνητό θαλασσινό νερό(AS)



Σχήμα 5.23-ρυθμός διάβρωσης του 70-30 σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης σε φυσικό(NS) και σε τεχνητό θαλασσινό νερό(AS)



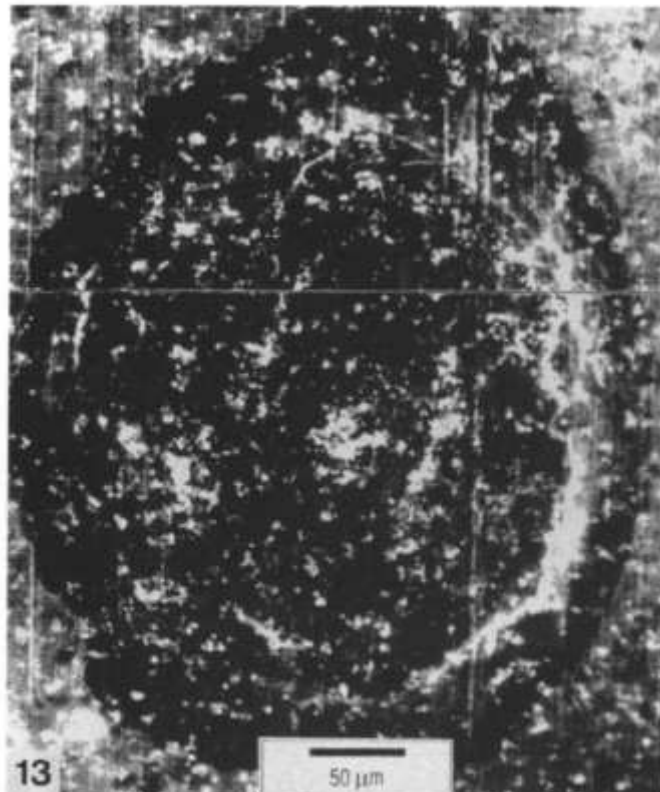
σχήμα 5.24-Ρυθμός διάβρωσης του 90-10 σε φυσικό(NS) και σε τεχνητό θαλασσινό νερό(AS)



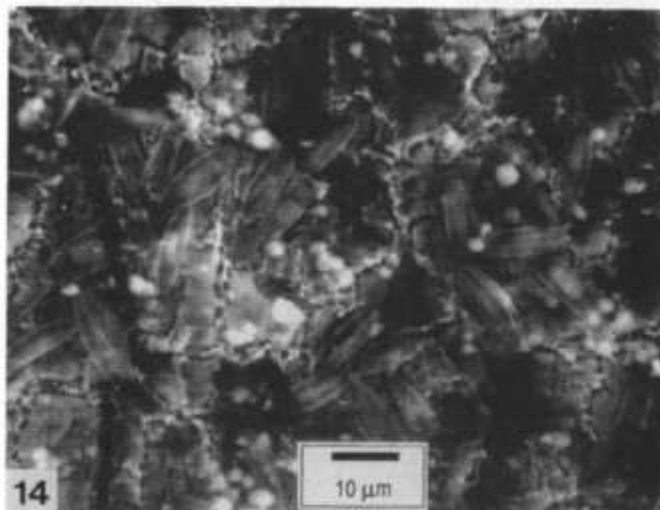
Σχήμα 5.25-ρυθμός διάβρωσης του 70-30 σε φυσικό(NS) και σε τεχνητό θαλασσίνο νερό(AS)

Επίσης εξετάστηκε και η επιφάνεια του 90-10 και 70-30 με τις μεθόδους ESEM και EDS. Η εξέταση αυτή έγινε μετά από διάφορες χρονικές περιόδους ελεύθερης διάβρωσης στο φυσικό και στο τεχνητό θαλασσίνο νερό. Η εξέταση αφορούσε την επιφάνεια όταν δεν είχε αφαιρεθεί η μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης και την επιφάνεια όπου είχε αφαιρεθεί η προστατευτική μεμβράνη. Στις φωτογραφίες 5.26 και 5.27 φαίνεται ότι μετά από 1 μήνα έκθεσης στο φυσικό θαλασσίνο νερό, η επιφάνεια του 70-30 έχει καλυφθεί από μια καφέ μεμβράνη. Στη φωτογραφία 5.27 φαίνεται η βιομεμβράνη(biofilm) του 70-30 με τους μικροοργανισμούς στην επιφάνεια. Όσο αυξάνει ο χρόνος έκθεσης, η μεμβράνη αλλάζει μορφή και οι διάφορες επικαθήσεις αυξάνουν. Στις φωτογραφίες 5.28 και 5.29 φαίνεται η επιφάνεια του 90-10 και του 70-30 αντίστοιχα μετά από 3 μήνες έκθεσης στο φυσικό θαλασσίνο νερό και μετά την αφαίρεση της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης. Στις φωτογραφίες 5.30 και 5.31 φαίνονται σημάδια τοπικής διάβρωσης και περικρυσταλλικής διάβρωσης(intergranular corrosion) αντίστοιχα μετά την αφαίρεση της μεμβράνης. Στον πίνακα 5.32 φαίνεται η ανάλυση που έχει γίνει με τη μέθοδο EDS. Από τον πίνακα αυτό φαίνεται ότι υπάρχει εκλεκτική διάλυση του νικελίου(denickelification) για το 70-30 μετά τους 2 και 3 μήνες ελεύθερης διάβρωσης στο φυσικό θαλασσίνο νερό. Όμως δεν παρατηρήθηκε περικρυσταλλική διάβρωση στο 90-10 ενώ υπάρχει προτιμητή διάλυση του νικελίου και του σιδήρου μετά από 2 μήνες ελεύθερης διάβρωσης. Πρέπει εδώ να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε ούτε περικρυσταλλική διάβρωση ούτε εκλεκτική διάλυση του νικελίου όταν το διάλυμα έκθεσης των δοκιμίων ήταν το τεχνητό θαλασσίνο νερό.

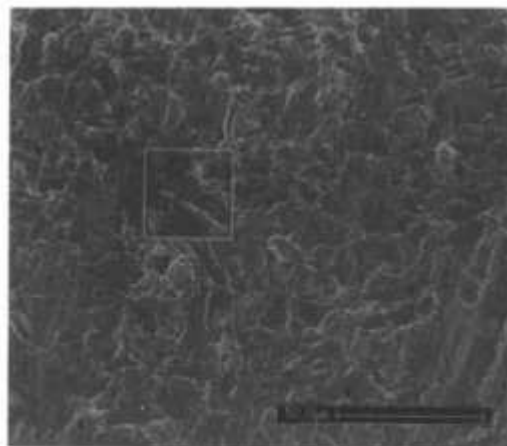
Συμπαράγεται ότι στο φυσικό θαλασσίνο νερό, παράχθηκαν σουλφίδια(sulfides) λόγω των μικροοργανισμών που πιθανόν υπήρχαν. Έτσι οι ρυθμοί διάβρωσης των 70-30 και 90-10 είναι πιο υψηλοί όταν το διάλυμα στο οποίο διαβρώνονται τα κράματα είναι το φυσικό θαλασσίνο νερό(βλέπε τέταρτο κεφάλαιο). Επίσης βακτήρια που πιθανώς υπήρχαν, προκάλεσαν την εκλεκτική διάβρωση των ορίων των κόκκων(grain boundaries) και έτσι την περικρυσταλλική διάβρωση του 70-30. Το ότι δεν υπάρχει περικρυσταλλική διάβρωση για το 90-10 ίσως έχει σχέση με το χαμηλότερο ποσοστό νικελίου σε σχέση με το 70-30. (4)



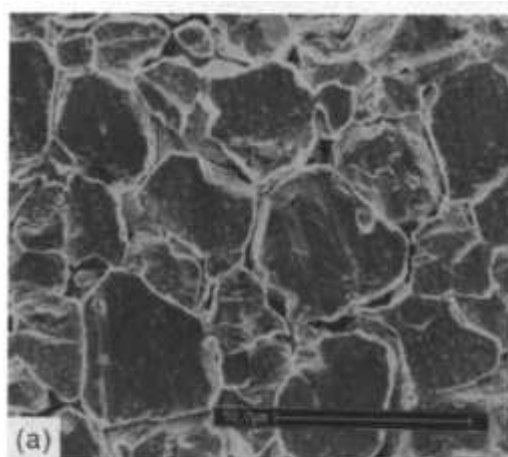
Φωτογραφία 5.26-Περιοχές τοπικής διάβρωσης και βιομεμβράνη του 70-30 μετά απο έκθεση του σε φυσικό θαλασσινό νερό για ένα μήνα



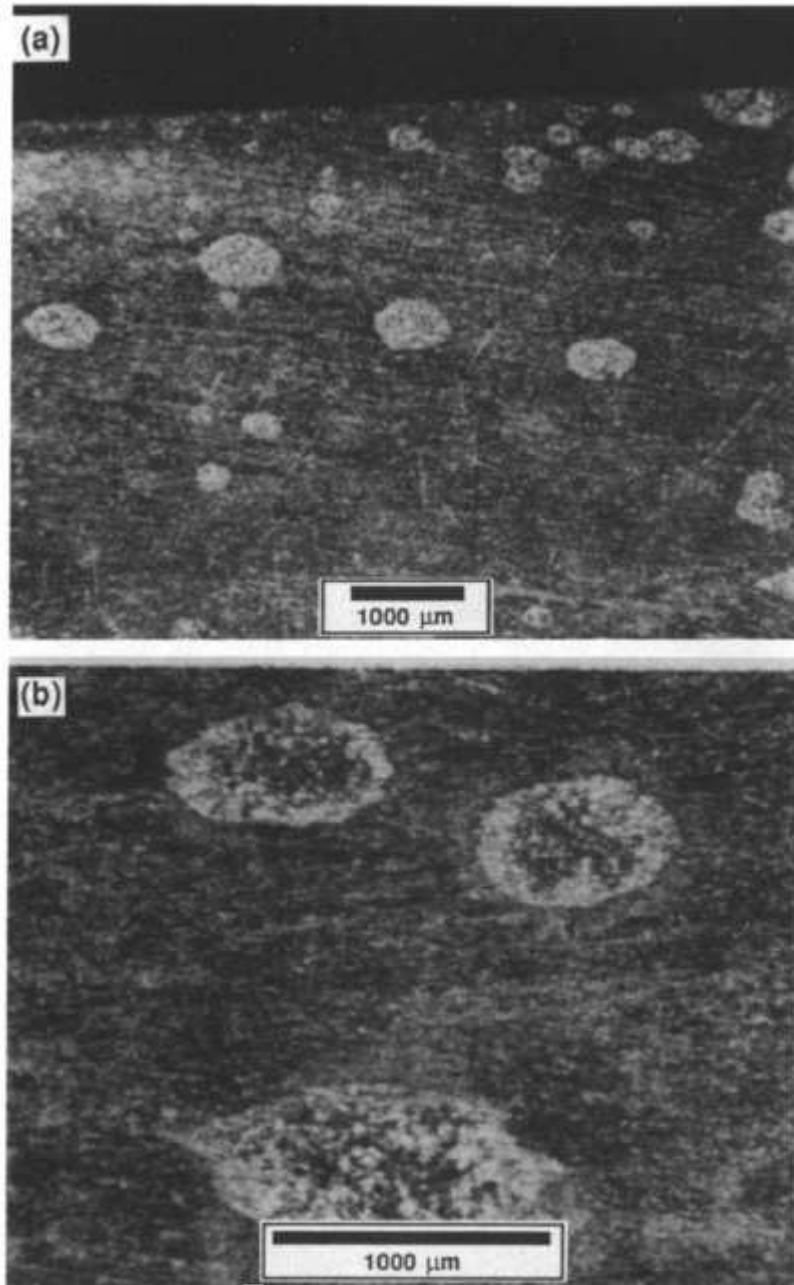
Φωτογραφία 5.27-βιομεμβράνη και κρατήρες στην επιφάνεια του 70-30 μετά την έκθεση του κράματος σε φυσικό θαλασσινό νερό για 1 μήνα



**Φωτογραφία 5.28-Επιφάνεια του 90-10 μετά την αφαίρεση της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης μετά την έκθεση του σε φυσικό θαλασσινό νερό για 3 μήνες**

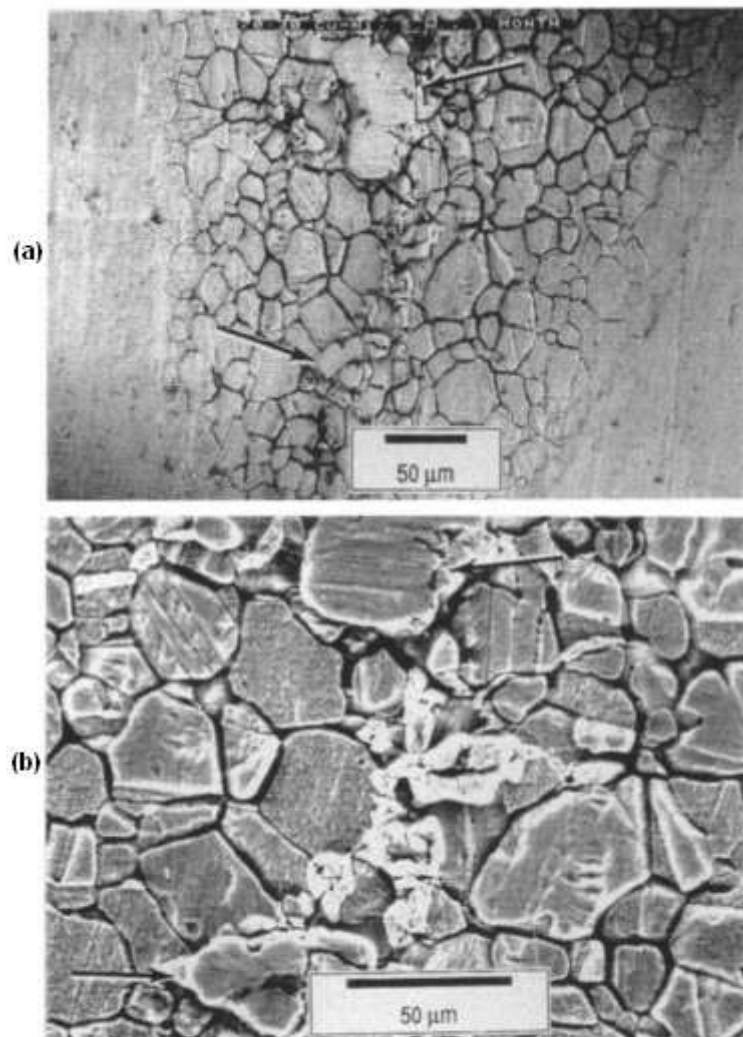


**Φωτογραφία 5.29-επιφάνεια του 70-30 μετά απο την αφαίρεση της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης μετά την έκθεσή του σε φυσικό θαλασσινό νερό για 3 μήνες**



Φωτογραφίες 5.30-Σημάδια τοπικής διάβρωσης του 70-30 μετά την αφαίρεση των προϊόντων οξείδωσης για 3 μήνες έκθεσης στο φυσικό θαλασσινό νερό η φωτογραφία (b) αντιστοιχεί σε μεγένθυση της φωτογραφίας (a)





Φωτογραφία 5.31-σημώδια περικρυσταλλικής διάβρωσης μετά από 1 μήνα έκθεσης στο φυσικό θαλασσινό νερό. η φωτογραφία (b) είναι μεγένθυση της φωτογραφίας (a), τα βέλοι που φαίνονται στην φωτογραφία (a) δείχνουν τους κόκκους του χαλκού(οι φωτογραφίες αφορούν το 70-30)

Πίνακας 5.32-ανάλυση(EDS) των 90-10 και 70-30 σε φυσικό(NS) και σε τεχνητό(AS) νερό

Κράμα	Χρόνος διάβρωσης	Cu	Ni	Zn	Al	Fe	Others
90Cu-10Ni	όχι διαβρωμένο	87.4	10.6			2.0	
	NS, 1 month	86.8	10.6			2.16	Mn 0.3
	NS, 2 months	89.4	9.1			1.49	
	NS, 3 months	91.3	7.4			1.3	
	AS, 1 month	86.2	10.8			2.73	Mn 0.28
70Cu-30Ni	όχι διαβρωμένο	67.2	30.6			1.0	Mn 1.2
	NS, 1 month	75.8	22.9			1.0	Mn 0.3
	NS, 2 months	72.1	27.6			0.3	
	NS, 3 months	69.2	28.5			1.3	Mn 1.0
	AS, 1 month	67.8	30.5			0.8	Mn 0.9

### 5.3.2. Μηχανισμός δράσης των βακτηρίων και μικροβίων στη διάβρωση των χαλκονικελίων

Είναι γνωστό ότι τα κράματα χαλκού-νικελίου χρησιμοποιούνται για πάνω από μισό αιώνα σε σωληνώσεις ψυκτικών εγκαταστάσεων (με ψυκτικό μέσο το θαλασσινό νερό). Έχουν επίσης εξηγηθεί οι πολύ καλές προστατευτικές ιδιότητες της μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης που σχηματίζεται όταν τα κράματα χαλκού-νικελίου διαβρώνονται σε καθαρό θαλασσινό νερό. Όμως η αλήθεια είναι ότι ποτέ το θαλασσινό νερό δεν θα είναι καθαρό και συνεπώς υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν. Ένας από αυτούς τους παράγοντες είναι τα βακτήρια και τα μικρόβια.

Η κύρια επίδραση των μικροοργανισμών κάτω από αερόβιες συνθήκες, είναι να αυξάνεται η πιθανότητα για να ξεκινήσει τοπική διάβρωση παρά για να αυξηθεί ο ρυθμός διάβρωσης. Έτσι οι μικροοργανισμοί δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες για διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) ή δημιουργία χαραγών (crevice) στην επιφάνεια του κράματος.

Κάτω από αναερόβιες (anaerobic) συνθήκες παρατηρείται M.I.C όταν με κάποιο μηχανισμό απομακρύνονται τα προϊόντα οξειδωσης από την επιφάνεια του κράματος ή μετασχηματίζονται (μεταβολή από στατικές συνθήκες σε συνθήκες κινούμενου διαβρωτικού περιβάλλοντος ή από αναερόβιες σε αερόβιες συνθήκες). Τα πιο γνωστά αναερόβια βακτήρια είναι τα θειοαναγωγικά βακτήρια (sulfate reducing bacteria, SRB). Αυτού του είδους τα βακτήρια χρησιμοποιούν άλατα του θείου σαν τελικό αποδοχέα ηλεκτρονίων στην αναπνοή τους όταν δεν υπάρχει οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της βιομεμβράνης, εάν ο ρυθμός της αεροβικής αναπνοής τους είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου, τότε οι συνθήκες γίνονται αναερόβιες και έτσι παράγονται σουλφίδια (βλέπε τέταρτο κεφάλαιο) εξαιτίας της παρουσίας των SRB (τα οποία αναπνέουν με άλατα του θείου απουσία οξυγόνου). Το οριακό πάχος της βιομεμβράνης που απαιτείται για να δημιουργηθούν αναερόβιες συνθήκες εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου και τον ρυθμό αναπνοής των βακτηρίων. (5)

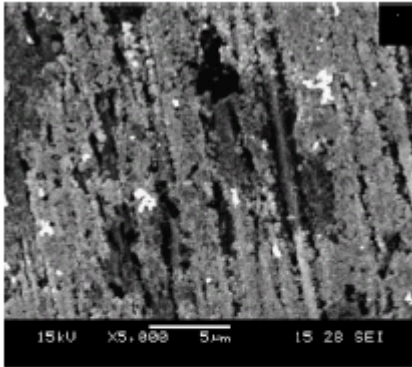
Από πειράματα που έγιναν στο 70-30 (C71500) τόσο σε θαλασσινό νερό χωρίς SRB όσο και σε θαλασσινό νερό παρουσία SRB (και στις δύο περιπτώσεις το διάλυμα ήταν χωρίς οξυγόνο), παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των SRB αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης του κράματος με ένα συντελεστή που πλησιάζει το 10. Συγκεκριμένα υποτέθηκε ότι η παραγωγή  $H_2S$  εξαιτίας της παρουσίας των SRB, μειώνει το δυναμικό της ανοδικής αντίδρασης και η παραγωγή υδρογόνου γίνεται η πιθανή καθοδική αντίδραση. Η ανοδική αντίδραση (παρουσία σουλφιδίων) είναι η εξής:

$2Cu + S^{2-} \rightarrow Cu_2S + 2e^-$ . Εξαιτίας της δημιουργίας  $Cu_2S$ , η μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης γίνεται λιγότερο προστατευτική και έτσι είναι περισσότερο επιδεκτική σε τοπική διάβρωση. Επίσης παρατηρήθηκε το φαινόμενο της περικρυσταλλικής διάβρωσης και σε αυτό το πείραμα όπως είχε αναφερθεί άλλωστε και στην ενότητα 7.3.1. (6)

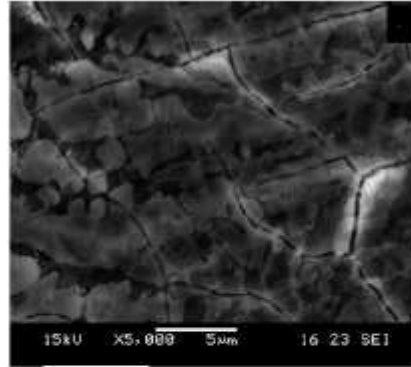
Για να μελετηθεί η επίδραση που έχουν τα αερόβια βακτήρια *Pseudomonas* (τα οποία συχνά υπάρχουν στο θαλασσινό νερό) στη διάβρωση του 70-30 (C71500) έγιναν διάφορα πειράματα χρησιμοποιώντας θαλασσινό νερό το οποίο περιείχε τα συγκεκριμένα βακτήρια και θαλασσινό νερό απουσία αυτών. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός διάβρωσης του κράματος αυξάνει παρουσία των βακτηρίων αυτών αλλά όχι σε δραματικό βαθμό.

Στις φωτογραφίες (SEM) 5.33 και 5.34 φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου για 7 και 42 ημέρες αντίστοιχα στο θαλασσινό νερό απουσία των βακτηρίων αυτών. Στις φωτογραφίες 5.35 και 5.36 φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου για 7 και 42 ημέρες έκθεσης αντίστοιχα στο θαλασσινό νερό παρουσία των βακτηρίων αυτών. Επίσης στις φωτογραφίες 5.37 και 5.38 φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου μετά την απομάκρυνση της βιομεμβράνης για 7 και 42 ημέρες έκθεσης στο θαλασσινό νερό παρουσία των βακτηρίων αυτών αντίστοιχα.

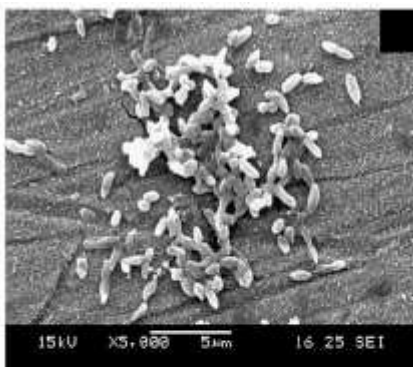
Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες 5.37 και 5.38, υπάρχουν σημάδια διάβρωσης με βελονισμούς (pitting corrosion) και όσο αυξάνει ο χρόνος έκθεσης τόσο η κατάσταση χειροτερεύει. Αυτού του είδους η τοπική διάβρωση δεν παρατηρήθηκε, όταν αφαιρέθηκε η βιομεμβράνη για τα δοκίμια που είχαν εκτεθεί σε θαλασσινό νερό απουσία των βακτηρίων αυτών. Συνεπώς η παρουσία των αερόβιων βακτηρίων *Pseudomonas* δημιουργεί προβλήματα εξαιτίας τοπικής διάβρωσης η οποία μπορεί να υπάρξει. (7)



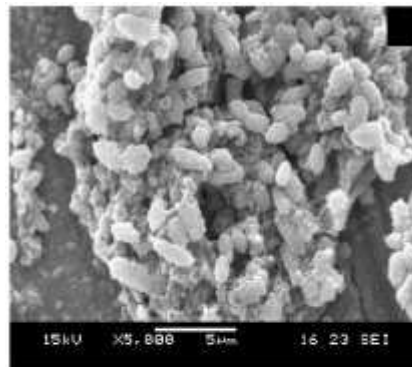
Φωτογραφία 5.33-επιφάνεια του δοκιμίου όταν το διάλυμα είναι θαλασσινό νερό χωρίς βακτήρια (χρόνος έκθεσης 7 ημέρες)



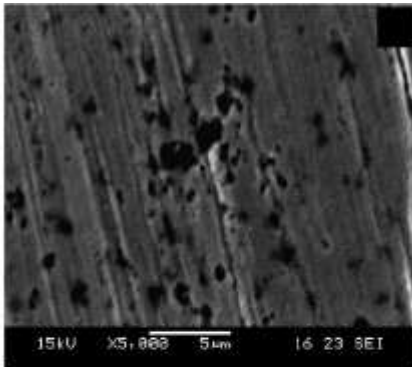
Φωτογραφία 5.34-επιφάνεια του δοκιμίου για χρόνο έκθεσης 42 ημέρες (διάλυμα χωρίς βακτήρια)



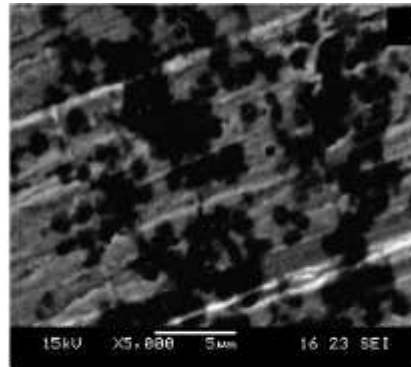
Φωτογραφία 5.35-επιφάνεια δοκιμίου για χρόνο έκθεσης 7 ημέρες και διάλυμα με βακτήρια



Φωτογραφία 5.36-επιφάνεια δοκιμίου για χρόνο έκθεσης 42 ημέρες και διάλυμα με βακτήρια



Φωτογραφία 5.37-επιφάνεια του δοκιμίου μετά την απομάκρυνση της μεμβράνης για χρόνο έκθεσης 7 ημέρες και διάλυμα με βακτήρια



Φωτογραφία 5.38-επιφάνεια δοκιμίου μετά την απομάκρυνση της μεμβράνης για χρόνο έκθεσης 42 ημέρες και διάλυμα με βακτήρια

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΕΜΠΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Section1:Copper-nickel Alloys-resistance to corrosion and biofouling(Carol A. Powell,consultant to nickel development institute) ιστοσελίδα με διεύθυνση:<http://marine.copper.org/1-intro.html>
2. The interrelation of corrosion and fouling of metals in seawater(K.D.Effird),Materials performance, vol 15,no4,pages16-25,April 1976
3. Υλικά-ξύλο-κεραμικά-πολυμερή-ειδικά θέματα για μέταλλα(Παναγιώτα Βασιλείου,Ανδρέας Ανδρεόπουλος),Αθήνα 1995
4. The corrosion behavior of copper alloys,stainless steels and titanium in seawater(F.MANSFELD,G.LIU,H.XIAO,C.H.TSAI,B.J.LITTLE),Corrosion Science,vol 36, no 12, pages 2063-2095,1994 Elsevier Science Ltd
5. Applications of electrochemical Techniques to the study of microbiologically influenced corrosion(Brenda Little,Patricia A. Wagner), Modern aspects of electrochemistry,number 34,New York 2001

6. Microbiologically induced corrosion of 70Cu-30Ni Alloy in anaerobic seawater, *Journal of electrochemical society*, 151 (7) B434-B439 (2004)
  
7. The influence of the marine aerobic *Pseudomonas* strain on the corrosion of 70/30 Cu-Ni alloy, *Corrosion science* 49(2007) pages 4352-4385

# ΕΚΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

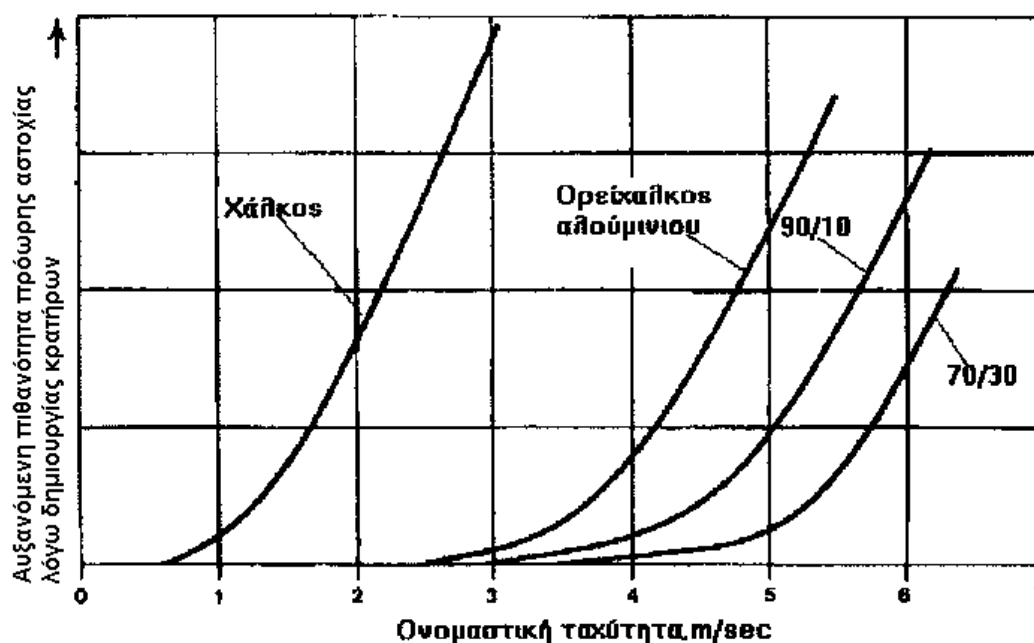
### 6.1. Αντίσταση στη μηχανική διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα κράματα χαλκού-νικελίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε σωληνώσεις θερμικών εναλλακτών καθώς και σε σωληνώσεις εμπορικών και πολεμικών πλοίων και σε άλλες εφαρμογές. Στο τρίτο κεφάλαιο έχει αναλυθεί η προστατευτικότητα της μεμβράνης προϊόντων οξείδωσης που σχηματίζεται στην επιφάνεια των κραμάτων αυτών σε στατικές συνθήκες. Όμως εκεί που χρησιμοποιούνται τα κράματα αυτά υπάρχουν συνθήκες ροής του θαλασσινού νερού με αποτέλεσμα η ταχύτητα ενδεχομένως να δημιουργεί προβλήματα στη διάβρωση. Η κατανόηση και η εύρεση κραμάτων χαλκού-νικελίου με υψηλότερη αντοχή στη μηχανική διάβρωση, θα οδηγούσε στη μείωση του ολικού βάρους του συστήματος επιτρέποντας μεγαλύτερες ταχύτητες του θαλασσινού νερού.

Τα κράματα Cu-Ni-Fe έχουν γενικά υψηλή αντίσταση στην ομοιόμορφη διάβρωση, στη διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) και στη διάβρωση χαραγής (crevice corrosion). Και αυτό εξαιτίας του προστατευτικού στρώματος προϊόντων διαβρώσεως. Όμως εάν αυτή η προστατευτική μεμβράνη αποσπαστεί για κάποιο λόγο από την επιφάνεια του κράματος, τότε στην περιοχή ασυνέχειας το κράμα είναι εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον. Ένας από τους λόγους απόσπασης της μεμβράνης αυτής είναι η αύξηση της ταχύτητας του θαλασσινού νερού. Έτσι έχουμε την δημιουργία κρατήρων (impingement attack). Το όριο της ταχύτητας όπου εξαιτίας αυτής συμβαίνει ζημιά στη προστατευτική μεμβράνη ονομάζεται ταχύτητα απόσπασης (breakway velocity). Κάθε κράμα χαλκού παρουσιάζει διαφορετική ταχύτητα απόσπασης. Στο σχήμα 6.1 φαίνεται ότι ο ορείχαλκος αλουμινίου έχει καλύτερη συμπεριφορά στη δημιουργία κρατήρων όσο αυξάνει η ταχύτητα σε σχέση με το καθαρό χαλκό. Όμως όπως φαίνεται το 90-10 και το 70-30 έχουν καλύτερη συμπεριφορά και από το χαλκό και από τον ορείχαλκο αλουμινίου με το 70-30 να υπερέχει έναντι όλων. Στον πίνακα 6.2 φαίνεται το βάθος των κρατήρων για διάφορα κράματα χαλκού. Τα συγκεκριμένα πειράματα έχουν γίνει σε σωλήνες συμπτυκνωτών σε 2 ερευνητικά κέντρα στις Η.Π.Α. και στο Ηνωμένο Βασίλειο. Το πρώτο εργαστήριο στις Η.Π.Α. ήταν το “LaQue Centre for corrosion technology (LCCT)” ενώ το δεύτερο στο Ηνωμένο Βασίλειο ήταν το “British Non Ferrous Metal Research Association Laboratories (BNFMRA)”. Και στα δύο ερευνητικά κέντρα χρησιμοποιήθηκε ορμητικό θαλασσινό νερό ταχύτητας 4.58m/sec που περιείχε αέρα 3% κατ’ όγκο. Όμως στο BNFMRA χρησιμοποιήθηκε νερό που ανανεωνόταν ενώ στο LCCT χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό νερό που δεν ανανεωνόταν. Όπως φαίνεται, η ευεργετική επίδραση του ποσοστού του σιδήρου στα κράματα 70-30 είναι σημαντική. Στο δεύτερο κεφάλαιο παράγραφος 2.7 περιγράφεται πως επιδρά στη δημιουργία κρατήρων το ποσοστό του σιδήρου στο κράμα.

Γενικά η εμπειρία έχει δείξει ότι το 90-10 μπορεί να ανταπεξέλθει επιτυχώς στη διάβρωση για ταχύτητες μέχρι 2.5m/sec. Όμως για συστήματα σωληνώσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και υψηλότερες ταχύτητες σε σωλήνες μεγαλύτερης διαμέτρου. Για παράδειγμα ο BS MA28 “Salt water piping systems in ships” προτείνει μέγιστη ταχύτητα 3.5m/sec για σωλήνες διαμέτρου 100mm ή μεγαλύτερες ενώ η μέγιστη

ταχύτητα μειώνεται σε 0.7m/sec για σωλήνες διαμέτρου 10mm ή μικρότερες. Στον πίνακα 6.3 φαίνεται η επίδραση που έχει η διάμετρος της σωλήνωσης στην οριακή ταχύτητα ή ταχύτητα απόσπασης κατά την οποία μπορεί να συμβεί τοπική διάβρωση με κρατήρες. Φαίνεται ότι όσο αυξάνει η διάμετρος, τόσο αυξάνει και η οριακή ταχύτητα. Αυτός ο πίνακας ισχύει για κράμα 90-10 στους 5 °C.



Σχήμα 6.1-σύγκριση κραμάτων χαλκού σε σχέση με τη συμπεριφορά τους στη δημιουργία κρατήρων σε συνάρτηση με την ταχύτητα του θαλασσινού νερού

Πίνακας 6.2-σύγκριση των αποτελεσμάτων στο BNFMA και στο LCCT

Υλικό	Μέσος όρος βάθους κρατήρων(mm)	
	BNFMA	LCCT
Αρσενικούχος ναυτικός ορείχαλκος	0.34	0.27
Αρσενικούχος χαλκός	0.30	-
70/30 χαλκονικέλιο, 0.04% Fe	0.11	0.22
Ορείχαλκος αλουμινίου	0.04	0.2
70/30 χαλκονικέλιο, 0.8% Fe	0.02	-
70/30 χαλκονικέλιο, 0.45% Fe	-	0.1
90/30 χαλκονικέλιο, 2% Fe	0.00	0.15

**Πίνακας 6.3-επίδραση της διαμέτρου του σωλήνα στην κρίσιμη ταχύτητα σε θαλασσινό νερό στους 5 °C για το 90/10(βάση του BSMA 18)**

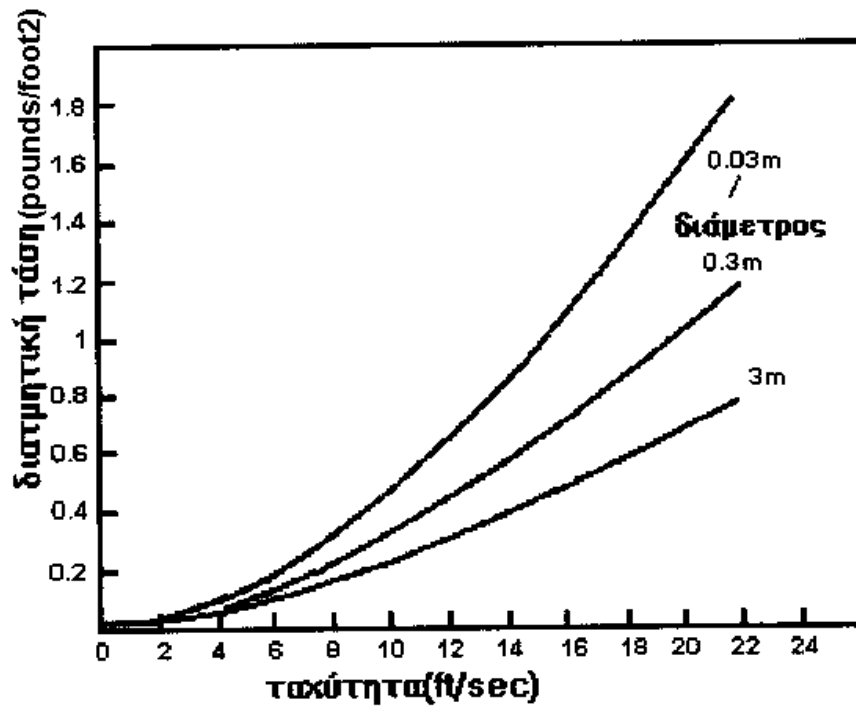
Ελάχιστη διάμετρος σωλήνα(mm)	Υπολογισμένη κρίσιμη ταχύτητα για δημιουργία κρατήρων(m/sec)
72.15	4.70
103.00	4.85
154.25	5.08
212.30	5.25
315.00	5.42
447.20	5.52

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι οι τιμές της ταχύτητας στον πίνακα 6.3 βασίζονται σε παράλληλα τεστ σε επίπεδα δείγματα και όπως φαίνεται είναι υψηλότερες από τις ταχύτητες σχεδίασης που πρέπει να εφαρμόζονται σε σωληνώσεις. Για παράδειγμα ο BS MA28 προτείνει μέγιστη ταχύτητα σχεδίασης 3.5m/sec για διάμετρο 100mm ενώ ο πίνακας 6.3 για διάμετρο 103mm δίνει τιμή 4.85m/sec. Αυτό συμβαίνει γιατί στην ταχύτητα σχεδίασης πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν και κάποιο περιθώριο για τοπικές επιδράσεις από στροβιλώδεις ροές που μπορεί να υπάρξουν, λόγω τοπικής αύξησης της ταχύτητας. Τοπική αύξηση της ταχύτητας μπορεί να συμβεί σε σημεία όπου η σωλήνωση καμπυλώνεται(bends), σε μερικές αποφράξεις του σωλήνα, σε σημεία διακλαδώσεων κ.τ.λ. Πάντως πρέπει να σημειωθεί ότι μετά από πειράματα 4 μηνών σε σωληνώσεις διαμέτρου 102mm από 90-10 και με υψηλής ακτίνας σημεία καμψής(όχι δηλαδή «απότομα» σημεία καμψής), φάνηκε ότι σε ταχύτητα ρέοντος νερού 7.3m/sec η αντίσταση στη δημιουργία κρατήρων ήταν αρκετά καλή. Όμως τα πειράματα έγιναν σε καθαρό(όχι μολυσμένο από διάφορες ουσίες) θαλασσινό νερό που περιείχε αέρα. Η ταχύτητα σχεδίασης που προτείνει ο BS MA28 και είναι 3.5m/sec σε σωλήνες διαμέτρου 100mm από 90-10, φαίνεται συντηρητική, όμως λαμβάνει υπόψιν πολλούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα το μολυσμένο θαλασσινό νερό από διάφορες ουσίες. Επίσης ο BS MA28 προτείνει μέγιστη ταχύτητα σχεδίασης 4m/sec για το κράμα 70-30 και για διαμέτρους 100mm ή μεγαλύτερες. Στο σχήμα 6.6 φαίνεται η μέγιστη ταχύτητα σχεδίασης σε συνάρτηση με τη διάμετρο του σωλήνα από 90-10(C70600).

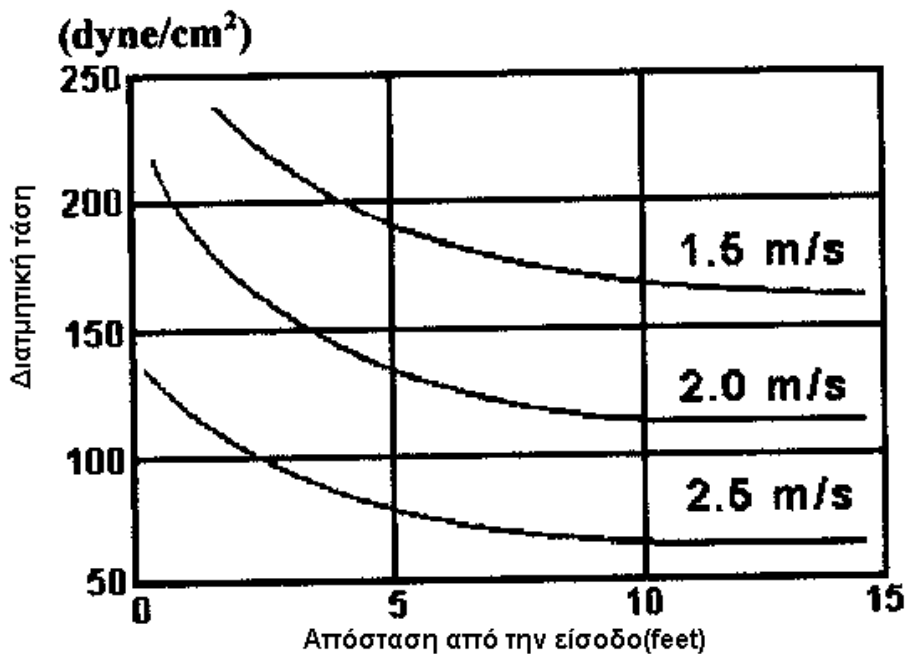
Ο Effird έδωσε μια εξήγηση για την αιτία που η προστατευτική μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης αποσπάται. Συγκεκριμένα, η κίνηση του νερού δημιουργεί μια διατμητική τάση ανάμεσα στην επιφάνεια του κράματος και του στρώματος οξειδίων που βρίσκεται από πάνω. Όσο αυξάνει η ταχύτητα του ρέοντος νερού, τόσο η διατμητική τάση αυξάνει, με αποτέλεσμα σε κάποια κρίσιμη τιμή της τάσης η μεμβράνη να καταστρέφεται. Ενδεικτικά στο σχήμα 6.4 δίνεται το γράφημα της διατμητικής τάσης σε συνάρτηση με την ταχύτητα ροής του θαλασσινού νερού για διάφορες διαμέτρους σωλήνων. Φαίνεται ότι για μεγαλύτερες διαμέτρους, οι τιμές της διατμητικής τάσης είναι χαμηλότερες, με αποτέλεσμα για μεγαλύτερες διαμέτρους σωλήνων να επιτρέπονται μεγαλύτερες ταχύτητες. Επίσης στο σχήμα 6.5 φαίνεται η διατμητική τάση σε συνάρτηση με την απόσταση από την είσοδο του σωλήνα στο συμπυκνωτή. Δηλαδή στην είσοδο του σωλήνα οι διατμητικές τάσεις που ασκούνται



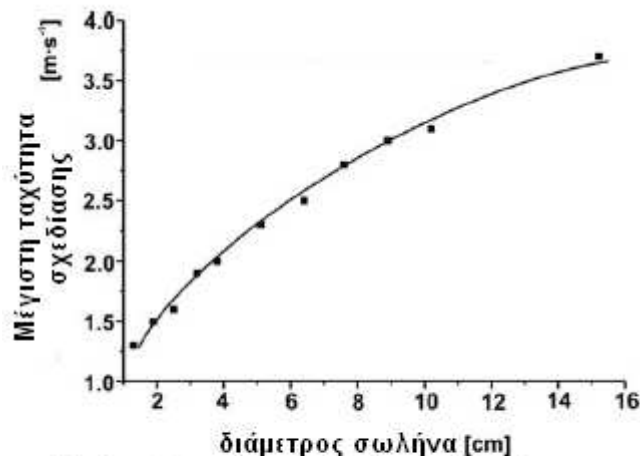
είναι σχεδόν διπλάσιες σε σχέση με τις τάσεις που ασκούνται σε απόσταση από την είσοδο. Άρα η είσοδος του σωλήνα καταπονείται περισσότερο από πλευράς διατμητικών τάσεων και έτσι δημιουργούνται πιο εύκολα κρατήρες.



Σχήμα 6.4-διατμητική τάση σε συνάρτηση με την ταχύτητα για διάφορες διαμέτρους σωλήνων



Σχήμα 6.5-διατμητική τάση σε συνάρτηση με την ταχύτητα και την απόσταση από την είσοδο του σωλήνα στο συμπυκνωτή



**Σχήμα 6.6-μέγιστη ταχύτητα σχεδίασης για το 90-10(C70600) σε συνάρτηση με τη διάμετρο του σωλήνα**

Το κράμα C72200 έχει υψηλότερη αντίσταση σε δημιουργία κρατήρων από τα C70600, C71500 και C71640. Συνεπώς για το C72200 μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταχύτητες μεγαλύτερες. Επίσης το C71640 έχει μεγαλύτερη αντίσταση από ότι το C71500. Ενδεικτικά για σωλήνες 100mm η ταχύτητα σχεδίασης για το C70600 είναι 3.5m/sec, για το C71500 είναι 4m/sec ενώ για το C72200 οι ταχύτητες σχεδίασης μπορούν και να ξεπεράσουν τα 9m/sec. Σε πειράματα 1 έτους σε φυσικό θαλασσινό νερό τα κράματα C72200 και C71640 παρουσίασαν μικρή τοπική διάβρωση (διάβρωση με βελονισμούς και διάβρωση χαραγής), ενώ τέτοιου είδους διάβρωση δεν παρατηρήθηκε για τα C70600 και C71500.

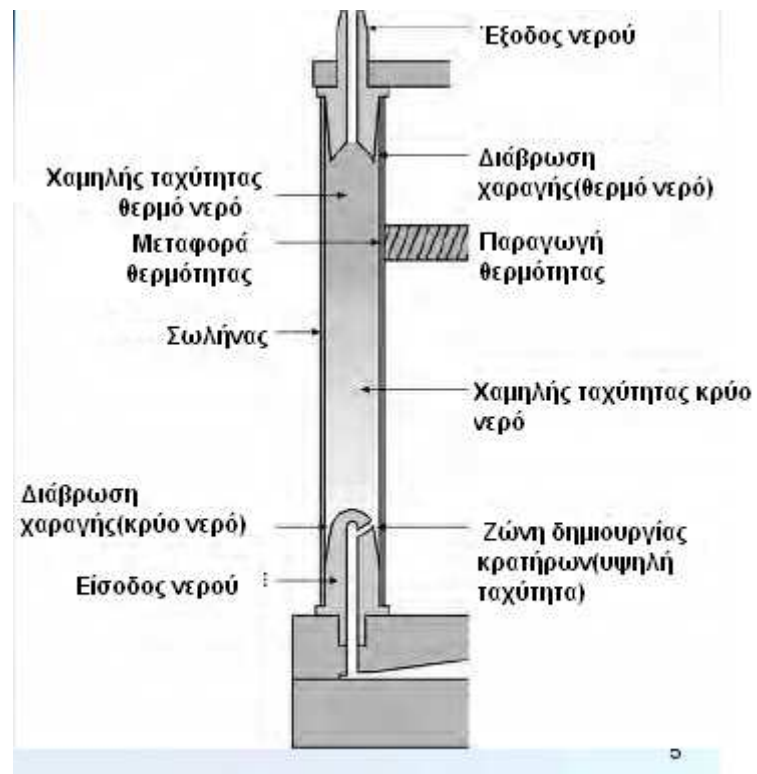
Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ η υψηλή ταχύτητα ροής του θαλασσινού νερού μπορεί να δημιουργήσει κρατήρες, η πολύ χαμηλή ταχύτητα ροής μπορεί να δημιουργήσει και αυτή προβλήματα. Αναλύσεις που έχουν γίνει για σωληνώσεις από C70600 έχουν δείξει ότι για ταχύτητες μικρότερες από 1m/sec μπορεί να συμβεί διάβρωση εξαιτίας τοπικών επικαθίσεων λόγω λάσπης και διάφορων καθιζημάτων τα οποία επικαθόνται λόγω της χαμηλής ταχύτητας. (1) (2)

## **6.2. Επίδραση της αμμωνίας, του χλωρίου, των σουλφιδίων και της προσθήκης ιόντων σιδήρου στο θαλασσινό νερό**

Όπως έχει αναφερθεί στο τέταρτο κεφάλαιο, το χλώριο δεν επιδρά σημαντικά στη διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου για στατικές συνθήκες. Αντίθετα η παρουσία αμμωνίας στο θαλασσινό νερό δείχνει να αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης ακόμα και σε στατικές συνθήκες, ενώ όσο αυξάνει ο αριθμός Reynolds και συνεπώς μειώνεται και η ταχύτητα του διαλύματος, η αύξηση είναι πιο σημαντική.

Έγιναν πειράματα στο λιμάνι του Portland στο Ηνωμένο Βασίλειο χρησιμοποιώντας την “συσσκευή του Campbell”. Αυτή η συσκευή φαίνεται στο σχήμα 6.7. Αποτελείται από 10 κατακόρυφα δείγματα από τα εξεταζόμενα κράματα υπό μορφή σωλήνα. Τα πειράματα έγιναν χρησιμοποιώντας έξι τέτοιες συσκευές (10 κατακόρυφοι σωλήνες η κάθε μία συσκευή). Στην φωτογραφία 6.8 φαίνονται οπτικά οι συσκευές αυτές. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.7, σε κάθε ύψος του σωλήνα επικρατούν και διαφορετικές συνθήκες διάβρωσης. Στο σχήμα περιγράφονται οι

διαφορετικές συνθήκες σε κάθε ύψος. Η θερμοκρασία του θαλασσινού νερού στην είσοδο του κάθε σωλήνα ήταν από 5 °C μέχρι 20 °C. Η θερμοκρασία της θερμής ζώνης(heat transfer zone) ήταν 90 °C  $\pm$  5 °C. Τα κράματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα: C70600,C71500,C72200 και C71640.



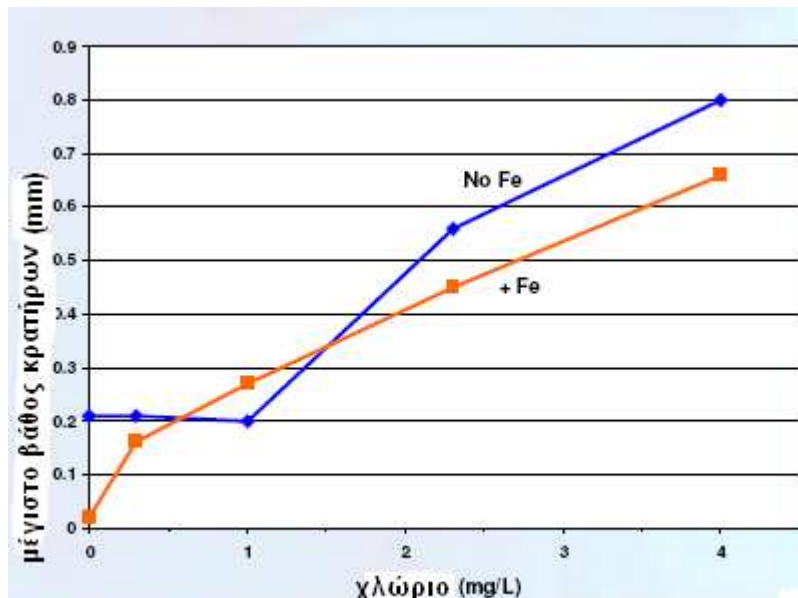
Σχήμα6.7-Συσκευή του Campbell



Φωτογραφία6.8-Συσκευές του Campbell που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα

### - Χλώριο και ιόντα σιδήρου

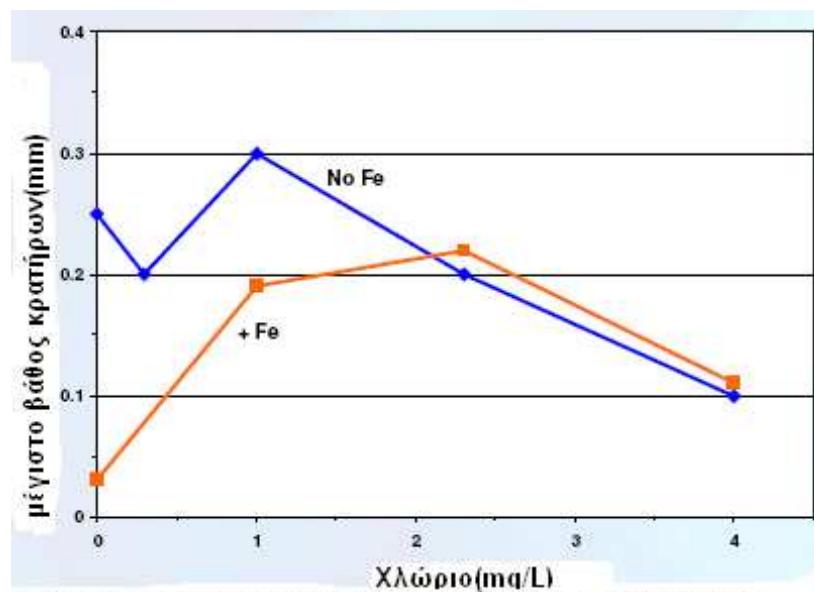
Για να μελετηθεί η επίδραση του χλωρίου και η επίδραση των ιόντων σιδήρου γινόταν προσθήκη  $\text{FeSO}_4$  στο θαλασσινό νερό για 1 ώρα κάθε ημέρα έτσι ώστε το διάλυμα να αποκτήσει μια συγκέντρωση της τάξεως του 1mg/L. Επίσης γινόταν και συνεχόμενη προσθήκη χλωρίου με συγκεντρώσεις 0.3 ,1.0 , 2.3 και 4mg/L, ενώ γίνοντουσαν και ενδιάμεσες προσθήκες χλωρίου 1mg/L για 2 ώρες κάθε 12 ώρες ή 2mg/L για 2 ώρες κάθε 12 ώρες επίσης. Στο σχήμα 6.9 φαίνεται για το C70600(90-10) το βάθος των κρατήρων που δημιουργήθηκαν σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χλωρίου για διάλυμα χωρίς ιόντα σιδήρου και για διάλυμα με ιόντα σιδήρου. Η ταχύτητα του θαλασσινού νερού ήταν 9m/sec. Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα, το βάθος των κρατήρων άρχισε να αυξάνει για συγκεντρώσεις χλωρίου μεγαλύτερες από 1mg/L(χωρίς ιόντα σιδήρου). Η προσθήκη ιόντων  $\text{Fe}^{+2}$  μείωσε αρχικά το βάθος των κρατήρων αλλά η μείωση αυτή έπαυε να υπάρχει για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χλωρίου.



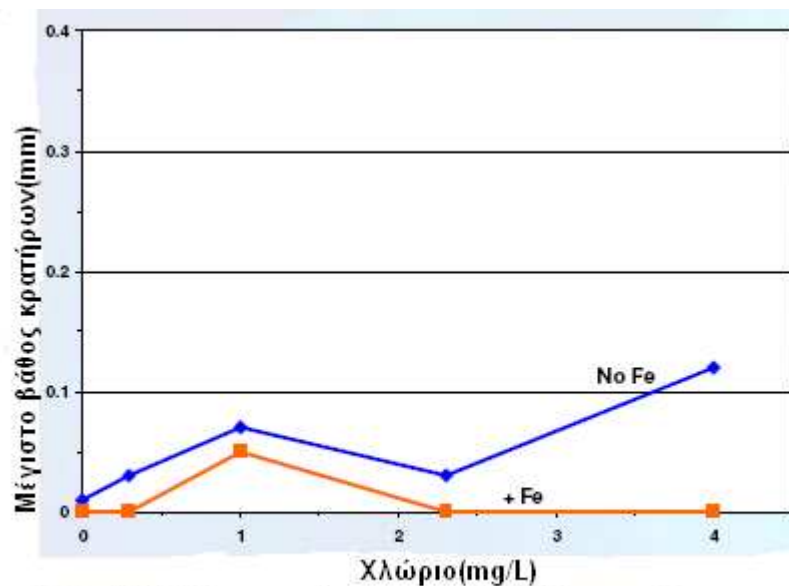
Σχήμα 6.9-μέγιστο βάθος κρατήρων (C70600) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του χλωρίου

Στο σχήμα 6.10 αναφέρονται τα ίδια στοιχεία όπως στο σχήμα 6.9 αλλά τώρα το κράμα είναι το C71500(70-30). Όπως φαίνεται, το βάθος των κρατήρων μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του χλωρίου ενώ η προσθήκη ιόντων  $\text{Fe}^{+2}$  μειώνει το βάθος των κρατήρων για χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου αλλά αυτή η επίδραση χάνεται για συγκεντρώσεις χλωρίου μεγαλύτερες από 1mg/L.

Στο σχήμα 6.11 φαίνονται τα αποτελέσματα του πειράματος για το C71640(70-30 με ποσοστό σιδήρου στο κράμα 2%, βλέπε δεύτερο κεφάλαιο). Φαίνεται καθαρά ότι αυτό το κράμα έχει πολύ υψηλή αντίσταση στη δημιουργία κρατήρων λόγω μηχανικής διάβρωσης(κινούμενο θαλασσινό νερό με 9m/sec). Η προσθήκη ιόντων στο διάλυμα μείωσε το βάθος των κρατήρων για όλες τις συγκεντρώσεις του χλωρίου.



Σχήμα6.10-βάθος κρατήρων για το C71500 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χλωρίου στο θαλασσινό νερό



Σχήμα6.11-βάθος κρατήρων για το C71640 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χλωρίου στο θαλασσινό νερό

#### Συμπεράσματα-συστάσεις για τη χρήση των κραμάτων χαλκού-νικελίου

- ο **C70600**: Συνεχόμενη προσθήκη χλωρίου μέχρι 0.5 mg/L είναι ασφαλής ακόμα και κάτω από συνθήκες στροβιλώδους ροής. Η προσθήκη σιδήρου μπορεί να βελτιώσει την αντίσταση στη μηχανική διάβρωση
- ο **C71500**: Διακοπτόμενη χλωρίωση μέχρι συγκέντρωση 2 mg/L κάθε 12 ώρες είναι προτιμητέα. Συνεχόμενη χλωρίωση μέχρι συγκέντρωση 0.5mg/L είναι ασφαλής εάν η προστατευτική μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης έχει ήδη σχηματιστεί.
- ο **C71640**: Συνεχόμενη χλωρίωση μέχρι συγκέντρωση 2mg/L είναι αποδεκτή. Δεν χρειάζεται να γίνει προσθήκη ιόντων σιδήρου.

#### - Αμμωνία,χλώριο και ιόντα σιδήρου

Στο επόμενο σέτ πειραμάτων κάτω από τις ίδιες συνθήκες,έγινε προσθήκη αμμωνιάδους θεικού άλατος έτσι ώστε το διάλυμα να αποκτήσει συγκέντρωση ιόντων αμμωνίας 0.1mg/L ή 2mg/L. Επίσης υπήρχαν και ανόδια σιδήρου έτσι ώστε το διάλυμα να αποκτήσει συγκέντρωση ιόντων σιδήρου ίση με 0.042mg/L το οποίο είναι ισοδύναμο με προσθήκη ιόντων σιδήρου 1mg/L για μια ώρα κάθε ημέρα. Γινόταν και συνεχόμενη προσθήκη χλωρίου με συγκεντρώσεις από 0 έως 0.5mg/L.

Στις φωτογραφίες 6.12 και 6.13(στο ύψος της θερμής διάβρωσης χαραγής του σωλήνα Campbell) φαίνεται η ρωγμή που δημιουργήθηκε στο C70600 για συγκέντρωση αμμωνίας 2mg/L για σωλήνες που ήταν όπως παραδόθηκαν(φωτογραφία 6.12) και για σωλήνες που βυθίστηκαν πρώτα σε οξύ προτού χρησιμοποιηθούν στα πειράματα(φωτογραφία 6.13). Σημειώνεται ότι δεν δημιουργήθηκε καμιά ρωγμή για συγκέντρωση αμμωνίας 1mg/L και σε όλους τους σωλήνες το βάθος των ρωγμών μειώθηκε με την προσθήκη ιόντων σιδήρου.

Στην προστατευτική μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης στην περιοχή των ρωγμών παρατηρήθηκε επικάλυψη χαλκού και αμμωνίας. Επίσης το βάθος των ρωγμών ήταν το ίδιο περίπου για όλα τα κράματα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.7 το θαλασσινό νερό στο ύψος αυτό έχει χαμηλή ταχύτητα με αποτέλεσμα η αμμωνία να επικάλυπται στην επιφάνεια του σωλήνα και να δημιουργεί προβλήματα τοπικής διάβρωσης. Άλλωστε σε συνθήκες χαμηλής ταχύτητας του θαλασσινού νερού έχουν παρατηρηθεί και άλλες αστοχίες των σωληνώσεων από κράματα χαλκού-νικελίου λόγω της επικάλυψης της αμμωνίας. Η παρακάτω σχέση δείχνει από αριστερά προς τα δεξιά την ανθεκτικότητα των κραμάτων χαλκού-νικελίου στην τοπική διάβρωση χαραγής λόγω παρουσίας της αμμωνίας. Δεξιά είναι τα περισσότερο ανθεκτικά και αριστερά τα λιγότερο ανθεκτικά:

**C70600 < C71640 < C71500 < C72200**



**Φωτογραφία 6.12-ρωγμή στην επιφάνεια του σωλήνα από C70600 που δεν είχε βυθιστεί σε οξύ**



**Φωτογραφία 6.13-ρωγμή στην επιφάνεια του σωλήνα από C70600 που είχε βυθιστεί σε οξύ**

### Συμπεράσματα-συστάσεις για τη χρήση των κραμάτων χαλκού-νικελίου

- ο Σε μερικές περιπτώσεις το συγκεκριμένο πρόβλημα της δημιουργίας ρωγμών λόγω της αμμωνίας λύνεται απλώς αυξάνοντας την ταχύτητα ροής του θαλασσινού νερού. Σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να απαιτείται ένα πιο ανθεκτικό κράμα.
- ο Σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να απαιτείται ένα πιο ανθεκτικό κράμα.
- ο Προσθήκη ιόντων σιδήρου μπορεί να μειώσει το πρόβλημα της δημιουργίας ρωγμών λόγω επικάθησης της αμμωνίας.

### Σουλφίδια-ιόντα σιδήρου-χλώριο

Στο επόμενο σετ πειραμάτων έγινε προσθήκη  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  έτσι ώστε το διάλυμα να αποκτήσει συγκεντρώσεις σουλφιδίων 0.01, 0.03 ή 0.1mg/L. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν ανόδια σιδήρου για να αποκτήσει το διάλυμα συγκέντρωση ιόντων σιδήρου 0.042 mg/L. Αυτή η συγκέντρωση είναι ισοδύναμη με προσθήκη ιόντων σιδήρου  $\text{Fe}^{+2}$  συγκεντρώσεως 1mg/L για 1 ώρα κάθε 1 ημέρα. Επίσης γινόταν και συνεχόμενη προσθήκη χλωρίου συγκεντρώσεως 0.25 ή 0.5mg/L. Η ταχύτητα του θαλασσινού νερού ήταν 7m/sec.

Στο σχήμα 6.14 φαίνεται το βάθος των κρατήρων για το C70600 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των σουλφιδίων χωρίς χλώριο στο διάλυμα και με χλώριο στο διάλυμα. Όπως φαίνεται το C70600 είναι ανθεκτικό. Όμως για συγκέντρωση χλωρίου 0.5mg/L έγινε διάτρηση του σωλήνα από C70600 αφού όπως φαίνεται από το σχήμα το βάθος του κρατήρα είναι ίσο με το πάχος του σωλήνα. Αντίθετα για συγκέντρωση χλωρίου 0.25mg/L δεν είχαμε κάποια επίδραση.

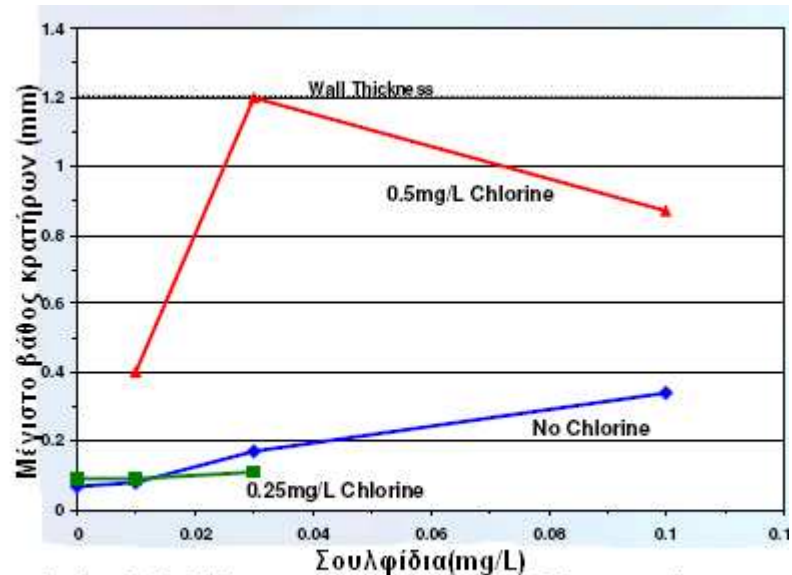
Στο σχήμα 6.15 φαίνονται τα ίδια στοιχεία με το σχήμα 6.14 μόνο που οι σωλήνες είναι από C71500(70-30). Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς το C71500 παρουσιάζει μεγαλύτερο βάθος κρατήρων από το C70600. Επίσης η προσθήκη χλωρίου μειώνει το βάθος των κρατήρων με τη μεγαλύτερη μείωση να συμβαίνει για συγκέντρωση 0.25mg/L.

Στο σχήμα 6.16 φαίνονται τα ίδια στοιχεία με το σχήμα 6.14 μόνο που το κράμα είναι το C72200. Όπως φαίνεται από το σχήμα, συγκέντρωση χλωρίου 0.25mg/L μειώνει το βάθος των κρατήρων ενώ συγκέντρωση χλωρίου 0.5mg/L αυξάνει κατά πολύ το βάθος των κρατήρων. Το C72200 από πλευράς ανθεκτικότητας σε δημιουργία κρατήρων είναι κάτι μεταξύ του C70600 και του C71500.

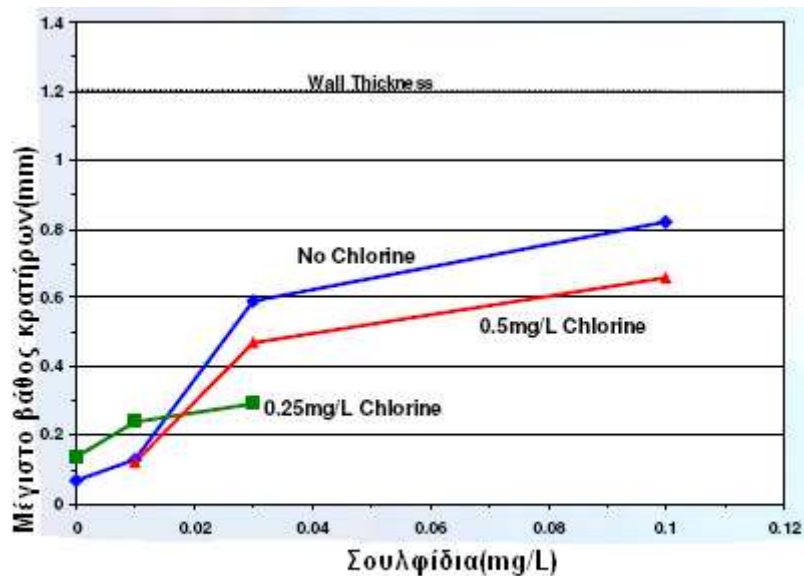
Στο σχήμα 6.17 φαίνονται τα ίδια στοιχεία με το σχήμα 6.124 μόνο που τώρα το κράμα είναι το C71640. Όπως φαίνεται αυτό το κράμα έχει μεγαλύτερο βάθος κρατήρων από τα άλλα χαλκονικέλια ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις σουλφιδίων. Αυτού του είδους η συμπεριφορά (όχι ανθεκτικό) έχει παρατηρηθεί και σε σωληνώσεις συμπυκνωτών από αυτό το κράμα. Επίσης σε όλες τις συγκεντρώσεις



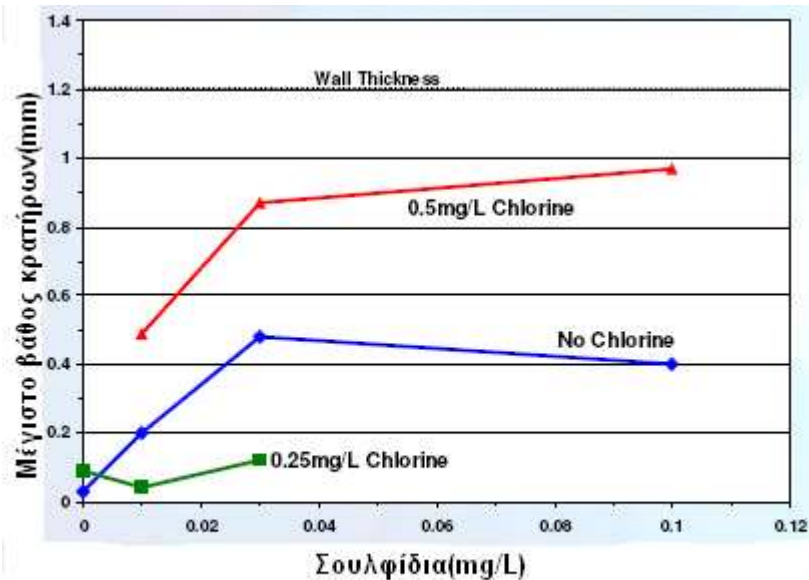
του χλωρίου έχουμε αύξηση του βάθους των κρατήρων ενώ για συγκέντρωση χλωρίου 0.5mg/L έχουμε διάτρηση του σωλήνα.



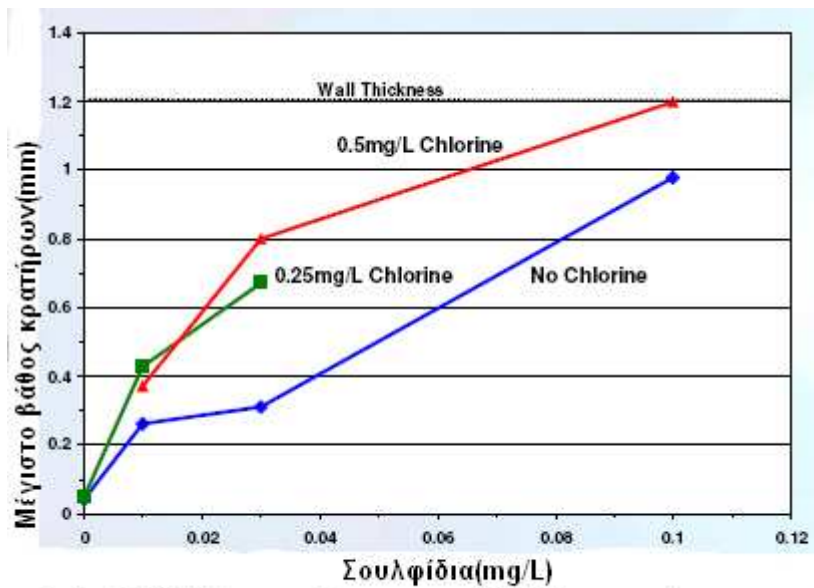
Σχήμα6.14-βάθος κρατήρων για το C70600 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των σουλφιδίων



Σχήμα6.15-βάθος κρατήρων για το C71500 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των σουλφιδίων



Σχήμα 6.16-βάθος κρατήρων για το C72200 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των σουλφιδίων



Σχήμα 6.17-βάθος κρατήρων για το C71640 σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των σουλφιδίων

### Συμπεράσματα-συστάσεις για τη χρήση των κραμάτων χαλκού-νικελίου

- ο Η σειρά ανθεκτικότητας των κραμάτων χαλκού-νικελίου(χειρότερο προς καλύτερο = αριστερά προς δεξιά) είναι: C71640 < C72200 < C71500 < C70600
- ο Όταν υπήρχε χλώριο στο διάλυμα το C71500 είχε την καλύτερη συμπεριφορά
- ο Η προσθήκη ιόντων σιδήρου δεν είχε καμιά επίδραση(θετική ή αρνητική).
- ο Η επίδραση των σουλφιδίων σχετίζεται με την ταχύτητα του θαλασσινού νερού. Έτσι όσο χαμηλότερη είναι η ταχύτητα τόσο μικρότερο είναι το βάθος των κρατήρων (3), (4), (5)

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΚΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Section1:Copper-nickel Alloys-resistance to corrosion and biofouling(Carol A. Powell,consultant to nickel development institute) ιστοσελίδα με διεύθυνση:<http://marine.copper.org/1-intro.html>
2. Effect of seawater chlorination on the erosion corrosion behaviour of CuNi90/10(W.Schleich,R.Feser,G.Schmitt,S.Haarman,K.Schier)
3. Effect of pollutants on corrosion of copper alloys in seawater ,Part 1: ammonia and chlorine (R.FRANCIS), British corrosion journal 1985,vol.20,no4
4. Effect of pollutants on corrosion of copper alloys in seawater ,Part 2:sulphide and chlorine (R.FRANCIS), British corrosion journal 1985,vol.20,no4
5. Review of BNF studies of the effect of chlorine and pollutants on the corrosion of copper alloy condenser tubes (Roger Francis and Hector Campbell)

## ΕΒΔΟΜΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

#### 7.1. Διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου C70600(90-10) και C71640(70-30 με 2% Fe) σε απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας από 20 °C έως 80 °C τόσο με την παρουσία CO<sub>2</sub> όσο και με την απουσία αυτού

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα κράματα χαλκού-νικελίου χρησιμοποιούνται σε σωληνώσεις συμπυκνωτών σε μεγάλες εγκαταστάσεις αφαλάτωσης. Μέχρι πρόσφατα διάφορα προβλήματα και αστοχίες (βλέπε όγδοο κεφάλαιο) έχουν παρουσιαστεί σε αυτού του είδους τις σωληνώσεις ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Όμως αυτού του είδους τα προβλήματα έχουν παρουσιαστεί από την πλευρά του σωλήνα όπου συμπυκνώνεται ο ατμός (vapour side corrosion). Πολλές φορές τα προβλήματα αυτά έχουν σχέση με την παρουσία CO<sub>2</sub> στον ατμό. Το CO<sub>2</sub> παράγεται σαν αποτέλεσμα αποσύνθεσης διττανθρακικών συστατικών. Για αυτό για να βρεθεί η λύση αυτών των προβλημάτων έχουν γίνει διάφορες έρευνες για να μελετηθεί η διάβρωση των κραμάτων χαλκού – νικελίου σε απεσταγμένο νερό τόσο με την παρουσία CO<sub>2</sub> όσο και με την απουσία αυτού.

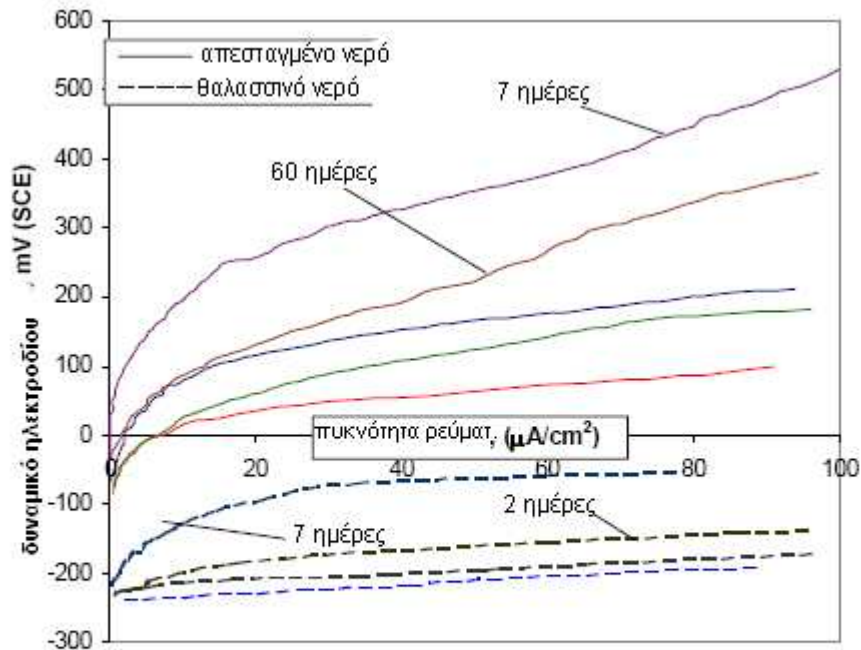
Πραγματοποιήθηκε πείραμα χρησιμοποιώντας δοκίμια από C70600 και C71640. Τα δοκίμια από C70600 ήταν ελάσματα πάχους 2.5 mm ενώ τα δοκίμια από C71640 ήταν μη χρησιμοποιημένοι σωλήνες μεταφοράς θερμότητας από μεγάλη εγκατάσταση αφαλάτωσης. Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε διάλυμα απεσταγμένου νερού σε ένα εύρος θερμοκρασίας από 20 °C έως 80 °C. Το πείραμα γινόταν είτε με την παροχή CO<sub>2</sub> είτε χωρίς την παροχή αυτού ενώ το PH μεταβαλλόταν από 5.3 έως 5.7 όταν δεν υπήρχε παροχή CO<sub>2</sub> ενώ μεταβαλλόταν από 4.0 έως 4.1 όταν υπήρχε παροχή CO<sub>2</sub>. Για να γίνει σύγκριση με τη διάβρωση των ίδιων κραμάτων στο θαλασσινό νερό, κάποια από τα δοκίμια εκτέθηκαν σε φυσικό θαλασσινό νερό.

Μετά την έκθεση στο απεσταγμένο νερό για διάφορες χρονικές περιόδους από 1 ώρα έως 67 ημέρες, κάποια δοκίμια απομακρύνθηκαν από το διάλυμα για οπτική εξέταση της επιφάνειάς τους ενώ οπτική εξέταση έγινε και για κάποια δοκίμια όπου είχε γίνει ανοδική πόλωση προτού απομακρυνθούν από το διάλυμα. Η ανοδική πόλωση έγινε μεταβάλλοντας το δυναμικό προς τη θετική κατεύθυνση από το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  μέχρι ένα δυναμικό όπου η μετρούμενη πυκνότητα του ρεύματος ήταν 500  $\mu A/cm^2$ . Ο ρυθμός μεταβολής του δυναμικού ήταν 15mV/min. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το SCE.

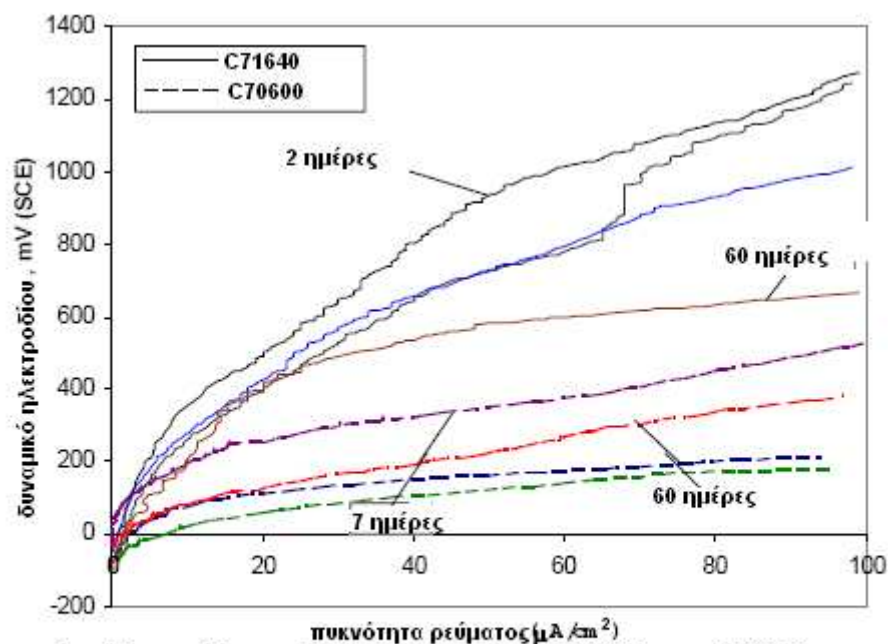
Στο σχήμα 7.1 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανοδικής πόλωσης, τόσο σε απεσταγμένο νερό όσο και στο θαλασσινό νερό σε θερμοκρασία 20 °C για το C70600. Από το σχήμα φαίνεται ότι τόσο σε απεσταγμένο νερό όσο και στο θαλασσινό νερό, η πυκνότητα του ρεύματος και ως εκ τούτου και ο ρυθμός διάβρωσης είναι σε υψηλότερες τιμές για χρόνο έκθεσης 1 ώρας από όσο για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα. Έτσι συμπεραίνεται ότι σχηματίζεται και στο απεσταγμένο νερό ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης το οποίο προστατεύει το κράμα από το διαβρωτικό περιβάλλον.

Στο σχήμα 7.2 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανοδικής πόλωσης για το C70600 και για το C71640 για διάφορους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα του απεσταγμένου

νερού στους 20 °C. Όπως φαίνεται από το σχήμα, μετά από 1 ώρα έκθεσης στο διάλυμα του δοκιμίου από C70600, δεν υπάρχει κάποιο πλεονέκτημα έναντι της διάβρωσης. Δηλαδή δεν έχει ακόμα σχηματιστεί η μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης στην επιφάνεια του κράματος. Φαίνεται καθαρά ότι το C70600 επιδεικνύει μικρότερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση από το C71640 για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα μεγαλύτερους από 1 ώρα.

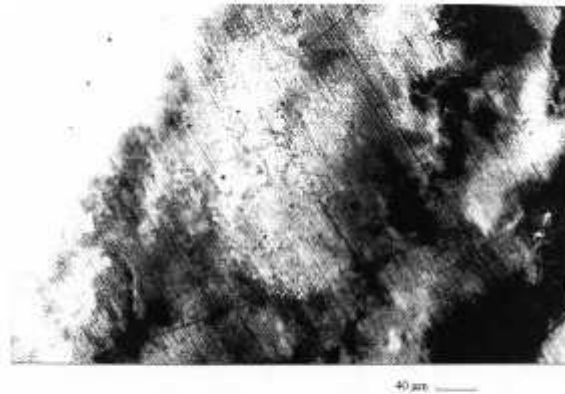


Σχήμα 7.1-καμπύλες ανοδικής πόλωσης για το C70600 στους 20 βαθμούς Κελσίου στο απεσταγμένο νερό και στο θαλασσινό νερό. (στις καμπύλες όπου δεν υπάρχει ένδειξη, ο χρόνος έκθεσης είναι 1 ώρα).

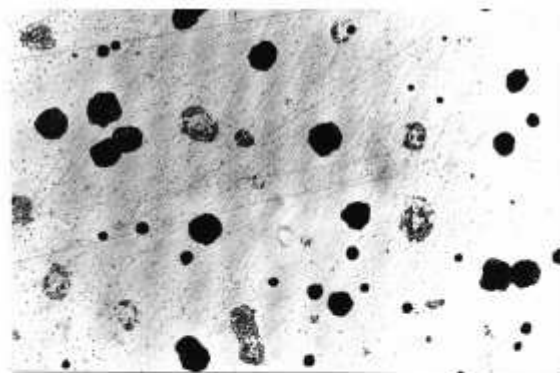


σχήμα 7.2-καμπύλες ανοδικής πόλωσης για το C70600 και το C71640 στους 20 βαθμούς Κελσίου στο απεσταγμένο νερό (στις καμπύλες που δεν υπάρχει ένδειξη, ο χρόνος έκθεσης είναι 1 ώρα).

Μετά από 7 ημέρες έκθεσης στο απεσταγμένο νερό, τα δοκίμια από C70600 που απομακρύνθηκαν από το διάλυμα χωρίς να έχει γίνει ανοδική πόλωση, δείχνουν να έχουν στην επιφάνειά τους ένα παχύ μή συνεχές στρώμα προϊόντων διάβρωσης (φωτογραφία 7.3) το οποίο, κατά πάσα πιθανότητα, είναι υπεύθυνο για την καλύτερη συμπεριφορά των δοκιμίων αυτών σε σύγκριση με τα δοκίμια από C70600 τα οποία είχαν υποστεί ανοδική πόλωση στον ίδιο χρόνο έκθεσης στο διάλυμα στους 20 °C. Επίσης η μικροσκοπική εξέταση των δοκιμίων από C70600 τα οποία είχαν υποστεί ανοδική πόλωση μετά από 7 ημέρες έκθεσης στο διάλυμα, έδειξε ότι υπάρχει διάβρωση με βελονισμούς στην επιφάνειά τους (φωτογραφία 7.4).

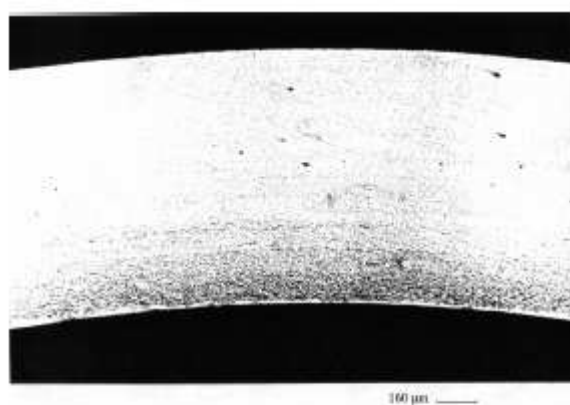


**Φωτογραφία 7.3-επιφάνεια του C70600 μετά από 7 ημέρες έκθεσης στο απεσταγμένο νερό στους 20 βαθμούς Κελσίου**

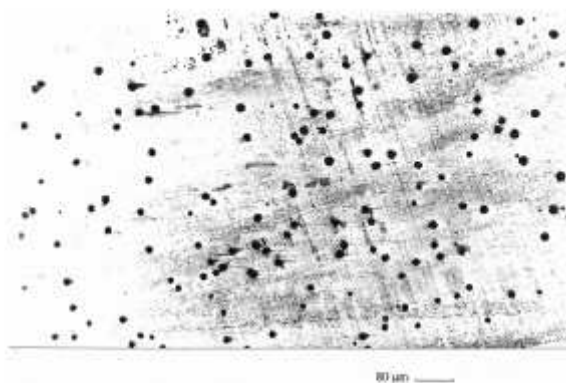


**Φωτογραφία 7.4-βελονισμοί στην επιφάνεια του C70600 μετά από 7 ημέρες έκθεσης στο απεσταγμένο νερό στους 20 βαθμούς Κελσίου και ακολουθούμενη ανοδική πόλωση**

Στη φωτογραφία 7.5 φαίνεται το παχύ στρώμα των προϊόντων διαβρωσης για τα δοκίμια από C71640 τα οποία δεν είχαν υποστεί ανοδική πόλωση και για χρόνο έκθεσης στο διάλυμα 2 ημερών. Στη φωτογραφία 7.6 φαίνεται διάβρωση με βελονισμούς στην επιφάνεια του C71640 το οποίο είχε υποστεί ανοδική πόλωση και για χρόνο έκθεσης 2 ημερών στο διάλυμα. Στις φωτογραφίες 7.7 και 7.8 φαίνεται διάβρωση με βελονισμούς στην επιφάνεια των δοκιμίων από C71640 μετά από 60 ημέρες έκθεσης στο διάλυμα χωρίς να υποστούν ανοδική πόλωση και για ακολουθούμενη ανοδική πόλωση αντίστοιχα. Φαίνεται λοιπόν ότι τα κράματα χαλκού-νικελιού παρουσιάζουν διάβρωση με βελονισμούς όταν διαβρωτικό περιβάλλον είναι το απεσταγμένο νερό ακόμα και όταν η επιφάνειά τους έχει καλυφθεί απο το στρώμα προϊόντων οξειδωσης.

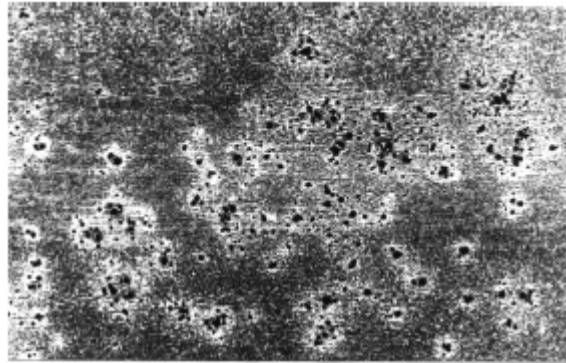


**Φωτογραφία 7.5-επιφάνεια του C71640 μετά από 2 ημέρες έκθεσης στο απεσταγμένο νερό στους 20 βαθμούς κελσίου**

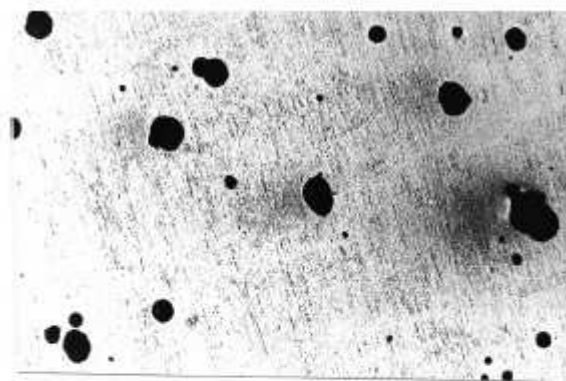


**Φωτογραφία 7.6-βελονισμοί στην επιφάνεια του C71640 μετά από 2 ημέρες έκθεσης στο απεσταγμένο νερό στους 20 βαθμούς κελσίου και ακολουθούμενη ανοδική πόλωση**





**Φωτογραφία 7.7-επιφάνεια του C71640 μετά από 60 ημέρες έκθεσης στο απεσταγμένο νερό στους 20 βαθμούς Κελσίου**



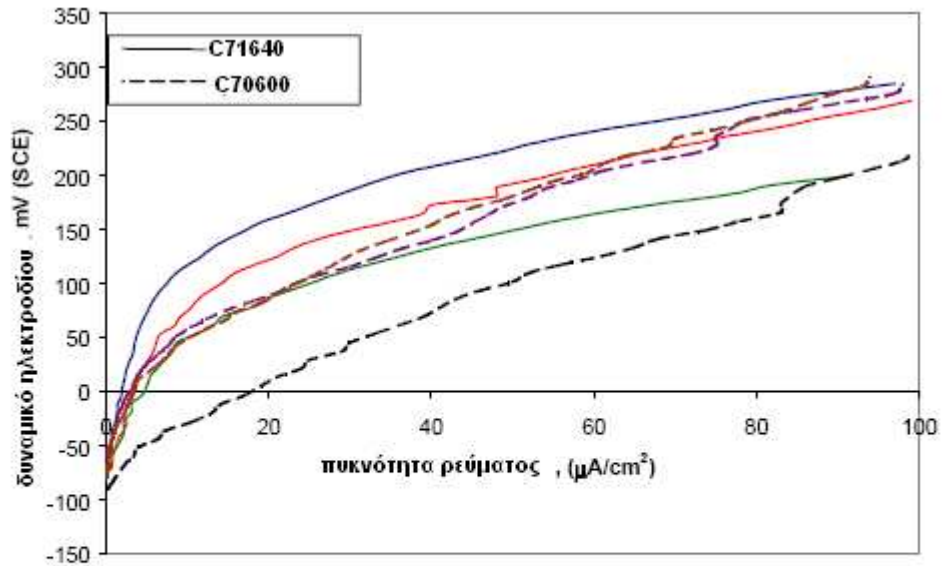
**Φωτογραφία 7.8-επιφάνεια του C71640 μετά από 60 ημέρες έκθεσης στο απεσταγμένο νερό στους 20 βαθμούς Κελσίου και ακολουθούμενη ανοδική πόλωση**

Στο σχήμα 7.9 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης μετά από 1 ώρα έκθεσης των δοκιμίων από C70600 και C71640 σε απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 50 °C. Από αυτό το σχήμα φαίνεται ότι στους 50 °C η συμπεριφορά στη διάβρωση του C70600 δε διαφέρει πολύ σε σύγκριση με τους 20 °C (σχήμα 7.2) για χρόνο έκθεσης στο διάλυμα 1 ώρα. Αντίθετα το C71640 επιδεικνύει πιο υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης στους 50 °C από ότι στους 20 °C.

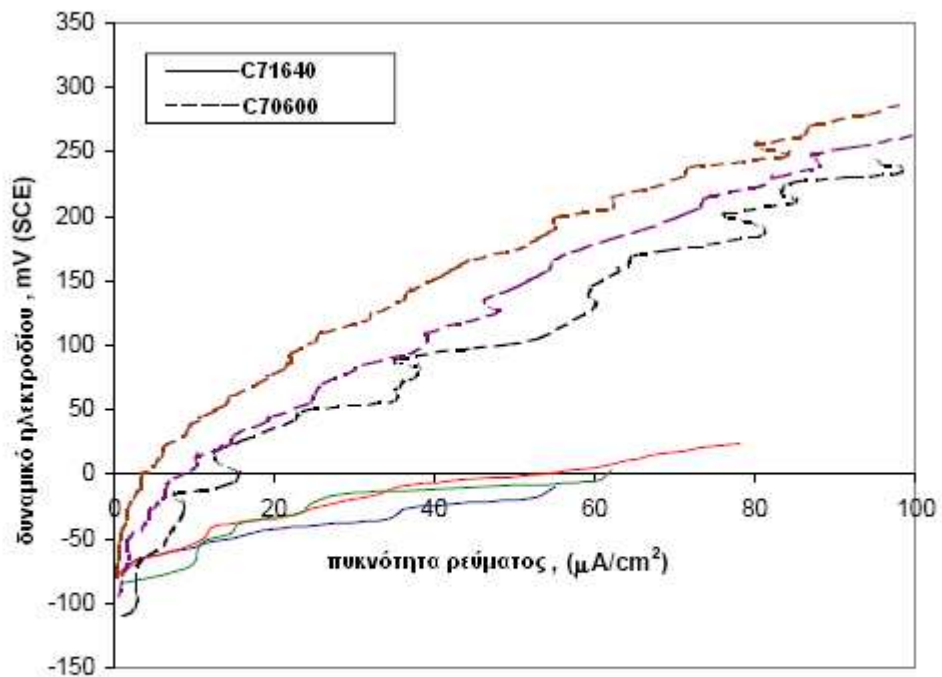
Στο σχήμα 7.10 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης των δοκιμίων από C70600 και C71640 μετά από 1 ώρα έκθεση σε απεσταγμένο νερό στο οποίο γινόταν παροχή CO<sub>2</sub> στους 50 °C. Φαίνεται ότι το C71640 επιδεικνύει πιο ενεργή διαβρωτική συμπεριφορά σε σύγκριση με το C70600 το οποίο περιέχει λιγότερο νικέλιο. Παρόμοια συμπεριφορά υπάρχει και στους 20 °C όταν υπάρχει CO<sub>2</sub> στο διάλυμα για



1 ώρα έκθεση. Έτσι φαίνεται ότι το C71640 παρουσιάζει χαμηλότερη αντίσταση στη διάβρωση σε σύγκριση με το C70600 όταν στο απεσταγμένο νερό υπάρχει CO<sub>2</sub>. Βέβαια η σύγκριση αυτή ισχύει για χρόνο έκθεσης στο διάλυμα 1 ώρας.

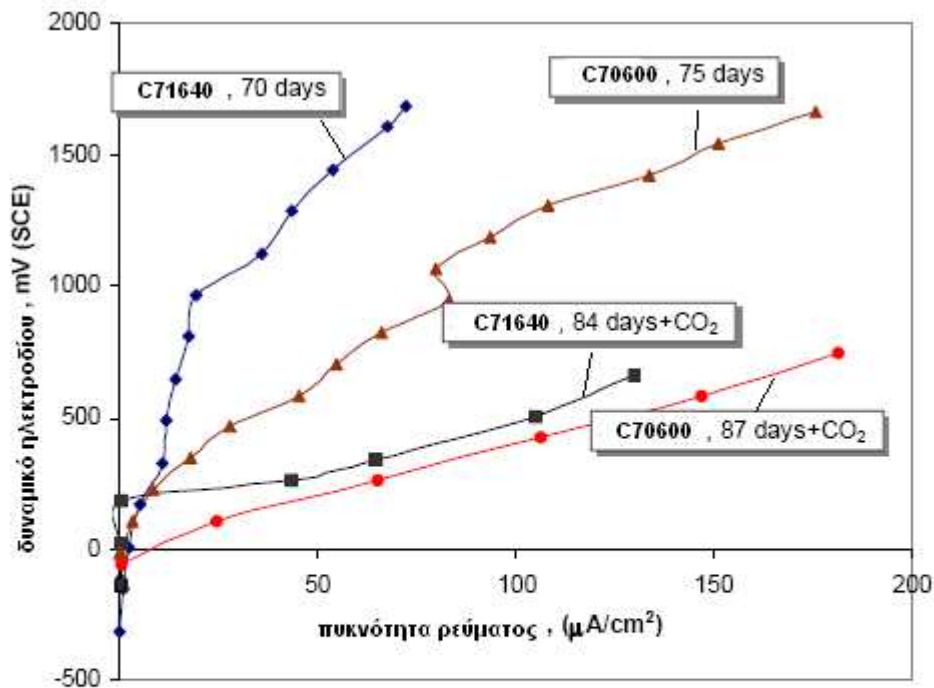


Σχήμα 7.9-καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τα δοκίμια από C70600 και C71640 σε απεσταγμένο νερό στους 50 βαθμούς κελσίου μετά από χρόνο έκθεσης 1 ώρας

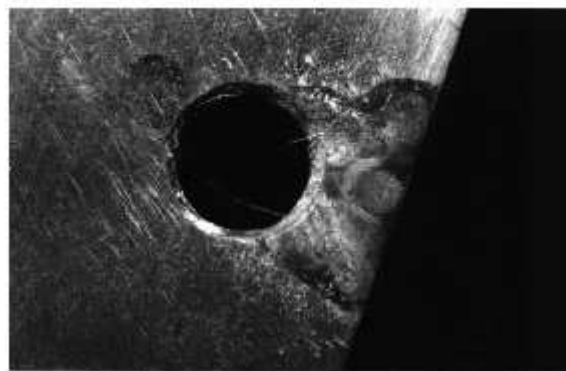


Σχήμα 7.10-καμπύλες ανοδικής πόλωσης των δοκιμίων από C70600 και C71640 σε απεσταγμένο νερό με την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα στους 50 βαθμούς κελσίου για χρόνο έκθεσης την 1 ώρα

Στο σχήμα 7.11 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης για τα δοκίμια από C70600 και C71640 για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης (70-87 ημέρες) στους 20 °C. Από αυτό το σχήμα φαίνεται ότι η παρουσία CO<sub>2</sub> στο διάλυμα αυξάνει την πυκνότητα του ρεύματος.



σχήμα7.11-καμπύλες ανοδικής πόλωσης για το C70600 και για το C71640 σε απεσταγμένο νερό με την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα και απουσία αυτού στους 20 βαθμούς κελσίου



Φωτογραφία7.12-επιφάνεια του C70600 μετά από 20 ημέρες έκθεσης σε απεσταγμένο νερό σε θερμοκρασία 80 βαθμούς κελσίου

Στο σχήμα 7.12 φαίνεται η ύπαρξη διάβρωσης χαραγής(crevice corrosion) στην επιφάνεια του C70600 για 20 ημέρες έκθεσης σε απεσταγμένο νερό στους 80 °C. Αυτού του είδους η διάβρωση συνέβει τόσο όταν στο νερό γινόταν παροχή CO<sub>2</sub> όσο και όταν δεν υπήρχε CO<sub>2</sub>. (1)

Από τα παραπάνω μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

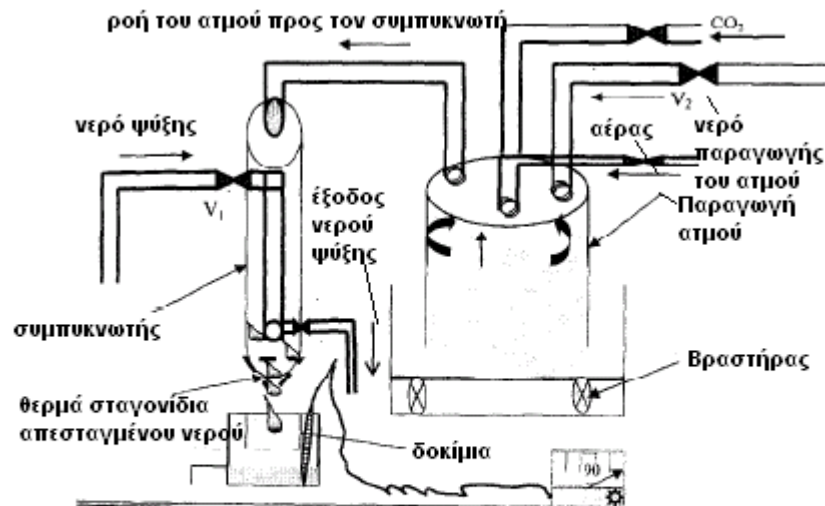
- Το C71640 επιδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε απεσταγμένο νερό στους 20 °C σε σύγκριση με το C70600. Όμως το εύρος της υπεροχής του C71640 σε σύγκριση με το C70600 μειώνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C
- Και τα 2 κράματα είναι επιδεκτικά σε διάβρωση με βελονισμούς μετά από χρόνο έκθεσης πολλών εβδομάδων ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Η παρουσία του CO<sub>2</sub> στο απεσταγμένο νερό μειώνει την αντίσταση στην διάβρωση και των 2 κραμάτων και για μικρούς χρόνους έκθεσης το C71640 παρουσιάζει χαμηλότερη αντίσταση στη διάβρωση σε σύγκριση με το C70600.
- Και τα 2 κράματα είναι επιδεκτικά στη διάβρωση χαραγής σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι τους 80 °C. (1)

## **7.2. Διάβρωση των C70600 και C71640 σε συνθήκες διάβρωσης από την πλευρά συμπύκνωσης του ατμού(varour side corrosion) στους 90-95 °C τόσο με την παρουσία CO<sub>2</sub> και αέρα όσο και με την απουσία αυτών**

Σε πείραμα που έγινε, χρησιμοποιήθηκαν πάλι δοκίμια από C70600 και C71640 διότι αυτά τα κράματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε σωληνώσεις εγκαταστάσεων αφαλάτωσης. Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από C70600 με τη μορφή ελάσματος πάχους 2.5 mm και διαστάσεων 1.6cm x 1.6 cm. Τα δοκίμια από C71640 ήταν από αχρησιμοποίητους σωλήνες εγκαταστάσεων αφαλάτωσης οι οποίοι είχαν διάμετρο 25 mm. Στο σχήμα 7 φαίνεται η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα. Αυτή η συσκευή εξομοιώνει όσο το δυνατόν, τις συνθήκες διάβρωσης από την πλευρά της συμπύκνωσης του ατμού που συμβαίνει σε μια εγκατάσταση αφαλάτωσης. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, υπάρχει συνεχόμενη τροφοδοσία του νερού που ψύχει τον ατμό στον συμπυκνωτή ενώ υπάρχει και μηχανή παραγωγής ατμού ο οποίος τελικά συμπυκνώνεται στον συμπυκνωτή. Ταυτόχρονα υπάρχει και η δυνατότητα παροχής CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> και αέρα στο σύστημα. Στο δοχείο όπου συμπυκνώνεται ο ατμός και πέφτουν τα σταγονίδια του παραγόμενου απεσταγμένου νερού, υπάρχουν τα εξεταζόμενα δοκίμια τα οποία χρησιμοποιούνται στο πείραμα. Η θερμοκρασία διατηρείται σε ένα εύρος από 90 έως 95 °C. Έτσι δημιουργείται στην επιφάνεια των δοκιμίων μια μεμβράνη της οποίας μετράται αρκετά συχνά το PH.

Μερικά από τα πειράματα γίνονται χρησιμοποιώντας μόνο ατμό ο οποίος συμπυκνώνεται και παράγεται το απεσταγμένο νερό ενώ σε άλλα γίνεται παροχή CO<sub>2</sub> ή αέρα ή και των δύο στο σύστημα έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση που έχουν στη διάβρωση των δοκιμίων. Στο τέλος των πειραμάτων, τα δοκίμια ξεπλύθηκαν σε μεθανόλη, στεγνώθηκαν στον αέρα και εξετάστηκαν με τη μέθοδο της οπτικής μικροσκοπίας. Ακολούθως τα δοκίμια βυθίστηκαν σε οξύ όπου διαλύθηκε η

μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης χωρίς να αλλοιωθεί το κράμα. Μετά ξεπλύθηκαν σε νερό και μεθανόλη, στεγνώθηκαν και ξαναζυγίστηκαν έτσι ώστε να βρεθεί η απώλεια βάρους που υπήρξε λόγω της διάβρωσης, ενώ εξετάστηκαν πάλι μικροσκοπικά. Να σημειωθεί εδώ ότι τα δοκίμια προτού χρησιμοποιηθούν στο πείραμα είχαν ζυγιστεί για να βρεθεί το βάρος τους.



Σχήμα 7.13-συσσκευή εξομίωσης συνθηκών διάβρωσης από την πλευρά της συμπύκνωσης του ατμού

Στον πίνακα 7.14 φαίνεται η απώλεια βάρους των δοκιμίων από C70600 και C71640 για 24 και 48 ώρες λειτουργίας της συσκευής. Στον πίνακα 7.15 φαίνεται η απώλεια βάρους των δοκιμίων από τα συγκεκριμένα κράματα όταν παρέχεται στο σύστημα CO<sub>2</sub> ή CO<sub>2</sub> και αέρας ταυτόχρονα για διάρκεια λειτουργίας της συσκευής 69 και 72 ώρες. Φαίνεται λοιπόν από τον πίνακα 7.14 ότι το C70600 έχει μεγαλύτερη απώλεια βάρους από το C71640 ενώ το μετρούμενο PH ήταν 5.9-6.0. Με την παροχή CO<sub>2</sub> στο σύστημα, η απώλεια βάρους και των 2 κραμάτων αυξήθηκε σε σύγκριση με την παραγωγή απεσταγμένου νερού χωρίς την παροχή CO<sub>2</sub>. Όταν όμως έγινε το πείραμα με ταυτόχρονη παροχή αέρα και CO<sub>2</sub>, η απώλεια βάρους μειώθηκε σε σύγκριση με το πείραμα στο οποίο γινόταν παροχή μόνο CO<sub>2</sub>. Επίσης συμπεραίνεται ότι η υπεροχή του C71640 έναντι του C70600 που υπάρχει στο απεσταγμένο νερό, δεν υφίσταται πλέον όταν γίνεται παροχή CO<sub>2</sub> στο σύστημα. Για τις συνθήκες του πειράματος του πίνακα 7.15, το PH μεταβαλλόταν από 4.8 έως 5.0, γεγονός που δείχνει την αυξημένη οξύτητα του νερού όταν υπάρχει CO<sub>2</sub>.

Στη φωτογραφία 7.16 φαίνεται η επιφάνεια του C70600 μετά από 24 ώρες λειτουργίας της συσκευής. Στη φωτογραφία 7.18 φαίνεται η επιφάνεια του C70600 μετά από 48 ώρες λειτουργίας της συσκευής. Στη φωτογραφία 7.18 φαίνεται η επιφάνεια του C70600 μετά από 69 ώρες λειτουργίας της συσκευής και την παροχή CO<sub>2</sub> στο σύστημα.

**Πίνακας 7.14-απώλεια βάρους σε απεσταγμένο νερό στους 90-95 °C**

Δοκίμιο	Διάρκεια πειράματος(ώρες)	Απώλεια βάρους(mg/cm <sup>2</sup> )
C70600	24	0.50
C70600	24	0.50
C71640	24	0.00
C71640	24	0.04
C70600	48	0.62
C71640	48	0.23

**Πίνακας 7.15-απώλεια βάρους σε απεσταγμένο νερό με την παροχή CO<sub>2</sub> ή παροχή CO<sub>2</sub> και αέρα ταυτόχρονα στους 90-95 °C**

Δοκίμιο	Παροχή αερίου	Διάρκεια πειράματος(ώρες)	Απώλεια βάρους(mg/cm <sup>2</sup> )
C70600	CO <sub>2</sub>	69	1,81
C71640	CO <sub>2</sub>	69	1,63
C70600	CO <sub>2</sub> + αέρας	72	0,54
C70600	CO <sub>2</sub> + αέρας	72	0,46



0.5 mm

**Φωτογραφία 7.16-επιφάνεια του C70600 μετά από 24 ώρες λειτουργίας της συσκευής χωρίς την παροχή αερίων**



0.1 mm

Φωτογραφία 7.17-επιφάνεια του C70600 μετά από 48 ώρες λειτουργίας της συσκευής χωρίς τη παροχή αερίων



Φωτογραφία 7.18-επιφάνεια του C70600 μετά από 69 ώρες λειτουργίας της συσκευής και την παροχή διοξειδίου του άνθρακα στο σύστημα

### Συμπεράσματα:

- Σε συνθήκες διάβρωσης από την πλευρά συμπύκνωσης του ατμού (vapour side corrosion) το C71640 είναι περισσότερο ανθεκτικό από το C70600 στους 90-95 °C.
- Η παροχή CO<sub>2</sub> στο σύστημα αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης και στα δύο εξεταζόμενα κράματα ενώ η υπεροχή του C71640 έναντι του C70600 δείχνει να μην υπάρχει πλέον. Φαίνεται λοιπόν ότι κάποια συμπεράσματα που είχαν εξαχθεί στην ενότητα 7.1 για θερμοκρασίες μέχρι τους 80 °C ισχύουν και για θερμοκρασίες από 90 °C έως 95 °C.

- Πρέπει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι για αυτού του είδους την διάβρωση το ποσοστό του σιδήρου στο κράμα 70-30 δεν επιδρά. Δηλαδή τα ίδια ισχύουν και για το κράμα C71500 το οποίο περιέχει 0.6% Fe. Δηλαδή η συμπεριφορά των κραμάτων C71640 και C71500 είναι σχεδόν η ίδια. (2)

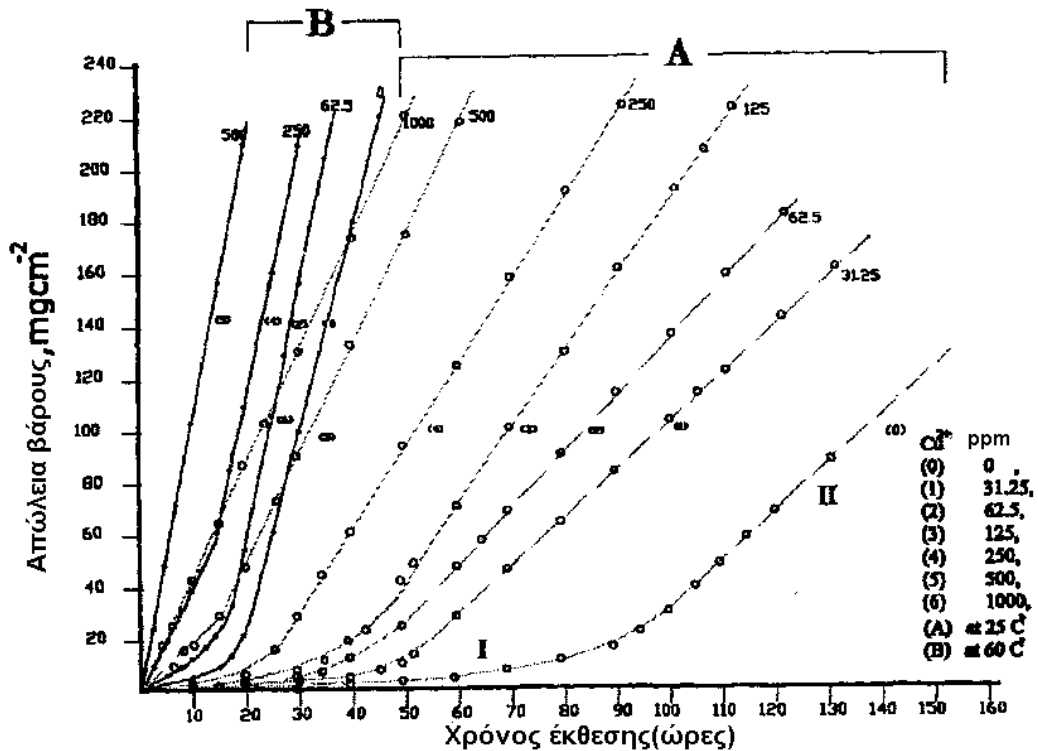
### 7.3. Διάβρωση του C70600(90-10) και του C71500(70-30 με 0.6% Fe) μέσα σε διάλυμα HCl το οποίο περιέχει αέρα

Πρακτικά όλο το πόσιμο νερό στη πόλη Abu Dhabi στα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα παράγεται από αφαλάτωση θαλασσινού νερού από τον Αραβικό κόλπο. Για την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού, χρησιμοποιούνται μεγάλες εγκαταστάσεις. Ένα από τα κύρια προβλήματα που έχουν παρατηρηθεί σε αυτές τις εγκαταστάσεις αφαλατώσεως είναι οι διάφορες αλκαλικές επικαθήσεις στο εσωτερικό των σωληνώσεων των συμπυκνωτών. Αυτές οι επικαθήσεις είναι κυρίως  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{Mg(OH)}_2$  οι οποίες εμποδίζουν τη ροή του νερού και δυσκολεύουν τη μεταφορά θερμότητας η οποία πρέπει να γίνει έτσι ώστε να συμπυκνωθεί ο ατμός και να παραχθεί το απεσταγμένο νερό. Έτσι λοιπόν για να λυθεί αυτό το πρόβλημα και να απομακρυνθούν αυτού του είδους οι επικαθήσεις στη σωλήνωση, χρησιμοποιούνται διάφορες ουσίες μέσα στο ρέον αλατόνερο οι οποίες εμποδίζουν το σχηματισμό αυτών των επικαθήσεων. Παρόλα αυτά οι επικαθήσεις αυτές δημιουργούνται στην επιφάνεια του σωλήνα και κάνουν την εγκατάσταση αφαλάτωσης αντιοικονομική. Έτσι κατά κάποια χρονικά διαστήματα κρίνεται απαραίτητο να προστεθεί κάποιο οξύ στο θαλασσινό νερό, συνήθως HCl, έτσι ώστε να διαλυθούν οι επικαθήσεις στην επιφάνεια του σωλήνα. Έτσι λοιπόν κρίνεται σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση που έχει το διάλυμα HCl στη διάβρωση των σωλήνων από κράματα χαλκού-νικελίου.

Για το παρακάτω πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από C70600 και C71500. Το διάλυμα όπου εκτέθηκαν τα δοκίμια ήταν διάλυμα HCl 0.1 M (PH=1.0) ενώ ο ρυθμός διάβρωσης μελετήθηκε με τη μέθοδο της απώλειας βάρους σε θερμοκρασίες 25 °C και 60 °C. Επίσης επειδή λόγω των χημικών αντιδράσεων που γίνοντουσαν στο πείραμα, το PH αυξανόταν, ριχνόταν HCl έτσι ώστε το PH να διατηρείται σταθερό. Ταυτόχρονα με τη μέθοδο της απώλειας βάρους, γινόταν και ανάλυση του διαλύματος στο οποίο διαβρώνονταν τα δοκίμια έτσι ώστε να βρεθεί η περιεκτικότητα των συστατικών χαλκού και νικελίου. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για αυτή την ανάλυση ήταν η μέθοδος x-ray. Επίσης για να μελετηθεί η επίδραση των ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  έγιναν και πειράματα στο ίδιο διάλυμα HCl στο οποίο έριχναν ποσότητες  $\text{CuCl}_2$ .

Στο σχήμα 7.19 φαίνεται η απώλεια βάρους των δοκιμίων από C71500 σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα στις θερμοκρασίες 25 °C και 60 °C για διάφορες ποσότητες ιόντων χαλκού καθώς και για μηδενική προστιθέμενη ποσότητα στο διάλυμα. Παρόμοια συμπεριφορά με το σχήμα 7.19 είχαν και τα δοκίμια από C70600.

Στον πίνακα 7.20 φαίνονται οι λόγοι Ni/Cu μέσα στο διάλυμα στους 25 °C για διάφορους χρόνους έκθεσης για τα δοκίμια από C70600 και C71500.



Σχήμα 7.19-απώλεια βάρους του C71500 σε διάλυμα HCl 0.1 M το οποίο περιέχει αέρα σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διάλυμα απουσία προσπιθέμενων ιόντων χαλκού και παρουσία αυτών. Καμπύλες A: θερμοκρασία 25 βαθμοί κελσίου, καμπύλες B: θερμοκρασία 60 βαθμοί κελσίου

Πίνακας 7.20-λόγος Ni:Cu μέσα στο διάλυμα HCl 0.1 M στους 25 °C για διάφορους χρόνους έκθεσης

Χρόνος έκθεσης στο διάλυμα	Λόγος Ni:Cu C70600	Λόγος Ni:Cu C71500
20	0.1637	0.6330
44	0.1276	0.4763
91	0.1257	-
165	0.1286	0.4741
θεωρητικός	0.1187	0.4477

**Σημείωση:** Ο όρος θεωρητικός χρόνος έκθεσης στο διάλυμα σημαίνει ότι ο λόγος Ni:Cu στο διάλυμα είναι ίσος με τον λόγο Ni:Cu στο κράμα. Δηλαδή όταν δεν υπάρχει το φαινόμενο της απονικέλωσης.

#### Συμπεράσματα:

- Τα κράματα C70600 και C71500 διαλύονται μέσα στο διάλυμα HCl το οποίο περιέχει αέρα. Και στα 2 κράματα συμβαίνει το φαινόμενο της απονικέλωσης όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.20. Δηλαδή στο διάλυμα υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου από ότι στο κράμα.



- Προσθήκη ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  στο διάλυμα HCl προκαλεί αύξηση στο ρυθμό διάβρωσης των κραμάτων αυτών.
- Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση στο ρυθμό διάλυσης των κραμάτων αυτών στο διάλυμα HCl. (3)

#### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΒΔΟΜΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ**

- 1. Corrosion of copper-nickel alloys in pure water(T.Hodgkiess,D.Mantzavikow),Desalination 126(1999) pages 129-137**
- 2. Corrosion of copper-nickel alloys in simulated vapourside environments(Khalied Z.Al-Subaie,T.Hodgkiess J.) ,Desalination 158(2003) pages 43-50**
- 3. Dissolution of copper and copper-nickel alloys in aerated dilute HCl colutions(A.M. Shams,M.E. El Dahshan,A.M. Taj El Din),Desalination 130(2000) pages 89-97**

## ΟΓΔΟΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΛΟΓΩ ΔΙΑΒΡΩΣΕΩΣ ΤΩΝ CU-NI-FE

#### 8.1. Αστοχία σωλήνωσης θερμικού εναλλάκτη γλυκού νερού λόγω μικροβιακής διάβρωσης

Οι σωληνώσεις των θερμικών εναλλακτών σε μηχανισμούς ψύξης υδρογόνου είναι κατασκευασμένοι από C70600(90-10). Η θερμοκρασία εισόδου του νερού στο σωλήνα ήταν 37 °C ενώ η θερμοκρασία εξόδου του νερού ήταν 47 °C. Η ταχύτητα ροής του νερού ήταν 2.5 m/sec. Η πίεση του υδρογόνου ήταν 3.5 Kg/cm<sup>2</sup>. Η αστοχία της σωλήνωσης και η διαρροή νερού έγινε αντιληπτή εξαιτίας της πτώσης της πίεσης του υδρογόνου στο σύστημα. Η παροχή του νερού ψύξης γινόταν από ένα παρακείμενο ποταμό. Επίσης στο νερό γινόταν προσθήκη χλωρίου για να αποφευχθεί η είσοδος ζωικών μικροοργανισμών του νερού του ποταμού μέσα στο θερμικό εναλλάκτη.

Στη φωτογραφία 8.1 φαίνονται τα προϊόντα της διάβρωσης και οι ακαθαρσίες στο εσωτερικό μέρος του σωλήνα ο οποίος είχε διάμετρο 15mm και πάχος 1mm. Το κύριο συστατικό αυτής της μεμβράνης ήταν Cu<sub>2</sub>O. Στη φωτογραφία 8.2 φαίνονται οι βελονισμοί(πράσινο χρώμα) που υπάρχουν στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα μετά την απομάκρυνση της λασπώδους μεμβράνης.

Στη φωτογραφία 8.3 φαίνεται η μικροδομή μέρους της επιφάνειας του σωλήνα που δεν είχε βελονισμούς. Στη φωτογραφία 8.4 φαίνονται σημάδια περικρυσταλλικής διάβρωσης. Στη φωτογραφία 8.5 φαίνονται μικροφωτογραφίες SEM των βελονισμών ενώ στη φωτογραφία 8.6 φαίνεται η προτιμητή διάβρωση που συμβαίνει στα όρια των κόκκων(grain boundaries).

Η ανάλυση EPMA που έγινε, έδειξε ότι στη περιοχή των βελονισμών υπήρχε χλώριο αναμειγμένο με χαλκό με τη μορφή κρυστάλλων. Στην περιοχή κοντά σε αυτούς τους κρυστάλλους υπήρχε απουσία νικελίου ενώ μακριά από αυτή την περιοχή η χημική σύσταση ήταν φυσιολογική.

Επίσης έγινε μικροβιακή ανάλυση τόσο στην λασπώδη μεμβράνη που είχε δημιουργηθεί στην επιφάνεια του σωλήνα όσο και στο νερό ψύξης. Αυτή η ανάλυση έδειξε την παρουσία μικροβίων(bacillus)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η παρουσία του χλωρίου μπορεί να είναι η αιτία για την έναρξη των βελονισμών. Έτσι λοιπόν συμπεραίνεται ότι το χλώριο είναι η αιτία για την έναρξη των βελονισμών. Επίσης οι διάφορες ουσίες οι οποίες πιθανόν υπάρχουν στο νερό του ποταμού δημιουργούν διάφορες επικαθήσεις στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Αυτές οι επικαθήσεις δημιουργούν το κατάλληλο αγωγίμο περιβάλλον έτσι ώστε να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν τα μικρόβια και ταυτόχρονα εμποδίζουν τα μικρόβια να απομακρυνθούν μέσω της ροής του νερού. Σε συνδυασμό και με την ύπαρξη χλωρίου μέσα στους βελονισμούς, τα μικρόβια δημιουργούν την περικρυσταλλική διάβρωση που παρατηρήθηκε στο συγκεκριμένο σωλήνα και που είναι η αιτία της αστοχίας του. Τέτοιου είδους περικρυσταλλική διάβρωση παρατηρείται συχνά όπου υπάρχουν μικρόβια στο διαβρωτικό περιβάλλον(βλέπε πέμπτο κεφάλαιο). (1)



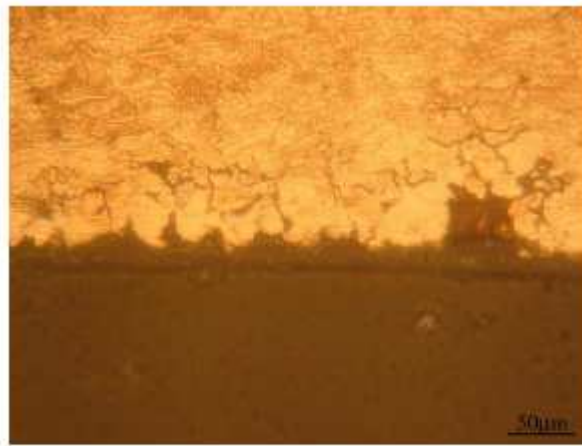
**Φωτογραφία8.1-Λασπώδης μεμβράνη στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα που αστόχησε**



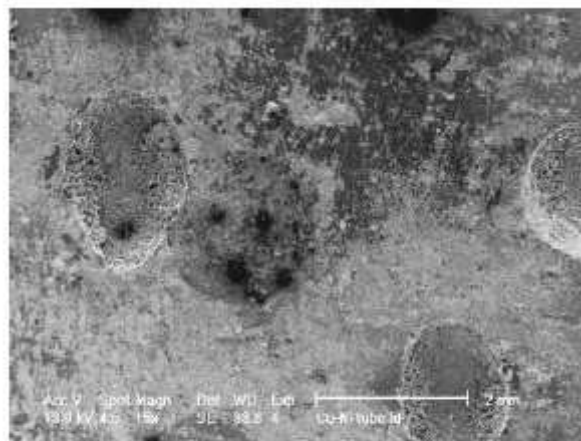
**Φωτογραφία8.2-βελονισμοί(φαίνονται με πράσινο χρώμα) στην επιφάνεια του σωλήνα που αστόχησε**



**Φωτογραφία8.3-μικροδομή μέρους της επιφάνειας του σωλήνα όπου δεν υπήρχαν βελονισμοί**



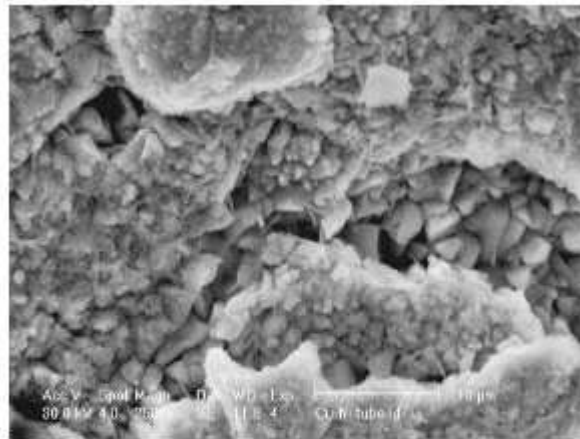
**Φωτογραφία 8.4-σημάδια περικρυσταλλικής διάβρωσης στην περιοχή των βελονισμών**



**Φωτογραφία 8.5-μικροφωτογραφίες SEM της περιοχής των βελονισμών**

**Προτεινόμενες ενέργειες για την αποφυγή της αστοχίας του σωλήνα**

- Προσθήκη κατάλληλης ουσίας στο νερό, η οποία θα λειτουργεί ως αντιμικροβιακός παράγοντας, προτού εισέλθει στο θερμικό εναλλάκτη
- Περιοδικός μηχανικός καθαρισμός των σωληνώσεων έτσι ώστε να απομακρύνονται οι επικαθίσεις στην επιφάνεια του σωλήνα. (1)



**Φωτογραφία 8.6-μικροφωτογραφία SEM όπου φαίνεται η προτιμητή διάβρωση στα όρια των κόκκων του κράματος(περικρυσταλλική διάβρωση)**

## **8.2. Αστοχία σωλήνων θερμικού εναλλάκτη από C71500(70-30) σε διυλιστήριο**

Αναφέρθηκε αστοχία σωλήνων θερμικού εναλλάκτη από C71500 σε διυλιστήριο, γεγονός που δεν αναμενόταν να συμβεί σε σύντομο χρονικό διάστημα. Όμως η αστοχία συνέβει μέσα σε 2000 – 3000 ώρες λειτουργίας του θερμικού εναλλάκτη. Οι σωλήνες αυτοί χρησιμοποιούνταν για την ψύξη παραγώγων πετρελαίου. Στο εσωτερικό των σωλήνων κυλούσε θαλασσινό νερό. Η εξωτερική και εσωτερική διάμετρος των σωλήνων ήταν 18.8mm και 14.4mm αντίστοιχα, και το πάχος των σωλήνων ήταν 2.2mm.

Η αστοχία των σωλήνων συνέβει σε δύο διαφορετικές μονάδες του διυλιστηρίου με διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Θεωρούμε ότι ο σωλήνας που αστόχησε στην μία μονάδα ανήκει στη μονάδα 1 ενώ ο σωλήνας που αστόχησε στη άλλη μονάδα ανήκει στη μονάδα 2.

Στους πίνακες 8.7 και 8.8 φαίνονται οι συνθήκες λειτουργίας της κάθε μονάδας. Στην φωτογραφία 8.9 φαίνεται η εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα της μονάδας 1. Στις φωτογραφίες 8.10 και 8.11 φαίνονται οι επικαθήσεις που υπάρχουν στο σωλήνα της μονάδας 1. Στη φωτογραφία 8.12 φαίνονται οι επικαθήσεις του σωλήνα της μονάδας 2.

Στο σωλήνα της μονάδας 1 η μείωση του πάχους ήταν ομοιόμορφη σε ορισμένο μήκος και ήταν από 1 έως 1.3mm ενώ δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια αρκετοί βελονισμοί. Αντίθετα στο σωλήνα της μονάδας 2 δεν παρατηρήθηκε ομοιόμορφη μείωση του πάχους του σωλήνα. Παρόλα αυτά δημιουργήθηκαν βελονισμοί σημαντικού βάθους σε ορισμένα σημεία. Στον πίνακα 8.13 φαίνονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των επικαθήσεων στους δύο σωλήνες.

**Πίνακας 8.7-συνθήκες λειτουργίας των σωλήνων του θερμικού εναλλάκτη της μονάδας 1**

<b>Σωλήνες μονάδας 1</b>	<b>τιμές</b>
Θερμοκρασία εισόδου	33 °C
Θερμοκρασία εξόδου	40 °C
Μέγιστη πίεση εισόδου	3,0 kg/cm <sup>2</sup>
Μέγιστη πίεση εξόδου	2.5 kg/cm <sup>2</sup>
Ταχύτητα του θαλασσινού νερού	>3.5 m/sec

**Πίνακας 8.8-συνθήκες λειτουργίας των σωλήνων του θερμικού εναλλάκτη της μονάδας 2**

<b>Σωλήνες μονάδας 2</b>	<b>τιμές</b>
Θερμοκρασία εισόδου	33 °C
Θερμοκρασία εξόδου	45 °C
Μέγιστη πίεση εισόδου	2.2 kg/cm <sup>2</sup>
Μέγιστη πίεση εξόδου	1.7 kg/cm <sup>2</sup>
Ταχύτητα του θαλασσινού νερού	<1.5 m/sec

**Φωτογραφία 8.9-εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα της μονάδας 1**



(a)  
Φωτογραφία 8.10-επικαθίσεις της εσωτερικής επιφάνειας του σωλήνα της μονάδας 1



(b)  
Φωτογραφία 8.11-επικαθίσεις της εσωτερικής επιφάνειας του σωλήνα της μονάδας 1



Φωτογραφία 8.12-επικαθίσεις της εσωτερικής επιφάνειας του σωλήνα της μονάδας 2

**Πίνακας 8.13-φύση των επικαθήσεων στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα**

σωλήνας	Χρώμα των επικαθήσεων	Συστατικά των επικαθήσεων σε μεγαλύτερες ποσότητες	Συστατικά των επικαθήσεων σε μικρότερες ποσότητες
Μονάδα 1	Κόκκινο-καφέ Γκρι-μαύρο κιτρινωπό	Σίδηρος Σίδηρος,θείο Σίδηρος χλώριο	Θείο,ασβέστιο Θείο -
Μονάδα 2	Μαύρο-καφέ πρασινωπό	Θείο,σίδηρος χλώριο	Χλώριο,ασβέστιο -

Ο λόγος της αστοχίας των σωλήνων της μονάδας 1 φαίνεται να είναι η υψηλή ταχύτητα του ρέοντος θαλασσινού νερού το οποίο δημιουργεί μηχανική διάβρωση(βλέπε έκτο κεφάλαιο). Όπως έχει αναφερθεί όσο αυξάνεται η ταχύτητα του θαλασσινού νερού τότε αυξάνεται και ο ρυθμός διάβρωσης του C71500. Έτσι λοιπόν όταν η ταχύτητα αυξάνει πάνω από 3.5 m/sec τότε δημιουργούνται κρατήρες στην επιφάνεια του σωλήνα. Και αυτό γιατί στα σημεία από τα οποία απομακρύνεται η μεμβράνη προϊόντων οξείδωσης λόγω της αποξεστικότητας του ρέοντος νερού,η περιοχή γίνεται πιο ανοδική σε σχέση με γειτονικά σημεία και έτσι έχουμε προτιμητέα διάβρωση αυτών των περιοχών

Όπως αναφέρθηκε,στο σωλήνα της μονάδας 2 υπήρχαν βελονισμοί αρκετά μεγάλου βάθους. Αυτοί οι βελονισμοί δημιουργήθηκαν εξαιτίας της χαμηλής ταχύτητας του θαλασσινού νερού. Εάν η ταχύτητα του θαλασσινού νερού είναι μικρότερη από 1.5 m/sec τότε δημιουργούνται τοπικές επικαθήσεις οι οποίες δεν απομακρύνονται λόγω της χαμηλής ταχύτητας και έτσι σε τοπικά θερμά σημεία δημιουργείται προτιμητή διάβρωση με αποτέλεσμα την δημιουργία βελονισμών. Τα θερμά σημεία(hot spots) δημιουργούνται λόγω εγκλωβισμού της θερμότητας λόγω των τοπικών επικαθήσεων που υπάρχουν στην επιφάνεια του σωλήνα. Επίσης ,όπως φαίνεται από τη χημική ανάλυση(πίνακας 8.13) δημιουργούνται σουλφίδια εξαιτίας της ύπαρξης βακτηρίων στο θαλασσινό νερό. (2)

#### **Προτεινόμενες ενέργειες για την αποφυγή της αστοχίας των σωλήνων:**

- Η αστοχία των σωλήνων της μονάδας 1 προκλήθηκε εξαιτίας της μηχανικής διάβρωσης λόγω της αυξημένης ταχύτητας(πάνω από 3.5m/sec). Πιθανή μείωση της ταχύτητας του θαλασσινού νερού θα έλυne το πρόβλημα
- Η αστοχία του σωλήνα της μονάδας 2 έγινε εξαιτίας της χαμηλής ταχύτητας του θαλασσινού νερού. Αύξηση της ταχύτητας θα έλυne μερικώς το πρόβλημα.
- Εάν και στους δύο σωλήνες η ταχύτητα του θαλασσινού νερού ήταν μεταξύ των τιμών 1.5 m/sec και 3.5m/sec τότε θα λυνόταν σε σημαντικό βαθμό το πρόβλημα



- Καθαρισμός των σωλήνων με καθαρό νερό και χρησιμοποίηση χρωμάτων που εμποδίζουν τη βιομόλυνση και την επικάθηση λάσπης στην επιφάνεια των σωλήνων είναι μια άλλη εναλλακτική λύση
- Για να μειωθεί η διάβρωση με βελονισμούς, τα σουλφίδια θα πρέπει να βρίσκονται σε ποσότητες μέχρι 0.01 ppm. Προσθήκη  $\text{FeSO}_4$  στο μολυσμένο από σουλφίδια θαλασσινό νερό θα μείωνε την αρνητική επίδραση της διάβρωσης των σωλήνων
- Ένα πιο ανθεκτικό κράμα 70-30 με μεγαλύτερο ποσοστό σιδήρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Προτείνεται το C71640 το οποίο περιέχει κατά μέσο όρο ποσοστό σιδήρου 2%. (2)

### 8.3. Αστοχίες σε συστήματα σωληνώσεων υποβρυχίων του Βασιλικού Πολεμικού ναυτικού του Ηνωμένου Βασιλείου εξαιτίας μικροβιακής διάβρωσης(MIC)

Γενικώς τα υποβρύχια διαθέτουν θερμικούς εναλλάκτες. Το υποβρύχιο του Πολεμικού ναυτικού της Βρετανίας «Flotilla» αναγκάστηκε να σταματήσει τις επιχειρήσεις του για 8 μήνες εξαιτίας διάβρωσης με βελονισμούς που συνέβει σε σωληνώσεις από C70600(90-10). Στη φωτογραφία 8.14 φαίνονται οι βελονισμοί σε έναν απο τους σωλήνες που αστόχησαν.



Φωτογραφία 8.14-βελονισμοί στην εσωτερική επιφάνεια σωλήνα από C70600

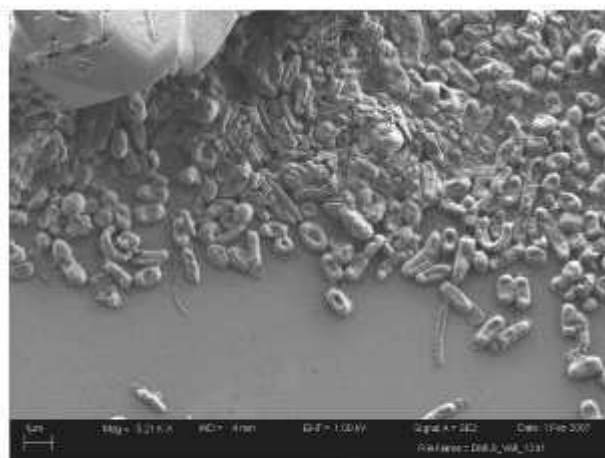
Κατά τη διάρκεια του ψυχρού πολέμου, τα Βρετανικά υποβρύχια επιχειρούσαν κυρίως στο Βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό λόγω συμμετοχής του Ηνωμένου Βασιλείου στην Ατλαντική Συμμαχία(NATO). Όμως μετά τη λήξη του ψυχρού πολέμου, τα υποβρύχια επιχειρούσαν σε θάλασσες με θερμότερο θαλασσινό νερό και με μικρότερο βάθος. Η διαφορά αυτή στις συνθήκες λειτουργίας των υποβρυχίων είχε ως συνέπεια τις διάφορες αστοχίες στις σωληνώσεις που κυλούσε θαλασσινό νερό. Και αυτό γιατί στα θερμότερα και πιο ρηγά νερά είναι πιο έντονη η παρουσία θαλάσσιων οργανισμών και μικροοργανισμών και συνεπώς είναι εντονότερη η βιομόλυνση και η μικροβιακή διάβρωση

Πριν από τη λήξη του ψυχρού πολέμου, οι σωληνώσεις από κράματα χαλκού-νικελίου ήταν απρόσβλητες στη βιομόλυνση. Μετά όμως, οι αστοχίες που υπήρξαν εξέπληξαν τους αξιωματικούς του Βασιλικού ναυτικού. Πολλές φορές οι θαλάσσιοι οργανισμοί μπλόκαραν τα συστήματα των σωληνώσεων με αποτέλεσμα η ταχύτητα του θαλασσινού νερού να αυξάνει, να δημιουργούνται στροβιλώδεις ροές και έτσι να αποσπάται το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης που υπήρχε στην επιφάνεια των σωληνώσεων.

Στη φωτογραφία 8.15 φαίνεται κλασική αστοχία λόγω μικροβιακής διάβρωσης σε μεταλλουργική εξέταση σωλήνα από C71500 (70-30). Η αστοχία αυτή συνέβει εξαιτίας της παρουσίας σουλφιδίων στο θαλασσινό νερό τα οποία παράχθηκαν από τα λεγόμενα θειοαναγωγικά βακτήρια (sulfate reducing bacteria, SRB, βλέπε πέμπτο κεφάλαιο). Στη φωτογραφία 8.16 φαίνονται αυτού του είδους οι μικροοργανισμοί. (3)



**Φωτογραφία 8.15-τρύπα σε σωλήνα από C71500 εξαιτίας μικροβιακής διάβρωσης**



**Φωτογραφία 8.16-θειοαναγωγικά βακτήρια (SRB)**

### Προτεινόμενες ενέργειες για την αποφυγή αυτών των αστοχιών:

- Συχνός χημικός και μηχανικός καθαρισμός των θερμικών εναλλακτών και των σωληνώσεων
- Προσθήκη χλωρίου στο θαλασσινό νερό για αποφυγή της βιομόλυνσης και της μικροβιακής διάβρωσης
- Προσθήκη ιόντων σιδήρου στο θαλασσινό νερό
- Προσθήκη της ουσίας SDD στο θαλασσινό νερό
- Προσθήκη της ουσίας BTA στο θαλασσινό νερό (3)

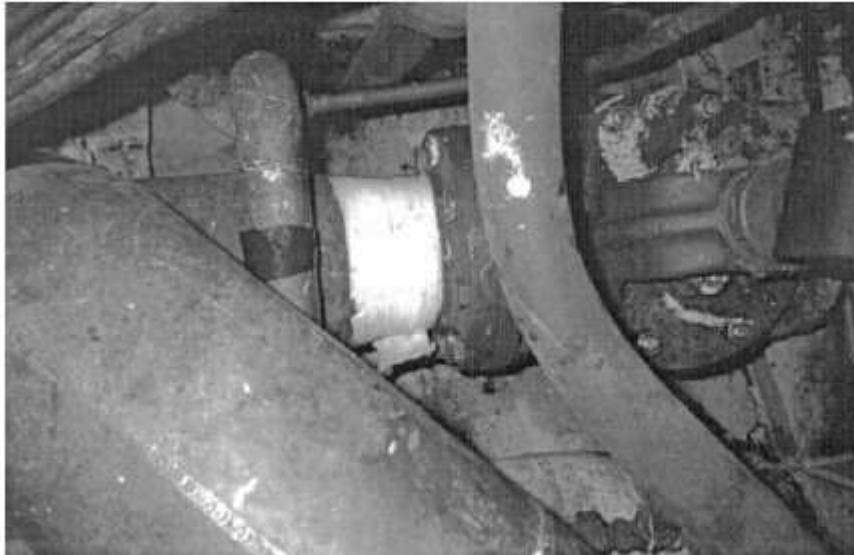
#### 8.4. Αστοχίες που οφείλονται στη μηχανική διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου

Στη φωτογραφία 8.17 φαίνεται περιοχή σωλήνα από C70600 στην οποία η διάμετρος του αυξάνεται από 150mm σε 200mm. Ο σωλήνας σε αυτήν τη μεταβατική περιοχή παρουσίασε διαρροή ακριβώς δίπλα από μια περιφερειακή συγκόλληση. Αυτή η αλλαγή στη διάμετρο του σωλήνα είναι αρκετή έτσι ώστε να δημιουργηθεί στροβιλώδης ροή και συνεπώς μηχανική διάβρωση. Παρόλα αυτά όπως φαίνεται στη φωτογραφία 8.18 η συγκόλληση αυτή χειροτέρευσε την κατάσταση και έκανε τη ροή περισσότερο στροβιλώδη. Στο σημείο όπου υπήρξε μηχανική διάβρωση λόγω της στροβιλώδους ροής, το ποσοστό σιδήρου στο κράμα ήταν 1.11% δηλαδή μικρότερο ποσοστό από το προτεινόμενο το οποίο βελτιστοποιεί την απόδοση του 90-10 στη μηχανική διάβρωση και είναι το 1.4% Fe. Προφανώς αυτού του είδους η παρτίδα των σωλήνων από C70600 δεν είχε το κατάλληλο ποσοστό σιδήρου και αυτό το σημείο πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα..

Επίσης αυτό το σύστημα των σωληνώσεων βρέθηκε να έχει σημεία καμψής και σημεία ραφών συγκολλήσεων που δεν ήταν λεία και είχαν μικρή ακτίνα καμπυλότητας. Δηλαδή υπήρχαν σημεία απότομης αλλαγής της ροής (φωτογραφία 8.19). Έτσι αυτό είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία στροβιλώδους ροής και συνεπώς την μηχανική διάβρωση του συστήματος των σωληνώσεων. Το ποσοστό σιδήρου του κράματος σε αυτά τα σημεία ήταν μικρότερο από 1.10%.

Στη φωτογραφία 8.20 φαίνεται η δημιουργία κρατήρων στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Συνεπώς μια αύξηση της ακτίνας καμπυλότητας αυτών των σημείων καμψής σε συνδυασμό με τη χρησιμοποίηση κράματος 90-10 με υψηλότερο ποσοστό σιδήρου και λείανση των συγκολλήσεων για να έχουν λεία επιφάνεια θα ήταν μια καλή λύση στο πρόβλημα της μηχανικής διάβρωσης.

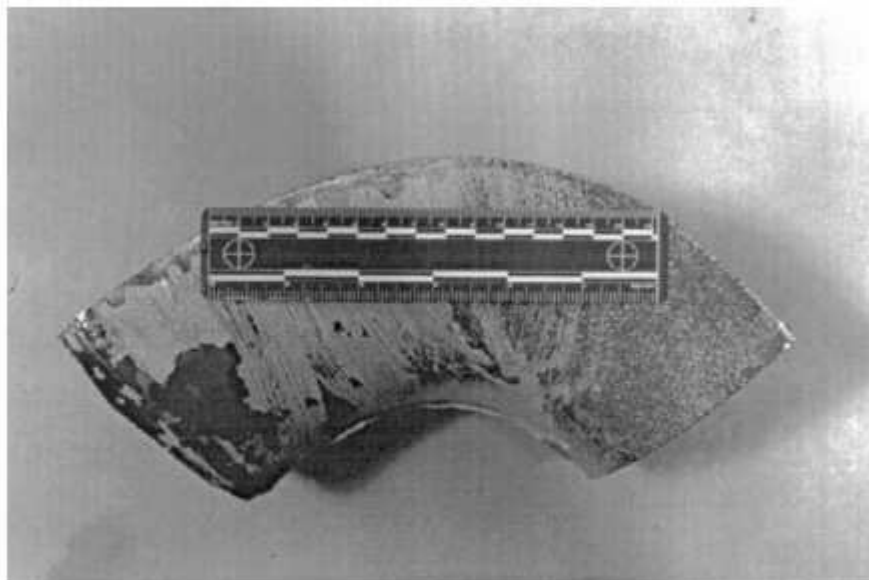
Στη φωτογραφία 8.21 φαίνονται κρατήρες που έχουν δημιουργηθεί κοντά σε βαλβίδα σωλήνα πυροσβεστικού συστήματος από 90-10.



**Φωτογραφία 8.17-περιοχή όπου αλλάζει η διάμετρος του σωλήνα από 90-10**



**Φωτογραφία 8.18-σημάδια μηχανικής διάβρωσης στη περιοχή της συγκολλήσεως του σωλήνα**



Φωτογραφία 8.19-περιοχή του σωλήνα όπου η ακτίνα καμπυλότητας είναι μικρή και συνεπώς είναι απότομη η αλλαγή διεύθυνσης της ροής

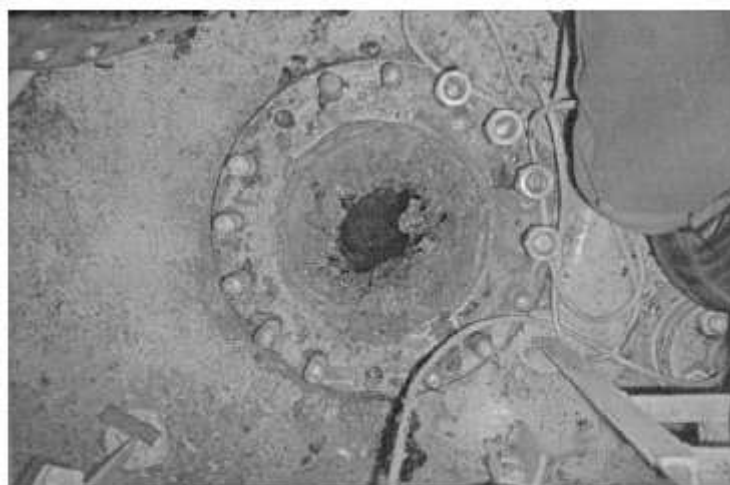


Φωτογραφία 8.20-δημιουργία κρατήρων στην επιφάνεια του σωλήνα λόγω μηχανικής διάβρωσης



**Φωτογραφία 8.21-σημάδια μηχανικής διάβρωσης κοντά σε βαλβίδα σωλήνα πυροσβεστικού συστήματος**

Πολλές φορές υπάρχει η πιθανότητα να επικαθήσουν στην επιφάνεια των σωλήνων των θερμικών εναλλακτών των πλοίων διάφορα οστρακοειδή (φωτογραφία 8.22). Όταν όμως τα πλοία φθάνουν σε λιμάνια με καθαρό νερό ή γίνονται καθαρισμοί με καθαρό νερό τότε αυτά τα οστρακοειδή «πεθαίνουν» με αποτέλεσμα μεγάλα κομμάτια από τους οργανισμούς αυτούς να φράξουν τα στόμια των σωλήνων και άλλα σημεία με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα του θαλασσινού νερού και να δημιουργείται στροβιλώδης ροή που προκαλεί μηχανική διάβρωση. Στη φωτογραφία 8.23 φαίνεται η έκταση του μπλοκαρίσματος της ροής 3 μήνες μετά από καθαρισμό.



**Φωτογραφία 8.22-θαλάσσιοι οργανισμοί**



**Φωτογραφία 8.23-έκταση του μπλοκαρίσματος του σωλήνα λόγω "νεκρών" θαλάσσιων οργανισμών**

Στη φωτογραφία 8.24 φαίνονται μύδια και θαλάσσιοι οργανισμοί στον ίδιο σωλήνα ο οποίος δεν είχε υποστεί καθαρισμό για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από τη φωτογραφία 8.23. Δηλαδή ο «θάνατος» των θαλάσσιων οργανισμών λόγω του καθαρισμού προκάλεσε την επικάλυψη οστρακοειδών πάνω στους ήδη «νεκρούς» θαλάσσιους οργανισμούς. (4)



**Φωτογραφία 8.24-ζωντανοί θαλάσσιοι οργανισμοί σε σωλήνα ο οποίος ήταν σε λειτουργία για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς καθαρισμό σε σύγκριση με το σωλήνα της φωτογραφίας 8.23**

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΟΓΔΩΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ**

1. MIC failure of cupronickel condenser tube in fresh water application, *Engineering failure analysis* 16,(2009),pages 934-943
2. Failure analysis of refinery tubew of overhead condenser(R.K.Pandey), *Engineering failure analysis* 13(2006) pages 739-746
3. Living with the threat of microbiologically influenced corrosion in submarine seawater systems: The Royal Navy perspective(G.E.Nicklin, Msc, Ceng, MIMechE), UK Ministry of Defence
4. Corrosion problems with copper-nickel components in seawater systems(D.R.Lenard and R.R.Welland), *corrosion*98, paper 599



## ΕΝΑΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΥΓΗ ΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

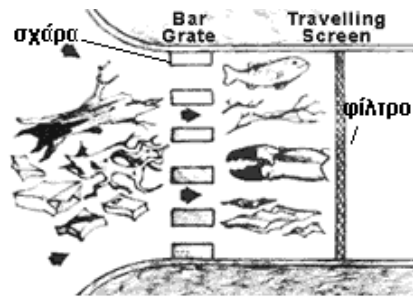
#### 9.1. Γενικές αρχές σχεδιασμού συστημάτων ροής θαλασσινού νερού

Τα κράματα χαλκού-νικελίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε συστήματα σωληνώσεων ροής θαλασσινού νερού, όπως άλλωστε έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια. Επειδή η χημική σύσταση και η θερμική ή μη θερμική επεξεργασία του κράματος παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις διεθνείς προδιαγραφές που υπάρχουν. (βλέπε δεύτερο κεφάλαιο)

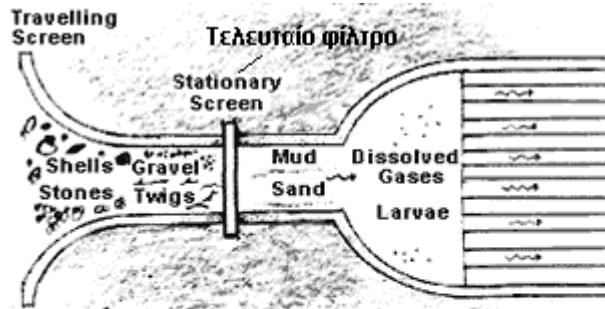
Όπως έχει αναφερθεί, το στρώμα προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των κραμάτων χαλκού-νικελίου το προστατεύει από τη διάβρωση (τρίτο κεφάλαιο).

**Βασικές αρχές για το σχηματισμό μιας ικανοποιητικά αποδεκτής μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης στην επιφάνεια των κραμάτων χαλκού-νικελίου:**

- Καθαρισμός των ακαθαρσιών, λαδιών από το σύστημα
- Αποφυγή εισροής στο σύστημα αντικειμένων και θαλάσσιων οργανισμών με τη χρησιμοποίηση φίλτρων στις εισόδους του θαλασσινού νερού. Συγκεκριμένα για τα συστήματα σωληνώσεων σε πλοία υπάρχει μια μεταλλική σχάρα η οποία συνδέεται με τη γάστρα (bar grate). Αυτή η σχάρα εμποδίζει την εισροή μεγάλων αντικειμένων και μεγάλων θαλάσσιων οργανισμών. Εσωτερικά υπάρχει φίλτρο (traveling screen) όπου εμποδίζει μικρότερα αντικείμενα και μικρότερους θαλάσσιους οργανισμούς να εισέλθουν εσωτερικά του συστήματος. Η ταχύτητα του θαλασσινού νερού στην εξωτερική μεταλλική σχάρα (bar grate) πρέπει να είναι χαμηλή έτσι ώστε τα ανεπιθύμητα αντικείμενα να μην σφηνώνουν μεταξύ των μεταλλικών ραβδών και εμποδίζουν τη ροή. Η διάμετρος της κάθε οπής στο φίλτρο (traveling screen) είναι περίπου  $\frac{1}{2}$  της ίντσας ή μικρότερη (σχήμα 9.1). Στο σχήμα 9.2 φαίνεται σχηματικά η περιοχή μεταξύ του αρχικού φίλτρου του τελευταίου φίλτρου και του εναλλάκτη θερμότητας. Στη φωτογραφία 9.3 φαίνονται δύο φίλτρα σε μεγάλη εγκατάσταση αφαλάτωσης στη Μέση Ανατολή.



Σχήμα9.1-σύστημα εισόδου θαλασσινού νερού για αποφυγή εισροής διάφορων αντικειμένων



Σχήμα9.2-διάταξη πριν την είσοδο του θαλασσινού νερού στον θερμικό εναλλάκτη



Φωτογραφία9.3-δύο εσωτερικά φίλτρα σε εγκατάσταση ασφαλίωσης

- Χρησιμοποίηση καθαρού,μή μολυσμένου θαλασσινού νερού ή γλυκού νερού για έλεγχο των σωληνώσεων για τυχόν διαρροή(hydrotest). Αν χρησιμοποιηθεί μολυσμένο θαλασσινό νερό για αυτόν τον έλεγχο τότε θα πρέπει να απομακρυνθεί ταχύτατα από το σύστημα και το σύστημα σωληνώσεων να ξεπλυθεί με καθαρό θαλασσινό νερό ή γλυκό νερό. Αν ακολούθως αναμένεται να υπάρξουν στάσιμες καταστάσεις στο σύστημα τότε πρέπει να γίνει αποξήρανση(στέγνωμα) του συστήματος

- Αν η λειτουργία του συστήματος είναι διακοπτόμενη, δηλαδή με χρονικές περιόδους που δεν είναι σε χρήση και λειτουργία τότε το θαλασσινό νερό που χρησιμοποιείται όταν το σύστημα λειτουργεί θα πρέπει να είναι από την ανοικτή θάλασσα έτσι ώστε να μειώνεται η πιθανότητα ύπαρξης ακαθαρσιών και θαλάσσιων οργανισμών καθώς και διάφορων ουσιών που μολύνουν το θαλασσινό νερό. Παρόλα αυτά, ακόμα και όταν χρησιμοποιείται θαλασσινό νερό από την ανοικτή θάλασσα, αυτό το νερό θα πρέπει να ανανεώνεται με θαλασσινό νερό το οποίο περιέχει οξυγόνο κάθε 4 με 5 ημέρες για να αποφευχθεί η δημιουργία σαπίλας και ο πολλαπλασιασμός μικροβίων και βακτηρίων.
- Προσθήκη ιόντων σιδήρου με διάφορους τρόπους μπορεί να βελτιώσει την προστατευτική ποιότητα της μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης όταν υπάρχουν σουλφίδια στο θαλασσινό νερό. Η δημιουργία ιόντων σιδήρου μπορεί να γίνει είτε με την προσθήκη  $\text{FeSO}_4$  είτε με τη χρησιμοποίηση ανοδίων από σίδηρο. Τα ιόντα του σιδήρου στο θαλασσινό νερό μπορούν να αλλοιωθούν εύκολα σε λιγότερο από 3 λεπτά. Συνεπώς η συνεχής προσθήκη είναι προτιμότερη από τη διακοπτόμενη. Όπως έχει αναλυθεί στα προηγούμενα κεφάλαια τα ιόντα σιδήρου μειώνουν το ρυθμό διάβρωσης των κραμάτων χαλκού-νικελίου τόσο σε μολυσμένο όσο και σε μή μολυσμένο θαλασσινό νερό. Παρόλα αυτά επειδή η αρχικός σχηματισμός της μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης είναι σημαντικός για τη μετέπειτα συμπεριφορά στη διάβρωση, πρέπει στο σύστημα σωληνώσεων να ρέει αρχικά καθαρό νερό με 5ppm  $\text{FeSO}_4$  και να αφήνεται στο σύστημα για 1 ημέρα. Μετά από αυτό, το σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κανονικά ενώ να χρησιμοποιείται η ίδια ποσότητα  $\text{FeSO}_4$  για 1 ώρα την ημέρα. Δεν χρησιμοποιούνται ιόντα σιδήρου όταν το θαλασσινό νερό δεν είναι μολυσμένο.
- Ο χρόνος σχηματισμού της προστατευτικής μεμβράνης εξαρτάται από τη θερμοκρασία του θαλασσινού νερού και μπορεί να περάσουν μέχρι και 3 μήνες για τον ικανοποιητικό σχηματισμό της. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος θα πρέπει να αποφεύγεται η χρησιμοποίηση θαλασσινού νερού μολυσμένου με σουλφίδια ή άλλες επιβλαβείς ουσίες.
- Η ταχύτητα ροής του θαλασσινού νερού θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από κάποια τιμή για να αποφεύγεται η επικάλυψη διαφόρων ουσιών και θαλάσσιων οργανισμών στην επιφάνεια των σωλήνων και μικρότερη από κάποια τιμή για να αποφεύγεται ζημιά που μπορεί να υπάρξει στην προστατευτική μεμβράνη. Οι τιμές αυτές εξαρτώνται από τη διάμετρο του σωλήνα. Σε μερικές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της απονικέλωσης κυρίως σε σωληνώσεις συμπυκνωτών σε διυλιστήρια όπου οι ατμοί των υδρογονανθράκων συμπυκνώνονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150 °C. Αυτό μάλλον οφείλεται σε θερμογαλβανικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο κράμα και σε τοπικές θερμικές επικαθήσεις (local hot spots). Η λύση στο πρόβλημα αυτό είναι είτε ο συχνότερος καθαρισμός των σωληνώσεων είτε η αύξηση της ταχύτητας ροής μέχρι κάποιας τιμής.

- Θα πρέπει να αποφεύγονται απότομες συνδέσεις των σωληνώσεων και σημεία με μικρή ακτίνα καμπυλότητας καθώς θα πρέπει να γίνεται και λείανση των ραφών των συγκολλήσεων. Και αυτό για να αποφεύγεται δημιουργία στροβιλώδους ροής που δημιουργεί μηχανική διάβρωση.

### **Συστάσεις για τη σωστή χλωρίωση του θαλασσινού νερού:**

- Για συνεχόμενη προσθήκη χλωρίου, η ποσότητα που πρέπει να προστίθεται πρέπει να είναι μεταξύ των τιμών 0.3ppm και 1ppm.
- Για διακοπτόμενη προσθήκη χλωρίου, η ποσότητα που πρέπει να προστίθεται είναι 0.5ppm.
- Ταυτόχρονη χλωρίωση και προσθήκη ιόντων σιδήρου δεν προτείνεται.

### **Γαλβανικές αλληλεπιδράσεις**

Όταν ένα κράμα έρχεται σε επαφή με ένα άλλο κράμα τότε το πιο ανοδικό διαβρώνεται και το πιο καθοδικό λειτουργεί σαν κάθοδος. Στον πίνακα 9.4 φαίνεται η γαλβανική σειρά των μετάλλων και κραμάτων στο θαλασσινό νερό. Τα κράματα τα οποία βρίσκονται στην κορυφή του πίνακα είναι τα λιγότερο καθοδικά σε σχέση με αυτά που βρίσκονται προς τα κάτω. Τα κράματα χαλκού-νικελίου βρίσκονται περίπου στη μέση του πίνακα. Όπως φαίνεται ο χάλυβας(steel), ο ψευδάργυρος(zinc) και το αλουμίνιο είναι λιγότερο καθοδικά σε σχέση με τα κράματα χαλκού – νικελίου. Έτσι όταν έρθουν σε επαφή με τα χαλκονικέλια αναμένεται να διαβρωθούν γαλβανικά αυτά. Οι ανοξειδωτοι χάλυβες(stainless steels), τα υψηλού ποσοστού με νικέλιο κράματα, το τιτάνιο(titanium) και ο γραφίτης(graphite) είναι όλα πιο καθοδικά από τα κράματα χαλκού-νικελίου. Έτσι όταν τα χαλκονικέλια έρθουν σε επαφή με αυτά τα περισσότερο καθοδικά κράματα τότε υπάρχει ο κίνδυνος να διαβρωθούν γαλβανικά.

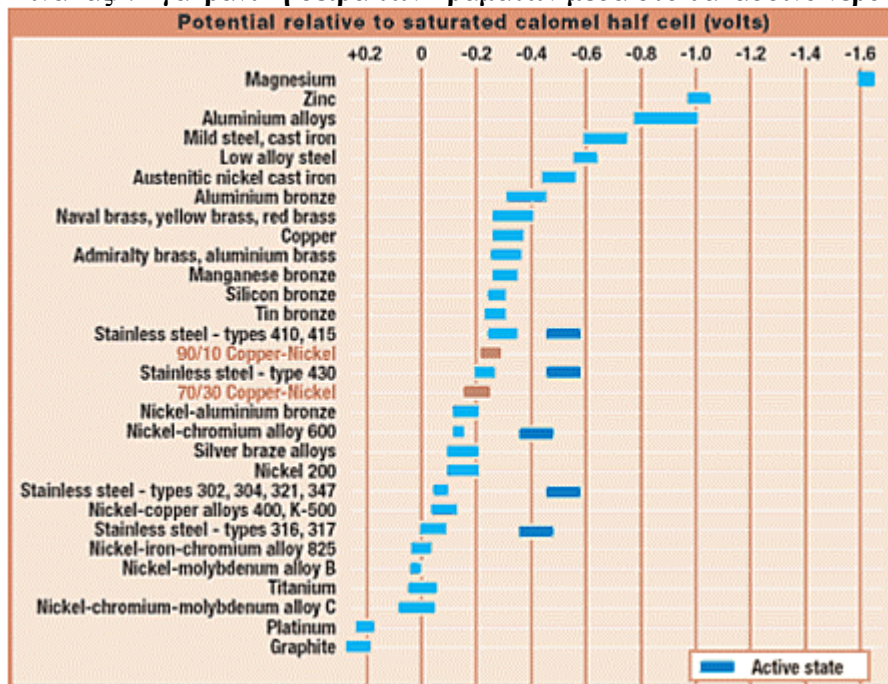
Επίσης η επιφάνεια των γαλβανικώς συνδεόμενων κραμάτων, η οποία έρχεται σε επαφή με το θαλασσινό νερό επιδρά σε σημαντικό βαθμό στο εύρος της γαλβανικής διάβρωσης. Συγκεκριμένα, η επιφάνεια του περισσότερο καθοδικού κράματος περιορίζει το γαλβανικό ρεύμα. Έτσι μια μικρή επιφάνεια του περισσότερο καθοδικού κράματος σε επαφή με μια μεγάλη επιφάνεια του λιγότερου καθοδικού κράματος έχει μικρή επίδραση στο ρυθμό διάβρωσης του λιγότερο καθοδικού κράματος. Αντίθετα, αν η επιφάνεια του περισσότερο καθοδικού κράματος είναι μεγάλη τότε πρέπει να αναμένονται υψηλοί ρυθμοί διάβρωσης για το λιγότερο καθοδικό κράμα με τη μικρότερη επιφάνεια.

Σε γενικές γραμμές τα κράματα χαλκού-νικελίου που βρίσκονται κοντά στον πίνακα δεν υποφέρουν από γαλβανική διάβρωση όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους εκτός εάν η επιφάνεια του περισσότερο καθοδικού κράματος είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την επιφάνεια του λιγότερο καθοδικού κράματος

Τα κράματα Cu-Ni-Fe είναι ελαφρώς πιο καθοδικά από τα κράματα χαλκού που δεν περιέχουν νικέλιο. Αλλά οι διαφορές αυτές στο δυναμικό διάβρωσης σπάνια οδηγούν σε σοβαρή γαλβανική διάβρωση. Επίσης το 90-10 είναι ελαφρώς λιγότερο

καθοδικό από το 70-30 και τα δύο αυτά κράματα χαλκού-νικελίου είναι λιγότερο καθοδικά από τον ορείχαλκο αλουμινίου-νικελίου(nickel aluminium bronze) αλλά περισσότερο καθοδικά από τον ορείχαλκο μαγγανίου(manganese bronze). Ως εκ τούτου ο ορείχαλκος αλουμινίου-νικελίου προτιμάται σαν υλικό κατασκευής ελίκων σε πλοία που η γάστρα τους είναι κατασκευασμένη από κράμα 90-10 χαλκού-νικελίου. Αντίθετα εάν είχε προτιμηθεί ορείχαλκος μαγγανίου τότε η έλικα θα διαβρωνόταν σημαντικά λόγω γαλβανικής διάβρωσης.

**Πίνακας 9.4-γαλβανική σειρά των κραμάτων μέσα στο θαλασσινό νερό**



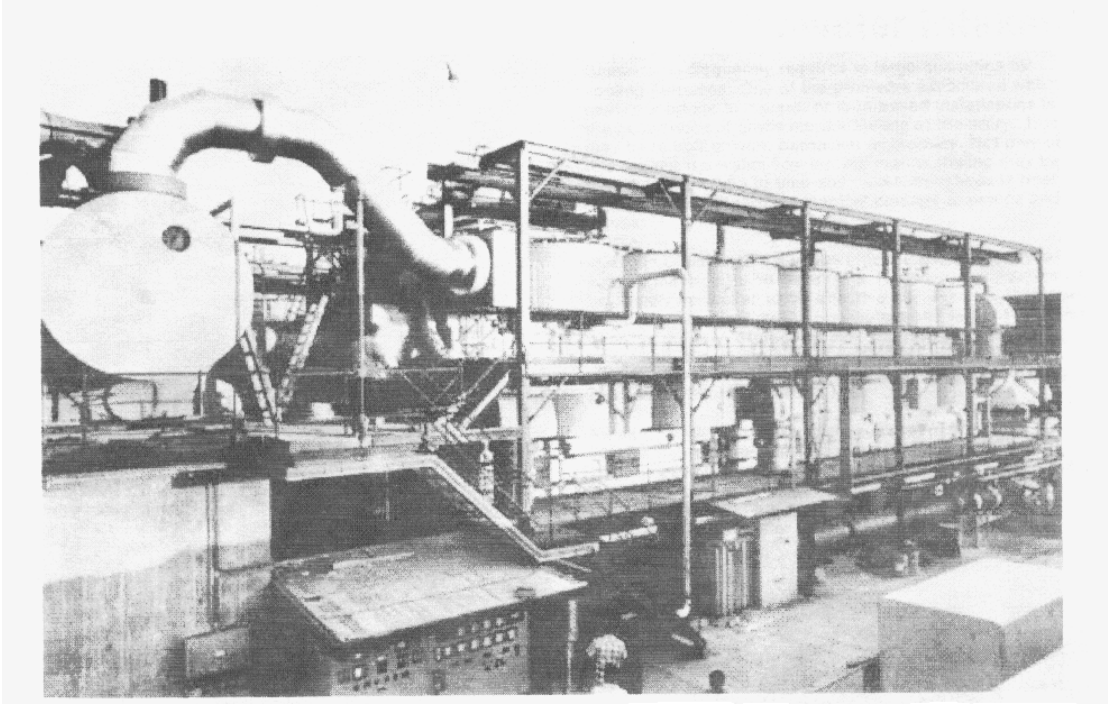
#### Συστάσεις για αποφυγή της γαλβανικής διάβρωσης:

- Χρησιμοποίηση κραμάτων που βρίσκονται κοντά στη γαλβανική σειρά
- Το ανοδικότερο κράμα να έχει μεγαλύτερη επιφάνεια από ότι το καθοδικότερο κράμα
- Επικάλυψη με χρώμα του καθοδικότερου μετάλλου. Αυτό μπορεί να είναι ιδιαίτερα ευεργετικό αφού ακόμα και αν δεν έχει επικαλυφθεί με χρώμα όλη η επιφάνεια του καθοδικότερου μετάλλου, μειώνεται η εκτιθέμενη επιφάνεια στο θαλασσινό νερό. Μια ελαττωματική επικάλυψη με χρώμα του ανοδικότερου μετάλλου θα οδηγούσε σε προτιμητέα γαλβανική διάβρωση στα σημεία που υπάρχει ζημιά στο χρώμα

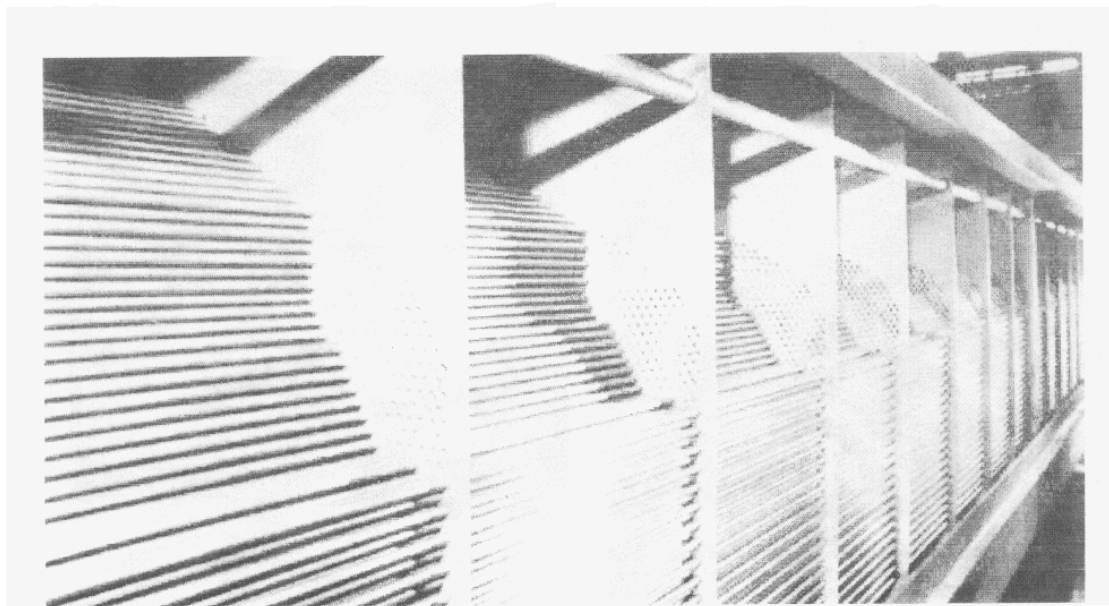
- Μόνωση των σημείων συνδέσεων των 2 μετάλλων με μονωτικό υλικό έτσι ώστε να αποφεύγονται οι γαλβανικές αλληλεπιδράσεις (1), (2), (3)

## 9.2. Σχεδιασμός εγκαταστάσεων αφαλάτωσης

Σε πολλές χώρες της Μέσης Ανατολής όπου το γλυκό νερό βρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες στη φύση, υπάρχουν μεγάλες εγκαταστάσεις αφαλατώσεως από όπου παράγεται πόσιμο νερό. Στη φωτογραφία 9.5 φαίνεται μια από τις έξι εγκαταστάσεις αφαλάτωσης που εκμεταλλεύεται η κυβέρνηση του Abu Dhabi στα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα. Μπορεί να παράγει 2 εκατομμύρια γαλόνια γλυκού πόσιμου νερού κάθε ημέρα και είναι κατασκευασμένη από C70600(90-10) τόσο στην περιοχή του θερμαντήρα του αλατόνευρου(brine heater) όσο και στη ζώνη απόρριψης θερμότητας(heat rejection section). Στη φωτογραφία 9.6 φαίνεται η ζώνη του βραστήρα σε εγκατάσταση αφαλάτωσης που παράγει 4 εκατομμύρια γαλόνια κάθε ημέρα. Οι σωληνώσεις και τα ελάσματα είναι όλα κατασκευασμένα από C70600.

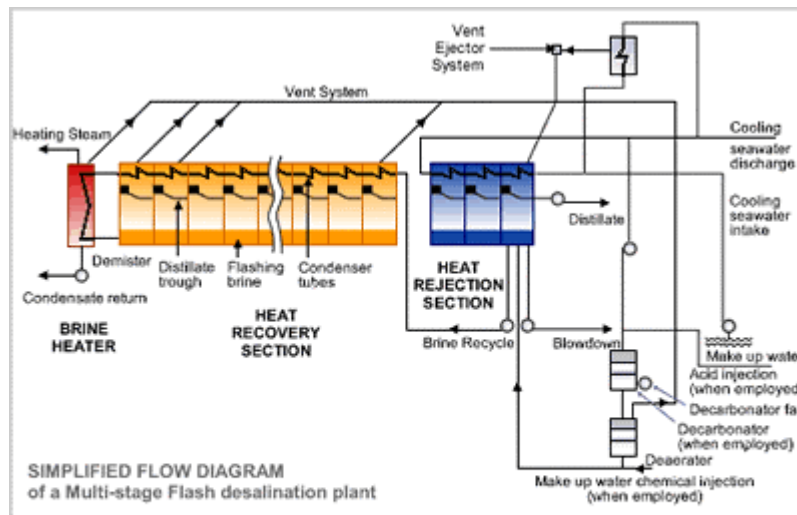


Φωτογραφία9.5-εγκατάσταση αφαλάτωσης στο Abu Dhabi



Φωτογραφία9.6-ζώνη του βραστήρα σε εγκατάσταση αφαλάτωσης,σωληνώσεις και ελάσματα από C70600

Σε σύστημα αφαλατώσεως πολλαπλών σταδίων(Multi stage flash,MSF) υπάρχει το τμήμα της κατασκευής το οποίο ονομάζεται ζώνη απόρριψης θερμότητας(heat rejection section).



**Σχήμα 9.7-διάταξη ενός συστήματος αφαλάτωσης πολλαπλών σταδίων**

Η ζώνη αυτή υπάρχει έτσι ώστε το παραγόμενο νερό και το αλατόνερο (brine) να εξέρχονται από το σύστημα με τη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία. Το νερό τροφοδοσίας (θαλασσίνο νερό) αναμιγνύεται με τη μεγάλη μάζα του νερού όπου κυκλοφορεί σε όλο το σύστημα (recirculated) και η ροή αυτή είναι γνωστή σαν brine recirculation flow. Μετά το νερό αυτό εισέρχεται μέσα στους θερμικούς εναλλάκτες όπου αυξάνεται η θερμοκρασία του. Στη λεγόμενη ζώνη ανάκτησης θερμότητας (heat recovery section) η απελευθερούμενη θερμότητα λόγω της συμπύκνωσης του ατμού χρησιμοποιείται για να θερμάνει το κυκλοφορούμενο αλατόνερο. Αφού η ροή περάσει από το τελευταίο στάδιο της ζώνης ανάκτησης θερμότητας, το νερό θερμαίνεται στην τελική του θερμοκρασία στο θερμαντήρα (brine heater). Μετά, η ροή περνάει ξανά στους θερμικούς εναλλάκτες όπου η μείωση της πίεσης προκαλεί την ατμοποίηση του νερού και μετά περνάει στον συμπυκνωτή όπου ο ατμός συμπυκνώνεται. Η συμπύκνωση του ατμού γίνεται στην επιφάνεια του σωλήνα και το παραγόμενο νερό πέφτει σε κατάλληλα δοχεία. Η πίεση του ατμού σε κάθε ένα από τα στάδια (stages) ελέγχεται έτσι ώστε το θερμαινόμενο αλατόνερο να εισέρχεται στο σύστημα στη κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση έτσι ώστε να γίνει η ατμοποίησή του. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μειώνοντας την πίεση και τη θερμοκρασία σε κάθε στάδιο ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση του αλατιού στο αλατόνερο.

Στη ζώνη ανάκτησης θερμότητας (heat recovery section), η θερμοκρασία μεταβάλλεται από τους 85 °C-100 °C στους 40 °C. Σε αυτήν τη ζώνη επειδή συνήθως υπάρχει CO<sub>2</sub> προτιμάται C71500 (70-30 με 0.6% Fe) ή C71640 (70-30 με 2% Fe). Και αυτό γιατί το 70-30 έχει μεγαλύτερη αντοχή από το 90-10 στη διάβρωση από την πλευρά του ατμού. (έβδομο κεφάλαιο). Επίσης και στο θερμαντήρα του αλατόνερου (brine heater) υπάρχουν θερμοκρασίες από 90 °C – 115 °C. Αυτό είναι και το πιο θερμό τμήμα του συστήματος. Εκεί χρησιμοποιείται το C71500 και το C71640. Στο πίνακα 9.8 φαίνεται το κράμα με τη βέλτιστη απόδοση σε κάθε τμήμα της κατασκευής καθώς και εναλλακτική λύση κράματος. Στα άλλα τμήματα της εγκατάστασης προτιμάται C70600. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι χρησιμοποιείται και το C71640 στο brine heater (θερμαντήρας αλατόνερου) όπως αναφέρθηκε. Όμως αυτό το κράμα είναι λίγο πιο ακριβό από το C71500 για αυτό το C71500 χρησιμοποιείται ικανοποιητικά. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι στην πλευρά του σωλήνα όπου



συμπυκνώνεται ο ατμός μπορεί να υπάρχουν αέρια όπως για παράδειγμα CO<sub>2</sub>. Στο έβδομο κεφάλαιο έχει βρεθεί ότι το CO<sub>2</sub> δρά αρνητικά στη διάβρωση των σωλήνων. Για αυτό αυτά τα αέρια πρέπει να απομακρύνονται με εξαερισμό. (4) ,(5)

Πίνακας9.8-χρησιμοποίηση των κραμάτων χαλκού-νικελίου στις εγκαταστάσεις αφαλάτωσης

Τμήμα κατασκευής	Βέλτιστο κράμα	Εναλλακτική λύση
Ζώνη απόρριψης θερμότητας	C71640	C71500
		C70600
		Ορείχαλκος αλουμινίου
Ζώνη ανάκτησης θερμότητας	C71500	C70600
	C71640	Ορείχαλκος αλουμινίου
Θερμαντήρας αλατόνευρου	C71500	C70600

### 9.3. Χρησιμοποίηση των κραμάτων χαλκού-νικελίου σε γάστρες πλοίων

Οι επικαλύψεις με χρώμα στη γάστρα των πλοίων υπάρχουν για δύο λόγους. Ο ένας είναι για να προστατέψουν τη μεταλλική κατασκευή από το διαβρωτικό περιβάλλον του θαλασσινού νερού και ο άλλος να ελαχιστοποιήσουν τη βιομόλυνση. Όμως οι επικαλύψεις αυτές χρειάζονται ανανέωση και η ανανέωση αυτή μπορεί να χρειάζεται να γίνει ακόμα και μετά απο 30 μήνες θαλάσσιας λειτουργίας. Αυτό σημαίνει ότι το πλοίο χρειάζεται δεξαμενισμό και συνεπώς διακοπή της λειτουργίας του για κάποιο χρονικό διάστημα.

Στη δεκαετία του 1970 δόθηκε προσοχή σε ένα αλιευτικό σκάφος όπου επιχειρούσε κοντά στις ακτές της Νικαράγουας. Το όνομα του σκάφους ήταν «Copper Mariner»(φωτογραφία 9.9).



Φωτογραφία9.9-το αλιευτικό σκάφος "Copper Mariner"

Αυτό το σκάφος είχε την ιδιαιτερότητα ότι η γάστρα του ήταν κατασκευασμένη από C70600(90-10). Καμιά επικάλυψη με χρώμα δεν χρειάστηκε ούτε καθοδική προστασία. Η βιομόλυνση ήταν ελάχιστη και η διάβρωση μηδαμινή. Η οικονομική ωφέλεια ήταν φανερή.

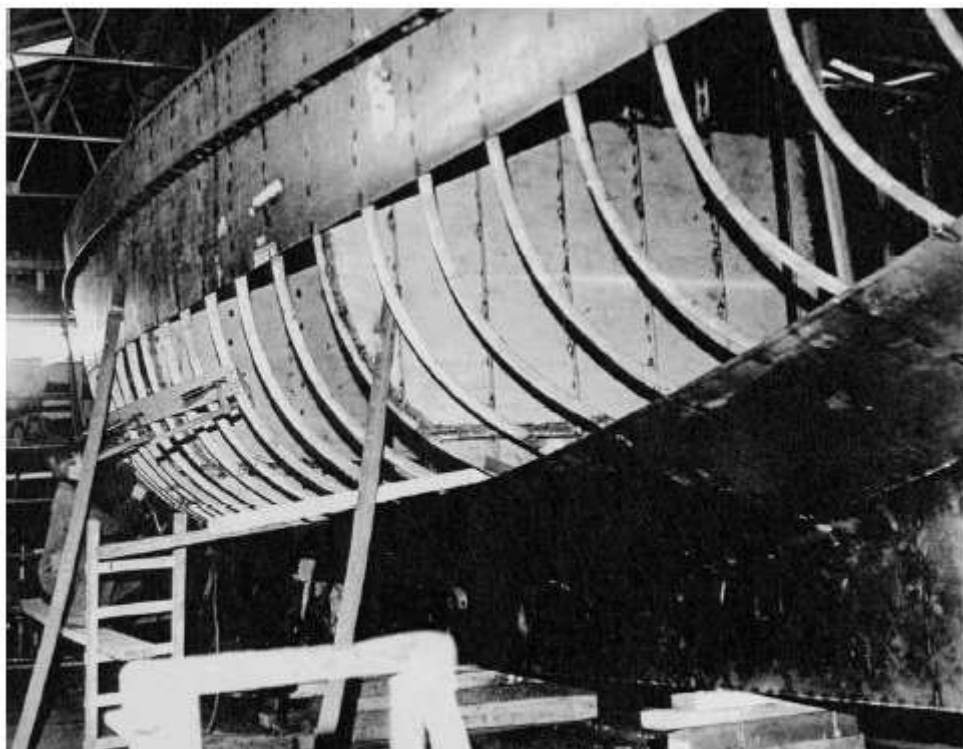
Στον πίνακα 9.10 φαίνονται τα σκάφη που έχουν κατασκευαστεί από το 1968 μέχρι το 1991 και η γάστρα τους ήταν κατασκευασμένη από κράμα χαλκού-νικελίου.

**Πίνακας 9.10-σκάφοι που έχουν ναυπηγηθεί με γάστρα απο κράμα χαλκού-νικελίου**

Σκάφος	Μήκος(m)	Έτος ναυπήγησης	Χώρα που ναυπηγήθηκε	Πάχος ελάσματος γάστρας(mm)	Περιοχή πλεύσης
Asperida	16	1968	Holland	4	USA
Copper Mariner	22	1971	Mexico	6	Nicaragua
Pink Lotus	17	1975	Mexico	4	Sri Lanka
Pink Jasmine	17	1975	Mexico	4	Sri Lanka
Pink Rose	17	1975	Mexico	4	Sri Lanka
Pink Orchid	17	1975	Mexico	4	Sri Lanka
Sieglinde Marie	21	1978	UK	6	Caribbean
Pretty Penny	10	1979	UK	3	UK
Akitsushima	10	1991	Japan	4	Japan

Το «Asperida» ήταν κατασκευασμένο από έλασμα από 70-30(C71500). Μέχρι πρόσφατα(1997) το «Asperida» δε χρειάστηκε να επικαλυφθεί με επιστρώματα και η διάβρωση και η βιομόλυνση στη γάστρα του ήταν μηδαμινή. Στη φωτογραφία 9.11 φαίνεται η γάστρα του κατά τη διάρκεια της ναυπήγησης ενώ στη φωτογραφία 9.12 φαίνεται η γάστρα κάτω από την ίσαλο γραμμή άβαφτη(χωρίς επιστρώματα) και η γάστρα πάνω από την ίσαλο γραμμή βαμμένη. Στη φωτογραφία 9.13 φαίνεται η προπέλα του απο ορείχαλκο μαγγανίου η οποία αστόχησε λόγω αποψευδαργύρωσης. Αυτό συνέβει γιατί ο ορείχαλκος μαγγανίου είναι πιο ανοδικό κράμα σε σχέση με το C71500 και η προπέλα έχει πιο μικρή επιφάνεια σε σχέση με τη γάστρα(βλέπε γαλβανικές αλληλεπιδράσεις,παρών κεφάλαιο). Έτσι αποφασίστηκε να αντικατασταθεί με μια προπέλα από ορείχαλκο αλουμινίου-νικελίου που είναι πιο καθοδικό κράμα σε σχέση με το C71500.

Θέλει λοιπόν προσοχή στα σημεία σύνδεσης της γάστρας του σκάφους που είναι κατασκευασμένη από κράμα χαλκού-νικελίου. Και αυτό γιατί μπορεί να συμβεί γαλβανική διάβρωση στα σημεία επαφής με τα άλλα μέταλλα ή κράματα. Συνήθως τα κράματα χαλκού-νικελίου δεν αντιμετωπίζουν πρόβλημα απο πλευράς γαλβανικής διάβρωσης. Για παράδειγμα η προπέλα του «Asperida» θα μπορούσε να μην είχε αστοχήσει εάν είχε προβλεφθεί ότι ο ορείχαλκος μαγγανίου είναι πιο ανοδικό κράμα από το C71500. Δηλαδή θα μπορούσε εξαρχής απο την ναυπήγησή του να είχε τοποθετηθεί προπέλα από ορείχαλκο αλουμινίου-νικελίου. (6), (7), (8)



**Φωτογραφία9.11-Η γάστρα του "Asperida" κατά την διάρκεια της κατασκευής του**



**Φωτογραφία9.12-Η γάστρα του "Asperida" βαμμένη πάνω από την ίσαλο γραμμή και άβαφτη κάτω από την ίσαλο γραμμή**



**Φωτογραφία 9.13-κάτω φαίνεται η προπέλα που αστόχησε και ήταν από κατασκευασμένη από ορείχαλκο μαγγανίου**

**-Γάστρα από μεταλλουργικά διαμορφωμένο έλασμα αποτελούμενο από χάλυβα στη μία εσωτερική πλευρά και μία δεύτερη εξωτερική πλευρά από κράμα χαλκού - νικελίου(Cu-Ni cladding)**

Επειδή το κόστος κατασκευής γάστρας εξ' ολοκλήρου από κράμα χαλκού νικελίου είναι υψηλό αφού τα κράματα χαλκού νικελίου είναι πιο ακριβά από τον χάλυβα, μελετήθηκαν κάποιοι τρόποι για να έχει μόνο η εξωτερική επιφάνεια της γάστρας κράμα χαλκού νικελίου. Ένας από αυτούς τους τρόπους είναι η δημιουργία ενός μεταλλουργικά διαμορφωμένου ελάσματος αποτελούμενο από χάλυβα στη μία πλευρά η οποία έχει και το μεγαλύτερο πάχος και μια δεύτερη πλευρά από κράμα χαλκού νικελίου(cladding) η οποία κατά την κατασκευή της γάστρας προορίζεται να βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια, την επιφάνεια δηλαδή που έρχεται σε επαφή με το θαλασσινό νερό. Οι κυριότερες μεταλλουργικές διεργασίες για αυτή τη μέθοδο της μεταλλουργικής επικάλυψης είναι η θερμή συνέλαση(hot roll bonding), η εκρηκτική συνέλαση(explosive bonding), η συνέλαση διάχυσης(diffusion bonding) και η απευθείας χύτευση μιας σύνθετης πλάκας από χάλυβα και κράμα χαλκού νικελίου.

Στον πίνακα 9.14 φαίνονται τα πλοία που κατασκευάστηκαν με αυτόν τον τρόπο. Με αυτόν τον τρόπο λοιπόν κατασκευάστηκε το «Copper Mariner II» με μήκος 25m, ενώ η γάστρα του που είχε πάχος συνολικό 8mm αποτελείτο από χάλυβα κατά 75%(6mm πάχος) και μια εξωτερική πλευρά από στρώμα C70600(90-10) πάχους 2mm. Πιο πρόσφατα, το 1992 το Ιταλικό Υπουργείο Εσωτερικών αγόρασε αρκετά πυροσβεστικά σκάφη για το λιμάνι της Νάπολης και άλλων Ιταλικών λιμανιών. Αυτά τα σκάφη με μήκος 21.5m έχουν γάστρες πάχους 8mm μεταλλουργικώς διαμορφωμένες με στρώμα πάχους 2mm από C70600 επενδεδυμένο σε στρώμα χάλυβα πάχους 6mm. Η ελάχιστη συντήρηση που χρειάζεται για αυτά τα σκάφη είναι το πιο σημαντικό τους πλεονέκτημα. Στον πίνακα 9.15 φαίνονται διάφορα στοιχεία για αυτά τα σκάφη που έχουν σχέση με τη βιομόλυνση και τη διαβρωσή τους.

**Πίνακας 9.14-Σκάφη που ναυπηγήθηκαν με τη μέθοδο Cu-Ni cladding**

Σκάφος	Μήκος(m)	Έτος ναυπήγησης	Χώρα ναυπήγησης	Πάχος γάστρας(mm)	Περιοχή πλεύσης
Copper Mariner II	25	1977	Mexico	6+2	Nicaragua
Sabatino Bocchetto	21.5	1984	Italy	6+2	Naples
Romano Rosati	21.5	1984	Italy	6+2	Genoa
Aldo Filippini	21.5	1986	Italy	6+2	Ancona
VF 54	21.5	1985	Italy	6+2	Bari
Pilot Boat	14.4	1988	Finland	7+2.5	Baltic
Cupro	6.5	1991	Japan	4.5+1.5	Asano

**Πίνακας 9.15-Αποτελέσματα μελέτης του Ιταλικού υπουργείου εσωτερικών**

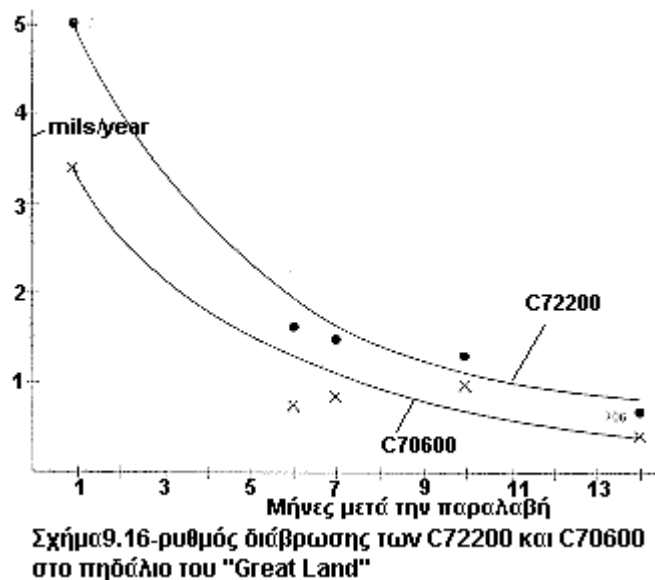
Λιμάνι	Έτη πλεύσης	Διάβρωση	Βιομόλυνση	Συνθήκες Αγκυροβόλησης
Naples	7.5	Μηδαμινή	Μηδαμινή	11 μήνες το χρόνο, στάσιμα νερά
Genoa	7	Μηδαμινή	Μηδαμινή	50% του χρόνου πλεύσης του, κινούμενο νερό
Ancona	5.5	Μηδαμινή	Μικρή	20 ώρες την ημέρα, κλειστό λιμάνι
Bari	6	Μηδαμινή	Μικρή	18 ώρες την ημέρα, κλειστό λιμάνι, στάσιμα νερά

### **-Προσθήκη διαμορφωμένων ελασμάτων από κράμα χαλκού-νικελίου σε ήδη διαμορφωμένη χαλύβδινη γάστρα (sheathing)**

Η επικάλυψη χαλύβδινων επιφανειών με ελάσματα κραμάτων χαλκού-νικελίου είναι ίσως η σημαντικότερη μέθοδος προστασίας χαλύβδινων κατασκευών, πλοίων και θαλάσσιων πλατφορμών. Σε σύγκριση με τη μέθοδο επιμετάλλωσης για την δημιουργία σύνθετων ελασμάτων από χάλυβα και κράμα χαλκού νικελίου (cladding) αυτή η μέθοδος έχει χαμηλότερο κόστος.

Επίσης ο περιορισμός της κατανάλωσης καυσίμων και η ελαχιστοποίηση των δεξαμενισμών είναι 2 βασικά πλεονεκτήματα που βέβαια υπάρχουν και στην περίπτωση των σκαφών από γάστρα εξ' ολοκλήρου από κράμα χαλκού-νικελίου. Όμως θα πρέπει να μελετηθεί εάν αυτά τα πλεονεκτήματα ισχύουν και για μεγαλύτερα πλοία. Για να γίνει αυτό, έγινε εφαρμογή της μεθόδου επικάλυψης σε ένα Ro/Ro πλοίο μήκους 231m, το «Great Land». Αποφασίστηκε η επικάλυψη του πηδαλίου του εν λόγω πλοίου γιατί το πηδάλιο δέχεται τις μεγαλύτερες επιβαρύνσεις κατά την πλεύση λόγω των έντονων υδροδυναμικών φαινομένων που παρουσιάζονται εκεί. Τα κράματα που χρησιμοποιήθηκαν για την επικάλυψη ήταν το C70600 και το C72200. Ως γνωστόν από τα προηγούμενα κεφάλαια το C72200 το οποίο περιέχει και μικρή ποσότητα χρωμίου έχει πολύ καλή συμπεριφορά στη μηχανική διάβρωση. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το C72200 στο μπροστινό τμήμα του πηδαλίου το οποίο καταπονείται μηχανικά περισσότερο σε σχέση με άλλα σημεία κατά τη διάρκεια της κίνησης. Τα ελάσματα και των δύο κραμάτων παρελήφθησαν στην ανοπτημένη κατάσταση και τα πάχη τους ήταν για το C70600 1/8" και 3/32" για το C72200. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός μηχανήματος υπερήχων, το οποίο μπορούσε να διακρίνει μεταβολές πάχους της τάξεως των 0.0001 της ίντσας, με πιθανή απόκλιση 0.5%. Οι αρχικές και οι τελικές μετρήσεις έγιναν με το πλοίο σε δεξαμενισμό, ενώ αυτές συμπληρώνονταν από μια σειρά μετρήσεων με το πλοίο εν πλώ. Οι έρευνες συμπληρώνονταν και από τις οπτικές παρατηρήσεις δυτών, κατά τη διάρκεια των ταξιδιών, διάρκειας 14 μηνών.

Τα αποτελέσματα και για τα δύο κράματα ήταν κάτι παραπάνω από ικανοποιητικά. Οι απώλειες υλικού σε κανένα σημείο και για κανένα από τα δύο κράματα δεν ξεπέρασαν κατά τη διάρκεια του πειράματος την τιμή του 1 mil/year ή 0.025 mm/year. Για να κατανοηθεί η σημασία του στοιχείου αυτού, αναφέρεται ότι από την μέχρι τότε εμπειρία διάβρωσης των κραμάτων χαλκού-νικελίου σε σωληνώσεις, πιστευόταν ότι σε αυτές τις ταχύτητες νερού, οι απώλειες υλικού θα έφταναν την τιμή των 30 mil/year. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι και τα δύο κράματα ακόμη και σε αυτές τις συνθήκες μπορούν και διαμορφώνουν την προστατευτική μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης που τους προσδίδει αυτές τις εξαιρετικές ιδιότητες. Ένα ακόμη μη αναμενόμενο αποτέλεσμα ήταν και η καλύτερη συγκριτικά συμπεριφορά του C70600 έναντι του C72200. Δεν πρόκειται πάντως για σημαντικές διαφορές, οι οποίες μάλιστα μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι το μπροστινό τμήμα του πηδαλίου (C72200) δέχεται μεγαλύτερες φορτίσεις και επιβαρύνεται σημαντικά. Και τα δύο κράματα πάντως είχαν σχετικά υψηλά επίπεδα διάβρωσης στους πρώτους μήνες λειτουργίας και στη συνέχεια μετά την πλήρη διαμόρφωση της προστατευτικής μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης, υπήρξε σημαντική πτώση του ρυθμού διάβρωσης, ο οποίος διαμορφώθηκε και για τα δύο κράματα σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Στο σχήμα 9.16 φαίνεται ο ρυθμός διαβρωσης για τα δύο κράματα.



Έτσι λοιπόν φαίνεται ότι η προστασία χαλύβδινων επιφανειών και μεγαλύτερων πλοίων με τη βοήθεια των κραμάτων χαλκού νικελίου είναι κάτι που πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψιν. (6), (9)

#### 9.4. Πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου

Οι σχεδιαστές πλατφορμών εξόρυξης πετρελαίου ή αερίου πρέπει να λαμβάνουν σοβαρά υπόψιν τη διάβρωση και τη βιομόλυνση καθώς επίσης και τη μηχανική διάβρωση λόγω των κυμάτων της θάλασσας. Οι πλατφόρμες αυτές στηρίζονται σε βάσεις (legs). Η επικάλυψη των χαλύβδινων βάσεων με κράμα C70600 (cladding ή sheathing) είναι ιδιαίτερα προστατευτική έναντι στη διάβρωση και στη βιομόλυνση.

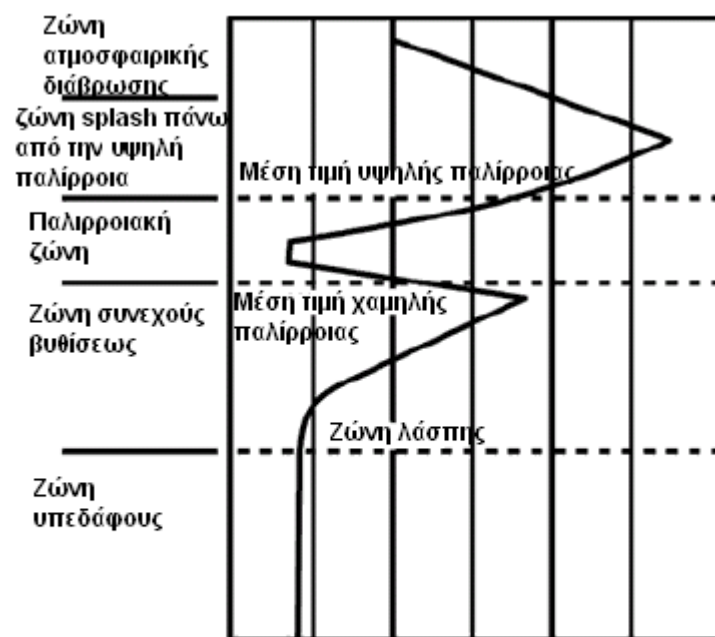
Στη φωτογραφία 9.17 φαίνεται πλατφόρμα φυσικού αερίου στο Morecambe Bay στο Ηνωμένο Βασίλειο επενδεδυμένη με κράμα C70600 (στις βάσεις της). Σε αυτήν την περιοχή το περιβάλλον είναι εξαιρετικά δριμύ. Για την ακρίβεια υπάρχουν παλιρροιακές δυνάμεις οι οποίες αυξάνουν ακόμα περισσότερο λόγω των εκβολών διάφορων ποταμών που υπάρχουν στην περιοχή. Το εύρος (ύψος) της παλίρροιας είναι 11m. Επίσης αυτή η περιοχή επηρεάζεται από το λεγόμενο ρεύμα του κόλπου (Gulf stream) πράγμα που σημαίνει ότι η βιομόλυνση μπορεί να αναπτυχθεί ταχύτατα και να χρειαστεί καθαρισμός.

Ο ρυθμός διάβρωσης των χαλύβδινων βάσεων (legs) στην περιοχή όπου πέφτουν σταγονίδια θαλασσινού νερού δηλαδή στη περιοχή που αφρίζει η θάλασσα (splash zone), είναι 10 φορές πιο μεγάλος σε σύγκριση με άνω και κάτω από αυτήν τη ζώνη. Συνεπώς το πάχος των χαλύβδινων βάσεων θα πρέπει να είναι αυξημένο για να μην αστοχήσει η κατασκευή. Στη Βόρεια θάλασσα το επιπλέον πάχος είναι περίπου 12mm. Στο σχήμα 9.18 φαίνεται η σχετική απώλεια του χάλυβα σε διάφορα ύψη στη βάση της πλατφόρμας.





Φωτογραφία9.17-πλατφόρμα φυσικού αερίου στο Morcambe Bay στο Ηνωμένο Βασίλειο της οποίας οι χαλύβδινες βάσεις είναι επενδεδυμένες με κράμα C70600



Σχήμα9.18-σχετική απώλεια βάρους του χάλυβα σε διάφορα ύψη της βάσης της πλατφόρμας

Εκτός από την αύξηση του πάχους,ο χάλυβας μπορεί να καλυφθεί με οργανικά επιστρώματα όπως με νεοπρένιο(συνθετικό καουτσούκ) ή με βαφή με χρώμα. Όμως



οι αρχές απαιτούν την σχετική αύξηση του πάχους του χάλυβα ακόμα και εάν έχουν γίνει αυτές οι επικαλύψεις και αυτό για λόγους ασφάλειας. Ο πιο ενδεδειγμένος τρόπος για προστασία της κατασκευής στη ζώνη που αφρίζει η θάλασσα (splash zone) είναι η επικάλυψη του χάλυβα με φύλλα από C70600 το οποίο όπως έχει αναλυθεί είναι εξαιρετικά ανθεκτικό και στη διάβρωση και στη βιομόλυνση. Έτσι δεν χρειάζεται να γίνει αύξηση του πάχους του χάλυβα. Βέβαια η επικάλυψη μπορεί να γίνει και σε ήδη διαμορφωμένο χαλύβδινο έλασμα με τη μέθοδο sheathing. Σημειώνεται ότι εάν χρησιμοποιηθεί αυτή η μέθοδος τότε για μεγαλύτερη προστασία έναντι στη βιομόλυνση, η επικάλυψη πρέπει να είναι ηλεκτρικά απομονωμένη από το χαλύβδινο έλασμα. Στη φωτογραφία 9.19 φαίνονται χαλύβδινες βάσεις οι οποίες είναι επικαλυμμένες με τη μέθοδο sheathing\* με κράμα C70600 (Περιοχή με κίτρινο χρώμα).



**Φωτογραφία 9.19-επικάλυψη χαλύβδινων ελασμάτων με C70600 με τη μέθοδο sheathing σε βάσεις πλατφόρμας φυσικού αερίου στο Morecambe Bay**

Στον πίνακα 9.20 φαίνεται το κόστος διάφορων μεθόδων προστασίας έναντι στη διάβρωση και στη βιομόλυνση της ζώνης splash για 15 χρόνια λειτουργίας μιας πλατφόρμας φυσικού αερίου στο Morecambe Bay. Φαίνεται καθαρά ότι η χρησιμοποίηση του C70600 (cladding) μπορεί να μειώσει το κόστος περίπου στο 1 εκατομμύριο δολάρια ενώ εάν γίνεται λόγος για 40 χρόνια λειτουργίας τότε η μείωση του κόστους θα είναι ακόμη μεγαλύτερη. (10), (11)

Πίνακας 9.20-κόστος λειτουργίας πλατφόρμας φυσικού αερίου με 3 μεθόδους προστασίας (όλα τα κόστη είναι σε εκατομμύρια δολάρια)

Κόστος	Συστήματα βαφής	Επικάλυψη με νεοπρένιο	Επικάλυψη με C70600(cladding)
Κόστος κεφαλαίου(επιπλέον χάλυβας)	2.3	2.3	0.5
Κόστος κεφαλαίου(βαφή), (νεοπρένιο),(επεξεργασία)	0.1	0.3	0.45
Κόστος διατήρησης	2.4	άγνωστη	0.15
Επιπλέον βάρος(tons)	660	660	180

\* Το χαμηλότερο κόστος της μεθόδου αυτής σε σύγκριση με τη μέθοδο επιμετάλλωσης(cladding) και η ευχέρεια χρησιμοποίησής της σε ήδη ανεργεμένες κατασκευές, της έχουν δώσει προβάδισμα στην εφαρμογή της. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται έχουν ως στόχο τη καλύτερη προσαρμογή των φύλλων του 90-10 στο χάλυβα. Ως επί το πλείστον αυτό επιτυγχάνεται με τη περιφερειακή συγκόλληση των φύλλων με διάφορες μεθόδους συγκόλλησης.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΝΑΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. **System design. A service of the copper development association for the copper and brass industries in the USA.** (ιστοσελίδα: [www.copper.org](http://www.copper.org))
2. **Condenser and heat exchange systems(W.Kirk,LaQue Center for corrosion technology,Arthur Tuthill,consultant to nickel development institute),** [www.copper.org](http://www.copper.org)
3. **Section 1: Copper-nickel alloys-resistance to corrosion and biofouling(ιστοσελίδα,http://marine.copper.org/1-intro.html)**
4. **Copper alloyw in desalination systems(Brian Todd,Consultant to Nickel development institute),**[www.copper.org](http://www.copper.org)
5. **Copper-nickel alloys,properties and applications,TN30 Issued September 1982**
6. **Copper Nickel Boat hulls(Carol Powell),**[www.copper.org](http://www.copper.org)
7. **The Asperida,a copper-Nickel sailboat after more than thirty years in seawater(Harold T. Michels and Kenneth P.Geremia),Copper development association Inc.,** [www.copper.org](http://www.copper.org)

- 8. Copper-Nickel alloy fabrication,Publication 139,1999,www.cda.org.uk**
- 9. Review of copper-nicel alloy sheating of ship hulls offshore structures(By Dole T. Peters,copper development association),www.copper.org**
- 10.Review of splash zone corrosion and biofouling of C70600 Sheathed steel during 20 years exposure(Carol Powell and Dr Harold Michels,CDA Inc.),www.copper.org**
- 11.Copper-nickel cladding for offshore structures CDA Publication TN37 ,1986,www.cda.org.uk**

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο ρυθμός της γενικής διάβρωσης για τα 90/10 και 70/30 κράματα χαλκού-νικελίου με διαβρωτικό περιβάλλον το θαλασσινό νερό είναι χαμηλός και κυμαίνεται από 0,025 έως 0,0025 mm /year. Αυτός ο ρυθμός διάβρωσης είναι αρκετά ικανοποιητικός και υπάρχει μικρή πιθανότητα αστοχίας των κατασκευών από κράματα χαλκού-νικελίου.

Τα δύο βασικά χαλκονικέλια(cupronickels) που χρησιμοποιούνται στις θαλάσσιες αλλά και άλλες εφαρμογές είναι το 70Cu-30Ni και 90Cu-30Ni. Αυτά τα δύο κράματα είναι κράματα Cu-Ni-Fe αφού περιέχουν και σίδηρο. Τα δύο αυτά κράματα Cu-Ni-Fe περιέχουν προσμίξεις σιδήρου και μαγγανίου που βελτιώνουν τη συμπεριφορά τους στην διάβρωση. Η συμπεριφορά του κράματος 90/10 στη μηχανική διάβρωση βελτιστοποιείται για ποσοστά σιδήρου από 1.5% μέχρι 2.5%. Η βελτιστοποίηση αυτή είναι αποτέλεσμα της πλήρους διαλυτότητας του σιδήρου στο κράμα. Τα κράματα που περιέχουν κάποιο ποσό σιδήρου, παρουσιάζουν περισσότερο νικέλιο στο προστατευτικό στρώμα προϊόντων διαβρώσεως. Δηλαδή όσο περισσότερος σίδηρος υπάρχει στο κράμα τόσο περισσότερο νικέλιο υπάρχει στη προστατευτική μεμβράνη. Επίσης όταν υπάρχει σίδηρος στο κράμα τότε δεν υπάρχει προτιμητέα διάλυση ούτε του χαλκού αλλά ούτε και του νικελίου. Επίσης τα κράματα με σίδηρο παρουσιάζουν στην προστατευτική μεμβράνη τους όχι μόνο περισσότερο νικέλιο αλλά και λιγότερο οξυγόνο σε αντίθεση με τα κράματα χωρίς σίδηρο τα οποία έχουν λιγότερο νικέλιο και περισσότερο οξυγόνο. Υπάρχουν διαφορές στη συμπεριφορά στη διάβρωση μεταξύ κράματος 70-30 το οποίο είναι πλήρως ανακρυσταλλωμένο και κράματος 70-30 στο οποίο υπάρχει μερική ανακρυστάλλωση. Επίσης υπάρχουν διαφορές στη διάβρωση κραμάτων 90-10(σε τεχνητό θαλασσινό νερό) τα οποία έχουν ανοπτηθεί κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Τέλος υπάρχουν διαφορές στη συμπεριφορά στη διάβρωση κραμάτων 90-10 με διαφορετικό ποσοστό σιδήρου τα οποία έχουν διαφορετική μικροδομή λόγω της διαφορετικής θερμικής επεξεργασίας τους.

Η μεμβράνη που σχηματίζεται στην επιφάνεια των κραμάτων χαλκού-νικελίου, τα προστατεύει από τη διάβρωση. Συγκεκριμένα, υπάρχει ένα εσωτερικό στρώμα έντονα προσκολλημένο και ένα εξωτερικό στρώμα το οποίο δεν είναι τόσο έντονα προσκολλημένο. Στο τελευταίο εξωτερικό στρώμα οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος η εξαιρετική αντίσταση των χαλκονικελίων στη διάβρωση με ηλεκτρολύτη το θαλασσινό νερό. Έτσι, η καλύτερη συμπεριφορά των χαλκονικελίων οφείλεται στο εξωτερικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης. Και αυτό, γιατί το οξυγόνο διαχέεται διαμέσου των πόρων προς περιοχές περισσότερο καταλυτικές για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου όπου τα ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα για αυτήν την αναγωγή. Τελικά η διάχυση αυτή περιορίζεται από την ολική αντίδραση της διάβρωσης. Αυτή η διάχυση του οξυγόνου είναι και το καθορίζον στάδιο της διάβρωσης των χαλκονικελίων.

Η θερμοκρασία αρχικής έκθεσης στους 40 °C παίζει σημαντικό ρόλο στην εν συνεχεία συμπεριφορά στη διάβρωση του 90-10 σε διάλυμα θαλασσινού νερού έστω και αν αλλάζει η θερμοκρασία στη συνέχεια. Και αυτό γιατί μια καλά προσκολλημένη μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης εμφανίζεται γρήγορα στην επιφάνεια του κράματος. Άρα αυτή η θερμοκρασία είναι πολύ σημαντική για τους ρυθμούς διάβρωσης του 90-10 Cu-Ni-Fe. Επίσης η θερμοκρασία επιδρά και σε άλλα είδη διάβρωσης όπως η μηχανική διάβρωση. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν είναι το PH ,η υδροστατική πίεση και το εναλλασσόμενο ρεύμα.

Σε πολλές περιπτώσεις είναι πιθανό το θαλασσινό νερό στο οποίο είναι εκτεθειμένα τα κράματα χαλκού-νικελίου, να είναι μολυσμένο από σουλφίδια. Τα σουλφίδια είναι χημικές ενώσεις του θείου και συνήθως αυτές οι ουσίες υπάρχουν στο νερό λόγω της σήψης των φυκιών, λόγω διαρροής αποβλήτων από βιομηχανίες στη θάλασσά αλλά και λόγω μόλυνσης της θάλασσας με λάδια και πετρέλαιο. Από πολλούς ερευνητές έχει αποδειχθεί ότι τα σουλφίδια αυξάνουν το ρυθμό διάβρωσης των χαλκονικελίων στο θαλασσινό νερό τόσο σε στατικές συνθήκες όσο και σε συνθήκες κινούμενου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η πιο πιθανή αιτία για αυτό είναι οι όχι καλές προστατευτικές ιδιότητες της μεμβράνης προϊόντων οξειδωσης που σχηματίζεται στην επιφάνεια του κράματος σε σύγκριση με το μη μολυσμένο θαλασσινό νερό. Όταν επικαλύφθηκε το εσωτερικό στρώμα με παλλάδιο, ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου αυξήθηκε όπως περίπου αυξήθηκε και με την παρουσία σουλφιδίων στο εξωτερικό στρώμα. Συμπεραίνεται ότι τα σουλφίδια λειτουργούν ως καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Έτσι με την παρουσία σουλφιδίων αυξάνεται ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός της ολικής διάβρωσης του κράματος. Το χλώριο χρησιμοποιείται σαν μια ουσία η οποία προστίθεται στο θαλασσινό νερό για να εμποδιστεί η βιομόλυνση από διάφορους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στη θάλασσα. Οι ποσότητες οι οποίες προστίθενται είναι περίπου από 0.2 έως 0.5 ppm. Τέτοιες ποσότητες συνήθως δεν δημιουργούν πρόβλημα στη διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου. Όμως μεγάλες ποσότητες χλωρίου θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα κυρίως λόγω τοπικής διαβρώσεως (εμφάνιση κρατήρων). Πολλές φορές εξαιτίας αποσύνθεσης μικροοργανισμών στη θάλασσα αλλά και λόγω αποβλήτων από βιομηχανίες που βρίσκονται κοντά στην ακτή, είναι δυνατόν το θαλασσινό νερό να είναι μολυσμένο με αμμωνία. Η αμμωνία είναι επιζήμια ως προς την διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου. Όπως αναφέρθηκε, ο σίδηρος που υπάρχει στα κράματα Cu-Ni-Fe βοηθάει στην δημιουργία μιας καλύτερης προστατευτικής μεμβράνης στην επιφάνεια του κράματος. Από πολλές μελέτες και πειράματα που έχουν γίνει, έχει αποδειχθεί ότι προσθήκη ιόντων σιδήρου ή ferrous sulphate στο διάλυμα του θαλασσινού νερού λειτουργεί ευεργετικά ως προς την διάβρωση των Cu-Ni-Fe. Επίσης επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης διάφορες ουσίες που προστίθενται στο θαλασσινό νερό. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνει η συγκέντρωση της ουσίας NaDDTC τόσο μειώνεται ο ρυθμός διάβρωσης του 90-10. Η πιθανότερη εξήγηση για αυτό είναι ότι η μεμβράνη προϊόντων οξειδωσης έχει διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με θαλασσινό νερό χωρίς NaDDTC. Δηλαδή λειτουργεί πιο προστατευτικά. Επίσης και η ουσία benzotriazole (BTAH) λειτουργεί προστατευτικά ως προς τη διάβρωση του 90-10.

Τα κράματα του χαλκού (και τα κράματα χαλκού-νικελίου) έχουν εξαιρετική αντίσταση στη βιομόλυνση και αυτό είναι ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους. Τα κράματα χαλκού-νικελίου έχουν υψηλή αντίσταση στη βιομόλυνση για την ίσαλο γραμμή στο θαλασσινό νερό. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι τα κράματα χαλκού-νικελίου που διαβρώνονται ελεύθερα μέσα στο θαλασσινό νερό έχουν υψηλότερη

αντίσταση στη βιομόλυνση σε σύγκριση με αυτά που προστατεύονται καθοδικά. Όμως και στα κράματα που προστατεύονται καθοδικά, η αντίσταση στη βιομόλυνση είναι καλή. Επίσης σε σύγκριση με τον χάλυβα τα κράματα χαλκού-νικελίου έχουν σημαντικά υψηλότερη αντίσταση στην βιομόλυνση όπως άλλωστε συμβαίνει και με τους ρυθμούς διάβρωσης. Επίσης η κύρια επίδραση των μικροοργανισμών είναι να αυξάνεται η πιθανότητα για να ξεκινήσει τοπική διάβρωση παρά για να αυξηθεί ο ρυθμός διάβρωσης.

Η υψηλή ταχύτητα ροής του θαλασσινού νερού μπορεί να δημιουργήσει κρατήρες ενώ η πολύ χαμηλή ταχύτητα ροής μπορεί να δημιουργήσει και αυτή προβλήματα. Αναλύσεις που έχουν γίνει για σωληνώσεις από C70600 έχουν δείξει ότι για ταχύτητες μικρότερες από 1m/sec μπορεί να συμβεί διάβρωση εξαιτίας τοπικών επικαθήσεων λόγω λάσπης και διάφορων καθιζημάτων τα οποία επικάθονται λόγω της χαμηλής ταχύτητας. Επίσης η αμμωνία, το χλώριο, τα σουλφίδια και η προσθήκη ιόντων σιδήρου επιδρούν στη μηχανική διάβρωση των κραμάτων χαλκού-νικελίου

Η παρουσία του CO<sub>2</sub> τόσο σε απεσταγμένο νερό όσο και στην πλευρά συμπύκνωσης του ατμού σε σωληνώσεις εγκαταστάσεων αφαλάτωσης, μειώνει την αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων C71640 και C70600. Και τα 2 κράματα είναι επιδεκτικά στη διάβρωση χαραγής σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι τους 95 °C. Τα κράματα C70600 και C71500 διαλύονται μέσα στο διάλυμα HCl το οποίο περιέχει αέρα. Και στα 2 κράματα συμβαίνει το φαινόμενο της απονικέλωσης. Δηλαδή στο διάλυμα υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου από ότι στο κράμα. Προσθήκη ιόντων Cu<sup>+2</sup> στο διάλυμα HCl προκαλεί αύξηση στον ρυθμό διάβρωσης των κραμάτων αυτών. Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση στον ρυθμό διάλυσης των κραμάτων αυτών στο διάλυμα HCl.

Τα κράματα χαλκού νικελίου μπορούν να μειώσουν το κόστος σε κάθε κατασκευή όπου υπάρχει ως διαβρωτικό περιβάλλον το θαλασσινό νερό. Για αυτό χρησιμοποιούνται ακόμα και σε εγκαταστάσεις ιχθυοκαλλιέργειας σε διάφορες περιοχές σε όλο τον πλανήτη. Και αυτό εξαιτίας του εξαιρετικά προστατευτικού στρώματος προϊόντων οξείδωσης στην επιφάνεια των κραμάτων αυτών. Αυτή είναι και η αιτία της εξαιρετικής αντοχής των κραμάτων χαλκού-νικελίου στη διάβρωση στο θαλασσινό νερό αλλά και σε άλλα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Για αυτό πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στο σωστό σχηματισμό αυτής της προστατευτικής μεμβράνης και στη διατήρησή της στην επιφάνεια του κράματος. Οι τρόποι που μπορεί να γίνει αυτό έχουν εξηγηθεί αναλυτικά και ελπίζω αυτή η διπλωματική εργασία να αποτελέσει χρήσιμο βοήθημα για όποιον ασχοληθεί με τα κράματα αυτά.