



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Μελέτη διάβρωσης χάλυβα σε περιβάλλον χύδην φορτίου σιδηρομεταλλεύματος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Ειρήνης Χουρμούζη

Επιβλέπουσα: Παναγιώτα Βασιλείου

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

‘Ferrum Corruptur’

Ευχαριστώ θερμά την καθηγήτρια Π. Βασιλείου για τη δυνατότητα που μου έδωσε μέσω αυτής της διπλωματικής να ασχοληθώ με το αντικείμενο του Χημικού Μηχανικού που με ενδιαφέρει πραγματικά, τη Διάβρωση των Υλικών. Με τον αυθορμητισμό και την ευθύτητα που τη διακατέχει, με έκανε πάντοτε να βλέπω τα πράγματα όπως είναι. Της είμαι ευγνώμων γιατί μου έδωσε τη δυνατότητα να πάω ένα βήμα παραπέρα τόσο σε γνωστικό επίπεδο όσο και σε τρόπο σκέψης.

Επίσης δε γίνεται να μην ευχαριστήσω την Όλγα Παπαδοπούλου και το Μιχάλη Δελαγραμμάτικα, υποψήφιους διδάκτορες της Σχολής, οι οποίοι όσο φόρτο εργασίας και αν είχαν, ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν στην εκπόνηση της εργασίας.

Δε θα ξεχάσω το οικείο κλίμα που υπήρχε στο εργαστήριο, με αίσθημα αλληλεγγύης και κατανόησης, για τα όσα συμβαίνουν γύρω μας αυτόν τον καιρό.

Ειρήνη Χουρμούζη,

Ιούλιος 2015

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	7
1.1 Γενικά – σύντομο ιστορικό	7
1.2 Οικονομικές επιπτώσεις.....	12
1.3 Ορισμός της διάβρωσης.....	14
1.4 Είδη διάβρωσης	17
1.4.1. Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν	17
1.4.2. Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή ή και τα αποτελέσματα.....	18
1.4.3. Είδη διάβρωσης ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος ...	19
1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της διάβρωσης.....	21
1.6 Κατά τη διάβρωση παρατηρούνται:.....	23
1.7 Δράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάβρωση	23
2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	24
2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	24
2.1.1 Γενικά.....	24
2.1.2 Προδιάθεση για διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων	24
2.1.3 Πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης.....	27
2.1.4 Ενέργεια ενεργοποίησης της διάβρωσης	28
2.1.5 Αποκατάσταση κατά Wagner γαλβανικού στοιχείου	29
2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	31
2.2.1 Μηχανισμοί Διάβρωσης	32
2.2.2 Γενικά συμπεράσματα πάνω στην κινητική της διάβρωσης.....	41
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	43
4. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΟΙΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ	46
5. ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ.....	47

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ: ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	49
6.1 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (ΟΜ).....	49
6.1.1 Αρχή της μεθόδου.....	49

6.1.2 Περιγραφή διαδικασίας-αποτελέσματα	52
6.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM-EDS)	57
6.2.1 Αρχή της μεθόδου	57
6.2.2 Περιγραφή διαδικασίας-αποτελέσματα	58
6.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	63
6.3.1 Αρχή της μεθόδου	63
6.3.2 Περιγραφή διαδικασίας-αποτελέσματα	64
6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ	66
7. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ (ΠΕΙΡΑΜΑ No.1)	68
7.1 Περιγραφή διαδικασίας.....	68
7.2 Αποτελέσματα.....	68
7.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	69
8. ΜΕΛΕΤΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΔΥΟ ΤΥΠΟΥΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ (ΠΕΙΡΑΜΑ No.2)	72
8.1 Περιγραφή διαδικασίας.....	72
8.2 Επίτευξη σταθερού περιβάλλοντος υγρασίας.....	72
8.3 Αποτελέσματα.....	73
8.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	74
9. ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΗ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΥΓΡΑΣΙΑΣ (ΠΕΙΡΑΜΑ No.3)	77
9.1 Περιγραφή διαδικασίας.....	77
9.2 Αποτελέσματα.....	78
9.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	84
10. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΜΗ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΥΓΡΑΣΙΑΣ (ΠΕΙΡΑΜΑ No.4)	87
10.1 Περιγραφή διαδικασίας.....	87
10.2 Αποτελέσματα.....	87
10.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	90
<u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	
11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	94

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μεταφορά των σιδηρομεταλλευμάτων μέσω της θάλασσας γίνεται σε πλοία χύδην φορτίου. Στην παρούσα εργασία έχουμε στη διάθεσή μας ποσότητες από μεταλλεύματα σιδήρου σε μορφή σφαιριδίων, δυο διαφορετικών προελεύσεων. Σκοπός είναι να μελετηθεί η διαβρωτική συμπεριφορά των υλικών αυτών πάνω στο χάλυβα του πλοίου που τα μεταφέρει.

Αρχικά γίνεται χαρακτηρισμός και σύγκριση του υλικού των δυο τύπων σιδηρομεταλλεύματος, μέσω αναλυτικών μεθόδων. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι η Οπτική Μικροσκοπία, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και η Περίθλαση ακτίνων Χ. Παρατηρήθηκε ότι ο τύπος 2 έχει περισσότερο πορώδες από τον 1. Με πειράματα ποιοτικού προσδιορισμού περιεχόμενης υγρασίας και ικανότητας ρόφησης υγρασίας για τους δυο τύπους μεταλλεύματος, διαπιστώθηκε ότι ο τύπος 2 είχε μεγάλη ροφητική ικανότητα, σε σχέση με τον 1, που είχε σχεδόν μηδενική. Οπότε ο δεύτερος τύπος ήταν αυτός που μελετήθηκε η επίδρασή του στο χάλυβα.

Μετά από έκθεση δοκιμών μη επικαλυμμένου χάλυβα σε περιβάλλον επαφής με μεταλλεύματα τύπου 2 σε υγρασία σε ισορροπία και σε περιβάλλον σκέτης υγρασίας, διαπιστώθηκε ότι όταν υπάρχει το μέταλλευμα στο αμπάρι εντείνεται σημαντικά το φαινόμενο της διάβρωσης, ανάλογα και με το χρόνο παραμονής του φορτίου. Έτσι, το μέταλλευμα ροφώντας υγρασία προκαλεί διάβρωση στα σημεία επαφής με το χάλυβα, η τιμή της οποίας για μικρό χρονικό διάστημα δεν είναι ανησυχητική, όμως για μεγάλο διάστημα 7 μηνών γίνεται κρίσιμη.

ABSTRACT

The transportation of iron ore by sea is done in bulk vessels. In this thesis we have amounts of iron ore pellets, from two different origins. The aim is to study the corrosion behavior of these materials on the steel of bulk carrier hold.

The first thing to do is characterization and comparison of the two types iron ore material, through analytical methods. The methods applied are Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy and X-ray diffraction. It was observed that type 2 is more porous than 1. Qualitative determination of humidity content experiments and humidity sorption capacity experiments for both types of ore, showed that type 2 had great sorption capacity, in comparison to 1 which had almost zero. So the second type of ore was this that we studied its effects on steel.

After exposure of uncoated steel specimens to contact with type 2 ore environment with humidity in balance and neat humidity environment, it was found that with the existence of ore in the hold, corrosion phenomenon considerably intensifies, depending on the cargo dwell time. Thus, the ore sorbing humidity causes corrosion at the contact points with steel, the rate of which is not alarming for a short period of time, but for a period of 7 months becomes critical.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.1 Γενικά – σύντομο ιστορικό

Ο άνθρωπος, από την αρχή της ύπαρξης του, στην προσπάθεια του για επιβίωση αλλά και για να προάγει τον ανθρώπινο βίο, επινοεί, εφευρίσκει κατασκευάζει πράγματα και καταστάσεις και στην συνέχεια, χρησιμοποιεί, ότι του είναι απαραίτητο για να υλοποιήσει όλα τα πιο πάνω. Στην προσπάθεια του αυτή, άρχισε να χρησιμοποιεί εργαλεία και όπλα. Για την κατασκευή των εργαλείων και όπλων, χρησιμοποίησε αρχικά, υλικά τα οποία εύρισκε αυτούσια στη φύση. Τέτοια υλικά, που βρίσκονταν σε αφθονία στο περιβάλλον όπου ζούσε, ήταν οι πέτρες, το ξύλο και ο πηλός. Με την πάροδο του χρόνου βελτίωνε με μεθόδους επεξεργασίας τα φυσικά αυτά υλικά κάνοντας τα πιο εύχρηστα και πιο αποτελεσματικά. Αργότερα όμως, όταν οι ανάγκες αυξήθηκαν, και αφού είχε ήδη μάθει να χρησιμοποιεί και να τιθασειύει τη φωτιά, αναζήτησε υλικά πιο σκληρά και ανθεκτικά που υπήρχαν μεν στο φυσικό του περιβάλλον και επιπλέον μπορούσαν να μορφοποιηθούν σχετικά εύκολα. Έτσι ο άνθρωπος ανακάλυψε και χρησιμοποίησε τα μέταλλα.

Τα πρώτα μέταλλα, που ανακάλυψε και χρησιμοποίησε ο άνθρωπος ήταν ο χρυσός και ο χαλκός. Στην συνέχεια έμαθε να αναμειγνύει τον χαλκό με τον κασσίτερο και να φτιάχνει έτσι τον ορείχαλκο, ένωση που είναι πολύ πιο στέρεη και πιο ανθεκτική. Η εποχή των μετάλλων αρχίζει κυρίως με την χρήση του ορείχαλκου. Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου από το πολύ σκοτεινό του λίκνο μέχρι και σήμερα. Ήταν δε τόσο σημαντική, η ανακάλυψη και η χρήση τους, που να θεωρείται σταθμός μέσα στην ιστορία του, και ήταν ικανή να χαρακτηρίσει ολόκληρες εποχές, ανάλογα με ποιο ήταν το χρησιμοποιούμενο μέταλλο. Έτσι έχουμε την εποχή του χαλκού όταν το χρησιμοποιούμενο μέταλλο

ήταν ο χαλκός και αργότερα την εποχή σιδήρου όταν είχαμε χρήση του σιδήρου. Ταυτόχρονα όμως με την χρήση των μετάλλων και των κραμάτων τους άρχισε να τον απασχολεί και το πρόβλημα της φθοράς των μεταλλικών αντικειμένων και εργαλείων που χρησιμοποιούσε. Η φθορά δεν οφειλόταν μόνο στην καθημερινή χρήση αλλά κυρίως στο φαινόμενο της διάβρωσης αφού τα μέταλλα όπως θα δούμε και πιο κάτω έχουν μια φυσική προδιάθεση να διαβρώνονται.

Τι είναι όμως διάβρωση; Για τον περισσότερο κόσμο διάβρωση σημαίνει “σκουριά”. Η σκουριά όμως περιγράφει μόνο την αλλοίωση ενός μόνου μετάλλου και συγκεκριμένα του σιδήρου, ενώ η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα μέταλλα. Σε γενικές γραμμές, σε αυτή την εισαγωγή, θα μπορούσαμε να πούμε ότι διάβρωση είναι η καταστροφική αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων.

Το φαινόμενο της διάβρωσης, όπως και πολλά άλλα φυσικά φαινόμενα, πρωτοπαρατηρήθηκε στην Ελλάδα, κατά την Μινωική περίοδο. Όπως είναι γνωστό ο χαλκός και ο ορείχαλκος ήταν από τα υλικά που χρησιμοποιούνταν ευρέως την εποχή εκείνη. Στο μουσείο του Ηρακλείου Κρήτης υπάρχουν πολλά αντικείμενα από χαλκό και ορείχαλκο της Μινωϊκής εποχής όπως οικιακά σκεύη, κοσμήματα κ.λ.π, που αποδεικνύει την μεγάλη χρήση του χαλκού κατά την συγκεκριμένη περίοδο. Παρατήρησαν λοιπόν ότι τα χάλκινα και ορειχάλκινα αντικείμενα, έχαναν την αρχική τους στιλπνότητα μετά από κάποιο χρονικό διάστημα από την κατασκευή τους και τη χρήση τους, χωρίς όμως να γνωρίζουν ότι το γεγονός αυτό οφειλόταν στο φαινόμενο της διάβρωσης. Τυχαία επίσης παρατηρήθηκε ότι αν πέσει λάδι πάνω σε χάλκινο αντικείμενο, αυτό αποκτούσε ξανά την λάμψη του. Αναφέρεται δε ότι τότε έκαναν χρήση του όξινου ελαιόλαδου, για να γυαλίσουν τα χάλκινα αντικείμενα και να ξαναποκτήσουν έτσι, την αρχική τους στιλπνότητα. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί και ως η πρώτη μέθοδος συμπτωματικής καταπολέμησης της διάβρωσης. Βέβαια στην περίπτωση αυτή, ουσιαστικά, δεν πρόκειται για μέθοδο προστασίας από την διάβρωση αλλά για μέθοδο άμεσης ή έμμεσης καταπολέμησης των αποτελεσμάτων της διάβρωσης αφού λόγω της οξύτητας του λαδιού προκαλείται μερική διάλυση των οξειδίων που είχαν σχηματιστεί στην

επιφάνεια του αντικειμένου και μερική μόνωση από το οξυγόνο λόγω του προστατευτικού φιλμ που σχηματίζεται πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου.

Πέρασαν αρκετοί αιώνες από την Μινωϊκή εποχή, μέχρι να έχουμε ξανά παρατηρήσεις πάνω στο φαινόμενο της διάβρωσης. Συγκεκριμένα, ο Πλούταρχος, ο οποίος μελετώντας λεπτομερειακά τις επιφανειακές αλλοιώσεις και τη διάβρωση των ορειχάλκινων αγαλμάτων των Δελφών, έκανε τέτοιου βαθμού οξύτατες παρατηρήσεις για το φαινόμενο της διάβρωσης και προχώρησε τόσο βαθιά κατά την προσπάθεια της ερμηνείας του φαινομένου, ώστε κατάλαβε τον πραγματικό μηχανισμό του, κάτι που μόλις το 1958 αποδείχθηκε θεωρητικά και πειραματικά.

Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου ο οποίος αντέχει λιγότερο στην διάβρωση από το χαλκό, έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης περισσότερο αναγκαία από πριν. Παρ' όλα αυτά όμως, το φαινόμενο της διάβρωσης μελετήθηκε διεξοδικά από το 1900 και μετά όπου και έχουμε την διατύπωση της κβαντικής θεωρίας από τον Plank. Ο Plank εισήγαγε για πρώτη φορά την έννοια του κβάντου ενέργειας, που αποδείχθηκε εξαιρετικής σημασίας, αφού με την διατύπωση αυτή, έγινε κατανοητό η έννοια της κατοχής, απορρόφησης ή εκπομπής ενέργειας από ένα σύστημα κατά ακέραια πολλαπλάσια των κβάντων ενέργειας. Έτσι για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου (όπως αυτό της διάβρωσης) δεν ενδιαφέρει η μορφή (θερμική, ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική κ.λ.π.) της ενέργειας που προσφέρεται, αλλά το μέγεθος του κβάντου της.

Από τα μέσα της δεκαετίας του είκοσι μέχρι και μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του τριάντα τέθηκαν οι βάσεις της Θεωρίας της Αταξίας των Στερεών Σωμάτων που διαμόρφώθηκε από τον Frenkel και τους Wagner και Schottky. Με τη θεωρία αυτή συνειδητοποιήθηκε ότι υπάρχει η δυνατότητα αντίδρασης των στερεών σωμάτων ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (υπάρχει δυνατότητα διάχυσης σε στερεή κατάσταση των ιόντων, ιοντικών στερεών). Το 1958 ο Wagner ολοκλήρωσε και απόδειξε τη θεωρία της αταξίας και διατύπωσε και απόδειξε το μηχανισμό και έδωσε την ερμηνεία του φαινομένου της διάβρωσης.

Ο άνθρωπος δεν έπαψε ποτέ να χρησιμοποιεί τα μέταλλα. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος.

Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), και οι οποίες έχουν διαπιστωθεί από πολύ παλιά. Παράλληλα όμως, με τις όποιες καλές ιδιότητες που αυτά έχουν, παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα. Ένα από αυτά τα μειονεκτήματα είναι η σταθερότητα τους απέναντι στο περιβάλλον τους που δεν είναι απεριόριστη. Ως γνωστό, το περιβάλλον, στο οποίο εκτίθεται ένα μέταλλο ή ένα κράμα, μπορεί να επιδράσει σε αυτό και να του προκαλέσει βλάβη ή και ολική καταστροφή. Για το λόγο αυτό ο μηχανικός πρέπει να είναι σε θέση να προβλέψει τις δυσμενείς συνθήκες και να προλάβει την καταστροφή του υλικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτή η καταστροφή του υλικού, οφείλεται στην διάβρωση.

Πρέπει εδώ να τονισθεί ότι δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν δε σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξείδια, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξείδια, είναι τα θειούχα, τα θειϊκά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών.

Όμως, τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από ότι τα καθαρά μέταλλα. Επισημαίνεται ότι κάθε υλικό, που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Στην περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων υπάρχει η τάση να ενωθούν

με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποία προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

Μιας και η διάβρωση είναι φαινόμενο το οποίο τείνει να επαναφέρει τα μέταλλα ή τα κράματα στην αρχική μορφή των φυσικών ενώσεων τους, από τις οποίες ο άνθρωπος δαπάνησε ενέργεια για να τα αποκτήσει, στόχος του πρέπει να είναι ο κατά το δυνατόν περισσότερος περιορισμός του φαινομένου, παρά η εξάλειψη του μιας και αυτό είναι αδύνατο. Έτσι οι προσπάθειες μας θα πρέπει να εστιάζουν στον περιορισμό και την επιβράδυνση του φαινομένου. Η πρόληψη ή η περιστολή της διάβρωσης είναι απαραίτητη και αποτελεί τόσο τεχνικό όσο και οικονομικό πρόβλημα. Η αντιμετώπιση ενός συγκεκριμένου προβλήματος διάβρωσης εξαρτάται από τις ιδιότητες του μετάλλου όσο και από τις ιδιότητες του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο πρόκειται να λειτουργήσει.

Το πρόβλημα της αντιμετώπισης της διάβρωσης οξύνθηκε τα τελευταία χρόνια. Σε αυτό συνετέλεσε η ανάπτυξη της τεχνολογίας (αύξηση της χρήσης κραμάτων) και η σημαντική αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (αύξηση του SO_2 και των NO_x στην ατμόσφαιρα). Οι κυριότερες αιτίες όξυνσης του φαινομένου είναι:

α. Η αυξανόμενη χρήση των μετάλλων και των κραμάτων σε κάθε είδους κατασκευές.

β. Η αλματώδης ανάπτυξη της βιομηχανίας.

γ. Ο αυξανόμενος ρυθμός ρύπανσης τόσο της ατμόσφαιρας, όσο και του εδάφους αλλά και του νερού των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών.

Επίσης το νερό της βροχής, των ποταμών, των φυσικών πηγών που διοχετεύεται σε εργοστάσια και σπίτια είναι περισσότερο αγωγίμο και όξινο εξαιτίας της παρουσίας θεικού και νιτρικού οξέος από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους (όξινη βροχή). Τέλος η χειρότερη ποιότητα κραμάτων καθώς και κατασκευές οι οποίες χρησιμοποιούν ασύμβατα κράματα τα οποία έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (κακοτεχνίες) είναι παράγοντες που αυξάνουν σημαντικά τις οικονομικές επιπτώσεις και τις ζημιές λόγω της διάβρωσης.

1.2 Οικονομικές επιπτώσεις

Η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα μέταλλα και η αποτίμηση των καταστροφών από τη διάβρωση είναι δυστυχώς πολύ μεγάλη. Αυτό οφείλεται στην ευρεία χρήση που έχουν τα μέταλλα σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Είναι γνωστό ότι βιομηχανικές εγκαταστάσεις και μεγάλος αριθμός άλλων έργων (γέφυρες, αγωγοί, μηχανήματα οδοποιίας, γερανοί, πλοία, αεροπλάνα κ.λπ.) είναι κατασκευασμένα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από μέταλλα ή κράματα. Η καταστροφή των μεταλλικών αυτών κατασκευών από διάβρωση, συνεπάγεται μεγάλο οικονομικό κόστος για συντήρηση, αντικατάσταση και απασχόληση προσωπικού με αποτέλεσμα να επιφέρει μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις στην οικονομία μιας χώρας. Ένας κατά προσέγγιση υπολογισμός ανεβάζει αυτό το κόστος στο 5% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος μιας χώρας. Εάν επιπλέον ληφθεί υπόψη ότι τα τελευταία χρόνια το φαινόμενο παρουσιάζεται σε όλο και αυξανόμενη ένταση, λόγω αύξησης κυρίως των ρύπων, κάνει το πρόβλημα ακόμη πιο έντονο και κάνει την προσπάθεια που γίνεται για περιορισμό της, περισσότερο αναγκαία.

Στην Ελλάδα δεν έχει γίνει επίσημη έρευνα για τις οικονομικές επιπτώσεις του φαινομένου. Από μελέτες όμως που έχουν γίνει στο εξωτερικό έχει διαπιστωθεί ότι το 40% των μετάλλων και των κραμάτων που παράγονται παγκόσμια, καταστρέφεται κάθε χρόνο από τις επιπτώσεις της διάβρωσης στις κατασκευές. Έτσι, τμήματα κατασκευών στα οποία έχουν παρατηρηθεί επίπεδα διάβρωσης πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια πρέπει να αντικατασταθούν για να μην οδηγηθούμε σε ολική καταστροφή της κατασκευής από τη διάβρωση.

Οι οικονομικές συνέπειες του φαινομένου γίνονται κατανοητές εάν σκεφτούμε ότι σύμφωνα με μία στατιστική του 1991 στην Αμερική οι ετήσιες ζημιές από διάβρωση φθάνουν τα $75 \cdot 10^9$ \$ και στην Γαλλία τα $170 \cdot 10^9$ Fr. Τα ποσά αυτά είναι πολύ μεγάλα παρά τις μεθόδους προστασίας που εφαρμόζονται. Αυτό συμβαίνει γιατί παρόλη την βελτίωση των αντιδιαβρωτικών μεθόδων, παράλληλα αυξάνεται και η ατμοσφαιρική ρύπανση, παράγοντας που αυξάνει την διάβρωση.

Οι οικονομικές συνέπειες του φαινομένου γίνονται επίσης κατανοητές αν προσπαθήσουμε να φανταστούμε τον κόσμο χωρίς την ύπαρξη της διάβρωσης. Πλήθος αντικειμένων όπως αυτοκίνητα, οικιακές συσκευές, πλοία κ.α. δεν θα απαιτούσαν επικαλύψεις και κάθε άλλο είδος προστασίας για την εύρυθμη μακροχρόνια και αποτελεσματική λειτουργία τους. Η μελέτη και σχεδίαση διαφόρων μεταλλικών εξαρτημάτων θα οδηγούσε σε σημαντικά μειωμένες διαστάσεις (ιδιαίτερα ως προς το πάχος). Από την άλλη μεριά το πρόβλημα του περιορισμού των αποθεμάτων των ορυκτών πρώτων υλών για την παραγωγή μετάλλων δεν θα ήταν τόσο έντονο.

Ως προς τη ναυπηγική η διάβρωση των θαλάσσιων κατασκευών είναι μεγάλη, άρα και οικονομικές επιπτώσεις που έχει το όλο φαινόμενο της διάβρωσης είναι πολύ μεγάλες. Γνωρίζουμε ότι το θαλάσσιο περιβάλλον προκαλεί φθορά, τόσο της χαλύβδινης επιφάνειας, όσο και των σωληνώσεων των πλοίων. Για αυτό το λόγο εξάλλου έχουμε προσαύξηση στο προβλεπόμενο πάχος μιας λαμαρίνας για ληφθεί υπόψη ο παράγοντας της διάβρωσης. Επίσης κατά τον υπολογισμό των σωληνώσεων προβλέπεται ανάμεσα σε άλλα αντοχή σε χημική και μηχανική διάβρωση τόσο από το περιβάλλον του σωλήνα όσο και από το ρευστό μέσα στο σωλήνα. Όπως, και κατά τον υπολογισμό του πάχους μιας λαμαρίνας, έτσι και εδώ κατά τον υπολογισμό του πάχους τοιχώματος μιας σωλήνωσης προβλέπεται προσαύξηση του πάχους λόγω διάβρωσης. Οι συνέπειες του φαινομένου της διάβρωσης για τα πλοία είναι κυρίως:

- α.** Μείωση του πάχους και της αντοχής του μετάλλου και αύξησης των τάσεων.
- β.** Αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας και συνεπώς αύξηση της αντιστάσεως τριβών του σκάφους, δηλαδή μεγαλύτερη δαπάνη ενέργειας για την πρόωση. Η ρύπανση της γάστρας οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης κατά 20-40% με αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας των πλοίων (7-14% μέσα σε ένα χρόνο) και επιπλέον την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και κατά επέκταση αύξηση του λειτουργικού κόστους του πλοίου.

Η σημασία και οι συνέπειες του φαινομένου στην Ελλάδα όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν έχουν προσδιοριστεί. Είναι πάντως βέβαιο πως η μελέτη και η σημασία της διάβρωσης είναι σημαντικότερες γιατί:

- α.** Το θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας αυξάνει τις διαβρωτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας.

β. Τα περισσότερα εργοστάσια βρίσκονται κοντά στις ακτές (χρήση θαλασσινού νερού για ψύξη ή θέρμανση, χρήση θαλάσσιων συγκοινωνιών).

γ. Η χώρα μας διαθέτει έναν από τους μεγαλύτερους εμπορικούς στόλους στον κόσμο.

δ. Η αλόγιστη βιομηχανική ανάπτυξη της Ελλάδας συμβάλλει στην όξυνση των προβλημάτων ρύπανσης της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του περιβάλλοντος γενικότερα.

Τελειώνοντας θα πρέπει να τονίσουμε πως η μέχρι τώρα εμπειρία έχει δείξει ότι οι ενέργειες για καταπολέμηση της διάβρωσης είναι υποτυπώδεις αν όχι ανύπαρκτες ενώ συχνά εφαρμόζεται λάθος μέθοδος ή η σωστή μέθοδος αλλά με λάθος συνθήκες επιταχύνοντας έτσι το φαινόμενο. Αυτό το κενό καλείται να καλύψει το εργαστήριο “Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας” του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

1.3 Ορισμός της διάβρωσης

Σύγχυση επικρατεί στην διεθνή βιβλιογραφία ως προς τον ορισμό της διάβρωσης. Αυτό οφείλεται στο ότι έχουν δοθεί κατά καιρούς από διάφορους οργανισμούς, διαφορετικοί ορισμοί όχι κατά ανάγκη απόλυτα ταυτιζόμενοι μεταξύ τους. Ορισμένοι από αυτούς τους ορισμούς δεν είναι πλήρεις ενώ άλλοι εξυπηρετούν διάφορους πρακτικούς σκοπούς.

Έτσι το DIN 50900 (PART 1) (10) ορίζει τη διάβρωση σαν την αντίδραση (χημική ή ηλεκτροχημική) ενός μεταλλικού υλικού με το περιβάλλον του η οποία παράγει κάποια μετρήσιμη αλλαγή στο υλικό και μπορεί να οδηγήσει σε βλάβη αυτού.

Ο ορισμός της διάβρωσης κατά ISO όπως δίνεται από το ISO 8084 του 1986 είναι ο πιο κάτω: **"Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος που αυτά αποτελούν τμήμα του".**

Πληρέστερος ορισμός είναι αυτός ο οποίος προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων και είναι ο πιο κάτω. **“Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ’ επέκταση εκβιασμένη ηλεκτροχημικής, κατ’ επέκταση χημικής, κατ’ επέκταση μηχανικής, κατ’ επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού”.**

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την παρατήρηση ότι σε αυτά υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα). Στην συνέχεια θα γίνει προσπάθεια να επεξηγηθούν οι έννοιες που αναφέρονται στον ορισμό ξεχωριστά.

α. Αυθόρμητη αλλοίωση: Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι φαινόμενο αυθόρμητο και εκδηλώνεται από υψηλότερη ενεργειακή στάθμη σε χαμηλότερη, μιάς και αυτό επιβάλλεται από το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα. Η αυθόρμητη αλλοίωση περιέχει την έννοια πραγματοποίησης της διάβρωσης σε φυσικό διαβρωτικό περιβάλλον.

β. Εκβιασμένη αλλοίωση: Στην περίπτωση αυτή, η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη αλλά πραγματοποιείται με επιτάχυνση επειδή υπάρχει έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Ως έντονο τεχνητό μπορεί να θεωρηθεί οι χημικές ουσίες, ψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λπ.. Επομένως η διαφορά από την πρώτη περίπτωση (αυθόρμητη διάβρωση) έγκειται στην ταχύτητα της διάβρωσης και στην πιθανή αλλαγή του είδους της (όταν αυτή εκβιαστεί).

γ. Διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης αλλοίωσης: Είναι γνωστό πως κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παίρνει μέρος ηλεκτρικό ρεύμα πράγμα που δεν φαίνεται να συμβαίνει στις χημικές αλλοιώσεις. Εν’τούτοις σε όλες τις χημικές δράσεις υπάρχει οξειδοαναγωγικό στάδιο κατά το οποίο γίνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Συνεπώς σε μία χημική αντίδραση υπεισέρχεται αυθόρμητα ηλεκτρικό ρεύμα με την μορφή μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επομένως η διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικών και χημικών αλλοιώσεων δεν είναι εύκολη. Πρέπει να τονισθεί ότι το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως

ηλεκτροχημικό. Αυτό έχει ως συνέπεια την δυνατότητα εμφάνισης του φαινομένου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει μεγαλύτερη ενεργειακή και χημική απόδοση, δηλαδή το φαινόμενο είναι εντονότερο παρά εάν ήταν χημικό.

δ. Μηχανική αλλοίωση: Σαν μηχανική αλλοίωση θεωρείται κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση, λόγω τριβών, κρούσεων, επίδρασης ροής των ρευστών ή και εξάχνωσης (λόγω της δημιουργίας υποπίεσης). Στις μηχανικές αλλοιώσεις ανήκει και η ψηγματοβολή που κάνουμε για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών από τα οξείδια ή που γίνεται από τα αιωρούμενα στον αέρα σωματίδια που χτυπάνε πάνω στα μέταλλα και στα άλλα υλικά και τα αποξύνουν μηχανικά.

ε. Βιολογική αλλοίωση: Προκαλείται από μικροοργανισμούς (φυσικούς ή ζωϊκούς) οι οποίοι προκαλούν με τις εκκρίσεις τους διάβρωση των μετάλλων στις ακίνητες (προβλήτες) και στις κινητές (πλοία) κατασκευές. Το πρόβλημα είναι ιδιαίτερα έντονο στα ύφαλα των πλοίων κατά την παραμονή τους στα λιμάνια. Επίσης βιολογική διάβρωση προκαλείται από τα θειοβακτηρίδια που ζούν μέσα στο χώμα.

στ. Αλλοίωση της επιφάνειας: Με τον όρο αυτό εννοείται η αλλοίωση της πραγματικής επιφάνειας. Ως πραγματική επιφάνεια δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σ' αυτήν ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες και οι πόροι και τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται πως μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης. Επίσης μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας "πραγματική επιφάνεια σώματος - διαβρωτικό περιβάλλον" πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας και μάλιστα από τη διεπιφάνεια αυτή προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

ζ. Απώλεια υλικού: Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή (μέταλλο-οξείδιο) του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του υλικού.

1.4 Είδη διάβρωσης

1.4.1. Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

Σύμφωνα με τον ορισμό της διάβρωσης μία περίπτωση διάβρωσης μπορεί να καταταγεί από την άποψη των αιτίων που την προκαλούν στις εξής κατηγορίες :

α. Ηλεκτροχημική διάβρωση: Είναι το είδος της διάβρωσης που συναντάμε πιο συχνά και έχει ως χαρακτηριστικό την παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος και θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό (τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Η πρώτη (διαφορά δυναμικού) οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Η δεύτερη (τοπικά γαλβανικά στοιχεία) μπορεί να προέρχεται από αταξίες δομής, ανωμαλίες κρυσταλλικού πλέγματος κ.λ.π.

Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (ιόντων και ηλεκτρονίων) διαμέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργημένη διαφορά δυναμικού καθώς και ροή ρεύματος.

β. Χημική διάβρωση: Προσβολή μετάλλου από χημική ένωση και αλλοίωση της επιφάνειας λόγω χημικών αντιδράσεων. Κύριο χαρακτηριστικό της μορφής αυτής διάβρωσης είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στα μέταλλο. Όπως έχει προαναφερθεί, το είδος αυτό της διάβρωσης, μοιάζει πολύ με την ηλεκτροχημική, ενίοτε δε, αναλόγως των συνθηκών, μπορεί να εξελιχθεί σε ηλεκτροχημική και επομένως η διάκριση τους είναι δύσκολη. Το αποτέλεσμα της χημικής διάβρωσης είναι συνήθως μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου.

γ. Μηχανική (φυσική) διάβρωση: Με την τριβή προκαλείται φθορά της επιφάνειας με απομάκρυνση μερών της επιφάνειας με μηχανικό τρόπο.

δ. Βιολογική διάβρωση: Με επίδραση μικροοργανισμών που προσκολλώνται στο μέταλλο και το διαβρώνουν με τις εκκρίσεις τους.

1.4.2. Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή ή και τα αποτελέσματα

α. Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion): Έτσι ονομάζεται η διάβρωση, όταν στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, παρατηρείται η δημιουργία ενός ομοιόμορφου, περίπου ισόπαχου, στρώματος προϊόντος διάβρωσης, ή όταν πραγματοποιείται μία περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας.

β. Διάβρωση με βελονισμούς μακροσκοπική τοπική διάβρωση (Pitting Corrosion): Σε αυτό το είδος διάβρωσης έχουμε εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή το κράμα είναι καλυμμένο με τα προϊόντα της διάβρωσης ή με προστατευτικό χρώμα ή έχει επιμεταλλωθεί ή για εκλεκτική διάλυση της επιφάνειας.

γ. Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking): Όταν από διάβρωση με βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις δημιουργηθεί κάποια εσοχή στην επιφάνεια ενός τμήματος μηχανής ή εγκατάστασης που καταπονείται μηχανικά, τότε μπορεί να συμβεί ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος ακόμη και αν οι εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες από το 10% του φορτίου θραύσης του τμήματος αυτού.

Επισημαίνεται ότι το είδος αυτό της διάβρωσης είναι το πιο οδυνηρό, και επικίνδυνο μερικές φορές, για κρίσιμα εξαρτήματα μιας εγκατάστασης από την άποψη του αποτελέσματος και οδηγεί σε εξαιρετικά μεγάλες και μεγάλων οικονομικών επιπτώσεων καταστροφές, για μικρή πραγματική απώλεια υλικού από διάβρωση.

δ. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation erosion): Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι καθαρά μηχανικό. Σπηλαιώση ονομάζεται το φαινόμενο στο οποίο σε ένα ή περισσότερα σημεία ενός περιβρεχόμενου σώματος, η τοπική στατική πίεση είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία που έχει το υγρό και έτσι παρουσιάζεται ατμοποίηση του με τη δημιουργία φυσαλίδων. Οι φυσαλίδες αυτές μόλις μεταφερθούν σε άλλο σημείο με υψηλότερη πίεση, υδροποιούνται πάλι στην επιφάνεια του στερεού. Όταν καταρρέουν οι φυσαλίδες, δημιουργούνται μεγάλες πιέσεις που καταπονούν μηχανικά και φθείρουν το στερεό δημιουργώντας εσοχές, σπήλαια, κρατήρες λόγω της τοπικής εξάχνωσης του υλικού. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε

σωληνώσεις αλλά και σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών, έλικες πλοίων και αεροπλάνων, οπότε δημιουργείται υποπίεση στα σημεία του χείλους εκφυγής του πτερυγίου με αποτέλεσμα την εκλεκτική εξάχνωση μετάλλου από τα ενεργά κέντρα.

Από τα προαναφερθέντα είδη διάβρωσης πιο επικίνδυνα θεωρούνται η διάβρωση με βελονισμούς και η ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση γιατί με μικρή απώλεια υλικού μπορούν να καταστρέψουν τελείως τις επιφάνειες των μετάλλων ή ακόμα και τμήματα των κατασκευών ή μηχανημάτων.

Τα τρία τελευταία είδη διάβρωσης, σε αντιδιαστολή με το πρώτο είδος, χαρακτηρίζονται και ως “τοπική ή εκλεκτική διάβρωση”. Το είδος της διάβρωσης που θα εμφανιστεί είναι συνάρτηση της κατάστασης της επιφανείας του μετάλλου, του είδους, της έντασης και των συνθηκών του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

1.4.3. Είδη διάβρωσης ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος

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

Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

α. Διάβρωση στον αέρα (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο): Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η διαβρωτική του δράση κυρίως οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτόν οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας (SO_2 , NO_x , H_2S , NH_3).

β. Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο): Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία,

την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος-μέταλλο-υγρός αέρας).

γ. Διάβρωση σε γλυκό νερό (μέσα, πάνω ή στην γειτονιά, καθαρό ή ρυπασμένο): Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

δ. Διάβρωση σε θαλασσινό νερό "θαλάσσια διάβρωση" (μέσα, πάνω ή στην γειτονιά, καθαρό ή ρυπασμένο): Η διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα αλάτων, στο διαλυμένο σ' αυτό οξυγόνο αλλά και στην ύπαρξη μικροοργανισμών που είτε παράγουν με το μεταβολισμό τους αποπαθητικοποιητικά ιόντα, είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Στο περιβάλλον (β), (γ) και (δ) μπορεί να παρουσιαστεί και βιολογική διάβρωση.

ε. Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια (ξηρά ή με υγρασία): Τα περισσότερα καυσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν.

στ. Χημική διάβρωση: Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής.

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

1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της διάβρωσης

Το φαινόμενο της διάβρωσης και η εξέλιξη του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, που επηρεάζουν κυρίως την ταχύτητα της. Από τους παράγοντες αυτούς οι σπουδαιότεροι είναι οι εξής:

α. Επίδραση της τριεπιφάνειας: Οι τριεπιφάνειες μεγαλώνουν την διάβρωση των μετάλλων και κραμάτων. Τριεπιφάνειες μπορεί να έχουμε στις πιο κάτω περιπτώσεις:

ι. Στην ατμόσφαιρα: διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα-έδαφος ή νερό (γλυκό ή θαλασσινό ή και άλλο υγρό) ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή τοίχος ή μάρμαρο κ.τ.λ.-αέρας

ιι. Στο νερό (γλυκό ή θαλασσινό ή και άλλο υγρό): διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα-έδαφος ή νερό (γλυκό ή θαλασσινό)-πυθμένας ποταμού ή θάλασσας ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή μάρμαρο ή πέτρες κ.τ.λ. ή διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα-νερό (γλυκό ή θαλασσινό)-κολλοειδών διαστάσεων διασκορπισμένες φυσαλίδες αέρα ή αερίου κ.τ.λ.

β. Επίδραση της αγωγιμότητας του διαβρωτικού περιβάλλοντος: Όσο η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. παρουσία Cl^-) είναι μεγαλύτερη τόσο και η διάβρωση είναι μεγαλύτερη.

γ. Επίδραση της ανομοιογένειας της επιφάνειας: Κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος αυξάνει την διάβρωση. Η ανομοιογένεια της επιφάνειας μπορεί να προέρχεται από ακαθαρσίες, από ρύπανση, από το γλυκό ή το θαλασσινό νερό, ή ακόμη από ανομοιογένεια σύστασης κρυσταλλιτών κράματος κ.λ.π.

δ. Επίδραση της εναλλαγής του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή των ιδιοτήτων του: Για εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων (θερμοκρασία, αγωγιμότητα, pH, σύσταση) του ίδιου του περιβάλλοντος. Τέτοια μπορεί να είναι η εναλλασσόμενη πλήρωση δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, εναλλασσόμενη διοχέτευση διαφορετικών υγρών μέσα από σωλήνες, εναλλασσόμενη χρησιμοποίηση μηχανημάτων σε διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον (μηχανήματα εκσκαφής βυθού θάλασσας, εξωλέμβιες μηχανές κ.λ.π.) μεταβαλλόμενες κλιματολογικές συνθήκες κ.λ.π. Οι εναλλαγές αυτές προκαλούν εντονότερες διαβρώσεις, παρά η παραμονή των υλικών σε σταθερές συνθήκες, έστω και περισσότερες διαβρωτικές.

ε. Επίδραση πλαστικών και ελαστικών παραμορφώσεων: Πλαστικές παραμορφώσεις ή πρόσθετες αταξίες δομής, που δημιουργήθηκαν με μηχανική ή θερμική κατεργασία, μεγαλώνουν τη διάβρωση. Σημειώνεται, ότι μερικές φορές δρούν και κατασταλτικά.

στ. Επίδραση περιπατητικών ρευμάτων: Είναι τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο νερό, έξω από το υπάρχων κύκλωμα τους, λόγω διαφυγής. Η διαδρομή που ακολουθούν καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα ακολουθεί τη διαδρομή με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες. Άρα τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (όταν δεν υπάρχει γείωση) μεγαλώνουν τη διάβρωση.

ζ. Επίδραση γεωμετρικών ανωμαλιών: Μακροσκοπικές (ύπαρξη προεξοχών) ή μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες (γεωμετρικά ενεργά κέντρα) διαβρώνονται γρηγορότερα.

η. Επίδραση της παρουσίας οξυγόνου στο νερό: Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι αποφασιστικός παράγοντας στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ένα διάλυμα αυξάνει συνήθως τη διαβρωτικότητα του διαλύματος. Επομένως νερό γλυκό ή θαλασσινό, που δεν έχει απαερωθεί, μεγαλώνει περισσότερο τη διάβρωση.

θ. Επίδραση της θερμοκρασίας: Όσο η θερμοκρασία αυξάνει τόσο η διάβρωση μεγαλώνει.

ι. Επίδραση του pH: Όξινο διάλυμα μεγαλώνει τη χημική διάβρωση. Αλκαλικό διάλυμα μικραίνει τη διάβρωση, μόνο αν συνυπάρχει υδρόλυση, αλλιώς τη μεγαλώνει, επειδή μεγαλώνει την αγωγιμότητα.

ια. Επίδραση της επαφής με άλλα μέταλλα: Αν δύο διαφορετικά μέταλλα ή ακόμη και τα ίδια (με διαφορετικό ποσοστό αταξιών δομής) ή κράματα (έστω και με τα ίδια συστατικά, αλλά διαφορετικής σύστασης ή δομής) βρίσκονται σε επαφή, τότε το ένα από αυτά διαβρώνεται περισσότερο (το ανοδικότερο από αυτά) και το άλλο λιγότερο από ότι αν βρισκόταν χωριστά στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, γιατί δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο.

1.6 Κατά τη διάβρωση παρατηρούνται:

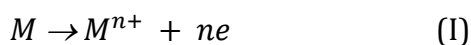
α. Τοποχημικές δράσεις: Δύο, έστω εξαιρετικά γειτονικά, σημεία, που βρίσκονται σε μικροσκοπικά διαφορετικές συνθήκες, παρουσιάζουν έντονη διαφορά διάβρωσης.

β. Διόγκωση μετάλλων ή κραμάτων: Όπου τα προϊόντα της διάβρωσης μπορούν να μείνουν στην επιφάνεια.

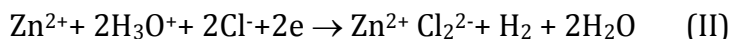
γ. Μακροσκοπική κινητικότητα (διάχυση): Των μεταλλικών ιόντων και σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης πάνω σε μεταλλικά ή μη καλυπτικά επιστρώματα του μετάλλου ή του κράματος, που παθαίνει διάβρωση, δηλαδή χωρίς άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον.

1.7 Δράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάβρωση

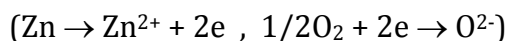
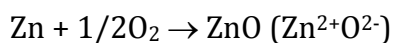
Η κύρια βασική δράση κατά τη διάβρωση, που αφορά στα μέταλλα και τα κράματα, είναι η οξειδωτική, με την έννοια της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από το μέταλλο ή το κράμα. Έτσι η διάβρωση είναι η διάλυση του μετάλλου με δημιουργία οποιασδήποτε ένωσης (οξείδια, θειούχες ενώσεις, θεικές κ.λπ.):



Στην περίπτωση που έχουμε διάβρωση ψευδαργύρου τότε έχουμε :



δηλαδή ο ψευδάργυρος οξειδώνεται και το υδροξόνιο ανάγεται:



δηλαδή ο ψευδάργυρος οξειδώνεται και το οξυγόνο ανάγεται.

Εξ αιτίας και τοπικών γαλβανικών στοιχείων στην επιφάνεια γίνονται και αναγωγές, δηλαδή οι εξισώσεις (II) πραγματοποιούνται σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας.

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

2.1.1 Γενικά

Με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, καθορίζονται τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησής της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας καθ αυτή.

2.1.2 Προδιάθεση για διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων

Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, που να μη διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στη φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία, ανάμεσα σε αυτά και το οξυγόνο, και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, κυρίως οξείδια, (προϊόν διάβρωσης), που όπως αποδεικνύεται στην συνέχεια είναι πιο σταθερές. Για αυτό το λόγο εξάλλου, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις και να μην είναι ενωμένα με κάποια άλλα στοιχεία. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν δε σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό τη μορφή ενώσεων, κυρίως οξείδια, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξείδια, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα ορυκτά στο έδαφος, όπου και ανευρίσκονται, είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λπ.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

Τα μεταλλεύματα είναι τα φυσικά προϊόντα από τα οποία εξάγονται τα μέταλλα, και είναι επομένως η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων. Με τη μεταλλουργία, τα μεταλλεύματα, με αναγωγικές κυρίως δράσεις, πρόσληψη δηλαδή ηλεκτρονίων, και αφαίρεση του οξυγόνου, μετατρέπονται σε μέταλλα. Η

μετατροπή αυτή όμως είναι πράξη αντίστροφη από την αυθόρμητη και απαιτεί την δαπάνη ενέργειας για την πραγματοποίησή της. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T \Delta S$) από την αρχική εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος.

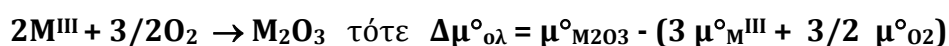
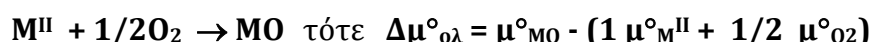
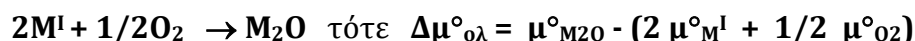
Επομένως τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, σύμφωνα με τον 2^ο Θερμοδυναμικό νόμο, και να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, να μετατραπούν δηλαδή σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, και οι οποίες βρίσκονται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από ότι τα καθαρά μέταλλα, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση, κυρίως των μεταλλικών υλικών, να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν, αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας την ελεύθερη ενέργειά τους (F) ή την ελεύθερη ενθαλπία τους (G), ή το χημικό δυναμικό τους (μ), και αυξάνοντας την εντροπία τους (S).

Άρα σύμφωνα με τα πιο πάνω, όλα τα μέταλλα και τα κράματα παθαίνουν αυθόρμητη διάβρωση σύμφωνα με το 2^ο Θερμοδυναμικό νόμο, επειδή είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα ως προς τη φυσιολογική οξειδωμένη μορφή τους, που με αυτή βρίσκονται στη φύση και έχουν επομένως την προδιάθεση για ενεργειακή υποβάθμιση, με σχηματισμό, αν το περιβάλλον το επιτρέπει, των αρχικών μορφών τους, που είναι ενεργειακά χαμηλότερης στάθμης. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί και στην πράξη, από την μεταβολή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού, $\Delta \mu^\circ_{\text{ολ}}$, κατά την οξείδωσή τους, που είναι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα, όπως θα δούμε και πιο κάτω, αρνητική.

Γνωρίζουμε ότι το κριτήριο της Χημικής Θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης είναι το πρόσημο της μεταβολής του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού $\Delta \mu^\circ_{\text{ολ}}$. Πιστοποιείται λοιπόν, ότι όταν η μεταβολή του πρότυπου χημικού δυναμικού είναι αρνητική,

$\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}} < 0$, τότε υπάρχουν συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η εξεταζόμενη δράση.

Εάν επομένως για τα μέταλλα εξετασθούν οι δράσεις αρχικά και στην συνέχεια υπολογιστεί η μεταβολή του ολικού χημικού δυναμικού για πίεση 1 atm και θερμοκρασία 25°C, χωρίς υγρασία, έχουμε:



όπου,

$\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}}$: μεταβολή του πρότυπου χημικού δυναμικού

$\mu^\circ_{\text{O}_2}$: πρότυπο χημικό δυναμικό του οξυγόνου

μ°_{MmOn} : πρότυπο χημικό δυναμικό του οξειδίου

μ°_{M} : πρότυπο χημικό δυναμικό του μετάλλου.

Διαπιστώνεται ότι για όλα τα μέταλλα και κράματα είναι $\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}} < 0$, γεγονός που αποδεικνύει τα όσα ελέχθησαν πιο πάνω. Αυτό σημαίνει ότι για όλα τα μέταλλα και κράματα υπάρχουν θερμοδυναμικά επιτρεπτές συνθήκες, ακόμα και στις συνηθισμένες συνθήκες ($T=25^\circ\text{C}$, χωρίς υγρασία, πίεση 1atm) που σε αυτές μετράται το $\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}}$, που είναι δυνατή η διάβρωση.

Επισημαίνεται ότι κάθε μέταλλο και κράμα έχει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση στις ίδιες συνθήκες. Αυτό βέβαια εξαρτάται από την τιμή του $\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}}$ ή και του $\Delta\mu_{\text{ολ}}$ κατά το σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης. Όσο αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή (γιατί όπως ειπώθηκε, για όλα τα μέταλλα το $\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}}$ είναι αρνητικό, αφού πρόκειται για αυθόρμητη οξειδωτική δράση), τόσο μεγαλύτερη είναι η προδιάθεσή του για διάβρωση.

Είναι γνωστό ότι το, $\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}}$, υπολογίζεται από τη σχέση :

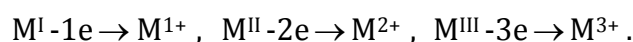
$$\Delta\mu^\circ_{\text{ολ}} = -E_0 n_e F'$$

όπου E_0 : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 25°C,

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν,

F' : σταθερά του Faraday, ίση με 96500 Cb

Έτσι, για να προβλεφθεί η προδιάθεση των μετάλλων συγκριτικά μεταξύ τους σε περιβάλλον ιόντων τους και θερμοκρασία 25°C, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ηλεκτροδιακή σειρά των χημικών στοιχείων, όπου τα μέταλλα έχουν τοποθετηθεί κατά ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση. Τα δυναμικά που υπάρχουν στον πίνακα της ηλεκτροδιακής σειράς των χημικών στοιχείων είναι τα δυναμικά διάβρωσης τους αφού σε αυτά εξετάζεται η δράση:



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση, με την προϋπόθεση ότι θα λάβουμε υπόψη μας τις συμπτωματικές ανατροπές σειράς.

Σε περίπτωση που αν, αντί για κανονικό διάλυμα των ιόντων τους, τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C, τότε μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος του Nernst:

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

και να υπολογιστούν στις συνθήκες αυτές τα δυναμικά διάβρωσης, ώστε να βγει συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα.

Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό συγκριτικά της εκλεκτικής προδιάθεσης διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πρόβλεψη αυτή πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.

2.1.3 Πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, για όλα τα μέταλλα και κράματα υπάρχουν θερμοδυναμικά επιτρεπτές συνθήκες, ακόμη και οι συνηθισμένες, στις οποίες είναι δυνατή η διάβρωση. Αυτό σημαίνει ότι η συνηθισμένη θερμοκρασία

($T=25^{\circ}\text{C}$), ή ενδεχομένως και κάτω από αυτή, είναι “θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία” για την έναρξη του φαινομένου της διάβρωσης και χωρίς απαραίτητα την ύπαρξη υγρασίας. Όμως λόγω των πεδήσεων, η θερμοκρασία έναρξης είναι λίγο ψηλότερη από τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή οπότε έχουμε την “πραγματική θερμοκρασία έναρξης”. Σαν πεδήσεις μπορεί να θεωρηθούν η έλλειψη, στη θερμοκρασία αυτή, αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών Frenkel για τα μέταλλα, που με αυτές θα εξασφαλιζόταν η συνέχιση της αντίδρασης μέχρι να εξαντληθεί το στερεό.

Υπενθυμίζεται ότι η “θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης” μιας αντίδρασης, καθορίζει μόνο τη θερμοκρασιακή περιοχή κάτω από την οποία δεν πραγματοποιείται (στατιστικά) με δοσμένες τις άλλες συνθήκες η αντίδραση, ενώ η “πραγματική θερμοκρασία έναρξης” καθορίζει τη θερμοκρασιακή περιοχή πάνω από την οποία είναι δυνατή η πραγματοποίηση της. Συνήθως η δεύτερη είναι υψηλότερη από την πρώτη.

2.1.4 Ενέργεια ενεργοποίησης της διάβρωσης

Ως γνωστό, για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης πρέπει να προσδώσουμε στην αρχή ενέργεια, η οποία θα προκαλέσει την έναρξή της. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης. Εάν επιπλέον, η προσφερόμενη ενέργεια είναι υπό μορφή θερμότητας, τότε έχουμε τις θερμικά διεγερόμενες αντιδράσεις.

Σε όλες τις θερμικά διεγερόμενες αντιδράσεις που σε αυτές παίρνει μέρος στερεό σώμα, μπορεί η αντίδραση να αρχίσει στη θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία, με την βοήθεια των αταξιών δομής της επιφάνειας του στερεού, αλλά όπως αναφέρθηκε, οι πεδήσεις δεν επιτρέπουν τη συνέχιση της. Η συνέχιση της αντίδρασης θα απαιτούσε θερμοκρασίες πάνω από το ένα τρίτο του απόλυτου σημείου τήξης του σώματος. Στις θερμοκρασίες αυτές δημιουργούνται αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες και έτσι εξασφαλίζεται η συνέχιση της αντίδρασης μέχρι να εξαντληθεί το στερεό. Αυτό αντιστοιχεί για τα ευρείας χρήσης μέταλλα, ιδιαίτερα των χαλύβων, σε θερμοκρασίες που βρίσκονται μεταξύ 570 και 910°C .

Σύμφωνα όμως με τη διατύπωση της κβαντικής θεωρίας από τον Plank για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου (όπως αυτό της διάβρωσης) δεν ενδιαφέρει η μορφή της ενέργειας που προσφέρεται αλλά το μέγεθος του κβάντου της. Άρα η μορφή της απαιτούμενης για απορρόφηση ενέργειας ενεργοποίησης μπορεί να είναι και άλλου είδους εκτός από τη θερμική (ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική) - και έτσι εξαλείφεται και ο φραγμός της πραγματικής θερμοκρασίας έναρξης της αντίδρασης και της θερμοδυναμικά επιτρεπτής, που ισχύουν μόνο για θερμικά διεγερόμενες δράσεις - αρκεί μόνο να έχει το ίδιο μέγεθος κβάντου.

Η τάξη μεγέθους της θερμικής ενέργειας ενεργοποίησης αταξιών είναι $q^*=16\div19$ Kcal/mol. Η αντίστοιχη απαιτούμενη να προσφερθεί ηλεκτρική τάση, για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στη συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία, και η διάβρωση που ξεκίνησε από αταξίες δομής να συνεχιστεί μέχρι να εξαντληθεί το υλικό, είναι ανάλογη με το είδος του μετάλλου, και κυμαίνεται από $340\div390$ mV για δισθενή μέταλλα ή $230\div289$ mV για τρισθενή. Με βάση τα πιο πάνω, η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση $230\div390$ mV.

2.1.5 Αποκατάσταση κατά Wagner γαλβανικού στοιχείου

Έχει βρεθεί ότι μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος, δημιουργείται αυθόρμητα κατά Wagner γαλβανικό στοιχείο, με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Πρώτος ο Wagner δέχθηκε ότι μεταξύ κάθε μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου με αρνητικό πόλο (άνοδο) το μέταλλο ή κράμα, θετικό πόλο (κάθοδο) το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης έστω συμπαγές.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβεί επίσης και μεταξύ δύο διαφορετικών σωμάτων που βρίσκονται αφενός σε ηλεκτρική επαφή και αφετέρου μέσα σε ένα ισχυρό διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. νερό). Τότε όμως, αρνητικός πόλος (άνοδος) θα είναι το ένα μέταλλο ή κράμα, το ανοδικότερο,

θετικός πόλος (κάθοδος) το άλλο και ηλεκτρολύτης το διαβρωτικό περιβάλλον. της οποίας προκαλείται ροή ρεύματος, μπορεί να οφείλεται σε πολλά αίτια. Έτσι, π.χ. εκτός από την περίπτωση μετάλλων διαφορετικού δυναμικού, διαφορές δυναμικού μπορούν να παρουσιαστούν στο ίδιο μέταλλο μεταξύ διαχωριστικών επιφανειών κόκκων λόγω διαφορετικής θερμοκρασίας, σύστασης ή αερισμού.

Κατά τη λειτουργία γαλβανικού στοιχείου σε ηλεκτρολύτη π.χ. θαλασσινό ή γλυκό νερό, έχουμε διάλυση (φθορά) του μετάλλου της ανόδου με μορφή ιόντων. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται, ρέουν διά μέσω του μετάλλου στην κάθοδο (διαβρωτικό περιβάλλον), όπου δεσμεύουν ιόντα ή οξυγόνο. Η διαφορά δυναμικού, μεταξύ ανόδου και καθόδου, ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης, το οποίο μπορεί να ενισχυθεί και από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία.

Η διαφορά (αρνητικός πόλος το μέταλλο ή το κράμα) του δυναμικού των γαλβανικών στοιχείων (δυναμικό διάβρωσης), το αντίστοιχο μέγεθος κβάντου της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να απορροφηθεί και το ποσό της ενέργειας αυτής, είναι κατάλληλα και ικανά να δημιουργήσουν στη συνηθισμένη θερμοκρασία αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στα μέταλλα, όπως τις δημιουργεί η θερμότητα, στη θερμοκρασία του ενός τρίτου του απόλυτου σημείου τήξης. Έτσι, και στη συνηθισμένη θερμοκρασία και χωρίς υγρασία, η διάβρωση των μετάλλων και κραμάτων συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί το υλικό.

Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή κραμάτων:

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

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

Τα δυναμικά που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία χωρίς υγρασία βρίσκεται ότι είναι για τα διάφορα μέταλλα μεταξύ 320-450 mV, ενώ για μέταλλα που έχουν υποστεί επεξεργασία (χωρίς ενεργά κέντρα δηλαδή) βρίσκεται μεταξύ 250-350 mV.

Είχαμε δει προηγουμένως, στην παράγραφο για την ενέργεια ενεργοποίησης, ότι η τάξη μεγέθους της θερμικής ενέργειας ενεργοποίησης αταξιών είναι $q^*=16\div19$ Kcal/mol. Η αντίστοιχη, απαιτούμενη να προσφερθεί ηλεκτρική τάση, για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στη συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία, και η διάβρωση που ξεκίνησε από αταξίες δομής να συνεχιστεί μέχρι να εξαντληθεί το υλικό, είναι ανάλογη με το είδος του μετάλλου και κυμαίνεται από 230÷390mV, και άρα η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση 230÷390mV. Η τάση αυτή, λοιπόν σύμφωνα με όλα τα πιο πάνω, μπορεί να προσφερθεί αυτόματα με την δημιουργία γαλβανικού στοιχείου, ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον εξαλείφοντας έτσι το φραγμό ότι η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση 230÷390mV, αφού αυτή η τάση προσφέρεται με την δημιουργία γαλβανικών στοιχείων.

2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Μετά τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης περνάμε στη χημική κινητική της διάβρωσης. Η θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, όπως είδαμε και πιο πάνω, καθορίζει τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες πραγματοποίησης της, τις μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και την ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας καθαυτή, αδιαφορεί

όμως για την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται, δηλαδή κατά πόσο προχωρά γρήγορα ή αργά όταν οι αλλαγές ενέργειας είναι ευνοϊκές, καθώς και ποιός μηχανισμός ακολουθείται κατά τη μετάβαση από μια κατάσταση σε μια άλλη.

Σκοπός της κινητικής της διάβρωσης είναι η αποκάλυψη του μικροσκοπικού μηχανισμού μιας φυσικής ή χημικής δράσης, δηλαδή το βραδύτερο (το πιο αργό) στάδιο της δράσης, που επιβάλλει την ταχύτητα του και τις συνθήκες πραγματοποίησης του στο όλο φαινόμενο. Μετά την αποκάλυψη του βραδύτερου σταδίου, αποκαλύπτονται νέες μακροσκοπικές και μικροσκοπικές συνθήκες, που επηρεάζουν την ταχύτητα του και που θα ήταν αδύνατο να διαπιστωθούν μακροσκοπικά. Με το σύνολο των συνθηκών αυτών μπορούμε να επιβραδύνουμε το φαινόμενο.

2.2.1 Μηχανισμοί Διάβρωσης

Οι μηχανισμοί που ακολουθούνται κατά τη διάβρωση των μετάλλων, είναι γενικά ιδιαίτερα πολύπλοκοι και εξακολουθούν και σήμερα να αποτελούν το αντικείμενο πολυάριθμων ερευνητικών προσπαθειών. Στην συνέχεια θα προσπαθήσουμε να αποκαλύψουμε τους μηχανισμούς αυτούς, βρίσκουμε δηλαδή τις ταχύτητες προώθησης του στρώματος του προϊόντος της διάβρωσης, υπολογίζουμε την χρονική εξέλιξη της διάβρωσης και ποιούς νόμους αυτή ακολουθεί.

Από την κινητική διερεύνηση της διάβρωσης των μετάλλων και κραμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συνοπτικά συμπεράσματα.

Όλες οι περιπτώσεις διάβρωσης, όπως αυτές προκύπτουν:

α. από τον ορισμό της διάβρωσης και των διευκρινήσεων που δόθηκαν για αυτόν δηλαδή: αυθόρμητη-εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής-χημικής-μηχανικής φύσης

β. από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δηλαδή: χωρίς-με υγρασία, χωρίς-με ρύπανση, υψηλές-χαμηλές θερμοκρασίες

γ. από το είδος των δράσεων που πραγματοποιούνται, δηλαδή: οξείδωση-σπανιότερα τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης-διάλυση

δ. από το είδος της διάβρωσης, δηλαδή: ομοιόμορφη, με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική

ε. από την κλίμακα, δηλαδή εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική,

με εξαίρεση τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και σε ορισμένες περιπτώσεις την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, και οι οποίες δεν έχουν ενοποιηθεί ακόμη, ανάγονται ποιοτικά σε δύο μηχανισμούς, τον ηλεκτροχημικό του Wagner και τον χημικό, για τις διάφορες περιπτώσεις όπως αυτοί προκύπτουν από την κινητική εξέταση, και δεν εξαρτώνται από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, από το είδος των δράσεων που πραγματοποιούνται, από το είδος της διάβρωσης και από την κλίμακα.

Άρα όλες οι περιπτώσεις που παρουσιάζονται στην πράξη, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που δεν έχουν ενοποιηθεί ακόμη, ακολουθούν ουσιαστικά τέσσερις μηχανισμούς (βραδύτερο στάδιο) που είναι οι πιο κάτω:

A. Μηχανισμός κατά Wagner, διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση. Αυτός ισχύει σε όλες τις ηλεκτροχημικής φύσης και σε μερικές μικτές ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης διαβρώσεις και είναι πολύ γενικής ισχύος.

B. Μηχανισμός χημικής διάλυσης

Γ. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου, για τις περιπτώσεις ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

Δ. Μηχανισμός εξάχνωσης (μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση).

Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των τεσσάρων μηχανισμών.

A. Μηχανισμός κατά Wagner :

Όπως ήδη έχει αναφερθεί μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα κατά Wagner, γαλβανικό στοιχείο με αρνητικό πόλο το μέταλλο ή το κράμα και θετικό πόλο το διαβρωτικό περιβάλλον. Η αποκατάσταση γαλβανικού

στοιχείου, οδηγεί αρχικά στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με ολιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης.

Το παραπάνω γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο. Κατά τη λειτουργία του, ιόντα του μετάλλου και του προϊόντος διάβρωσης, που έχει σχηματιστεί ήδη, μετατοπίζονται σε παραπλεγματικές άτακτες θέσεις. Έτσι, το μέταλλο και το προϊόν διάβρωσης αποκτούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες Frenkel. Τα θετικά ιόντα σε άτακτες θέσεις είναι ευκίνητα και υπακούοντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων (θετικά ιόντα προς θετικό πόλο) διαχέονται προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από τις άτακτες θέσεις του οξειδίου και στην επιφάνεια του δομούν νέο οξείδιο. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, που καταναλώθηκαν εξαιτίας της αντίδρασης στην επιφάνεια, αντικαθίστανται από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του οξειδίου. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, σε επαφή με το μέταλλο, που μετανάστευσαν, αντικαθίστανται από άτακτα ιόντα γειτονικά στην επιφάνεια του μετάλλου και αυτά από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του. Επειδή ο αριθμός των άτακτων ιόντων, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι μικρότερος εκείνου που καταναλίσκεται εξαιτίας της αντίδρασης, και επειδή ο αριθμός τους είναι σταθερός για σταθερή θερμοκρασία, ιόντα από σταθερές θέσεις πάνε σε άτακτες θέσεις. Έτσι μπορεί να καταναλωθεί όλο το μέταλλο.

Τονίζεται, ότι έτσι δεν προχωράει μόνο το προϊόν διάβρωσης από την αρχική διεπιφάνεια μετάλλου-διαβρωτικού περιβάλλοντος προς το διαβρωτικό περιβάλλον, αλλά παράλληλα και το μέταλλο προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτά δικαιολογούν το μέγεθος της διόγκωσης κατά τη διάβρωση.

Προβλεπόμενη συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον, είναι το γεγονός ότι αραιώνεται το εσωτερικό του μετάλλου και δημιουργείται αξονική τρύπα.

Σε ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο, όπως το πιο πάνω, η όδευση των ιόντων του μετάλλου προς τον θετικό πόλο θα συνοδεύεται από όδευση ισοδύναμου αριθμού ηλεκτρονίων από τον αρνητικό πόλο προς το θετικό πόλο εσωτερικά, για αυτό και έχουμε ένα εσωτερικό βραχυκυκλωμένο

στοιχείο. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = I t M / n_e F'$$

όπου,

β : βάρος οξειδίου που παράγεται, [gr]

I : ένταση του ρεύματος, [A]

t : χρόνος, [sec]

M : μοριακό βάρος του οξειδίου

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν

F' : σταθερά του Faraday, ίση με 96500 Cb

Το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται στην επιφάνεια του μετάλλου δίνεται από την πιο πάνω σχέση, ενώ η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων δίνεται στην συνέχεια. Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στην περίπτωση ομοιόμορφης διάβρωσης, καλύπτεται πρώτα ολόκληρη η επιφάνεια με ολιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Η αύξηση του πάχους του οξειδίου γίνεται από τη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

Έτσι, κατά το πρώτο στάδιο η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο :

$$y^3 = Kt \quad , \text{για } y < 1000 \text{\AA},$$

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

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

η οποία προκύπτει με εφαρμογή του νόμου ηλεκτρόλυσης του Faraday, που δίνεται πιο πάνω, και που δίνει έτσι φυσική υπόσταση στην σταθερά K . Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας, όπως έχει αναφερθεί, είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το

οξειδίο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας.

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

$$y=Kt$$

Οι παραπάνω εξισώσεις δίνουν τη χρονική εξέλιξη της διάβρωσης ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση, όπου :

y : πάχος προϊόντος διάβρωσης,

K : σταθερά της ταχύτητας,

t : χρόνος.

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

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

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

α. το δυναμικό διάβρωσης (E_{δ})

β. τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου (μ_{+}') και των ηλεκτρονίων (μ_{e}') στο προϊόν διάβρωσης

γ. την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης (u), επομένως και την ένταση διάβρωσης

δ. τον μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης (V_m)

ε. το σθένος του μετάλλου (n_e)

στ. τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση :

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

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

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

ζ. την καθαρότητα ή όχι και από την πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του E_8 στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας, K, χρησιμοποιώ την σχέση :

$$E_8 + (0,059/4) \cdot \log Pa$$

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

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

Ο μηχανισμός τύπου A (μηχανισμός Wagner), που είναι πολύ γενικής ισχύος, ισχύει:

α. Για την αυθόρμητη διάβρωση, όταν σχηματίζεται στρώμα προϊόντος διάβρωσης, χωρίς ή με λίγη υγρασία, σε χαμηλές θερμοκρασίες.

β. Για την εκβιασμένη ομοιόμορφη διάβρωση με ηλεκτρικό ρεύμα ή με υψηλές θερμοκρασίες ή την εκβιασμένη χημική (έντονα οξειδωτικά μέσα), όταν σχηματίζεται στρώμα προϊόντος διάβρωσης .

γ. Για την εκβιασμένη με ηλεκτρικό ρεύμα ομοιόμορφη διάβρωση, όταν γίνεται ομοιόμορφη διάλυση και η ταχύτητα ανοδικής διάλυσης του προϊόντος της διάβρωσης είναι ίση με την ταχύτητα σχηματισμού του ή όταν η ταχύτητα ανοδικής οξείδωσης είναι ίση με την ταχύτητα χημικής διάλυσης του προϊόντος διάβρωσης.

δ. Για τη διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή αποτελεί εξέλιξη της ομοιόμορφης διάβρωσης.

ε. Για την διάβρωση με βελονισμούς για γυμνό μέταλλο ή κράμα.

στ. Για την διάβρωση με βελονισμούς για μέταλλο ή κράμα, επιμεταλλωμένο ή επιχρισμένο με βερνίκι ή χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα ή αντιρρυπαντικό χρώμα.

ζ. Για την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση με τη μορφή ανοδικής διάλυσης για την δημιουργία βελονισμών (ιδιαίτερα για κράματα αργιλίου).

Στην περίπτωση διάβρωσης με βελονισμούς, εξαιτίας της δημιουργίας κενών κάτω από τα ενεργά κέντρα, γίνεται ρήξη του προϊόντος διάβρωσης στην περίπτωση που έχουμε διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή αποτελεί εξέλιξη της ομοιόμορφης διάβρωσης, ή των επιστρωμάτων, στην περίπτωση που έχουμε, διάβρωση με βελονισμούς για μέταλλο ή κράμα, επιμεταλλωμένο ή επιχρισμένο με βερνίκι ή χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα ή αντιρρυπαντικό χρώμα.

Η ταχύτερη όδευση των ιόντων μετάλλου στα σημεία ενεργών κέντρων δημιουργεί στο προϊόν της διάβρωσης και σε βάθος στο μέταλλο, ενεργό δρόμο.

B. Μηχανισμός χημικής διάλυσης:

Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περίπτωση της ομοιόμορφης χημικής διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά και περιλαμβάνεται στον γενικό μηχανισμό των διαλύσεων σε υγρά, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων, ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Στην πρώτη περίπτωση ισχύει μια από τις εξισώσεις του Fick (ευθύγραμμη ή παραβολική):

$$y = Kt \quad , \quad y^2 = Kt \quad ,$$

αντίστοιχα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ισχύει η σχέση:

$$y = e^{kt} \quad \text{ή} \quad \log y = K't$$

όπου όμως εδώ, $K=D$, με D συντελεστής διάχυσης σε διάλυμα.

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

Και στο μηχανισμό της χημικής διάλυσης υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος. Κατά συνέπεια συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερεή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η τιμή του δυναμικού διάβρωσης δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο, που το επηρεάζει σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Επηρεάζει όμως την διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Αυτό προκύπτει μονοσήμαντα από την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, που εδώ είναι μεγαλύτερη, παρά για ελεύθερη διάχυση, εξαιτίας των πεδήσεων, που παρουσιάζονται κατά την επέμβαση του ηλεκτρικού ρεύματος (διάλυση ιοντικού νέφους, ηλεκτροφορητικό φαινόμενο).

Εάν από κάποια αιτία, σκόπιμα ή αυθόρμητα, η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα επιταχυνθεί, ώστε να γίνεται γρηγορότερα από την όδευση των ιόντων του μετάλλου στο μέταλλο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μεταπίπτει σε ηλεκτροχημικής φύσης.

Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και για διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική.

Γ. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου:

Στην περίπτωση ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, πιστοποιούνται :

α. Στάδιο διάβρωσης με βελονισμούς (δημιουργίας εσοχής, βελονισμού, εγκοπής). Όταν δημιουργείται εσοχή, είτε από διάβρωση, είτε μηχανικά, θα πρέπει το μέταλλο ή το κράμα να έχει προδιάθεση για να πάθει διάβρωση με βελονισμούς.

β. Στάδιο εκκόλαψης (άγνωστου μηχανισμού). Μετά τη δημιουργία της εσοχής, υπάρχει ένα στάδιο εκκόλαψης, που κατά τη διάρκεια του η προώθηση

της ρωγμής γίνεται πολύ αργά, αλλά σύγχρονα, στο εσωτερικό του μετάλλου πραγματοποιείται, κατά τρόπο που δεν έχει διευκρινιστεί αρκετά, η προετοιμασία του επόμενου σταδίου, που είναι η πολύ γρήγορη προώθηση της ρωγμής και η θραύση.

γ. Στάδιο γρήγορης προώθησης της ρωγμής και ρήξη. Αν η εσοχή δημιουργηθεί από μηχανική κάκωση ή τεχνητά (εγκοπές), παρατηρούμε το στάδιο εκκόλαψης και τη γρήγορη προώθηση της ρωγμής και τη θραύση. Αν η εσοχή δημιουργηθεί από διάβρωση με βελονισμούς, παρατηρούμε το στάδιο δημιουργίας της εσοχής αυτής, την περίοδο εκκόλαψης και την γρήγορη προώθηση της ρωγμής και τη θραύση. Επισημαίνεται ότι, η περίοδος εκκόλαψης, όταν η εσοχή δημιουργείται από διάβρωση, είναι μικρότερη και η ταχύτητα προώθησης της ρωγμής, μεγαλύτερη.

δ. Η ρήξη είναι περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική.

ε. Γίνεται δεκτή η ύπαρξη ενεργού δρόμου:

- i. Που προϋπάρχει και εκδηλώνεται, εξαιτίας της μηχανικής καταπόνησης (ισχύει συμπτωματικά σε μερικές περιπτώσεις και καλύπτεται από άλλους μηχανισμούς).
- ii. Που δημιουργείται από τη μηχανική καταπόνηση (ισχύει συμπτωματικά σε μερικές περιπτώσεις και καλύπτεται από άλλους μηχανισμούς).
- iii. Που δημιουργείται από ρόφηση και διάχυση ουσιών του διαβρωτικού περιβάλλοντος (ισχύει με βεβαιότητα για χάλυβες και μέταλλα ή κράματα, που το βραδύτερο στάδιο της προώθησης της ρωγμής είναι το ίδιο).
- iv. Που δημιουργείται κατά το στάδιο διάβρωσης με βελονισμούς (δημιουργίας εσοχής, βελονισμού, εγκοπής) δηλαδή κατά τη γρήγορη όδευση των κινητών άτακτων ιόντων, που προκαλούν αταξίες στα ακίνητα ιόντα (ισχύει με βεβαιότητα για κράματα αλουμινίου και μέταλλα ή κράματα, που βραδύτερο στάδιο της προώθησης της ρωγμής είναι το ίδιο).

στ. Με την υγρασία τα ιόντα του μετάλλου υδρολύονται και μικραίνει το pH (δυνατό να εξελιχθεί σε χημική προσβολή).

Επισημαίνεται ότι για την ανάλυση που ακολουθείται εδώ, δεν μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει την ενέργεια ενεργοποίησης (που πάντως είναι δυνατό να υπολογιστεί) όπως στα άλλα δύο είδη διάβρωσης, όπου οι δράσεις (ηλεκτροχημικές ή χημικές ή φυσικές (διάχυση)) έχουν σαν αποτέλεσμα τη χημική αλλοίωση της επιφάνειας του μετάλλου, γιατί εδώ το αποτέλεσμα, η προώθηση της ρωγμής, είναι μηχανικό φαινόμενο.

Δ. Μηχανισμός εξάχνωσης:

Ισχύει μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση. Ως γνωστό, κατά την περιστροφή της έλικας του πλοίου ή των πτερυγίων αντλίας ή κατά τη στροβιλώδη ροή ρευστών σε σωλήνες, δημιουργείται υποπίεση, που οδηγεί σε εξάχνωση του μετάλλου και η ταχύτητα που με αυτή γίνεται η εξάχνωση, είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης. Έτσι, το βραδύτερο στάδιο δεν μπορεί να έχει σχέση με ηλεκτροχημική ή χημική διάβρωση.

Η ταχύτητα εξάχνωσης εξαρτάται από τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων του μετάλλου ή του κράματος, από το μέγεθος της υποπίεσης, που δημιουργείται, απ' την τάση ατμών του μετάλλου και την επιφάνεια του.

2.2.2 Γενικά συμπεράσματα πάνω στην κινητική της διάβρωσης

Για τα είδη των μηχανισμών Α,Β,Γ, παρουσιάζεται τόσο μεγαλύτερη επιτάχυνση της διάβρωσης, όσο πιο σύνθετο και διακυμαινόμενων συνθηκών είναι το διαβρωτικό περιβάλλον.

Η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται από ηλεκτρικά ρεύματα (περιπατητικά, ηλεκτρισμός ατμόσφαιρας, ηλεκτρικές εκκενώσεις κ.λπ.).

Οι παραπάνω μηχανισμοί ισχύουν (σε γενικές γραμμές) και σε προ-ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική και βιομηχανική κλίμακα, αλλά εναλλάσσονται μεταξύ τους και αλλάζει και η ταχύτητα τους, σε συνάρτηση με τμήμα της

εγκατάστασης και την παραλλαγή των συνθηκών. Αυτό είναι εντονότερο όσο μεγαλώνει η κλίμακα.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι δοκιμές διάβρωσης μπορούν να ταξινομηθούν κατά διάφορους τρόπους, με γενικότερο αυτόν που βασίζεται στην κλίμακα εφαρμογής τους, σύμφωνα με τον οποίο διακρίνονται ως εξής:

1. Εργαστηριακές δοκιμές: σε αυτές οι συνθήκες είναι αυστηρά καθορισμένες και ελεγχόμενες, αλλά συνήθως διαφορετικές από αυτές της πράξης.
2. Δοκιμές πεδίου: σε αυτές ένας αριθμός πιστών αντιγράφων διαφόρων ειδών δοκιμών εκτίθεται σε όμοιες συνθήκες περιβάλλοντος με αυτές της πράξης.
3. Δοκιμές εργοστασίου: σε αυτές δοκίμια ή προστατευτικές διεργασίες ενσωματώνονται στην υπό έλεγχο εγκατάσταση, με μικρότερη όμως δυνατότητα ελέγχου από αυτήν των δοκιμών πεδίου γιατί μπορεί οι συνθήκες του περιβάλλοντος (π.χ. θερμοκρασία, υγρασία, ρύπανση κ.λπ.) να μεταβληθούν.

Οι εργαστηριακές δοκιμές χρησιμεύουν για:

- i. τη μελέτη του κινητικού μηχανισμού της διάβρωσης
- ii. την επιλογή μετάλλου ή κράματος ή μεθόδου προστασίας, ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον
- iii. τη διερεύνηση της επίδρασης του μετάλλου ή κράματος στα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (π.χ. μόλυνση από προϊόντα διάβρωσης)
- iv. δοκιμές ελέγχου για το σχεδιασμό ενός ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου ή κράματος και για τον προσδιορισμό της άριστης σύστασης ή κατεργασίας για το σκοπό αυτό
- v. έλεγχο απόκρισης ενός μετάλλου ή κράματος σε συγκεκριμένη προδιαγραφή.

Οι δοκιμές πεδίου και εργοστασίου είναι περισσότερο κατάλληλες για:

- i. την επιλογή του καταλληλότερου υλικού για ορισμένο περιβάλλον και την εκτίμηση της πιθανής διάρκειας ζωής του στο περιβάλλον αυτό
- ii. την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων μεθόδων προστασίας.

Οι εργαστηριακές δοκιμές διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες. Με τις άμεσες, παρόλο που είναι πιο μακροχρόνιες από τις έμμεσες, μετριέται το ίδιο το φαινόμενο απευθείας και έτσι είναι ακριβέστερες και δε διαταράσσουν, όπως οι ηλεκτρικές από τις έμμεσες, το φαινόμενο.

Οι άμεσες μέθοδοι διακρίνονται στις εξής:

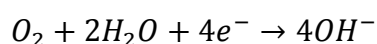
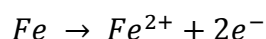
- I. Μέτρηση της αύξησης του βάρους του δοκιμίου: αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τη βοήθεια ζυγού σπείρας χαλαζία, για αέριο διαβρωτικό περιβάλλον, όταν το προϊόν της διάβρωσης μένει πάνω στο μέταλλο.
- II. Μέτρηση της απώλειας υλικού: με αυτή τη μέθοδο προσδιορίζεται το μέταλλο που μετατράπηκε σε προϊόν διάβρωσης. Αυτό πραγματοποιείται με εκλεκτική διάλυση του προϊόντος της διάβρωσης με κατάλληλο διάλυμα, ανάλογα με το είδος του, που περιέχει αναστολέα, για να εμποδιστεί η διάλυση του μετάλλου. Στη συνέχεια προσδιορίζεται με μια αναλυτική μέθοδο το ποσό του μετάλλου στο διάλυμα και μετατρέπεται υπολογιστικά σε ποσό προϊόντος διάβρωσης. Πιο συνηθισμένο είναι, η απώλεια υλικού να προκύψει από τη διαφορά του αρχικού βάρους του δοκιμίου και του βάρους του μετά την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.
- III. Μέτρηση του καταναλισκόμενου οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου: πρόκειται για την παρακολούθηση της ελάττωσης του ποσού διαβρωτικού αερίου, εξαιτίας της συμμετοχής του στη δημιουργία του προϊόντος διάβρωσης, με μέτρηση της ελάττωσης της πίεσής του ή φασματοφωτομετρικά.

- IV. Μέτρηση του πάχους του προϊόντος διάβρωσης: αυτή μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως μεταλλογραφικό ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, πολωτικό ή κοινό μικροσκόπιο, μαγνητική μέθοδος, γαμμαγραφία κ.λπ.

4. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΟΙΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

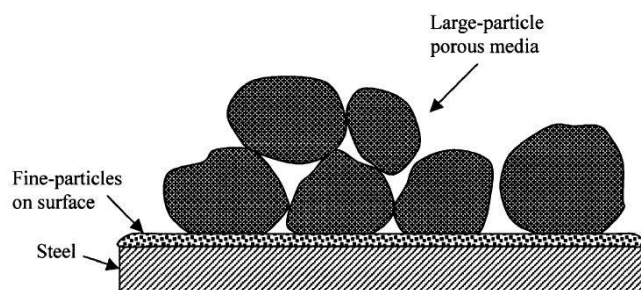
Μηχανισμός

Για τη διάβρωση του κοινού χάλυβα σε ουδέτερου pH πορώδη μέσα, οι βασικές ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις διάβρωσης είναι:



Παρόλο που αυτές οι αντιδράσεις περιγράφουν τη βασική χημεία της διαδικασίας, δεν είναι ικανές να προβλέψουν το ρυθμό διάβρωσης. Χρειάζεται λοιπόν μια λεπτομερής ανάλυση της διαδικασίας και των παραμέτρων της διάβρωσης.

Αρχικά, τα μεταλλεύματα σιδήρου, όταν είναι σε μορφή μεγάλων σωματιδίων, επικαλύπτονται από λεπτόκοκκο υλικό. Συνεπώς, στις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τα σωματίδια μεταλλεύματος, εναποτίθεται και στρώμα του λεπτόκοκκου σιδηρομεταλλεύματος. Αυτό σημαίνει ότι μια επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με μεγάλα σωματίδια μεταλλεύματος, συνήθως έχει πολύ μεγαλύτερη περιοχή έκθεσης σε λεπτόκοκκο υλικό ίδιας σύστασης, και αυτό υποδηλώνει ότι το λεπτόκοκκο υλικό θα κυριαρχεί στο μηχανισμό διάβρωσης. Στην Εικόνα 1 που ακολουθεί φαίνεται αναλυτικά η διάταξη των πορωδών σωματιδίων πάνω στο χάλυβα.



Εικόνα 1. Διάγραμμα επικάλυψης του χάλυβα με πορώδη μέσα

5. ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Τα μεταλλεύματα σιδήρου συνήθως είναι σχετικά ξηρά. Το περιεχόμενο υγρασίας είναι ως εκ τούτου ελάχιστο, αλλά ενδέχεται να είναι διαθέσιμο επαρκές οξυγόνο. Υπό αυτές τις συνθήκες θα υπάρχει αμελητέα διάβρωση. Ωστόσο, η διάβρωση θα προχωρήσει εάν οι επιφάνειες υγραίνονται από προηγούμενο καθαρισμό του αμπαριού ή από ατμοσφαιρική καθίζηση υγρασίας κατά τη διάρκεια της φόρτωσης.

Είναι χρήσιμο να εξακριβωθεί εάν η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται με την παρουσία σιδηρομεταλλεύματος και υγρασίας. Η μια σκέψη είναι ότι το μόνο στοιχείο του σιδηρομεταλλεύματος που μπορεί να θεωρηθεί επιθετικό είναι το θείο. Ωστόσο, συνήθως η συνολική συγκέντρωση του θείου είναι μόνο μια ποσότητα ίχνους, μικρότερη από 0,1% (κυρίως για μεταλλεύματα της Δυτικής Αυστραλίας). Η άλλη σκέψη είναι ότι το σιδηρομετάλλευμα είναι χημικά αδρανές. Υφίσταται με τη μορφή αιματίτη (Fe_2O_3) ή μαγνητίτη (Fe_3O_4), το οποίο είναι ένα σημαντικό συστατικό της σκουριάς του κοινού χάλυβα. Ως εκ τούτου, το σιδηρομετάλλευμα από μόνο του δεν θα επιταχύνει τη διάβρωση λόγω της χημικής σύνθεσής του.

Ωστόσο, το σιδηρομετάλλευμα μπορεί να ενισχύσει την διάβρωση λόγω της ύπαρξης κελιών διαφορικού αερισμού στα σημεία επαφής των σωματιδίων μεταλλεύματος με το χάλυβα. Ο διαφορικός αερισμός στο σημεία επαφής προκαλεί διάβρωση εξαιτίας του ότι η περιοχή περιορισμένου οξυγόνου γίνεται ανοδική ως προς την εκτεθειμένη σε οξυγόνο περιοχή. Αυτό οφείλεται στη μείωση της κινητικής της καθοδικής αντίδρασης (αναγωγή οξυγόνου) στην περιοχή περιορισμένου οξυγόνου.

Παρόλο που το σιδηρομετάλλευμα δεν είναι από τη φύση του διαβρωτικό, είναι αποξεστικό λόγω της υψηλής πυκνότητας και σκληρότητάς του. Η αποξεστική φύση του σιδηρομεταλλεύματος περιορίζει τη χρήση των προστατευτικών επιχρισμάτων στο περίβλημα της οροφής της δεξαμενής (tank top plating) και στα κάτω stools. Πρόωρη φθορά του επιχρίσματος έχει παρατηρηθεί στις χαμηλότερες συνδέσεις των στηριγμάτων (lower bracket connections) στα πλαίσια της γάστρας (sideshell frames). Η αποξεστική

επίδραση του σιδηρομεταλλεύματος μπορεί να θεωρηθεί σταθερή για μεταλλεύματα διαφόρων περιοχών. Ωστόσο, τα αποξεστικά χαρακτηριστικά θα είναι διαφορετικά για μεταλλεύματα σε μορφή σφαιριδίων και σε μορφή σκόνης.

Η εκφόρτωση του σιδηρομεταλλεύματος απαιτεί επίσης τη χρήση μεγάλων μηχανημάτων με αρπαγές που μπορεί να ζυγίζουν μέχρι και τριάντα τόνους. Η έντονη χρήση αρπαγών, μπουλντόζων και σφυριών δόνησης για να αφαιρεθεί το χύμα φορτίο παρέχει κίνδυνο πρόκλησης μηχανικής βλάβης στα μέρη εντός του αμπαριού.



Εικόνα 2. Χώρος αμπαριού μετά από εκφόρτωση σιδηρομεταλλεύματος

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ: ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Για τη μελέτη της μικροδομής και της σύστασης των μεταλλευμάτων, τα οποία είναι κρυσταλλικά υλικά, εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι της οπτικής μικροσκοπίας (ΟΜ), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Συγκεκριμένα, με την οπτική μικροσκοπία γίνεται μια αρχική εκτίμηση της μορφολογίας και του πορώδους του κάθε τύπου μεταλλεύματος, στη συνέχεια με τη μέθοδο SEM γίνεται μια ακριβέστερη ανάλυση της μικροδομής καθώς και ανίχνευση των προσμίξεων που υπάρχουν στο υλικό, ενώ τέλος με την XRD γίνεται έρευνα των ενώσεων που αποτελείται το κρυσταλλικό υλικό. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά η αρχή της κάθε μεθόδου, η διαδικασία καθώς και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν.

6.1 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (ΟΜ)

6.1.1 Αρχή της μεθόδου

Η οπτική μικροσκοπία είναι, εδώ και δεκαετίες, μια πολύ σημαντική μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών. Η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται είναι συνήθως λευκό φως, με διακριτική ικανότητα περίπου 200 nm (μεγεθυντική ικανότητα x1000) και βάθος πεδίου της ίδιας περίπου τάξης μεγέθους. Η διακριτική ικανότητα, δ , είναι η ελάχιστη απόσταση μεταξύ δυο διακριτών σημείων του υλικού που κατά την απεικόνισή τους παρουσιάζονται ως διαχωρισμένα. Η διακριτική ικανότητα εκφράζεται είτε μέσω της απόστασης αυτής, δ , είτε μέσω της μέγιστης μεγέθυνσης ή μεγεθυντικής ικανότητας, A . Όσο πιο μικρή είναι η απόσταση δ , τόσο πιο μεγάλη

είναι και η διακριτική ικανότητα, όπως και η μεγεθυντική ικανότητα. Η διακριτική ικανότητα είναι ανάλογη του δείκτη διάθλασης του μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ του αντικειμένου και του συστήματος εμφώτισης και αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος λ της πηγής. Βάθος πεδίου, D, ορίζεται η μέγιστη διαδρομή κατά μήκος του άξονα του μικροσκοπίου, μέσα στην οποία μπορεί να κινηθεί το δοκίμιο χωρίς να αλλοιωθεί η ποιότητα της απεικόνισής του.

Η προετοιμασία των δοκιμίων που απαιτείται για τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορεί να περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Κοπή δοκιμίων
- Λείανση της προς παρατήρηση επιφάνειας. Πραγματοποιείται είτε με μηχανικές είτε με ηλεκτροχημικές μεθόδους και αποσκοπεί στην εξάλειψη των γεωμετρικών ανωμαλιών της επιφάνειας. Για τη μηχανική λείανση, χρησιμοποιούνται λειαντικά χαρτιά με σκληρούς κόκκους από SiC ή Al₂O₃, των οποίων η αποξεστική δράση εξαλείφει τις επιφανειακές ανωμαλίες που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο του μέσου μεγέθους των λειαντικών κόκκων. Έτσι χρησιμοποιώντας λειαντικά χαρτιά με ολοένα και μικρότερους κόκκους, η λείανση γίνεται πιο λεπτομερής. Μετά από αυτή την επεξεργασία μπορεί να γίνει και στίλβωση, η οποία περιλαμβάνει λείανση σε ειδικά βελούδα με τη βοήθεια κολλοειδούς αιωρήματος ή αλοιφής Al₂O₃, σπρέι με λεπτούς κόκκους διαμαντιού κλπ.
- Χημική προσβολή. Η λεία μεταλλικά επιφάνεια εμβαπτίζεται σε αντιδραστήριο κατάλληλης χημικής σύστασης, που εξαρτάται από το προς μελέτη υλικό, για μερικά δευτερόλεπτα έως και μερικά λεπτά. Κατά την εμβάπτιση αυτή, τα όρια των κόκκων διαβρώνονται εκλεκτικά από το χημικό αντιδραστήριο. Επίσης τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα (διαφορετικές φάσεις) διαλύονται με διαφορετικούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αντίθεσης στην επιφάνεια. Άλλες τεχνικές είναι η ηλεκτρολυτική και η ιοντική προσβολή. Συνήθως τα δοκίμια, τα οποία αντιδρούν στο πολωμένο φως, όπως τα υλικά με μη κυβικές δομές, δε χρειάζονται χημική προσβολή.

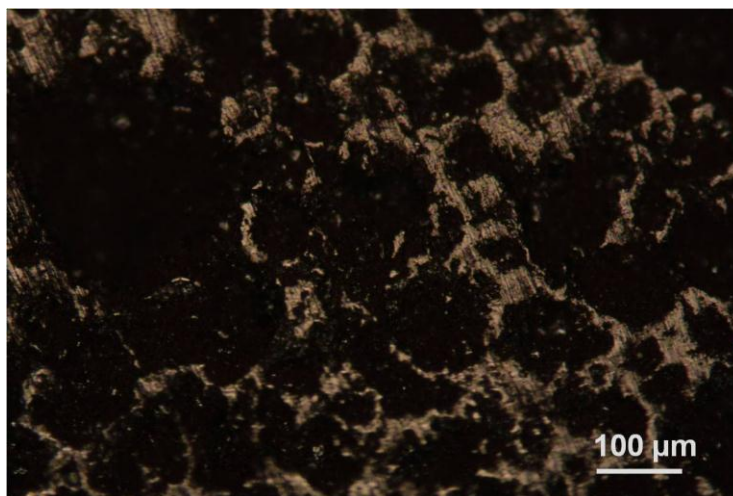
Προκειμένου η εμφάνιση της μικροδομής να γίνει πιο σαφής, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές απεικόνισης ή φωτισμού:

- Κάθετος φωτισμός/φωτεινό πεδίο. Οι επίπεδες επιφάνειες φαίνονται φωτεινές ενώ οι πλάγιες φαίνονται σκοτεινές.
- Πλάγιος φωτισμός. Η φωτεινή δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου υπό γωνία μετά από κατάλληλη μετατόπιση του συμπυκνωτή φακού, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίθεσης και την ευκολότερη και εντονότερη διάκριση των στοιχείων της μικροδομής.
- Σκοτεινό πεδίο. Η φωτεινή δέσμη προσπίπτει από πλάγια θέση στην επιφάνεια του δοκιμίου με αποτέλεσμα η ανακλώμενη ακτινοβολία να μη διέρχεται διαμέσου του αντικειμενικού φακού. Έτσι οι επίπεδες περιοχές της επιφάνειας του δοκιμίου φαίνονται μαύρες και οι πλάγιες λευκές. Ο φωτισμός σκοτεινού πεδίου αυξάνει την αντίθεση στις περιπτώσεις εικόνας χαμηλής φωτεινότητας και δεν είναι τόσο διαδεδομένος όσο αυτός του φωτεινού πεδίου.
- Πολωμένο φως. Η παρεμβολή κατάλληλων πολωτών τόσο μεταξύ του συμπυκνωτή φακού και του ημιανακλαστικού κατόπτρου του οπτικού μικροσκοπίου, όσο και μεταξύ του αντικειμενικού και του προσοφθάλμιου φακού, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επίπεδα πολωμένου φωτός με κάποια διαφορά φάσης που αποκτά έπειτα από την ανάκλασή του στην επιφάνεια του υλικού. Η αλληλεπίδραση της πολωμένης δέσμης φωτός με μια κρυσταλλογραφικά ανισότροπη ή πολυφασική μεταλλική επιφάνεια, προκαλεί τη διαφορική ανάκλαση και απεικόνιση των περιοχών που ανήκουν σε διαφορετικό κρυσταλλικό πλέγμα ή έχουν διαφορετικό κρυσταλλικό προσανατολισμό. Με την πολωτική μικροσκοπία έχουμε σημαντική αύξηση της αντίθεσης χωρίς να είναι απαραίτητη πολλές φορές η χημική προσβολή της επιφάνειας. Το τελευταίο αυτό φαινόμενο εντείνεται με χρήση υπεριώδους πηγής διέγερσης στο μικροσκόπιο σε συνδυασμό με κατάλληλα επιλεγμένα φίλτρα αποκοπής της ορατής περιοχής του φάσματος. Έτσι η αύξηση της αντίθεσης δημιουργείται λόγω της διαφορετικής απόκρισης των φάσεων που υπάρχουν, στην παραγόμενη υπεριώδη διέγερση.

6.1.2 Περιγραφή διαδικασίας-αποτελέσματα

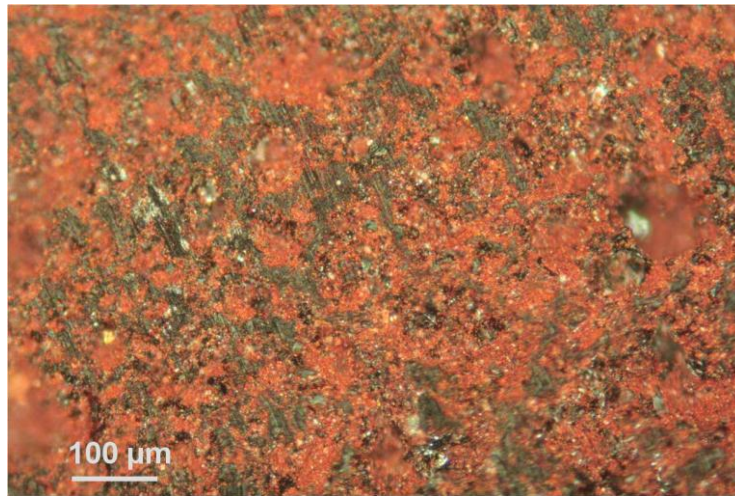
Στην περίπτωση μας έχουμε να μελετήσουμε μεταλλεύματα σιδήρου, τα οποία έχουν κρυσταλλική δομή. Για την προετοιμασία των δειγμάτων, παίρνουμε ένα τυχαίο σφαιρίδιο από το κάθε είδος μεταλλευμάτων και τα τροχίζουμε στον λειαντικό δίσκο του εργαστηρίου μας, μέχρι να μείνει μια λεία επίπεδη τομή καθενός. Τοποθετούμε την τομή κάθε σφαιριδίου πάνω στην αντικειμενοφόρο πλάκα του μικροσκοπίου, και τις μελετάμε ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας φωτισμό με μη πολωμένο αρχικά φως και έπειτα με πολωμένο για μεγαλύτερη αντίθεση, και μεγέθυνση εστίασης x100 και έπειτα x200. Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από την προσαρμοσμένη στο μικροσκόπιο φωτογραφική μηχανή.

1ο είδος _ μη πολωμένο _ x100



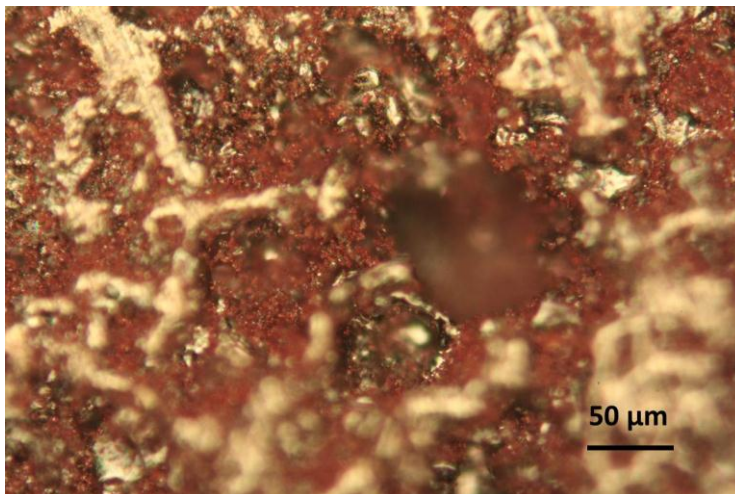
Εικόνα 3. Οπτικό μικροσκόπιο_Iron Ore 1_μη πολωμένο φως_μεγέθυνση x100

1ο είδος _ πολωμένο _ x100



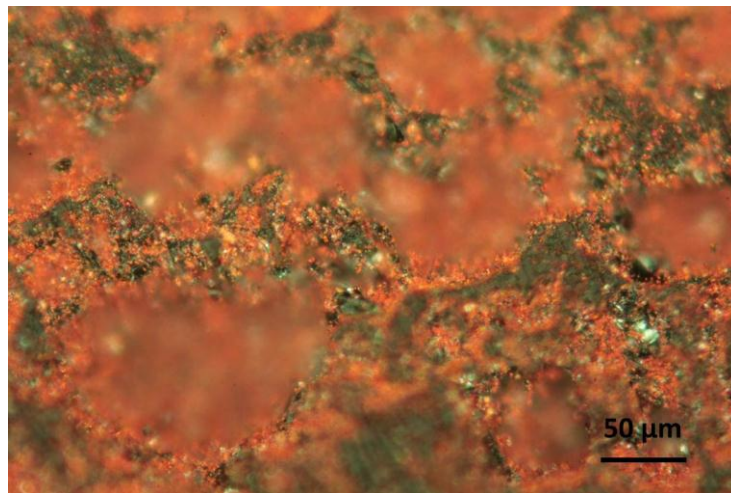
Εικόνα 4. Οπτικό Μικροσκόπιο_Iron Ore 1_πολωμένο φως_μεγέθυνση x100

1ο είδος _ μη πολωμένο _ x200



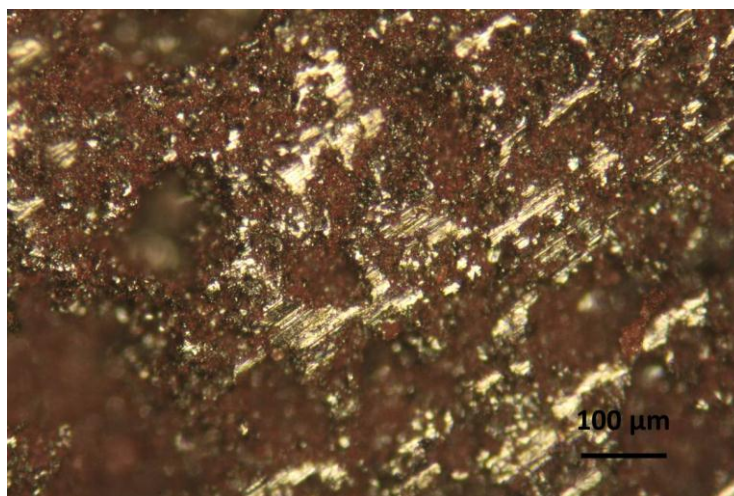
Εικόνα 5. Οπτικό Μικροσκόπιο_Iron Ore 1_μη πολωμένο φως_μεγέθυνση x200

1ο είδος _ πολωμένο _ x200



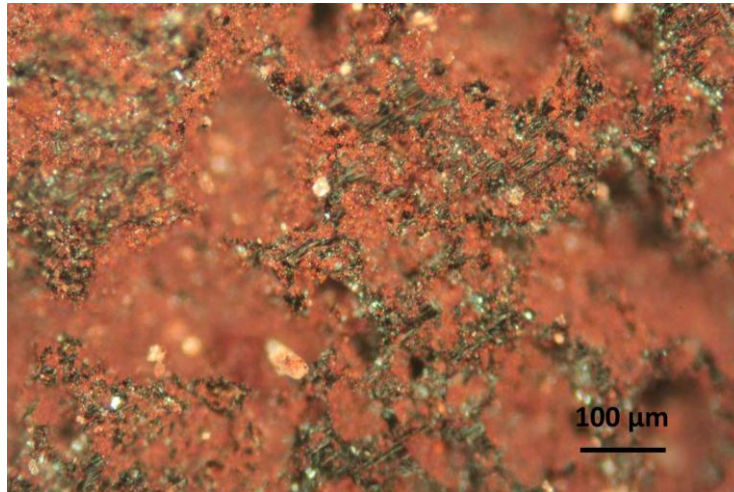
Εικόνα 6. Οπτικό Μικροσκόπιο_Iron Ore 1_πολωμένο φως_μεγέθυνση x200

2ο είδος _ μη πολωμένο _ x100



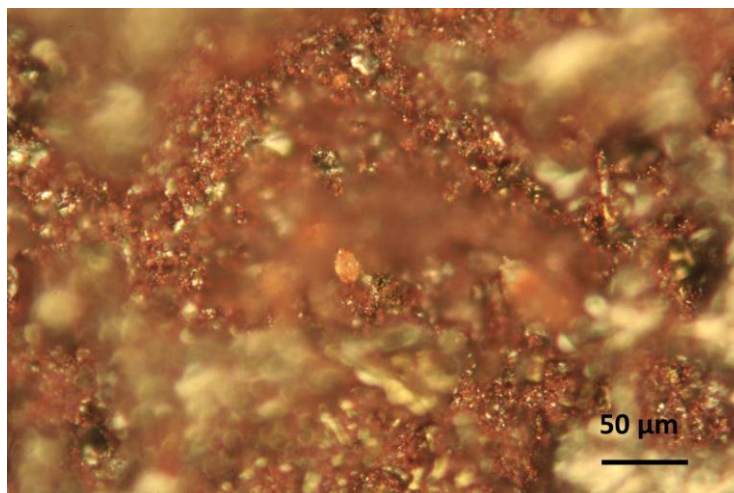
Εικόνα 7. Οπτικό Μικροσκόπιο_Iron Ore 2_μη πολωμένο φως_μεγέθυνση x100

2ο είδος _ πολωμένο _ x100



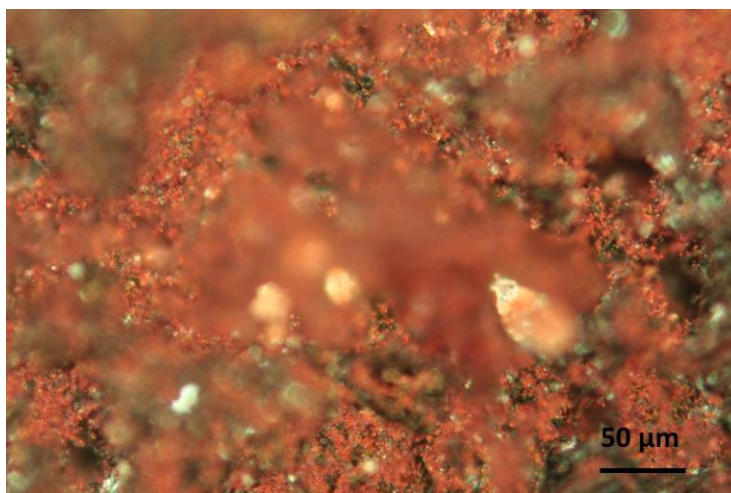
Εικόνα 8. Οπτικό Μικροσκόπιο _Iron Ore 2_πολωμένο φως_μεγέθυνση x100

2ο είδος _ μη πολωμένο _ x200



Εικόνα 9. Οπτικό Μικροσκόπιο _Iron Ore 2_μη πολωμένο φως_μεγέθυνση x200

2ο είδος _ πολωμένο _ x200



Εικόνα 10. Οπτικό Μικροσκόπιο_Iron Ore 2_πολωμένο φως_μεγέθυνση x200

Από τις φωτογραφίες με μη πολωμένο φως και μεγέθυνση x100 βλέπουμε ότι και οι δυο επιφάνειες των μεταλλευμάτων έχουν διάσπαρτους μεγάλους και μικρούς πόρους, όμως η επιφάνεια του δεύτερου τύπου είναι ίσως πιο σκαλισμένη, με ομοιόμορφους πολύ μικρούς πόρους. Αυτό φαίνεται πιο έντονα με το πολωμένο φως, όπου και στους δυο τύπους φαίνονται κάποιοι πιο μεγάλοι πόροι τυχαία κατανεμημένοι, αλλά στην υπόλοιπη επιφάνεια ο δεύτερος τύπος εμφανίζεται με εντονότερα σκαλισμένους μικρούς πόρους. Όσον αφορά τις μεγεθύνσεις x200, αυτό που παρατηρείται ξεκάθαρα είναι η ύπαρξη των μεγάλων πόρων και στους δυο τύπους, ωστόσο δεν είναι ευδιάκριτη η διαφορά στη μορφολογία τους. Έτσι αυτό που κρατάμε από τη συγκεκριμένη ανάλυση είναι η μεγαλύτερη ομοιομορφία και οι μικρότεροι πόροι στην επιφάνεια του δεύτερου μεταλλεύματος.

6.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM-EDS)

6.2.1 Αρχή της μεθόδου

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες:

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν:

- 1) Φόρτιση (Charging). Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης).
- 2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων. (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)
- 3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων. (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)
- 4) Θέρμανση του δείγματος.

6.2.2 Περιγραφή διαδικασίας-αποτελέσματα

Για την ακριβέστερη ανάλυση της μικροδομής των μεταλλευμάτων, καθώς και για τον έλεγχο παρουσίας τυχόν προσμίξεων, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν τα ίδια με το οπτικό μικροσκόπιο, αφού χρειαζόταν η ίδια προετοιμασία (λεία και επίπεδη επιφάνεια).

Αρχικά τοποθετούνται τα δείγματα στο δειγματοφορέα, του οποίου η κίνηση ελέγχεται ηλεκτρονικά. Γίνεται έναρξη λειτουργίας του οργάνου και στην

οθόνη του υπολογιστή εμφανίζονται ταυτοχρόνως εικόνα από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, εικόνα από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, μικτή εικόνα των δυο προηγούμενων και μια “ζωντανή” εικόνα από το θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας. Παράλληλα υπάρχει και δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην οποία εμφανίζονται τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης με το λογισμικό EDS Genesis. Από τη στοιχειακή ανάλυση σε κάθε σημείο του δείγματος προκύπτουν φάσματα ακτίνων X της κλασικής μορφής.

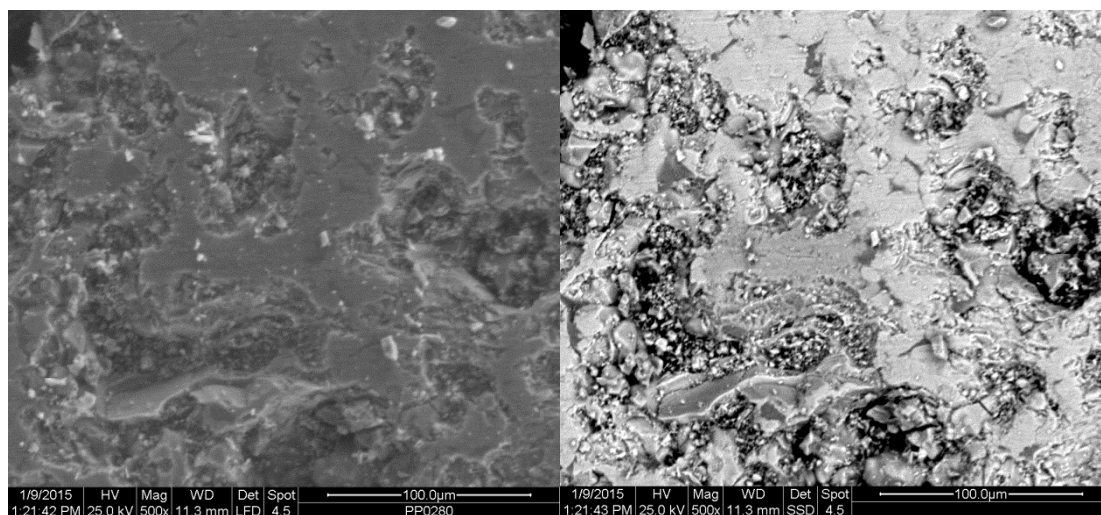
Όσον αφορά τη μορφολογία των μεταλλευμάτων, αυτή φαίνεται στις εικόνες που λήφθηκαν από τη σκέδαση των δευτερογενών ηλεκτρονίων (LFD). Από την άλλη, η απεικόνιση της κατανομής των στοιχείων φαίνεται στις εικόνες που λήφθηκαν από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (SSD).

1^ο είδος_ LFD

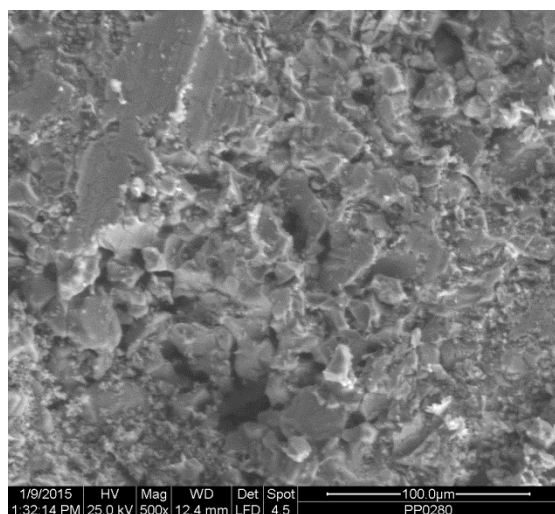
1^ο είδος_ SSD

Εικόνα 11. SEM_Iron Ore 1_μορφολογία

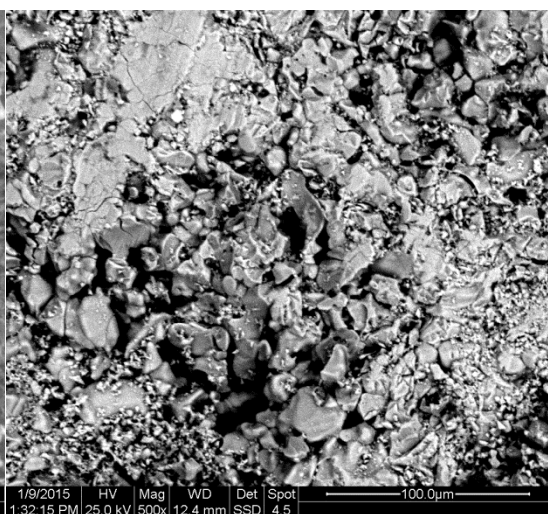
Εικόνα 12. SEM_Iron Ore 1_στοιχειακή κατανομή



Εικόνα 13. SEM_Iron Ore 2_μορφολογία



Εικόνα 14. SEM_Iron Ore 2_στοιχειακή κατανομή



Κατά τη στοιχειακή ανάλυση, λήφθηκαν φάσματα από τη διασπορά των ενεργειών των ακτίνων X από δυο σημεία, σε κάθε τύπο μεταλλεύματος. Τα ποσοστά της έντασης κάθε κορυφής του φάσματος μετασχηματίζονται σε ποσοστά κατά βάρους σύστασης και ατομικής σύστασης. Παρακάτω παρουσιάζονται σε πίνακα τα δεδομένα από την κατά βάρος ποσοστιαία ανάλυση του κάθε μεταλλεύματος από τα δύο σημεία ανάλυσης, καθώς και ο μέσος όρος των τιμών αυτών. Αντίστοιχος πίνακας υπάρχει αμέσως μετά για τα δεδομένα από την ατομική ανάλυση.

Πίνακας 1. SEM-EDS_Ποσοστά κατά βάρος κατανομής στοιχείων στους δυο τύπους μεταλλεύματος

Κατά βάρος σύσταση, Wt %						
	Iron Ore 1			Iron Ore 2		
Element	map1_x100	map2_x100	M.O.	map1_x100	map2_x100	M.O.
O K	25,6	28,6	27,1	27,9	26,9	27,4
Al K	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
Si K	2,3	2,4	2,4	1,7	1,6	1,7
Ca K	3,0	2,8	2,9	1,3	1,0	1,1
Fe K	68,7	65,7	67,2	66,7	68,6	67,7
Mg K	0,0	0,0	0,0	0,8	0,6	0,7
Cl K	0,0	0,0	0,0	0,9	0,7	0,8
K K	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Πίνακας 2. SEM-EDS_Ποσοστά ατομικής κατανομής στοιχείων στους δυο τύπους μεταλλεύματος

Ατομική σύσταση, At%						
Element	Iron Ore 1			Iron Ore 2		
	map1_x100	map2_x100	M.O.	map1_x100	map2_x100	M.O.
O K	53,2	57,0	55,1	56,1	55,0	55,5
Al K	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
Si K	2,7	2,7	2,7	1,9	1,9	1,9
Ca K	2,5	2,2	2,4	1,0	0,8	0,9
Fe K	41,0	37,5	39,2	38,4	40,2	39,3
Mg K	0,0	0,0	0,0	1,0	0,8	0,9
Cl K	0,0	0,0	0,0	0,8	0,6	0,7
K K	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Από τις εικόνες της μορφολογίας παρατηρείται ότι το πρώτο είδος εμφανίζει μεγάλους και ρηχούς πόρους, ενώ το δεύτερο μικρούς και βαθείς. Στις εικόνες της στοιχειακής κατανομής παρατηρείται ότι στο δεύτερο είδος υπάρχει ομοιομορφία στην κατανομή, ενώ στο πρώτο όχι. Όσον αφορά τους πίνακες από τη στοιχειακή ανάλυση, φαίνεται ότι τα δυο μεταλλεύματα περιέχουν σε παρόμοιες συγκεντρώσεις κοινά στοιχεία, πλην των Mg, Cl, K, που περιέχονται μόνο στο δεύτερο είδος. Σε μεγαλύτερο ποσοστό φυσικά βρίσκεται και στα δυο είδη ο σίδηρος (Fe) και το οξυγόνο (O), εφόσον πρόκειται περί οξειδίων σιδήρου. Επίσης παρατηρείται σε σημαντικό ποσοστό πυρίτιο (Si) και ασβέστιο (Ca), τα οποία λογικά είναι στοιχεία του συνδετικού υλικού του μεταλλεύματος.

6.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

6.3.1 Αρχή της μεθόδου

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Ο υπολογισμός γίνεται με εφαρμογή του νόμου του Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$. Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ . Γενικά θα πρέπει οι συγκεντρώσεις να είναι πάνω από 1% (στα σύγχρονα όργανα πάνω από 0,1%).

Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία, και προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση της καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Το δείγμα είναι κονιοποιημένο σε λεπτή και ομοιογενή σκόνη και ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών των κρυστάλλων. Έτσι όταν η δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του δείγματος, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών θα είναι προσανατολισμένος, έτσι ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Ο ανιχνευτής, που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από έναν κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο κρύσταλλος αυτός είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια περιοχή 0-90° και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 συνήθως. Το εκπεμπόμενο από τον ανιχνευτή και

φωτοπολλαπλασιαστή σήμα καταγράφεται με επιλεγμένο τρόπο καταγραφής, συνήθως με λήψη ακτινοδιαγράμματος x-y.

Κατά την προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η κοκκομετρία του υλικού, το πάχος του δείγματος, ο αυτό-προσανατολισμός των κρυστάλλων και η επίπεδη επιφάνεια του δείγματος, έτσι ώστε τα ακτινογραφήματα που λαμβάνονται να μην παρουσιάζουν πλάτεμα ή μετατόπιση των κορυφών.

6.3.2 Περιγραφή διαδικασίας-αποτελέσματα

Για την ανίχνευση και ταυτοποίηση των κρυσταλλικών ενώσεων των μεταλλευμάτων, δείγματα από τον κάθε τύπο επιβλήθηκαν σε φασματοσκοπία XRD, ευρισκόμενα υπό μορφή σκόνης. Οπότε, η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά τη λειοτρίβηση σφαιριδίων μεταλλευμάτων. Στη συνέχεια, ποσότητα σκόνης δείγματος από το κάθε μέταλλευμα τοποθετείται σε κατάλληλο υποδοχέα με στρογγυλή εσοχή και ο υποδοχέας τοποθετείται στο γωνιόμετρο του οργάνου XRD του Οριζόντιου Εργαστηρίου της σχολής, σε θέση ακτινοβολήσης. Κατόπιν γίνεται έναρξη λειτουργίας του οργάνου στις προκαθορισμένες συνθήκες.

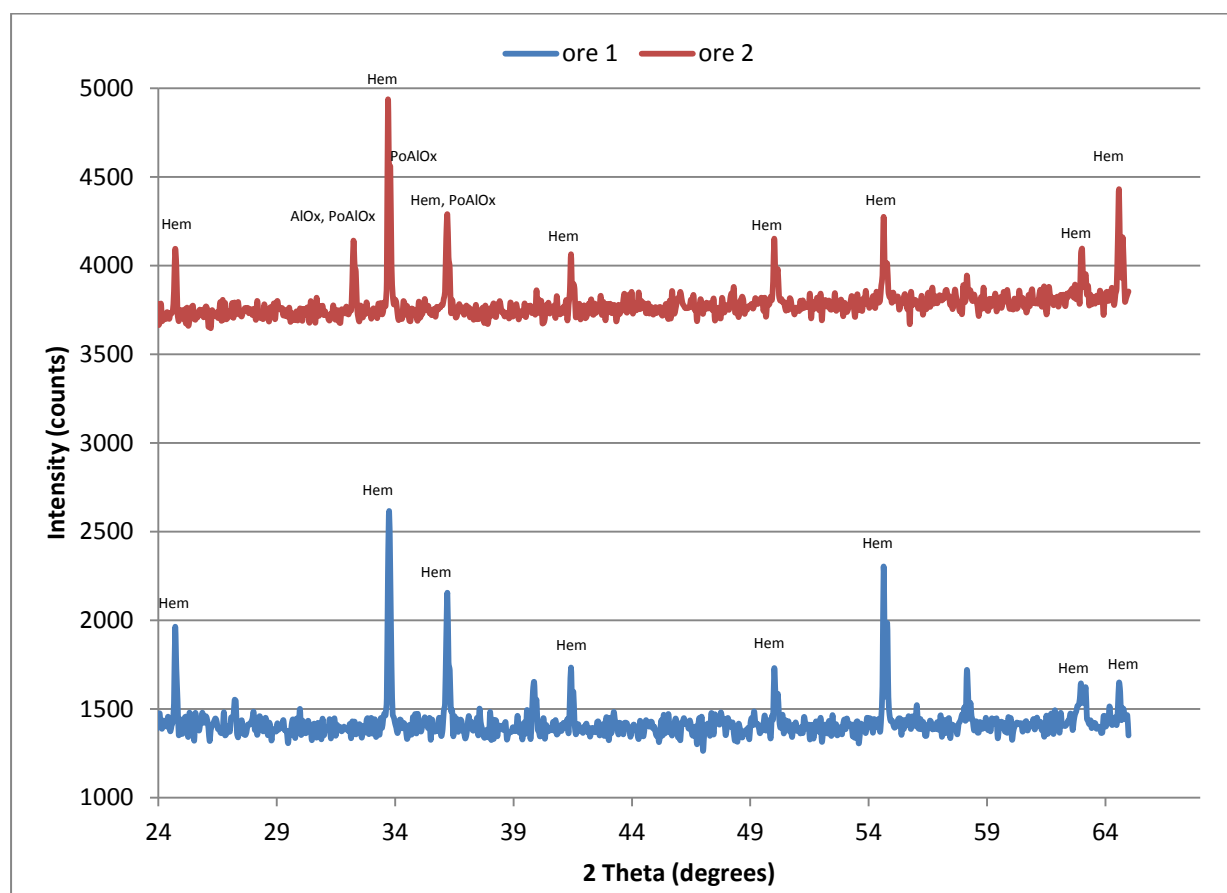
Αρχικά έγινε σάρωση από 5° μέχρι 90°, όμως και στα δυο δείγματα εμφανίστηκαν κορυφές για γωνίες 23° με 65°, οπότε και επαναλήφθηκε η διαδικασία για αυτή την περιοχή γωνιών και αυτά τα φάσματα που λήφθηκαν ήταν τα τελικά.

Για την ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων, συγκρίνονται με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα πρότυπα φάσματα. Έτσι μετά από αναζήτηση στη βιβλιοθήκη φασμάτων, καταλήξαμε στο ότι οι περισσότερες κορυφές και για τα δυο φάσματα οφείλονται στην ύπαρξη του αιματίτη (**Hematite**, $\text{Fe}_{1.85}\text{H}_{0.45}\text{O}_3$). Όσον αφορά τις κορυφές που απομένουν, ήταν δύσκολο να καταλήξουμε με σιγουριά σε ποιες ενώσεις αντιστοιχούν, λόγω του ότι τα υπόλοιπα στοιχεία που υπάρχουν στα μεταλλεύματα έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως έδειξε η ανάλυση στο SEM-EDS. Παρόλα αυτά, στο φάσμα του δεύτερου τύπου μεταλλεύματος, για το οποίο γνωρίζουμε από την ανάλυση SEM-EDS ότι περιέχει επιπλέον από τον

πρώτο τύπο τα στοιχεία K, Mg και Cl, αναζητήσαμε για τις εναπομένουσες κορυφές πιθανές ενώσεις, και καταλήξαμε στο ότι περιέχεται οξείδιο του αλουμινίου (**Aluminium Oxide**, Al_2O_3) ή/και μικτό οξείδιο καλίου-αλουμινίου (**Potassium Aluminium Oxide**, $\text{K}_2\text{Al}_{19}\text{O}_{29.5}$). Σημειώνεται ότι πιθανώς να υπάρχει και βωξίτης στα μεταλλεύματα (ένυδρο οξείδιο του αργιλίου), όμως δεν υπήρχε η ένωση αυτή στη βάση δεδομένων, ώστε να ταυτοποιηθεί.

Τα φάσματα και για τους δυο τύπους μεταλλευμάτων παρατίθενται παρακάτω, σε διάγραμμα έντασης-γωνίας 2θ , με σημειωμένες τις ενώσεις που αντιστοιχούν στην κάθε κορυφή.

Γράφημα 1. XRD_Φάσμα έντασης-γωνίας 2θ για κάθε τύπο μεταλλεύματος (ore1, ore2)



6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των μεταλλευμάτων σιδήρου φαίνεται ότι οι δυο τύποι μεταλλεύματος παρότι μακροσκοπικά δεν παρουσιάζουν αισθητή διαφορά, μικροσκοπικά παρουσιάζουν διαφορά τόσο στη μορφολογία όσο και στις ενώσεις που αποτελούνται. Αρχικά με την **οπτική μικροσκοπία** παρατηρήθηκε ότι το πρώτο είδος δεν εμφανίζει τόσο σκαλισμένη επιφάνεια όσο το δεύτερο, το οποίο εμφανίζει μικρό και έντονο πορώδες. Η εικόνα αυτή έγινε πιο ξεκάθαρη στην ανάλυση του **SEM**, όπου στη μορφολογία του πρώτου είδους παρατηρούνται ρηχοί κυρίως πόροι, ενώ στο δεύτερο μικροί και βαθείς. Στη στοιχειακή ανάλυση, ενώ και οι δυο τύποι εμφανίζουν παρόμοια ποσοστά σιδήρου και οξυγόνου, ο δεύτερος τύπος εμφανίζει παραπάνω τα στοιχεία Mg, Cl και K. Ωστόσο τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε πολύ μικρό ποσοστό. Όσον αφορά τις ενώσεις που αποτελούν τα μεταλλεύματα, με την **XRD** ανάλυση φάνηκε ότι περιέχεται και στους δυο τύπους στο μεγαλύτερο ποσοστό αιματίτης, όπως άλλωστε αναμενόταν. Στο δεύτερο τύπο βρέθηκε επιπλέον και οξειδίο του αργιλίου ή και potassium οξειδίο του αργιλίου.

Τα κύρια σημεία των διαφορών των δυο τύπων μεταλλευμάτων μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

Πίνακας 3. Συνοπτική σύγκριση χαρακτηριστικών των δυο τύπων μεταλλεύματος

<i>Iron Ore 1</i>	<i>Iron Ore 2</i>
Αραιό πορώδες	Πυκνό πορώδες
Ρηχοί, μεγάλοι πόροι	Βαθείς, μικροί πόροι, και κάποιοι μεγάλοι
Ανομοιόμορφη κατανομή στοιχείων	Ομοιόμορφη κατανομή στοιχείων
Fe, O, Al, Si, Ca	Fe, O, Al, Si, Ca, K, Mg, Cl
Hematite	Hematite, Aluminium Oxide,/ Potassium Aluminium Oxide

Οπότε από δω και στο εξής το πρώτο είδος μεταλλεύματος θα αναφέρεται ως **μη πορώδες** και το άλλο ως **πορώδες**.

Από τις παραπάνω διαφορές των δυο τύπων μεταλλευμάτων μπορούμε να αναμένουμε και κάποια διαφορά στην υγροσκοπική και ροφητική συμπεριφορά αυτών, κάτι που εξετάζεται στη συνέχεια.

7. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ (ΠΕΙΡΑΜΑ Νο.1)

7.1 Περιγραφή διαδικασίας

Με τη συγκεκριμένη διαδικασία θα υπολογιστεί η υγρασία που περιέχουν τα μεταλλεύματα όπως παραλήφθηκαν, μέσω της μεταβολής του βάρους τους σε περιβάλλον ξήρανσης.

Για το σκοπό αυτό παίρνουμε σφαιρίδια μεταλλεύματος, τα τοποθετούμε σε ύαλους και φτιάχνουμε 5 δείγματα από το κάθε είδος. Αφού τα ζυγίσουμε, τα τοποθετούμε όλα μαζί σε γυάλινο δοχείο ξήρανσης με ξηραντικό μέσο [silica gel with moisture indicator (blue)] και τα αφήνουμε να ισορροπήσουν. Συνολικά τα δείγματα μένουν μέσα στο δοχείο για 20 ημέρες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετράμε το βάρος τους. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε μέτρηση στις 1, 3, 6, 9 και 20 ημέρες.

7.2 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, το βάρος δηλαδή των δειγμάτων σε γραμμάρια (g) ανά ημέρα μέτρησης, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4. Πείραμα 1^ο _Πρωτογενείς μετρήσεις βάρους των δειγμάτων (g) κάθε μέρα μέτρησης

Δείγματα Ημέρα		0	1	3	6	9	20
1 ^ο είδος	1	69,4104	69,4106	69,4108	69,4099	69,4100	69,4122
	2	75,7408	75,7411	75,7412	75,7390	75,7397	75,7429
	3	33,2491	33,2515	33,2523	33,2510	33,2512	33,2521
	4	36,9540	36,9539	36,9540	36,9531	36,9535	36,9544
	5	36,2612	36,2614	36,2620	36,2607	36,2608	36,2617
2 ^ο είδος	6	31,1297	30,8274	30,7321	30,7083	30,6995	30,7017
	7	25,9788	25,6814	25,6842	25,6718	25,6715	25,6788
	8	33,2381	32,8899	32,8917	32,8864	32,8869	32,8961
	9	24,1908	23,9507	23,9516	23,9479	23,9490	23,9547
	10	25,7078	25,4531	25,4553	25,4514	25,4519	25,4590

7.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

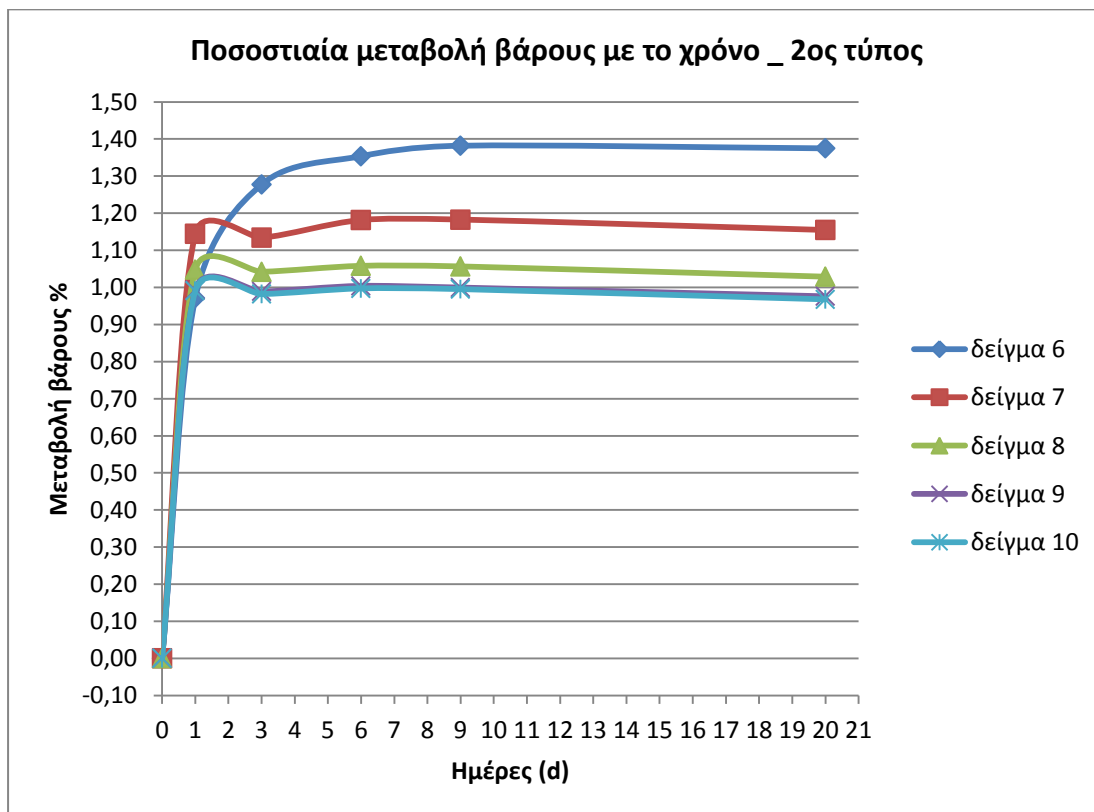
Από τα παραπάνω δεδομένα υπολογίζεται η ποσοστιαία μεταβολή βάρους κάθε δείγματος ως προς το αρχικό, για κάθε ημέρα μέτρησης, σύμφωνα με τη σχέση

$$\text{ποσοστιαία μεταβολή μεγέθους } F = \frac{F_{\alpha\rho\chi} - F_{\tau\epsilon\lambda}}{F_{\alpha\rho\chi}} \times 100$$

και κατασκευάζονται τα διαγράμματα που αποτυπώνουν αυτή τη μεταβολή, για κάθε είδος μεταλλεύματος.



Γράφημα 2. Πείραμα 1^ο _Iron Ore 1_ Ποσοστιαία μεταβολή βάρους συναρτήσει του χρόνου



Γράφημα 3. Πείραμα 1^ο _Iron Ore 2_ Ποσοστιαία μεταβολή βάρους συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι ο πρώτος τύπος μεταλλεύματος εμφανίζει πολύ μικρές μεταβολές του βάρους του, σχεδόν μηδαμινές, σε σύγκριση προς το δεύτερο τύπο, οποίος εμφανίζει μεταβολή μέχρι και 1,4% περίπου. Για τον πρώτο τύπο οι μεταβολές είναι της τάξης του 10^{-3} %. Επίσης, ο δεύτερος τύπος παρουσιάζει απότομη και μεγάλη αύξηση του ρυθμού την πρώτη μέρα και μετά από μικρές διακυμάνσεις, τα δείγματα φαίνεται να έχουν ισορροπήσει από την 6^η ημέρα. Έτσι, περισσότερη περιεχόμενη υγρασία φαίνεται να είχαν τα δείγματα του δεύτερου τύπου μεταλλεύματος.

8. ΜΕΛΕΤΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΡΟΦΗΣΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΔΥΟ ΤΥΠΟΥΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ (ΠΕΙΡΑΜΑ Νο.2)

8.1 Περιγραφή διαδικασίας

Με αυτό το πείραμα θα εκτιμηθεί η ικανότητα ρόφησης υγρασίας των μεταλλευμάτων, μέσω της μεταβολής του βάρους τους σε περιβάλλον υγρασίας.

Για το σκοπό αυτό όλα τα δείγματα του προηγούμενου πειράματος (χωρίς υγρασία) τοποθετούνται σε κλειστό δοχείο σταθερής υγρασίας περίπου 90%. Το περιβάλλον σταθερής υγρασίας επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση στο δοχείο διαλύματος γλυκερίνης 34,2% κατά βάρος. Έξω από το δοχείο τοποθετείται θερμόμετρο για την καταγραφή της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις του βάρους των δειγμάτων μέχρι να ισορροπήσουν γίνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (0, 1, 2, 8, 10, 15, 18, 21 ημέρες). Συνολικά παραμένουν στο δοχείο για 21 ημέρες.

8.2 Επίτευξη σταθερού περιβάλλοντος υγρασίας

Ένας τρόπος για να ρυθμιστεί η υγρασία σε κλειστούς χώρους είναι να χρησιμοποιηθεί διάλυμα γλυκερίνης-νερού σε κατάλληλη αναλογία. Τα διαλύματα γλυκερίνης για αυτό το σκοπό, υπερτερούν σε σχέση με άλλα διαλύματα αλάτων ή θεικών, καθώς είναι λιγότερο διαβρωτικά και σχετικά φθηνότερα. Οπότε, για την επίτευξη της επιθυμητής υγρασίας 90% μέσα στο δοχείο, έγιναν οι παρακάτω υπολογισμοί για να βρεθεί η αναλογία του διαλύματος γλυκερίνης που προστίθεται στο δοχείο.

Αρχικά για τον προσδιορισμό του ποσοστού διαλύματος γλυκερίνης που απαιτείται για την επίτευξη 90% υγρασίας κ.β. σε κλειστό χώρο, εφαρμόστηκαν οι σχέσεις:

υπολογισμού του ειδικού βάρους SG:

$$SG = [-0,189(RH) + 19,9]^{0,0806} ,$$

όπου RH είναι η υγρασία % κ.β.

και υπολογισμού του κατά βάρος ποσοστού διαλύματος γλυκερίνης Gw:

$$Gw = 383(SG) - 383 .$$

Έτσι υπολογίστηκε ότι χρειάζεται ποσοστό 34,2% κ.β. διαλύματος γλυκερίνης. Στο εργαστήριο όμως υπάρχει διαθέσιμο διάλυμα 87% κ.β. γλυκερίνης. Οπότε με τους αντίστροφους υπολογισμούς των παραπάνω σχέσεων, βρέθηκε ότι το διαθέσιμο διάλυμα παρείχε 38,3% σταθερή υγρασία.

Θέλουμε να φτιάξουμε διάλυμα όγκου 500ml, οπότε γνωρίζοντας την πυκνότητα της του διαλύματος γλυκερίνης 34,2% κ.β., $\rho = 1,081 \text{ g/ml}$, έχουμε:

$$\text{μάζα διαλύματος} = 500 \times 1,081 = 540,5 \text{ g}$$

$$\text{Γραμμάρια καθαρής γλυκερίνης που απαιτούνται} = \frac{540,5 \times 34,2}{100} = 184,9 \text{ g}$$

Γραμμάρια διαθέσιμου δ/τος γλυκερίνης που απαιτούνται για τη συγκεκριμένη ποσότητα καθαρής γλυκερίνης:

$$x = \frac{184,9 \times 100}{87} = 212,5 \text{ g διαλύματος}$$

$$\text{Όγκος διαθέσιμου διαλύματος} = \frac{212,5}{1,224} = \mathbf{173,6 \text{ ml δ/τος}}$$

όπου 1,224 είναι η πυκνότητα του διαλύματος γλυκερίνης 87% σε g/ml.

Οπότε ο όγκος του νερού που χρειάζεται να προστεθεί είναι $500 - 173,6 = \mathbf{326,4 \text{ ml νερού}}$

8.3 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, το βάρος δηλαδή των δειγμάτων σε γραμμάρια (g) για κάθε μέρα μέτρησης, παρουσιάζονται στον πίνακα 5:

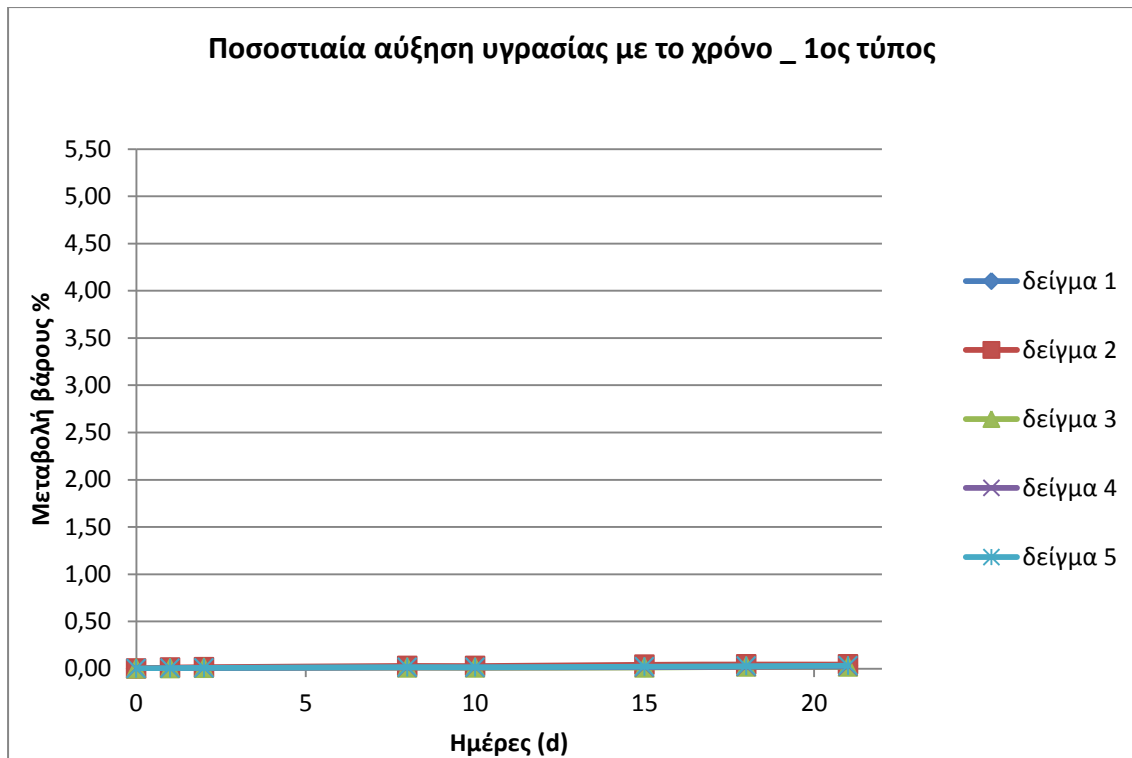
Πίνακας 5. Πείραμα 2^ο _Πρωτογενείς μετρήσεις βάρους των δειγμάτων (g) κάθε μέρα μέτρησης

Ημέρες Δείγματα		0	1	2	8	10	15	18	21
1 ^ο είδος	1	69,4122	69,4176	69,4187	69,4247	69,4253	69,4285	69,4304	69,4324
	2	75,7429	75,7515	75,7545	75,7648	75,7636	75,7739	75,7762	75,7757
	3	33,2521	33,2536	33,2546	33,2556	33,2553	33,2562	33,2586	33,2591
	4	36,9544	36,9563	36,9572	36,9589	36,9589	36,9603	36,9620	36,9632
	5	36,2617	36,2636	36,2646	36,2674	36,2672	36,2692	36,2712	36,2729
2 ^ο είδος	6	30,7017	31,1701	31,4144	32,0448	32,0744	32,2152	32,2529	32,2398
	7	25,6788	26,0232	26,2376	26,5850	26,5801	26,6830	26,7102	26,6846
	8	32,8961	33,3115	33,4916	33,9434	33,9534	34,0760	34,1033	34,0887
	9	23,9547	24,3262	24,4637	24,7713	24,8030	24,8620	24,8961	24,8918
	10	25,4590	25,8433	25,9667	26,2465	26,2575	26,3204	26,3567	26,3418

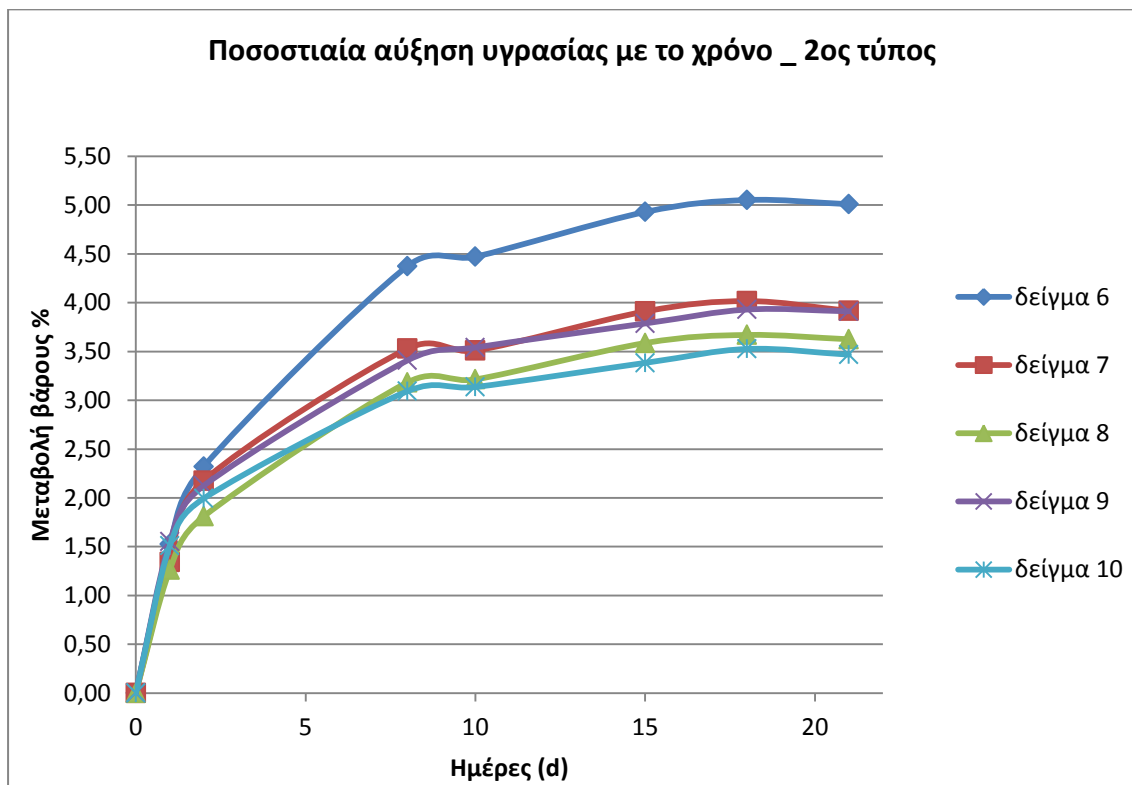
8.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Όπως και στο προηγούμενο πείραμα, υπολογίζεται από τα δεδομένα η ποσοστιαία μεταβολή βάρους των μεταλλευμάτων ως προς το αρχικό τους βάρος, για κάθε μέτρηση, και σύμφωνα με τη σχέση (1).

Κατασκευάζονται στη συνέχεια τα διαγράμματα που απεικονίζουν την ποσοστιαία μεταβολή βάρους συναρτήσει των ημερών:



Γράφημα 4. Πείραμα 2°_Iron Ore 1_Ποσοστιαία μεταβολή βάρους συναρτήσει του χρόνου



Γράφημα 5. Πείραμα 2°_Iron Ore 2_Ποσοστιαία μεταβολή βάρους συναρτήσει του χρόνου

Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα η μεταβολή βάρους του πρώτου τύπου μεταλλεύματος είναι μηδαμινή σε σύγκριση προς αυτή του δεύτερου τύπου, που φτάνει μέχρι και 5%. Φαίνεται ότι ο δεύτερος τύπος, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω και του πορώδους του, έχει σαφώς μεγαλύτερη ροφητική ικανότητα υγρασίας σε σχέση με τον πρώτο.

9. ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΗ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΥΓΡΑΣΙΑΣ (ΠΕΙΡΑΜΑ Νο.3)

9.1 Περιγραφή διαδικασίας

Με το πείραμα αυτό θα εξεταστεί η διάβρωση μη επικαλυμμένου χάλυβα σε επαφή με το πιο απορροφητικό μέταλλευμα, σε περιβάλλον υγρασίας.

Για το σκοπό αυτό, κόβονται 16 δοκίμια μη επικαλυμμένου χάλυβα και τοποθετούνται μαζί με σφαιρίδια του **πορώδους** μεταλλεύματος (iron ore 2) σε κλειστό πλαστικό δοχείο. Η τοποθέτησή τους γίνεται με εναλλάξ στρώσεις σφαιριδίων-δοκιμίων για την καλύτερη επαφή τους. Το σύστημα ψεκάζεται με νερό ώστε να επιτευχθούν συνθήκες υγρασίας. Στη συνέχεια αφήνεται να ισορροπήσει.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται δείγμα μεταλλεύματος προς έλεγχο της υγρασίας του. Ο έλεγχος γίνεται μετρώντας το αρχικό βάρος του δείγματος, αφυδατώνοντάς το στο φούρνο και έπειτα μετρώντας το τελικό του βάρος, υπολογίζεται η % περιεκτικότητα σε υγρασία. Συγκεκριμένα η υγρασία ελέγχθηκε την 3^η, 6^η και 104^η ημέρα.

Η συνολική διάρκεια του πειράματος είναι 7 μήνες. Ανά αραιά διαστήματα απομακρύνονται κάποια δοκίμια από το πείραμα, μέχρις ότου απομακρυνθούν όλα. Συγκεκριμένα, στις 14 ημέρες βγάλαμε τα δοκίμια 14, 15 και 16. Στις 27 ημέρες βγήκαν τα δοκίμια 7, 11, 12. Στις 106 ημέρες βγήκαν τα δοκίμια 8, 9, 10 και στις 210 ημέρες τα υπόλοιπα δοκίμια 1, 2, 3, 4, 5, 6, 13.

Αφού βγουν από το σύστημα, τα δοκίμια ξεπλένονται με νερό για να απομακρυνθούν οι χοντρές επικαθίσεις και στη συνέχεια καθαρίζονται μέσα σε οξύ με αναστολέα (DRECA) για να απομακρυνθούν τα προϊόντα διάβρωσης. Ο καθαρισμός γίνεται τοποθετώντας τα δοκίμια μέσα σε δοχείο με το οξύ για μερικά λεπτά, τα οποία στη συνέχεια ξεπλένονται και στεγνώνονται.

9.2 Αποτελέσματα

Η εμφάνιση των δοκιμίων πριν τον καθαρισμό, αφού ξεπλυθούν ώστε να απομακρυνθούν τα τρίμματα του μεταλλεύματος, φαίνεται στις επόμενες εικόνες. Παρουσιάζονται ενδεικτικά ορισμένα δοκίμια, χαρακτηριστικά για τον κάθε χρόνο παραμονής.

Δοκίμιο 16_(14 ημέρες παραμονής)

Άνω πλευρά

Κάτω πλευρά

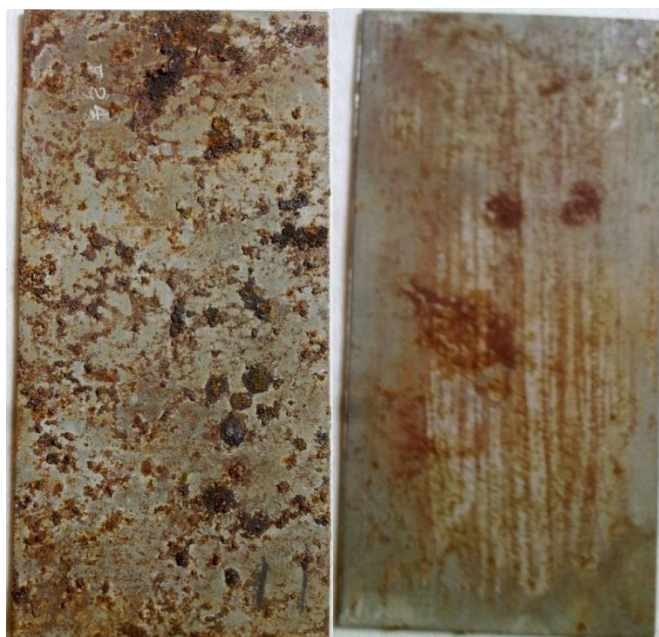


Εικόνα 15. Πείραμα 3^ο_14 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 16 πριν τον καθαρισμό

Δοκίμιο 11_(27 ημέρες παραμονής)

Άνω πλευρά

Κάτω πλευρά

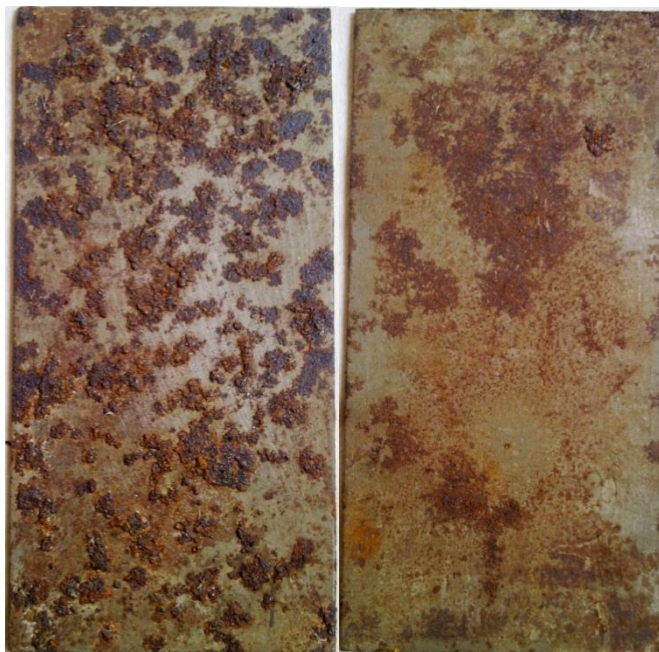


Εικόνα 16. Πείραμα 3^ο_27 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 11 πριν τον καθαρισμό

Δοκίμιο 10_(106 ημέρες παραμονής)

Άνω πλευρά

Κάτω πλευρά



Εικόνα 17. Πείραμα 3^ο_106 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 10 πριν τον καθαρισμό

Δοκίμιο 1_(210 ημέρες παραμονής)

Άνω πλευρά

Κάτω πλευρά



Εικόνα 18. Πείραμα 3^ο_210 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 1 πριν τον καθαρισμό

Δοκίμιο 6_(210 ημέρες παραμονής)

Άνω πλευρά

Κάτω πλευρά



Εικόνα 19. Πείραμα 3^ο_210 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 6 πριν τον καθαρισμό

Παρατηρείται ότι η επάνω πλευρά των δοκιμίων είναι αυτή που έχει επιδράσει περισσότερο το μεταλλεύμα, εφόσον το λεπτόκοκκο υλικό του μεταλλεύματος επικάθεται στην άνω μεριά κάθε δοκιμίου με το βάρος του. Παρατηρείται λοιπόν στην άνω πλευρά κάθε δοκιμίου να έχει ενσωματωθεί κατά τόπους στρώμα από το τρίμμα των μεταλλευμάτων. Σε κάποια σημεία ανάλογα και με τις ημέρες παραμονής στο δοχείο εμφανίζεται ισχυρά προσκολλημένο λεπτόκοκκο υλικό, όπου φαίνεται σαν κρατήρας που αρχίζει διάβρωση.

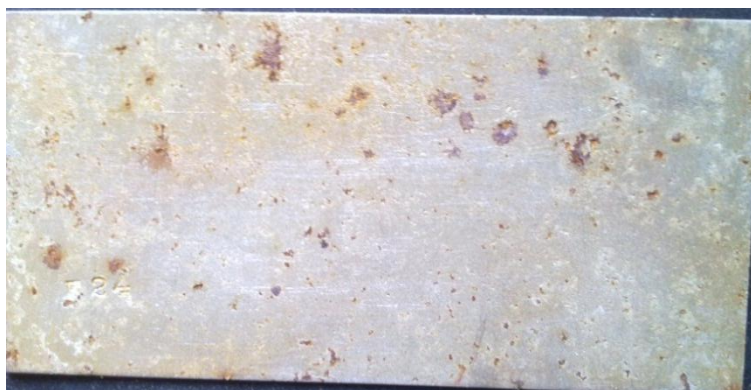
Μετά τον καθαρισμό με DRECA, τα δοκίμια απέκτησαν την παρακάτω εμφάνιση στην άνω πλευρά:

Δοκίμιο 16_(14 ημέρες παραμονής)



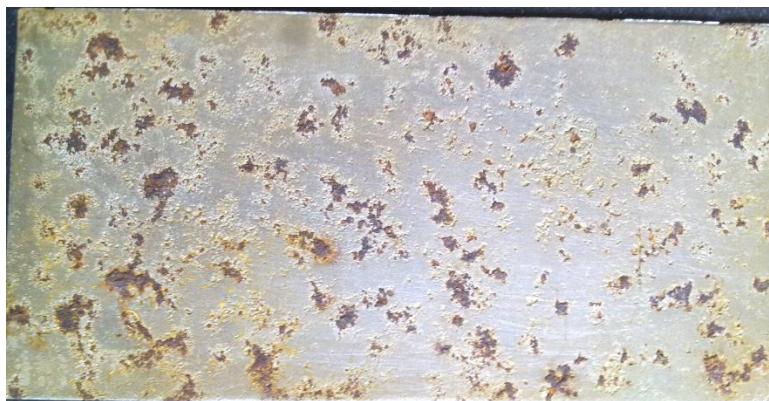
Εικόνα 20. Πείραμα 3^ο_14 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 16 μετά τον καθαρισμό

Δοκίμιο 11_(27 ημέρες παραμονής)



Εικόνα 21. Πείραμα 3^ο_27 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 11 μετά τον καθαρισμό

Δοκίμιο 10_(106 ημέρες παραμονής)



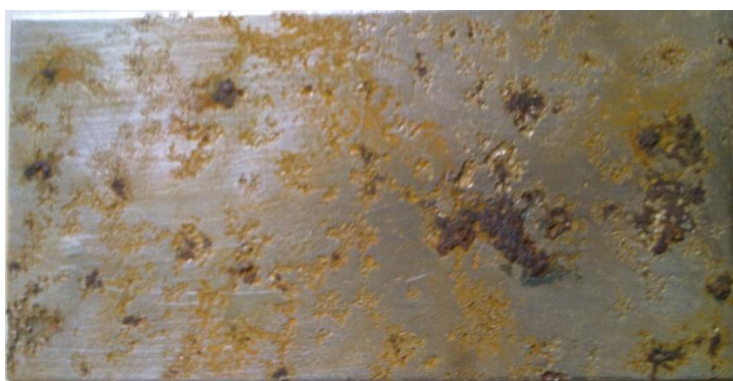
Εικόνα 22. Πείραμα 3^ο_106 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 10 μετά τον καθαρισμό

Δοκίμιο 1_(210 ημέρες παραμονής)



Εικόνα 23. Πείραμα 3^ο_210 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 1 μετά τον καθαρισμό

Δοκίμιο 6_(210 ημέρες παραμονής)



Εικόνα 24. Πείραμα 3^ο_210 ημέρες παραμονής_δοκίμιο 6 μετά τον καθαρισμό

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνονται οι ημέρες παραμονής, όλο και πιο δύσκολος είναι ο καθαρισμός από το μετάλλευμα. Φαίνεται ότι εκεί που έχει ενσωματωθεί το λεπτόκοκκο υλικό, με το χρόνο προχωράει προς τα μέσα στο υλικό η διάβρωση του χάλυβα και αρχίζουν βελονισμοί.

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται οι μετρήσεις από το αρχικό βάρος των δοκιμίων κατά την έναρξη του πειράματος και από το τελικό βάρος τους μετά τον καθαρισμό τους με DRECA. Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις δεν αφορούν όλα τα δοκίμια, καθώς δεν ήταν δυνατή η ταυτοποίηση όλων κατά την απομάκρυνσή τους από το σύστημα.

Πίνακας 6. Πείραμα 3^ο _Μετρήσεις αρχικού και τελικού βάρους δοκιμίων, πριν και μετά τον καθαρισμό

Ημέρες	Δοκίμια	Αρχικό Βάρος (g)	Τελικό Βάρος (g)
14	16	39,4940	39,1250
27	7	35,3786	35,0657
	11	38,4826	38,1630
	12	38,0989	37,8294
106	8	36,6083	35,7177
	9	38,1936	37,6066
	10	36,8581	36,0482
210	1	39,1195	37,7445
	4	37,7303	36,3421
	5	38,0657	37,0439
	6	37,1592	36,1171

9.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Ο υπολογισμός της υγρασίας των μεταλλευμάτων κατά τη διάρκεια του πειράματος γίνεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\% \text{ υγρασία} = \frac{B_{\alpha\rho\chi} - B_{\tau\epsilon\lambda}}{B_{\alpha\rho\chi}} \times 100 \quad ,$$

όπου $B_{\alpha\rho\chi}$ και $B_{\tau\epsilon\lambda}$ είναι το βάρος του δείγματος πριν και μετά το φούρνο αντίστοιχα. Έτσι έχουμε τα αποτελέσματα στον πίνακα 7:

Πίνακας 7. Πείραμα 3^ο _Μετρήσεις υγρασίας μεταλλεύματος μέσα στο δοχείο

Ημέρα	% υγρασία κ.β.
3η	2,19
6η	2,76
104η	2,77

Φαίνεται ότι η υγρασία διατηρείται μέσα στο δοχείο. Εξάλλου αυτό ήταν το επιθυμητό.

Από τα δεδομένα για το αρχικό και τελικό βάρος των δοκιμίων χάλυβα υπολογίζεται η % απώλεια υλικού για όλους τους χρόνους παραμονής, σύμφωνα με τη σχέση:

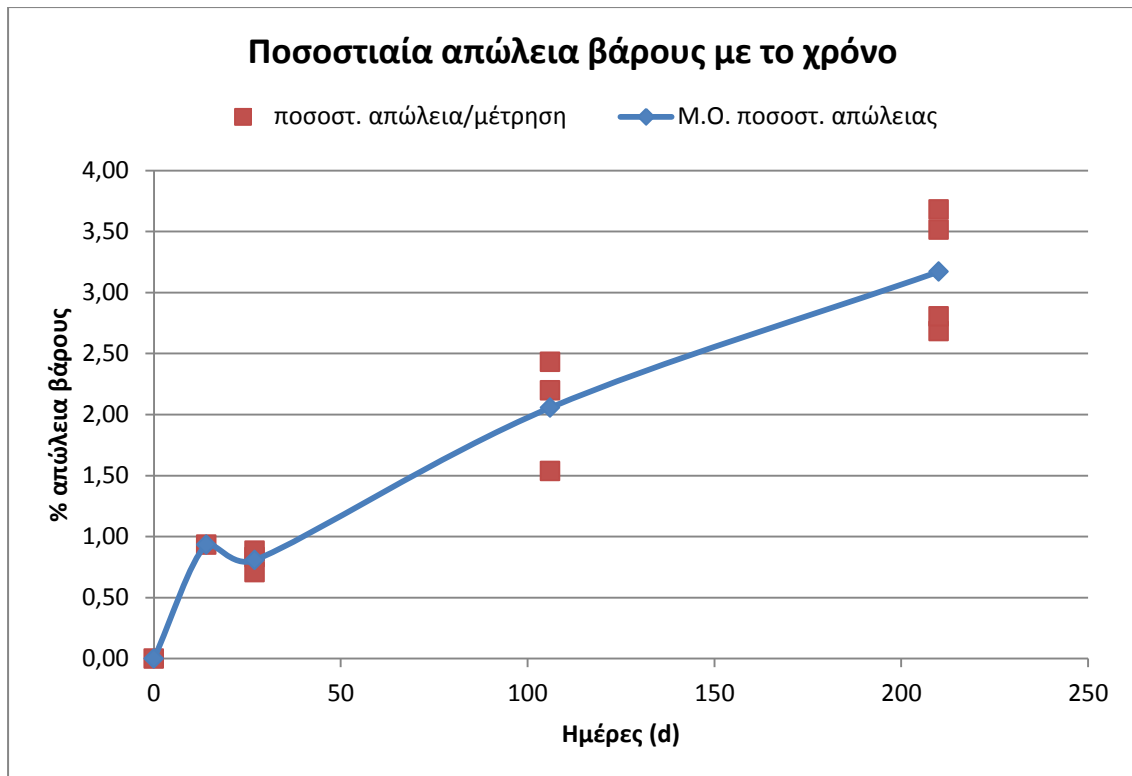
$$\text{ποσοστιαία απώλεια βάρους} = \frac{B_{\alpha\rho\chi} - B_{\tau\epsilon\lambda}}{B_{\alpha\rho\chi}} \times 100$$

Επίσης υπολογίζεται ο μέσος όρος των απωλειών υλικού σε κάθε χρόνο παραμονής. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 8.

Πίνακας 8. Πείραμα 3^ο _Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας υλικού των δοκιμίων σε κάθε χρόνο παραμονής

Ημέρες	Δοκίμιο	Απώλεια υλικού %	Μέσος Όρος
14	16	0,93	0,93
27	7	0,88	0,81
	11	0,83	
	12	0,71	
106	8	2,43	2,06
	9	1,54	
	10	2,20	
210	1	3,51	3,17
	4	3,68	
	5	2,68	
	6	2,80	

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα κατασκευάζεται διάγραμμα της ποσοστιαίας απώλειας βάρους συναρτήσει του χρόνου παραμονής, όπου η γραμμή αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των απωλειών ενώ οι κουκκίδες τη διασπορά των τιμών σε κάθε μέτρηση.



Γράφημα 6. Πείραμα 3^ο _Ποσοστιαία απώλεια βάρους δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου παραμονής

Παρατηρείται ότι στην αρχή αυξάνεται εκθετικά η τιμή της διάβρωσης, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται λογαριθμικά με μικρότερο ρυθμό. Ωστόσο για μικρό χρονικό διάστημα μέχρι και 30 περίπου ημέρες, η απώλεια του υλικού δεν ξεπερνά το 1%, ενώ για παρατεταμένο χρονικό διάστημα 7 μηνών φτάνει μέχρι και 3,5%.

10. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΜΗ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΥΓΡΑΣΙΑΣ (ΠΕΙΡΑΜΑ Νο.4)

10.1 Περιγραφή διαδικασίας

Με το πείραμα αυτό θα μελετηθεί η συμπεριφορά του μη επικαλυμμένου χάλυβα σε περιβάλλον υγρασίας.

Για το σκοπό αυτό κόβονται 16 νέα δοκίμια μη επικαλυμμένου χάλυβα και αφού μετρηθεί το αρχικό τους βάρος, τοποθετούνται στο κλειστό δοχείο που χρησιμοποιήθηκε στο δεύτερο πείραμα, στο οποίο επικρατεί περιβάλλον σταθερής υγρασίας 90%. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (στις 6, 12, 19, 27, 96, 187, 212 ημέρες) ανοίγεται το δοχείο και ζυγίζονται τα δείγματα, ώστε να υπολογίζεται η αύξηση του βάρους τους λόγω της διάβρωσης. Η συνολική διάρκεια του πειράματος είναι 212 ημέρες (7 μήνες).

Στις 96 ημέρες απομακρύνονται τα μισά δοκίμια (9-16) από το δοχείο και τα υπόλοιπα (1-8) αφήνονται να συνεχίσουν κανονικά. Στις 212 ημέρες απομακρύνονται και τα υπόλοιπα δοκίμια.

Αφού απομακρυνθούν τα δοκίμια από το σύστημα, καθαρίζονται μέσα σε οξύ με αναστολέα (DRECA). Ο καθαρισμός γίνεται τοποθετώντας τα δοκίμια για περίπου 1 λεπτό μέσα σε δοχείο με το οξύ, και έπειτα ξεπλένοντας και στεγνώνοντάς τα κατευθείαν, ώστε να μη διαβρωθεί πάλι η επιφάνειά τους.

Τέλος μετρίεται το τελικό τους βάρος, μετά και από τον καθαρισμό, και συγκρίνεται με το αρχικό τους, για να διαπιστωθεί το μέγεθος της απώλειας υλικού λόγω διάβρωσης.

10.2 Αποτελέσματα

Παρατηρείται ότι στην επιφάνεια των δοκιμίων από τις πρώτες μέρες έχει εμφανιστεί η χαρακτηριστική σκωρία (καλαμίνη) που δημιουργείται στο χάλυβα όταν είναι εκτεθειμένος σε υγρασία. Αυτή η σκωρία αυξάνεται με το χρόνο.

Τα δεδομένα από τις πρωτογενείς μετρήσεις, το βάρος δηλαδή των δοκιμίων σε γραμμάρια ανά ημέρα μέτρησης, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα 9:

Πίνακας 9. Πείραμα 4^ο -Πρωτογενείς μετρήσεις βάρους δοκιμίων (g) κάθε ημέρα μέτρησης

Ημέρες Δοκίμιο	0	6	12	19	27	96	187	212
1	18,4355	18,4459	18,4483	18,4498	18,4507	18,4561	18,4574	18,4575
2	18,8107	18,8197	18,8213	18,8226	18,8245	18,8327	18,8372	18,8372
3	18,4102	18,4168	18,4181	18,4191	18,4204	18,4310	18,4353	18,4351
4	18,5075	18,5120	18,5131	18,5146	18,5157	18,5251	18,5311	18,5315
5	19,5221	19,5263	19,5275	19,5290	19,5299	19,5414	19,5488	19,5491
6	19,9656	19,9740	19,9760	19,9768	19,9773	19,9849	19,9884	19,9888
7	19,7921	19,7981	19,8010	19,8042	19,8060	19,8129	19,8143	19,8119
8	19,2530	19,2586	19,2593	19,2597	19,2600	19,2699	19,2797	19,2796
9	19,5531	19,5574	19,5578	19,5582	19,5584	19,5671	-	-
10	19,7974	19,8007	19,8012	19,8020	19,8030	19,8128	-	-
11	19,5682	19,5715	19,5722	19,5728	19,5732	19,5826	-	-
12	18,9462	18,9533	18,9535	18,9540	18,9537	18,9621	-	-
13	18,7626	18,7692	18,7702	18,7704	18,7705	18,7783	-	-
14	19,4458	19,4512	19,4523	19,4528	19,4530	19,4619	-	-
15	18,7329	18,7407	18,7428	18,7438	18,7462	18,7567	-	-
16	19,8086	19,8145	19,8166	19,8193	19,8204	19,8298	-	-

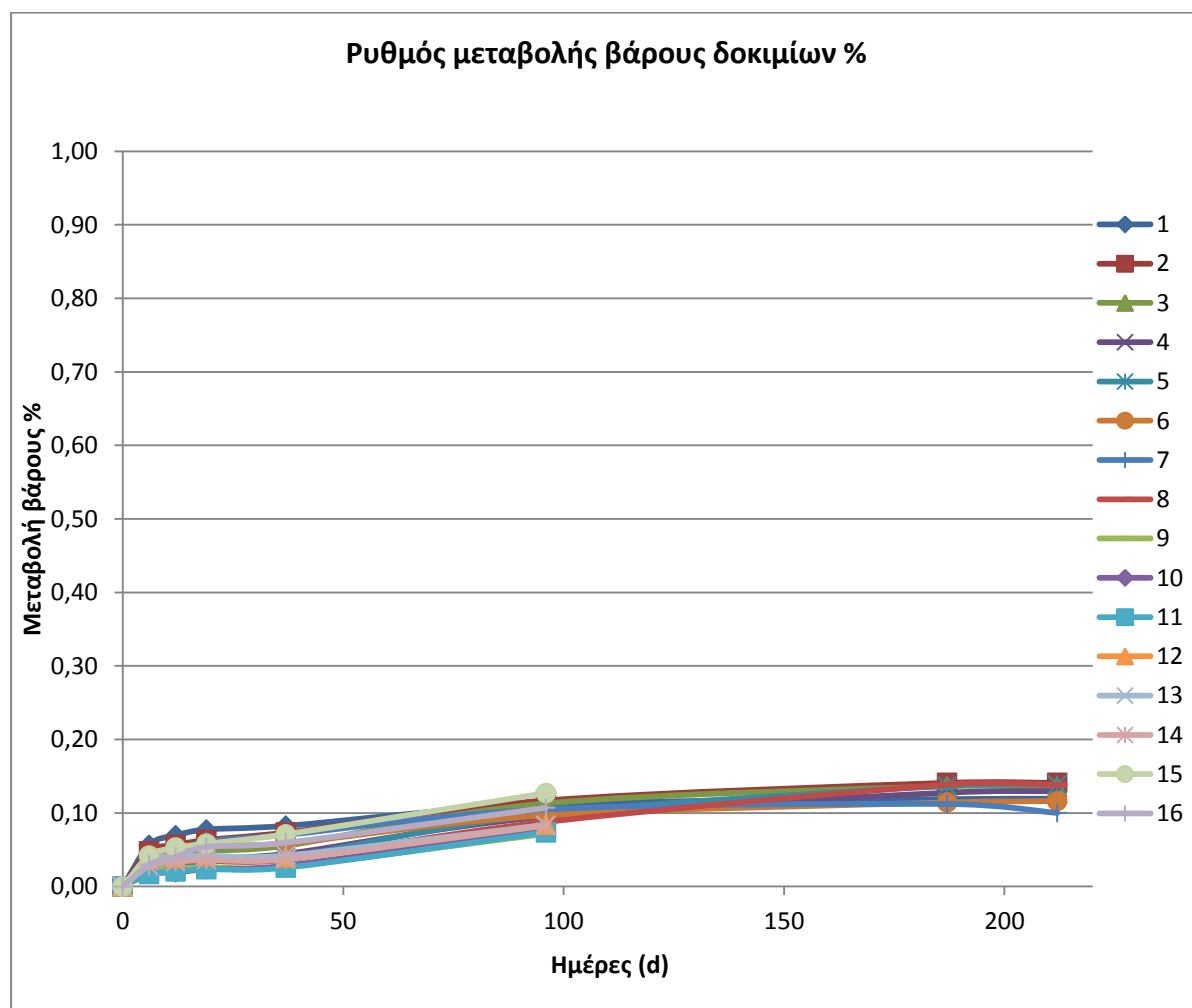
Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τις μετρήσεις του τελικού βάρους των δοκιμίων μετά τον καθαρισμό τους με οξύ (σημειώνεται ότι τα δοκίμια 1-8 εκτέθηκαν 212 ημέρες, ενώ τα δοκίμια 9-16 εκτέθηκαν 96):

Πίνακας 10. Πείραμα 4^ο _Μετρήσεις αρχικού και τελικού βάρους δοκιμίων, κατά την έναρξη του πειράματος και μετά τον καθαρισμό τους

Δοκίμιο	Αρχικό βάρος (g)	Τελικό βάρος, μετά τον καθαρισμό (g)
1	18,4355	18,3834
2	18,8107	18,7633
3	18,4102	18,3682
4	18,5075	18,4567
5	19,5221	19,4673
6	19,9656	19,9186
7	19,7921	19,7379
8	19,2530	19,1935
9	19,5531	19,5160
10	19,7974	19,7601
11	19,5682	19,5317
12	18,9462	18,9040
13	18,7626	18,7181
14	19,4458	19,3997
15	18,7329	18,6800
16	19,8086	19,7560

10.3 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Με βάση τα δεδομένα των πρωτογενών μετρήσεων για το βάρος των δοκιμίων σε κάθε μέρα μέτρησης, υπολογίζεται η ποσοστιαία μεταβολή του βάρους τους σύμφωνα με τη σχέση (1), και από τα δεδομένα που προκύπτουν κατασκευάζεται διάγραμμα του ρυθμού μεταβολής του βάρους των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου:



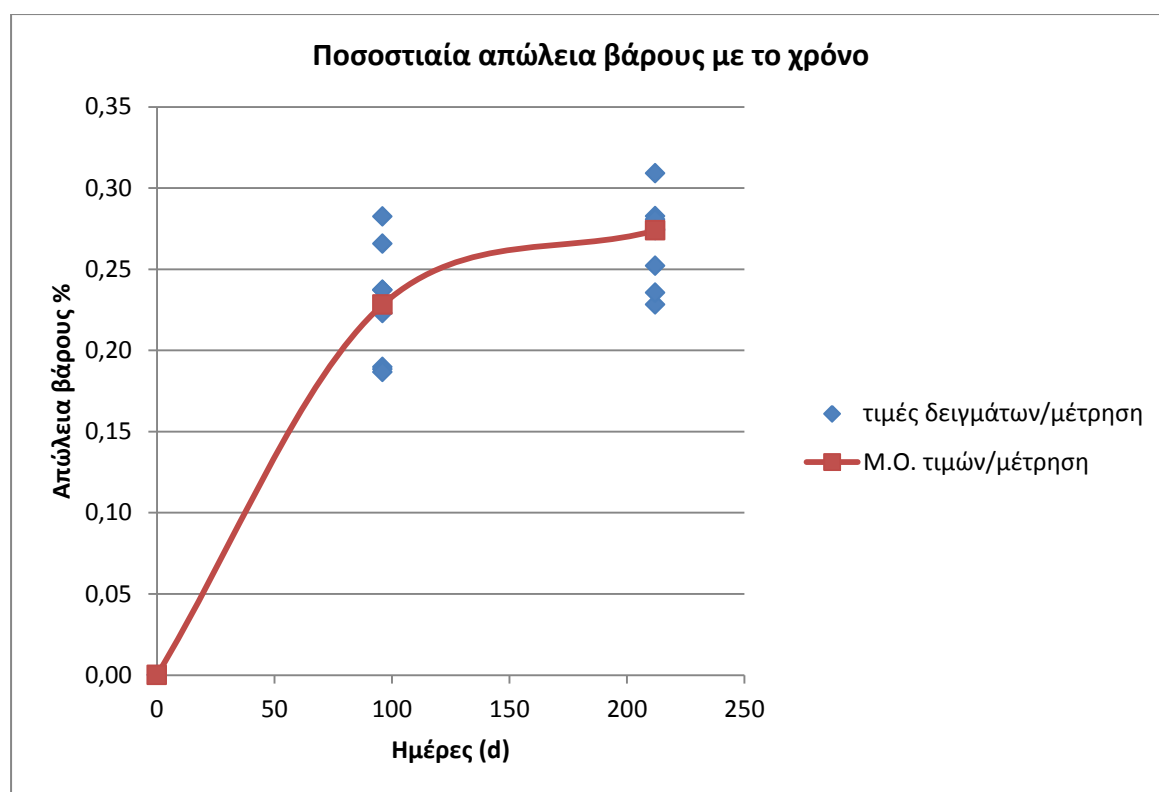
Γράφημα 7. Πείραμα 4^ο _ Ποσοστιαία αύξηση βάρους δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου παραμονής

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η αύξηση του βάρους των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου φτάνει μέχρι και 0,14 % περίπου. Όλα τα δοκίμια

ακολουθούν παρόμοια καμπύλη, η οποία είναι στην αρχή εκθετική και στη συνέχεια τείνει να γίνει οριζόντια, όταν το σύστημα ισορροπεί.

Όσον αφορά την τελική απώλεια υλικού λόγω διάβρωσης, υπολογίζεται για κάθε δοκίμιο η ποσοστιαία απώλειά του συναρτήσει του χρόνου. Για τις 96 ημέρες ο μέσος όρος απώλειας βάρους ανέρχεται στο 0,23%, ενώ για τις 212 ημέρες στο 0,27%.

Στο γράφημα 8 παρουσιάζεται ο μέσος όρος του ρυθμού απώλειας βάρους των δειγμάτων μαζί με τη διασπορά των δειγμάτων σε κάθε μέτρηση.



Γράφημα 8. Πείραμα 4^ο _ Ποσοστιαία απώλεια υλικού συναρτήσει του χρόνου παραμονής

Φαίνεται ότι η καμπύλη απώλειας βάρους ακολουθεί εκθετική καμπύλη το μισό διάστημα χρόνου και στη συνέχεια αυξάνεται με πολύ μικρότερο ρυθμό.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του 3^{ου} και 4^{ου} πειράματος, το ποσοστό απώλειας υλικού στο 4^ο πείραμα, το οποίο φτάνει μέχρι και 0,3%, είναι

αμελητέο σε σχέση με το ποσοστό του 3^{ου} πειράματος, που φτάνει μέχρι και 3,5%, για το ίδιο χρονικό διάστημα 7 μηνών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- Κρίσιμος παράγοντας για τη διάβρωση του χάλυβα σε επαφή με πορώδη υλικά όπως τα μεταλλεύματα σιδήρου, είναι η υγρασία των υλικών αυτών. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων για το 3^ο και 4^ο πείραμα, φαίνεται ότι η διάβρωση του χάλυβα σε περιβάλλον υγρασίας, αυξάνεται σημαντικά όταν έρχεται σε επαφή και με το μετάλλευμα.
- Το μετάλλευμα ροφά υγρασία ανάλογα με το πορώδες του και στα σημεία που ακουμπά την επιφάνεια του χάλυβα, αρχίζει διάβρωση. Φαίνεται ότι για μικρό χρονικό διάστημα φόρτωσης αυτή η διάβρωση έχει χαμηλή τιμή. Οι μετρήσεις για παρατεταμένο χρονικό διάστημα 7 μηνών δείχνουν ότι η διάβρωση αυξάνεται λογαριθμικά με μικρότερο ρυθμό. Οπότε για χρονικά διαστήματα φόρτωσης μερικών εβδομάδων μέχρι ενός μηνός, όπου η απώλεια υλικού λόγω διάβρωσης φτάνει το 1%, δεν υπάρχει σημαντικός κίνδυνος. Ο κίνδυνος αυτός βέβαια αυξάνει, όσο περισσότερη υγρασία θα υπάρχει στο χώρο αμπαριού.
- Εξαιτίας του φαινομένου διάβρωσης, μετά από φόρτωση, το αμπάρι του πλοίου θα πρέπει να καθαρίζεται αποτελεσματικά από την εναπομένουσα σκόνη του σιδηρομεταλλεύματος, γιατί αν υπάρχει υγρασία υπάρχει σοβαρός κίνδυνος να διαβρωθεί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, Διάβρωση και Προστασία Υλικών, εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2007
2. Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μέθοδοι, εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2008
3. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Α. Παππά, Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης: Εργαστηριακές ασκήσεις, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
4. Γ. Χρυσουλάκης, Κ. Χαριτίδης, Φροντιστηριακές & εργαστηριακές ασκήσεις μεταλλικών υλικών, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
5. C.P. Gardiner, R.E. Melchers, Corrosion of mild steel in porous media, Corrosion Science 44 (2002) 2459–2478
6. C.P. Gardiner, R.E. Melchers, Corrosion of mild steel by coal and iron ore, Corrosion Science 44 (2002) 2665–2673
7. Charles F. Forney and David G. Brandl, Control of Humidity in Small Controlled-Environment Chambers using Glycerol-Water Solutions, Hort Technology, Jan/Mar 1992
8. http://www.aciscience.org/docs/physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf
9. C.P. Gardiner, R.E. Melchers, Aspects of Bulk Carrier Hold Corrosion, Australian Maritime Engineering CRC Limited, 1998
10. Ν. Κουλουμπή, Α. Μοροπούλου, Φθορά και Προστασία Υλικών, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012
11. Zaki Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Elsevier Science & Technology Books, September 2006