

Διπλωματική Εργασία

Μελέτη Αντοχής Σε Διάβρωση Ναυπηγικού Χάλυβα Υψηλής Αντοχής Σε Συνθήκες Μεταφοράς Μεταλλεύματος

Σούρσος Δημήτριος



Επιβλέπουσα Διπλωματικής: Καθηγήτρια Π. Βασιλείου

Ιούλιος 2018



Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

Μελέτη Αντοχής Σε Διάβρωση Ναυπηγικού Χάλυβα Υψηλής Αντοχής Σε Συνθήκες Μεταφοράς Μεταλλεύματος

Σούρσος Δημήτριος



Επιβλέπουσα Διπλωματικής: Καθηγήτρια Π. Βασιλείου Καθηγητής Μ. Σαμουηλίδης Καθηγητής Κ. Δέρβος

Ιούλιος 2018

Contents

Ευχαριστίες	1
Περίληψη	2
Abstract	3
Εισαγωγή	4
Α. Θεωρητικό Μέρος	7
1.Μεταλλικά Υλικά	7
1.1.Σίδηρος1	1
1.2 Χάλυβας1	3
1.3 Φάσεις Άνθρακα – Χάλυβα1	5
2.Κατεργασίες1	6
2.1 Υγροκοπή1	6
2.2 Ψηγματοβολή1	7
3.Η διάβρωση ως φυσικό φαινόμενο1	8
3.1 Υγρή Διάβρωση1	9
4. Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις2	9
4.1 Μέτρηση Δυναμικού με Ηλεκτρόδιο Αναφοράς2	9
4.2 Ηλεκτρόδιο Αργύρου – Χλωριούχου Αργύρου (Ag/AgCl)2	9
4.3 Μέθοδος ποτενσιοδυναμικής πόλωσης – Καμπύλη Tafel	1
5. Διάβρωση Από Υγρασία Πορώδους Μέσου3	3
5.1 Bulk Carrier Operation	6
5.2 Παράγοντες διάβρωσης των Bulk Carrier	7
5.3 Προέλευση Υγρασίας Στα Αμπάρια	9
Β. Πειραματικό Μέρος4	1
6. Επιλογή Υλικού Και Προετοιμασία Δοκιμίων4	1
7. Πείραμα Αλατονέφωσης4	3
7.1 Διάταξη αλατονέφωσης4	4
7.2 Σχεδιασμός Και Εκτέλεση Πειράματος Αλατονέφωσης	5
7.3 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων Αλατονέφωσης4	7
7.4 Μέτρηση γαλβανικού ρεύματος μεταξύ καθαρού μετάλλου και εκτεθειμένου σ αλατονέφωση5	з: 8
7.5 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Αλατονέφωσης6	0
8. Πείραμα Εμβάπτισης Σε Λουτρό NaCl6	2

8.1 Διάταξη Πειράματος Εμβάπτισης63
8.2 Σχεδιασμός Και Εκτέλεση Πειράματος Εμβάπτισης64
8.3 Καμπύλη Tafel Καθαρού Χάλυβα ΑΗ3668
8.4 Συμπεράσματα Πειράματος Εμβάπτισης70
9. Πείραμα Διάβρωσης Παρουσία Μεταλλεύματος
9.1 Διάταξη Πειράματος Διάβρωσης Παρουσία Μεταλλεύματος
9.2 Εκτέλεση Και Αποτελέσματα Πειράματος Διάβρωσης Με Μετάλλευμα
9.3 Οπτική Παρατήρηση Και Συμπεράσματα Πειράματος Διάβρωσης Με Μετάλλευμα78
9.4 Μέτρηση γαλβανικού ρεύματος μεταξύ καθαρού μετάλλου και διαβρωμένου από μετάλλευμα με υγρασία
10. Διερεύνηση Προστασίας Με Θυσιαζόμενη Άνοδο Έναντι Διάβρωσης Παρουσία Μεταλλεύματος
10.1 Πειραματική Διάταξη Δοκιμής Προστασίας83
10.2 Εκτέλεση Και Αποτελέσματα Δοκιμής Προστασίας87
10.3 Οπτική Παρατήρηση Και Συμπεράσματα Δοκιμής Προστασίας
11. Σύγκριση Και Αξιολόγηση Πειραματικών Αποτελεσμάτων
11.1 Μικροσκοπική Παρατήρηση Επιφανειών Δοκιμίων
11.2 Συγκεντρωτική Παρουσίαση Απώλειας Μάζας Πειραμάτων
11.3 Σύγκριση Καμπυλών Από Δοκιμές Ανοιχτού Κυκλώματος
12. Συμπεράσματα Και Ζητήματα Που Χρειάζονται Παραπάνω Διερεύνηση
Bibliography107
Παράρτημα
Μοτούταιο Τραμήταταιο Αρμιμίου

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής κυρία Παναγιώτα Βασιλείου διευθύντρια του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών και του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το παρόν θέμα, που ανταποκρίνεται ακριβώς στα επιστημονικά μου ενδιαφέροντα. Σε κάθε φάση της διπλωματικής η βοήθεια και καθοδήγησή της ήταν ουσιαστική τόσο σχετικά με την κατάστρωση και διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και στην επίλυση των αποριών που προέκυπταν.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω προκαταβολικά τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, καθηγητές Κωνσταντίνο Δέρβο και Μανώλη Σαμουηλίδη για το χρόνο και την προσοχή που απαιτείται για την εξέταση.

Ιδιαίτερα για τον καθηγητή κύριο Δημήτρη Μανωλάκο, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη εκτίμηση και ευγνωμοσύνη μου. Συνέβαλε απλόχερα και ανιδιοτελώς από το να με κατευθύνει στην επιλογή της διπλωματικής εργασίας, μέχρι την παροχή υλικού και απαραίτητων κατεργασιών.

Η βοήθεια από πλευράς των υποψήφιων διδακτόρων του εργαστηρίου ήταν πάνω από ουσιαστική. Ειδικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την Όλγα Παπαδοπούλου και τον Μιχάλη Δελαγραμμάτικα για την καθημερινή συνεργασία τους, χωρίς την οποία το αποτελέσματα των προσπάθειών μου δε θα ήταν τα ίδια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους καπετάνιο Παναγιώτη Καρούτσο, operations manager και Μιχάλη Ξηροπαίδη από το τεχνικό τμήμα της Atlantic Bulk Carriers Management Ltd. για το χρόνο που μου αφιέρωσαν. Μου έδωσαν πληροφορίες σχετικές με τη βιομηχανία των μεταφορών που μου ήταν δύσκολα προσβάσιμες. Χωρίς τη βοήθειά τους δε θα ήταν δυνατή η σύνδεση των συμπερασμάτων της έρευνάς μου με την πρακτική εφαρμογή και η τοποθέτηση των προτάσεών μου σε ορθή βάση.

Περίληψη

Σε πλοία μεταφοράς ξηρού φορτίου χύδην παρατηρήθηκε έντονη διάβρωση του ελάσματος εσωτερικού πυθμένα από χάλυβα υψηλής αντοχής, μετά τη μεταφορά πορώδους μεταλλεύματος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε πειραματική διερεύνηση της συμπεριφοράς σε διάβρωση του χάλυβα υψηλής αντοχής ΑΗ36. Αρχικά, αναλύονται συνοπτικά το φαινόμενο της διάβρωσης και οι μηχανισμοί της, οι αρχές των μεθόδων και κατεργασιών που αξιοποιήθηκαν. Στη συνέχεια περιγράφονται οι συνθήκες λειτουργίας των φορτηγών πλοίων μεταφοράς ξηρού φορτίου και τα κατασκευαστικά μέρη που υποφέρουν περισσότερο από ελάττωση πάγους από διάβρωση και άλλους παράγοντες. Αναφέρονται συνοπτικά αποτελέσματα από προηγούμενες έρευνες που αφορούν τη μεταφορά πορώδους μέσου με πλοία του ίδιου τύπου αλλά και οι σχετικοί κανονισμοί που ισχύουν στις θαλάσσιες μεταφορές. Πέρα από τις τυπικές πειραματικές μεθόδους, έκθεσης σε θάλαμο αλατονέφωσης και εμβάπτισης σε λουτρό NaCl, έγινε πείραμα προσομοίωσης των συνθηκών λειτουργίας του ελάσματος εσωτερικού πυθμένα, όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με πορώδες μετάλλευμα υψηλής υγρασίας. Τα αποτελέσματα μετρήσεων απώλειας μάζας μετατράπηκαν κατά τα πρότυπα σε μονάδες μείωσης πάχους ανά μονάδα χρόνου. Σχετικά με τις καμπύλες απώλειας μάζας έγινε προσπάθεια να προσεγγιστούν με καμπύλες που μαθηματικοποιούν τους μηχανισμούς και όχι καμπύλες που απλά προσεγγίζουν τα σημεία χωρίς μεγάλη απόκλιση. Στη συνέχεια συσχετίστηκε η οπτική παρατήρηση της επιφάνειας των δοκιμίων με τη μορφή της καμπύλης στην οποία το καθένα αντιστοιχούσε. Έγινε επίσης πειραματική διερεύνηση, μεθόδου προστασίας με θυσιαζόμενες ανόδους, με παράμετρο το ποσοστό υγρασίας όταν ο γάλυβας εκτίθεται σε μετάλλευμα με υψηλή υγρασία. Υπολογίστηκε το δυναμικό ανοιγτού κυκλώματος με ηλεκτροχημική διάταξη, για τον καθαρό χάλυβα αλλά και για ένα δοκίμιο από κάθε πείραμα έκθεσης που είχε διαβρωθεί για περίπου ένα μήνα. Έγιναν επίσης ηλεκτροχημικές μετρήσεις για τον υπολογισμό του γαλβανικού ρεύματος για ζεύγος καθαρού χάλυβα με δοκίμιο εκτεθειμένο σε θάλαμο αλατονέφωσης και με δοκίμιο εκτεθειμένο σε μετάλλευμα με υγρασία, για να προσδιοριστεί η συμπεριφορά τους σε περίπτωση που αυτά τα δύο βρίσκονται σε αγώγιμη επαφή παρουσία υγρασίας. Προσδιορίστηκε το δυναμικό και ρεύμα διάβρωσης με τη μέθοδο ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και χάραξη καμπύλης Tafel. Σχετικά με την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, δεν υπάρχει ασυμφωνία μεταξύ αυτών που προέκυψαν από έκθεση σε πραγματικό χρόνο και αυτών που προέκυψαν από ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Σχετικά με τη διερεύνηση προστασίας με θυσιαζόμενες ανόδους υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι η μέθοδος λειτουργεί ικανοποιητικά όταν η υγρασία είναι αρκετή ώστε να δημιουργείται φιλμ νερού στη διεπιφάνεια και σε μικρότερο βαθμό όταν η υγρασία είναι λιγότερη. Επίσης έχει εξεταστεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου σε μικρή απόσταση από τη θυσιαζόμενη άνοδο ενώ παραμένει άγνωστο το τι συμβαίνει στην άλλη περίπτωση.

Abstract

High corrosion rate has been observed at the inner bottom plate made of high strength shipbuilding steel, after the carriage of porous iron ore. In the context of this thesis, corrosion behavior of AH36 high strength steel is being experimentally investigated. In the beginning, corrosion phenomenon and mechanisms are mentioned, as such as the principles of the manufacturing methods used in terms of the current research. Consequently, there is a description of operational parameters of bulk carriers and the structural hull parts, suffering from serious thickness reduction due to corrosion and other factors. In addition to the above, results of previous research, relative to carriage of porous media are presented and relevant regulations are mentioned. Beyond to the common experimental methods - salt spray chamber exposure, NaCl solution immersion – a simulating experiment of operational conditions of inner bottom plate in contact with high moisture iron ore, carried out. The results of mass loss converted to units of thickness loss per unit of time according to ASTM standards. The rationale behind the curve fitting is not to decline the deviation, but to attribute the physical mechanism. The shape of curves associated with the surface observation of corresponding specimen. Experimental research carried out to confirm the effectiveness of sacrificial anodes method when AH36 steel is in contact with wet iron ore, with parameter of humidity percentage. Open circuit potential measurement carried out for steel plate parts, that had been exposed about a month in different conditions. Electrochemical measurements performed, in order to find out the behavior of this steel when a corroded plate is joint with an uncorroded one. Corrosion current and corrosion potential determined by using the potentiodynamic polarization method. The results evaluated, with no discrepancies between those from electrochemical methods and those from real time exposure. There are indications that sacrificial anode method is effective enough, when there is film of moisture in the interface of steel and iron ore, and less effective when there is less humidity. The efficiency of this method in distant areas from the anode, is still pending.

Εισαγωγή

Είναι ιδιαίτερα συνηθισμένο σε επιστημονικά κείμενα που πραγματεύονται φαινόμενα διάβρωσης μεταλλικών κατασκευών να γίνεται αναφορά στις σχετικές οικονομικές επιπτώσεις σε επίπεδο εθνικό ή διεθνές. Παρουσιάζεται μάλιστα ως οικονομικό πρόβλημα που σε μεγάλο βαθμό παραμένει άλυτο και ποσοτικοποιείται ως συγκρινόμενο ποσοστό του Ακαθάριστου Εθνικού Προϊόντος.

Η ορθή εξέταση του ζητήματος της διάβρωσης των μεταλλικών κατασκευών είναι αυτή που δεν το αποκόπτει από το γενικότερο ζήτημα που δεν είναι άλλο από αυτό, της αδιάκοπης απαξίωσης όλων των τεχνικών μέσων παραγωγής που επέργεται αναπόφευκτα με τη χρήση τους ή με την πάροδο του χρόνου ή του συνδυασμού τους. Το 'πρόβλημα' της διάβρωσης συνεπώς δεν μπορεί να λυθεί, αφού αποτελεί φαινομενική έκφραση της ουσίας που δεν είναι άλλη από την απαραβίαστη, συνεχή κίνηση – μεταβολή της ύλης. Ο αναπόφευκτος χαρακτήρας της διάβρωσης από την άλλη δε συνεπάγεται σε καμία περίπτωση το προκαθορισμένο της εξέλιξης της καθώς η παρέμβαση του ανθρώπινου παράγοντα μπορεί να μεταβάλλει και να επιβραδύνει ουσιαστικά την διαδικασία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της παρέμβασης είναι η ανάπτυξη και χρήση των μεθόδων προστασίας των μεταλλικών κατασκευών έναντι διάβρωσης οι οποίες συνιστούν επί της ουσίας μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας με απομάκρυνση των παραγόντων που ευνοούν τις ανεπιθύμητες διεργασίες. Ακόμα και στις περιπτώσεις όπου η χρήση μεθόδων προστασίας δεν είναι προς το παρόν δυνατή ή οικονομικά συμφέρουσα, η μελέτη του φαινομένου και η πρόβλεψη της επικείμενης έκτασής του, είναι απαραίτητη ώστε από το στάδιο της μελέτης να ληφθούν τα απαραίτητα περιθώρια ώστε να διασφαλίζεται η βιωσιμότητα του έργου σε δεδομένο βάθος χρόνου ή ωρών λειτουργίας. Για παράδειγμα αναφέρεται ο προσδιορισμός του πάχους ελασμάτων πλοίου που υπάρχει σε σχετικούς κανονισμούς ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής αντοχή μετά από συγκεκριμένα χρόνια λειτουργίας.

Εξετάζοντας το σύνολο της κατασκευής του πλοίου που προορίζεται να εκτελέσει κάποιο έργο μπορεί να μελετηθεί ως σύνολο συνεργαζόμενων μερών. Κάποια από τα πιο βασικά μέρη που απαρτίζουν το συμβατικό πλοίο, είναι η κελυφωτή κατασκευή – συνήθως μεταλλική – η οποία μπορεί να χωρισθεί σε γάστρα και υπερκατασκευές, η προωστήρια εγκατάσταση που περιλαμβάνει μία ή περισσότερες μηχανές εσωτερικής καύσης και σύστημα μετάδοσης και μετατροπής της ενέργειας σε ώση ενώ υπάρχουν δεκάδες άλλα υποσυστήματα και βοηθητικά μηχανήματα. Με την πάροδο του χρόνου και τις ώρες λειτουργίας όλα τα μέρη ενός καραβιού φθείρονται, παλαιώνουν ενώ μπορεί κάποια να αστοχήσουν καταστροφικά. Δεν είναι λίγα τα εξαρτήματα που εξαρχής δεν προορίζονται να αντέξουν εφόρου ζωής του πλοίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα καταναλισκόμενα ανόδια της γάστρας, τα φίλτρα καυσίμων και λαδιών στο μηχανοστάσιο ακόμα και οι προστατευτικές επιστρώσεις των δεξαμενών. Είναι γεγονός ότι σχεδόν όλα τα μέρη ενός καραβιού είναι δυνατό να αντικατασταθούν.

Η γάστρα του πλοίου αποτελείται από συγκολλημένα τμήματα, τα ελάσματα και τα ενισχυτικά. Σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν φθορές στα ελάσματα ή το πάχος έχει μειωθεί από διάβρωση ή άλλα μηχανικά αίτια κρίνεται σκόπιμη η αντικατάσταση του προβληματικού ελάσματος με νέο μεγαλύτερου πάγους. Το κόστος και η δυσκολία αντικατάστασης εξαρτάται ανάμεσα σε άλλους παράγοντες και από το σημείο του πλοίου που γίνεται. Για παράδειγμα ενώ είναι σχετικά εύκολο και οικονομικό να αντικατασταθεί έλασμα στο παράλληλο πλευρικό τμήμα ή στην κουβέρτα, είναι πολύ πιο δύσκολο να αντικατασταθεί το εσωτερικό έλασμα πυθμένα. Εάν δε, το πάχος όλων των ελασμάτων του εσωτερικού πυθμένα έχουν πάχος κάτω του αποδεκτού, το κόστος αντικατάστασης εκτοξεύεται. Συνεπώς ο σχεδιασμός αυτών των περιοχών αλλά και η κατάλληλη συντήρησή τους είναι μείζονος σημασίας για τη μακροζωία του καραβιού. Είναι σε μεγάλο εύρος αποδεκτή η άποψη ότι η διάρκεια ζωής της μεταλλικής κατασκευής εξαρτάται από την κατάσταση των μερών που αποτελούν τις δεξαμενές έρματος του διπυθμένου. Υπάρχουν ουσιαστικοί λόγοι που συντελούν σε αυτήν την πρόταση, που θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Σε κάθε περίπτωση όμως, είναι δεδομένο ότι το πλοίο για να εκτελεί την αποστολή του, τα μέρη από τα οποία αποτελείται πρέπει να είναι λειτουργικά και αντιστοίγως απαξιώνεται όταν τα μέρη του παύουν να ικανοποιούν τις απαιτήσεις. Όταν αυτό συμβεί κρίνεται αν συμφέρει η επισκευή και η αντικατάσταση των ελλαττωματικών μερών ή αν το κόστος είναι απαγορευτικό. Η συντήρηση δεν είναι πάντα το ίδιο εύκολο και οικονομικό να γίνει. Με την πάροδο του χρόνου κοστίζει όλο και περισσότερο μέχρι το σημείο που η οικονομική εκμετάλλευση του πλοίου δεν θεωρείται πλέον συμφέρουσα. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στην απόλυτη απαξίωση του πλοίου ως πλοίου, αφού δεν μπορεί πλέον να εκτελέσει το έργο για το οποίο προορίσθηκε.

Από τα παραπάνω μπορεί εύκολα να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η διάβρωση πέρα από το κόστος της ίδια απώλειας υλικού είναι ικανή να επιφέρει και άλλες πιο σημαντικές επιπτώσεις σε περιπτώσεις που δεν παρθούν τα απαραίτητα μέτρα.

Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι η βέλτιστη οικονομική εκμετάλλευση ενός πλοίου δε σχετίζεται μόνο με τη μακροζωία του, αλλά η χρήση του με τέτοιον τρόπο ώστε να παράξει το μέγιστο δυνατό μεταφερόμενο έργο. Για το παρόν οικονομικό καθεστώς το ζητούμενο πιο συγκεκριμένα είναι η μέγιστη δυνατή μεταφερόμενη αξία εμπορευμάτων στην οποία εμπλέκονται παράγοντες όπως το ύψος των ναύλων, η τιμή των καυσίμων και άλλοι που η ανάλυσή τους δεν αφορά την παρούσα διπλωματική εργασία.

Αποτέλεσμα όσον αναφέρθηκαν είναι ότι η ζωή ενός εμπορικού πλοίου δηλαδή οι ναυλώσεις του, η συντήρησή του, οι δεξαμενισμοί του – να είναι αποτέλεσμα αποφάσεων που παίρνονται από πλευράς της πλοιοκτήτριας εταιρείας ή των ναυλωτών. Για το λόγο αυτό οι αποφάσεις που λαμβάνονται μπορεί να είναι ευεργετικές για την κατάσταση του πλοίου ενώ σε άλλες περιπτώσεις να την επιβαρύνουν. Παραδείγματος χάριν αναφέρεται το υποθετικό σενάριο όπου παρατηρείται πρόβλημα στη λειτουργία του εδράνου χοάνης το οποίο εκτιμάται ότι προκαλεί σταδιακή επέκταση της βλάβης και επιδείνωση του προβλήματος. Ωστόσο αποφασίζεται το καράβι να συνεχίσει σε επόμενο ταξίδι, διότι στην περιοχή προορισμού είναι δυνατό να γίνουν οι εργασίες επισκευής πολύ πιο οικονομικά. Αντίστοιχα είναι πολύ συχνό φαινόμενο η πλευρά του πλοιοκτήτη να αναβάλει μία εργασία επισκευής σε μια περίοδο όπου τα ναύλα είναι ψηλά διότι δε συμφέρει από οικονομικής πλευράς να βγει το καράβι εκτός ναύλωσης για το χρονικό διάστημα της επισκευής.

Όλη η παραπάνω αναφορά για την τοποθέτηση του φαινομένου που πρόκειται να μελετηθεί, δεν είναι απαραίτητη μόνο από την άποψη της πληρότητας ούτε είναι κάτι συμπληρωματικό σε αυτό που θα ακολουθήσει. Είναι απαραίτητη προκειμένου η διερεύνηση να πραγματοποιηθεί με κατάλληλη μεθοδολογία και στη συνέχεια αν είναι δυνατό να καταλήξει σε χρήσιμα συμπεράσματα που ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα και τις σύγχρονες απαιτήσεις.

Α. Θεωρητικό Μέρος

1. Μεταλλικά Υλικά

Τα μεταλλικά υλικά είναι ανόργανες ουσίες που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία και διακρίνονται από μία σειρά κοινών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων που οφείλονται κατά βάση στους μεταλλικούς δεσμούς από τους οποίους συντίθενται. Στο μεταλλικό δεσμό τα κατιόντα σχηματίζουν το μεταλλικό πλέγμα, ενώ τα <u>ηλεκτρόνια σθένους</u> κινούνται ελεύθερα εντός του πλέγματος χωρίς να καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις σχηματίζοντας ένα νέφος. «Το νέφος αυτό συνδέεται ασθενώς με το θετικά ιόντα και μπορεί να κινείται εύκολα στη μεταλλική κρυσταλλική δομή, τα δε ιόντα έχουν την τάση να καταλάβουν θέσεις υψηλής συμμετρίας και κατά τρόπο ώστε να υπάρχει μεγάλη πυκνότητα ατόμων. Το γεγονός αυτό εξηγεί την πλαστικότητα σε άτομα των μεταλλικών κρυσταλλικών δομών που προκύπτουν.»



ЕІКОНА І Металла Каі Крамата

Οι βασικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των μεταλλικών υλικών είναι οι παρακάτω:

- Υψηλή πυκνότητα
- Καλή θερμική αγωγιμότητα

- Καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Υψηλή ολκιμότητα
- Καλή κατεργασιμότητα
- Αδιαφάνεια Μεταλλική λάμψη

Τα μέταλλα σε στερεά κατάσταση παρουσιάζουν μια διάταξη ατόμων, με περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις που ονομάζεται κρυσταλλική δομή. Τα κρυσταλλικά συστήματα, κατά Bravais που απαντώνται στη φύση, παρουσιάζονται σχηματικά παρακάτω.



EIKONA 2

Κρυσταλλικά Συστηματά

Οι πιο συνηθισμένες διατάξεις στις οποίες κρυσταλλώνονται τα περισσότερα μέταλλα είναι το κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (bcc), το κυβικό ενδοκεντρωμένο σύστημα (fcc) και το μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hcp).

Για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των μεταλλικών υλικών χρησιμοποιούνται διάφορα μεγέθη και έννοιες. Για τα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής αρκεί η περιγραφή των παρακάτω:

Μέτρο Ελαστικότητας

Το μέτρο ελαστικότητας εκφράζει την ακαμψία ενός υλικού και αντιστοιχεί σε λόγο τάσης προς παραμόρφωση όταν αυτό υπόκειται στην ελαστική περιοχή. Το μέγεθος αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί ως ένδειξη για την αντοχή των ατομικών δεσμών στα κρυσταλλικά υλικά.

Όριο Αντοχής Σε Εφελκυσμό (Tensile Strength)

Το όριο αντοχής αντιστοιχεί στη μέγιστη αντίσταση ενός υλικού πριν αυτό καταρρεύσει όταν υπόκειται σε δοκιμή εφελκυσμού. Καθώς η τάση ασκείται προοδευτικά στο σώμα, από ένα σημείο και μετά η τάση και η παραμόρφωση δε σχετίζονται πλέον με γραμμικό τρόπο. Όταν η τάση παύσει να ασκείται, το σώμα δεν επανέρχεται στις αρχικές του διαστάσεις αφού έχει επέλθει μόνιμη παραμόρφωση. Στην **Εικόνα 3** παρουσιάζεται η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης ενός τυχαίου μετάλλου. Η ελαστική περιοχή εκτείνεται από την αρχή της καμπύλης ως το όριο αναλογίας. Επειδή το ακριβές σημείο όπου παύει να υπάρχει αναλογία τάσης παραμόρφωσης είναι δύσκολο να υπολογιστεί χαράζεται μια παράλληλη ευθεία στο πρώτο τμήμα της καμπύλης το οποίο όμως απέχει κατά 0,2% της παραμόρφωσης προς τα δεξιά. Το σημείο στο οποίο αυτή η ευθεία τέμνει την αρχική καμπύλη καλείται Τάση Διαρροής. Το αναλογικό όριο δεν χρησιμοποιείται σχεδόν ποτέ για τον καθορισμό της τάσης διαρροής. Όσο η τάση αυξάνεται, η κλίση της ευθείας εξαρτάται από την πλαστική συμπεριφορά του εξεταζόμενου μετάλλου. Για τα περισσότερα μέταλλα η τάση για να διατηρηθεί η πλαστική ροή αυξάνεται λόγω της ενδοτράχυνσης. Συνεπώς η τάση πρέπει να αυξηθεί και η καμπύλη ανυψώνεται ως ένα μέγιστο σημείο που καλείται όριο αντοχής εφελκυσμού.





Όριο Διαρροής (Yield Strength)

YS αντιστοιχεί στην τάση όπου η πλαστική παραμόρφωση έχει αναπτυχθεί πλήρως σε μια διατομή του σώματος. Κάποιοι τύποι μετάλλων όπως οι ανοπτημένοι χάλυβες παρουσιάζουν μια απότομη μετάβαση από την ελαστική στην πλαστική περιοχή. Αυτά τα υλικά δίνουν με ακρίβεια ένα σημείο yield που είναι εύκολο να παρατηρηθεί. Σε άλλες περιπτώσεις η μετάβαση είναι σταδιακή και το σημείο προσδιορίζεται γραφικά με τον τρόπο που προσδιορίστηκε παραπάνω. Τέλος στα ψαθυρά υλικά, η διαρροή δε λαμβάνει χώρα επί της ουσίας. Για τα υλικά αυτά υπάρχουν λίστες με τιμές τάσης που αντιστοιχούν σε παραμορφώσεις που έχουν καθοριστεί αυθαίρετα. Αυτό συμβαίνει επειδή επί της ουσίας δεν υπάρχει γραμμικό τμήμα στην καμπύλη και η αστοχία επέρχεται σε πολύ μικρές τιμές παραμόρφωσης.

(Philip A. Schweitzer, 2003)

Σκληρότητα

Ως σκληρότητα ενός υλικού μπορεί να ορισθεί η αντίσταση που αυτό προβάλει έναντι στην κάθετη διείσδυση ενός άλλος υλικού μεγαλύτερης σκληρότητας. Η σκληρότητα μπορεί να μετρηθεί με πολύ εύκολο και γρήγορο τρόπο. Οι δοκιμές σκληρότητας είναι ιδιαίτερα χρήσιμες μιας και σχετίζονται με την αντοχή του υλικού. Για τη μέτρηση της σκληρότητας έχει αναπτυχθεί μια σειρά μεθόδων όπως η Brinell, Vickers και Rockwell. Στη μέθοδο Brinell ο διεισδυτής είναι σφαίρα από σκληρό χάλυβα ή καρβίδιο με διάμετρο [D] 5 ή 10 mm. η σφαίρα τοποθετείται πάνω στη λειασμένη επιφάνεια και ασκείται φορτίο [F] για χρονικό διάστημα 15 sec. Η διείσδυση της σφαίρα δημιουργεί κοιλότητα διαμέτρου [d]. Η σκληρότητα δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

$$BHN = \frac{2F}{\pi D \left[D - \sqrt{(D^2 - d^2)}\right]}$$

$$\Sigma XE\Sigma H 1$$

1.1.Σίδηρος

Ο σίδηρος (Fe) στην καθαρή του μορφή είναι μαλακός, με πυκνότητα 7874(kg/m³). Είναι μαγνητικό μέταλλο με σημείο τήξης τους 1538 ^OC. Ο σίδηρος υψηλής καθαρότητας έχει καλή θερμική αγωγιμότητα 78.2 (W/m·K) και χαμηλό συντελεστή γραμμικής θερμικής διαστολής 12.1(µm/m·K), ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητά του είναι 9.71(µΩ·cm). Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ο σίδηρος συναντάται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα. Ως προς τις µηχανικές του ιδιότητες ο σίδηρος χαρακτηρίζεται από υψηλή τιμή μέτρου Young (208 GPa) και λόγο Poisson ίσο με 0,291 ενώ είναι ελατός και μορφοποιείται εύκολα με σφυρηλασία. Ο καθαρός σίδηρος είναι ενεργό μέταλλο, δηλαδή οξειδώνεται όταν έρθει σε επαφή με υγρασία και σχηματίζει μια πορώδη επιφάνεια οξειδίου του σιδήρου, η οποία δε λειτουργεί προστατευτικά. (Cardarelli, 1966)

Ο Σίδηρος είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο μεταλλικό στοιχείο στον πλανήτη μετά το Αλουμίνιο. Αντιδρά εύκολα και για το λόγο αυτό δεν απαντάται πότε στην φύση σε καθαρή μορφή (πέρα από τους μετεωρίτες) αλλά αναμειγμένος σε μία ευρεία γκάμα ορυκτών. Κάποια από τα πιο διαδεδομένα ορυκτά σιδήρου παρατίθενται στη συνέχεια μαζί με το χημικό τους τύπο και την κρυσταλλική τους δομή :

Αιματήτης: (Fe₂O₃), Ρομβοεδρικό

Μαγνητίτης: (Fe₃O₄), Κυβικό

Λειμωνίτης : (Fe₂O₃ · 3H₂O) , Ορθορομβικό

Σιδηρίτης : (FeCO₃) , Ρομβοεδρικό

Σιδηροπυρίτης: (FeS2), Κυβικό

Μαρκασίτης: (FeS2), Ορθορομβικό

Για να θεωρηθεί οικονομικά προσοδοφόρα η εξόρυξη κοιτασμάτων σιδήρου, θα πρέπει αυτά να περιέχουν πάνω από 30% του βάρους τους σίδηρο, ενώ είναι προφανές ότι προτιμάται η επιφανειακή εξόρυξη έναντι της υπόγειας. Τα σιδηρομεταλλεύματα, μετά την εξόρυξή τους, επιδέχονται διαφορετικής μεταχείρισης ανάλογα με την ποιότητά και συγκέντρωσής τους, ώστε να παραχθεί το μετάλλευμα υψηλότερης συγκέντρωσης το οποίο και θα μεταφερθεί στον επόμενο σταθμό. Όταν η περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι πολύ μεγάλη, το ακατέργαστο μετάλλευμα συνθλίβεται και τα σωματίδια που παράγονται ταξινομούνται ανάλογα με το μέγεθός τους αφού περάσουν από ειδικές διατάξεις. Τα σωματίδια με διάμετρο από 5 ως 25 mm μεταφέρονται απ' ευθείας στην υψικάμινο. Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 5 mm υφίστανται πυροσυσσωμάτωση ώστε να αυξηθούν οι διαστάσεις των σωματιδίων. Στην πυροσυσσωμάτωση τα σωματίδια θερμαίνονται μέχρι να επιτευχθεί μερική τήξη κατά την οποία συνενώνονται σχηματίζοντας μεγαλύτερα.

Τα συνήθη μεταλλεύματα συνθλίβονται και αλέθονται σε ειδικές διατάξεις προκειμένου να απελευθερωθεί ο σίδηρος από τα υπόλοιπα αδρανή υλικά με τα οποία συνυπάρχει. Αυτό

πραγματοποιείται με κοινές μεθόδους που στόχο έχουν να μειώσουν την περιεκτικότητα σε πυρίτιο σε αποδεκτά ποσοστά (πχ 9% κατά βάρος). Οι περισσότερες διαδικασίες αξιοποιούν την υψηλότερη πυκνότητα του σιδηρομεταλλεύματος έναντι των υπόλοιπων στοιχείων και τις μαγνητικές του ιδιότητες. Μετά την πρώτη επεξεργασία, το μετάλλευμα είναι σε μορφή σκόνης η οποία δεν είναι κατάλληλη για την υψικάμινο. Οι διαστάσεις αυτής της σκόνης μάλιστα δεν επιτρέπουν την πυροσυσσωμάτωση της. Για το λόγο αυτό το μετάλλευμα πρέπει να συσσωματωθεί με τη μέθοδο της σφαιροποίησης (pelletizing). Σε αυτή τη μέθοδο, το μετάλλευμα, το οποίο περιέχει σημαντική ποσότητα υγρασίας, εισέρχεται σε περιστρεφόμενο κλίβανο όπου θερμαίνεται. Η περιστροφική κίνηση έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται σφαιρικά συσσωματώματα. Τα τελευταία στη συνέχεια στεγνώνουν και σκληραίνουν με έψηση σε αέρα θερμοκρασίας μεταξύ 1250°C και 1340 °C παράγοντας μικρές σφαίρες με διάμετρο της τάξης του 1cm. (Cardarelli, 1966)

Συμπερασματικά, υπάρχουν πολλές διαφορετικές μορφές υπό τις οποίες το σιδηρομετάλλευμα μεταφέρεται. Σε κάθε περίπτωση, υπάρχουν ιδιαιτερότητες λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων που επιδρούν σε ζητήματα ασφαλείας, λειτουργικά αλλά και συντήρησης. Στις θαλάσσιες μεταφορές εν προκειμένω υπάρχουν προδιαγραφές από τους κανονισμούς που καλύπτουν τις διαφορετικές περιπτώσεις.



EIKONA 4

Μεταφορτώση Μεταλλευματός

1.2 Χάλυβας

Χάλυβας ονομάζεται το κράμα σιδήρου με άνθρακα σε αναλογία μικρότερη από 2% κατά βάρος και λιγότερο από 1%κ.β. Μαγγάνιο. Ο άνθρακας επιδρά στην αύξηση της αντοχής και σκληρότητας του κράματος. Με διαφορετικές αναλογίες και θερμικές κατεργασίες κατά τη μορφοποίηση είναι δυνατό να παραχθεί μια σειρά από χάλυβες με ιδιότητες που ποικίλουν. Λόγω του χαμηλού κόστους, της υψηλής αντοχής και της αφθονίας του ο χάλυβας είναι το κύριο μεταλλικό κατασκευαστικό στοιχείο για το σύνολο σχεδόν της βιομηχανίας. Όσον αφορά στη ναυπήγηση μεγάλων εμπορικών πλοίων ο χάλυβας κυριαρχεί συντριπτικά έναντι των άλλων υλικών σχεδόν στο σύνολο των κατασκευών.

1.2.1 Ναυπηγικοί Χάλυβες

Οι κοινοί χάλυβες που χρησιμοποιούνται στην κελυφωτή κατασκευή του πλοίου, ονομάζονται ως Α, Β, D και Ε και χαρακτηρίζονται ως μαλακοί χάλυβες με όριο διαρροής μεγαλύτερο των 235 MPa. Στην πλειοψηφία των εφαρμογών το πάχος ελασμάτων από αυτούς τους χάλυβες δεν ξεπερνάει τα 50 mm σε πάχος. Παρόλο που όλοι αυτοί οι τύποι χαρακτηρίζονται από το ίδιο όριο αντοχής έχουν μια αυξανόμενη συνολική ανθεκτικότητα.

Οι ναυπηγικοί χάλυβες υψηλής αντοχής έχουν όριο διαρροής τουλάχιστον 355 MPa και όριο αντοχής σε εφελκυσμό τουλάχιστον 490 MPa.

Οι παρακάτω πίνακες δίνουν τις χημικές συστάσεις των διάφορων τύπων όπως έχουν καθοριστεί από τους νηογνώμονες (ABS και Lloyd's) και οι απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες.

grade	C (max)	Mn	P (max)	S (max)	Si	Al (min)	Nb
Α	0,21	*	0,035	0,035	0,50 (max)	-	-
В	0,21	0,8 (min)	0,035	0,035	0.35 (max)	-	-
D	0,21	0,6 (min)	0,035	0,035	0,1-0,35	0,020	-
E	0,18	0,7 (min)	0,035	0,035	0,1-0,35	0,020	-
AH 36	0,18	0,07-1,60	0,035	0,035	0,50 (max)	0,020	0,02-0,05
DH 36	0,18	0,90-1,60	0,035	0,035	0,50 (max)	0,020	0,02-0,05
EH 36	0,18	0,90-1,60	0,035	0,035	0,50 (max)	0,020	0,02-0,05

* % Μη όχι λιγότερο από 2,5 φορές το ποσοστό (%) C

Πινακάς 1

XHMIKH ΣΥΣΤΑΣΗ ΝΑΥΠΗΓΙΚΩΝ XAΛYBΩN KATA ${\bf ABS}$

Grade	Όριο αντοχής εφελκυσμού (MPa)	Ελάχιστο Όριο Διαρροής (MPa)	Ελάχιστη Ποσοστιαία Επιμήκυνση (%)
Α	400-520	235	22
В	400-520	235	22
D	400-520	235	22
E	400-520	235	22
AH 36	490-620	355	21
DH 36	490-620	355	21
EH 36	490-620	355	21

Πινακάς 2

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΥΠΗΓΙΚΩΝ ΧΑΛΥΒΩΝ ΚΑΤΑ **ABS**

1.2.2 Χάλυβας Υψηλής Αντοχής – ΑΗ36

Ο χάλυβας ΑΗ36 συγκρινόμενος με τους κοινούς ναυπηγικούς χάλυβες έχει μικρότερο ποσοστό άνθρακα, μεγαλύτερη σκληρότητα και αντοχή. Σε πρακτικό επίπεδο ο χάλυβας υψηλής αντοχής χρησιμοποιείται σε περιοχές όπου απαιτούνται ελάσματα μεγαλύτερου πάχους σε σχέση με άλλες περιοχές για δεδομένο τύπο χάλυβα. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να αντικατασταθούν τα παχιά ελάσματα από λεπτότερα που έχουν την ίδια αντοχή και κατ' επέκταση το βάρος της μεταλλικής κατασκευής να μειωθεί, όπως και το κόστος κτίσης. Από την άλλη αυτή η μεταβολή οδηγεί σε δυσμενέστερες συνθήκες λειτουργίας για τα ελάσματα από χάλυβα υψηλής αντοχής αφού η ίδια διατομή πρέπει να υποστηρίξει το ίδιο φορτίο κάτι που προφανώς οδηγεί σε ανάπτυξη ισχυρότερων τάσεων και της πιθανότητας εμφάνισης ρωγμών και τοπικής αστοχίας των προστατευτικών επιστρώσεων. Όσον αφορά στη διάβρωση που οδηγεί σε μείωση του πάχους των ελασμάτων έχει μεγαλύτερη επίπτωση στην αντοχή της κατασκευής, αφού η ίδια απόλυτη μείωση πάχους σε σχέση με κοινό χάλυβα οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση πάχους, που ισοδυναμεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία πτώση της αντοχής της κατασκευής. Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα πως οι κατασκευές από χάλυβα υψηλής αντοχής είναι πιο ευαίσθητες σε διάβρωση συνεπώς ο σχεδιασμός τους και τα μέτρα προστασίας τους πρέπει να είναι ανάλογες με τις ειδικές απαιτήσεις.

Αξίζει να αναφερθεί ότι έχει φεριτοπερλιτική δομή και στις περισσότερες εφαρμογές είναι ημικαθησυχασμένος, που σημαίνει ότι έχει υποστεί θερμική κατεργασία αποξείδωσης. Σε εφαρμογές όπου απαιτούνται μεγαλύτερα πάχη ελάσματος (>12,5 mm) είναι πιθανό να είναι πλήρως καθησυχασμένος κάτι που όμως ανεβάζει πολύ το κόστος του υλικού. Επίσης η σκληρότητα υπολογίζεται περίπου ίσο με 180 μονάδες με τη μέθοδο Vickers.

1.3 Φάσεις Άνθρακα – Χάλυβα

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω ο κοινός χάλυβας είναι κράμα σιδήρου – άνθρακα. Είναι πιθανό να υπάρχουν κι άλλα στοιχεία κραμάτωσης όταν ο χάλυβας προορίζεται για ειδικούς σκοπούς. Η δομή του χάλυβα καθορίζεται κατά κανόνα από την ποσότητα και φύση των στοιχείων κραμάτωσης και από το ρυθμό ψύξης του από την τετηκυία κατάσταση.

Οι φάσεις είναι περιοχές της ύλης που χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια ιδιοτήτων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η χημική σύσταση και η κρυσταλλική δομή είναι ίδια σε όλη της την έκταση. Κρίνεται απαραίτητο να παραταθούν οι βασικές φάσεις σιδήρου άνθρακα που αφορούν το υπό μελέτη θέμα. (Χρυσουλάκης, 2007)

α – **Φερρίτης (bcc)** Πρόκειται για στερεό διάλυμα παρεμβολής άνθρακα στον α – σίδηρο. Η μέγιστη διαλυτότητα του άνθρακα στον α – σίδηρο κυμαίνεται σε τιμές από 0,01 έως 0,02% κ.β. ανάλογα με τη θερμοκρασία. Φερρίτης καλείται γενικότερα, το στερεό διάλυμα του οποίου το διαλυτικό μέσο είναι ο α - σίδηρος.

δ – **Φερρίτης (bcc)** Είναι το στερεό διάλυμα παρεμβολής άνθρακα σε δ – σίδηρο. Η μέγιστη διαλυτότητα του άνθρακα στο σίδηρο είναι 0,1% κ.β. στους 1487 °C.

Σεμεντίτης (Fe3C) Είναι σκληρή, ψαθυρή και σιδηρομαγνητική ένωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πρόκειται για χημικό συνδυασμό περίσσειας άνθρακα σε μορφή καρβιδίου του σιδήρου με 6,67% κ.β. περιεκτικότητα σε άνθρακα.

γ - Ωστενίτης (fcc) Είναι στερεό διάλυμα παρεμβολής άνθρακα σε γ – σίδηρο. Το άτομο του άνθρακα τοποθετείται ως ένθετο άτομο στη θέση του οκταεδρικού κενού του πλέγματος fcc προκαλώντας αύξηση του μεγέθους του πλέγματος όσο ανεβαίνει η περιεκτικότητα σε άνθρακα.

- α Fe : Σταθερός σε θερμοκρασίες μικρότερες των 911 °C.
- γ Fe : Σταθερός σε θερμοκρασίες 911 1400 °C.
- δ Fe : Σταθερός σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1400 1539 °C

Συγκεκριμένα ο σίδηρος αποτελείται από τη φάση α – φερρίτης στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και περιέχει άνθρακα σε ποσοστό μικρότερο του 0,008% κ.β. Η περιοχή των χαλύβων όπως προαναφέρθηκε βρίσκεται στην περιοχή με περιεκτικότητα μεταξύ 0,008 – 2 % κ.β. σε άνθρακα, ενώ πάνω από αυτό και μέχρι 6,67% βρίσκεται ο χυτοσίδηρος.

2.Κατεργασίες

Για τη μορφοποίηση και πρόσδοση επιθυμητών ιδιοτήτων στα μεταλλικά υλικά έχουν αναπτυχθεί με την πάροδο των χρόνων πληθώρα μεθόδων. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου στα πλαίσια της βιομηχανίας, για κάθε διαφορετική εφαρμογή εξαρτάται από μία σειρά παραγόντων, όπως το κόστος της κατασκευής, ο απαιτούμενος αριθμός όμοιων τεμαχίων, ο σκοπός λειτουργίας και επομένως οι συνθήκες και οι καταπονήσεις στις οποίες θα υποβληθεί το κάθε τεμάχιο. Για το λόγο αυτό, όταν το ζητούμενο είναι η πειραματική διερεύνηση ενός φαινομένου που παρουσιάζεται στη βιομηχανία τότε η πειραματική διαδικασία οφείλει να ακολουθεί αν όχι τις ίδιες κατεργασίες, κάποιες που να μην οδηγούν σε απόκλιση συνθηκών σε σχέση με τις πραγματικές. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε εφαρμογή μιας σειράς κατεργασιών, η βασική περιγραφή των οποίων παρατίθεται ακολούθως.

2.1 Υγροκοπή

Η Υγροκοπή συγκαταλέγεται στις μη συμβατικές κατεργασίες κοπής. Έχει υψηλότερο κόστος σε σχέση με τις συμβατικές και χρησιμοποιείται σε ειδικές εφαρμογές με απαιτήσεις υψηλής ποιότητας επιφάνειας. Μια τυπική μορφή κεφαλή κοπής εργαλείου αναπαρίσταται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα. Το στόμιο συνήθως κατασκευάζεται συνήθως από τεχνητό πολύτιμο λίθο και έχει άνοιγμα 0.05'' ÷ 0.020''.





Түшкн агата
ен акроу ергалеюу копн Σ

Το μέγεθος της δέσμης είναι συνήθως μικρότερο από 0.8 mm, ενώ η διάμετρος του ακροφυσίου στην έξοδο είναι από 40 ως 160 φορές πιο μικρή με τη διάμετρο της εισόδου. Το υγρό που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι μη διαβρωτικό, μη τοξικό φθηνό και με χαμηλό ιξώδες. Συνεπώς τις πιο πολλές φορές η υγροκοπή γίνεται με νερό που περιέχει κάποια πρόσθετα όπως οινόπνευμα, έλαια και γλυκερίνη. Η ταχύτητα της δέσμης είναι μεγαλύτερη από αυτή του ήχου. (Μανωλάκος, 2018)

2.2 Ψηγματοβολή

Σκληρά σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους, με διάμετρο της τάξης των 0.025mm μεταφέρονται επιταχυνόμενα από δέσμη αερίου υπό πίεση. Οι λειαντικοί κόκκοι κατευθύνονται προς το στόχο που πρόκειται να υποστεί κατεργασία, προσπίπτουν στην κατεργαζόμενη επιφάνεια και αποσπούν τεμάχια υλικού από αυτή.



EIKONA 6

ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΨΗΓΜΑΤΟΒΟΛΗΣ

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατεργασία είναι οι ακόλουθοι:

- Ο ρυθμός αποβολής υλικού.
- Η γεωμετρία της κοπής.
- Η τραχύτητα της παραγόμενης (κατεργασμένης) επιφάνειας.
- Η ταχύτητα φθοράς του ακροφυσίου.
 Αντίστροφα, οι παράγοντες που επηρεάζονται από την κατεργασία είναι:
- Το αποξεστικό υλικό (σύσταση, αντοχή, μέσο μέγεθος, παροχή).
- Το αέριο μεταφοράς (σύσταση, πίεση και ταχύτητα).

 Το ακροφύσιο (γεωμετρία, υλικό κατασκευής, απόσταση εκτόξευσης, κλίση κλπ.) (Μανωλάκος, 2018)

3.Η διάβρωση ως φυσικό φαινόμενο

Η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης είναι η μετάβαση σε ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Η τάση αυτή που υπάρχει σε όλα τα συστήματα και τα οδηγεί σε επίπεδα μεγαλύτερης ισορροπίας, ισχύει και στα μέταλλα μέσω της διάβρωσης. Σχεδόν όλα τα μέταλλα απαντώνται στη φύση σε οξειδωμένη μορφή και η μετατροπή τους είναι μία διαδικασία πρόσδοσης ενέργειας σε αυτά ενώ όταν οξειδώνονται εκλύουν θερμότητα. (Roberge and Pierre, 1999)

Η θερμοδυναμική είναι σε θέση να εξετάζει και να ποσοτικοποιεί αυτή την κινητήρια δύναμη καθώς και να προβλέπει αν θα συμβούν οι αντιδράσεις που οδηγούν στη διάβρωση του μετάλλου ή δε θα συμβούν οπότε το εξεταζόμενο μέταλλο θα μείνει σταθερό. Από την άλλη δεν είναι σε θέση να προβλέψει και να υπολογίσει το ρυθμό που αυτές οι αντιδράσεις θα συμβούν. Ωστόσο αυτό είναι το πρώτο βήμα στην κατανόηση και τον έλεγχο του φαινομένου.



EIKONA 7

Διαβρώση Σε Κύτος Πλοίου Μεταφοράς Χυλην Ξηρού Φορτίου

3.1 Υγρή Διάβρωση

Η διάβρωση σε υδατικό διάλυμα είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία όπου το μέταλλο είναι επί της ουσίας ένα ηλεκτρόδιο σε επαφή με ηλεκτρολύτη. Πρόκειται για χημική αντίδραση που συνοδεύεται από μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου είναι διεργασίες μεταξύ ηλεκτροδίων και είναι σύνηθες να καθορίζεται το δυναμικό τους με ηλεκτρόδια αναφοράς.

Τα συστήματα που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια ως αποτέλεσμα φυσικών ή χημικών μετατροπών λέγονται γαλβανικά στοιχεία. Από την άλλη όταν απαιτείται κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για να συμβεί η χημική ή φυσική μετατροπή το σύστημα καλείται ηλεκτρολυτικό κελί.

Μία ακόμα σημαντική διάκριση αφορά τα ηλεκτρόδια. Η **άνοδος** είναι το μέταλλο που διαβρώνεται και από το οποίο ηλεκτρικό ρεύμα μεταβαίνει προς το διάλυμα. Η **κάθοδος** από την άλλη είναι το μέταλλο που προσλαμβάνει το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του διαλύματος. Τα ηλεκτρόδια τέλος είναι δυνατό να αποτελούνται από δύο ξεχωριστά μεταλλικά στοιχεία, είναι όμως δυνατό, δύο πλευρές ενός μετάλλου να ενεργούν ως κάθοδος και άνοδος. (Παντελής, 2006)

Κρίνεται σκόπιμο σε αυτό το σημείο να εξεταστεί η περίπτωση στην οποία ο σίδηρος (Fe) αντιδρά σε περιβάλλον ύδατος (H₂O), μιας και αφορά ένα ευρύ σύνολο κραμάτων με βάση το σίδηρο. Τα ιόντα μετάλλου διαλύονται στις ανοδικές περιοχές σε ποσότητες χημικά ισοδύναμες με την αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην καθοδική περιοχή.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

EEIEQEH 1

Αυτή η αντίδραση είναι ταχεία στα περισσότερα μέσα. Για το λόγο αυτό όταν ο σίδηρος διαβρώνεται, η ταχύτητα του φαινομένου εξαρτάται συνήθως από την καθοδική αντίδραση και το φαινόμενο καλείται καθοδικός έλεγχος.

Η παρακάτω σχέση περιγράφει την αναγωγή υδρογόνου.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

E eisoch 2

Αυτή η αντίδραση επιταχύνεται παρουσία οξέος ενώ είναι πολύ αργή σε ουδέτερα και αλκαλικά μέσα. Για παράδειγμα, ο ρυθμός διάβρωσης σε ουδέτερο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μικρότερη από 5μm ανά έτος. Στον καθαρό σίδηρο η ίδια μεταλλική επιφάνεια, έχει σημεία κατάλληλα για την έκλυση H₂. Αλλά το φαινόμενο είναι σαφώς πιο αργό σε σχέση με την περίπτωση του εμπορικού σιδήρου μικρότερης καθαρότητας. Η καθοδική αντίδραση μπορεί να επιταχυνθεί με τη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :

$$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$
E EIEQEH 3

Το διαλυμένο οξυγόνο αντιδρά με τα άτομα υδρογόνου στην επιφάνεια του σιδήρου ανεξαρτήτως της παρουσίας ή απουσίας ακαθαρσιών στο μέταλλο.

Από τις σχέσεις (2), (4) και με χρήση της αντίδρασης: $H_2 0$ ↔ $H^+ + 0H^-$ οδηγούμαστε στην αντίδραση :

$$2Fe + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_2$$

Εξιέωση 4

Το υδροξείδιο του σιδήρου Fe(OH)₂ συνθέτει ένα στρώμα πάνω στην επιφάνεια του σιδήρου, μέσα από την οποία διαχέεται το οξυγόνο. Το pH ενός κεκορεσμένου διαλύματος υδροξειδίου του σιδήρου είναι περίπου 9,5, επομένως η επιφάνεια του υπό διάβρωση σιδήρου είναι πάντα αλκαλική. Στην εξωτερική επιφάνεια του φιλμ οξειδίου η πρόσβαση σε διαλυμένο οξυγόνο μετατρέπει το οξείδιο του σιδήρου σε υδροξείδιο του σιδήρου σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

Εξιέωση 5

Το υδροξείδιο του σιδήρου είναι πορτοκαλί προς κόκκινο και αποτελεί την κοινή σκουριά. Συναντάται ως αιματίτης Fe₂O₃ (μη μαγνητικός) ή ως μαγνητικός με μεγαλύτερη αρνητική ελεύθερη ενέργεια. Είναι πιθανό να δημιουργηθεί μία ενδιάμεση μαύρη επίστρωση ανάμεσα στα Fe2O3 και FeO.(Roberge and Pierre, 1999)

3.2 Διαγράμματα Pourbaix

Τα διαγράμματα Pourbaix αποτελούν μια γραφική αναπαράσταση των σχέσεων που προκύπτουν από την εξίσωση του Nernst, μεταξύ του pH και του δυναμικού ισορροπίας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που είναι πιο πιθανό να γίνει παρουσία ενός συγκεκριμένου διαλύματος. Τα δυναμικά ισορροπίας υπολογίζονται από θερμοδυναμικά δεδομένα (τυποποιημένα δυναμικά, τη μείωση ενέργειας Gibbs που συνοδεύει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις). Οι σχέσεις ισορροπίας που σχεδιάζονται για δεδομένη συγκέντρωση κάποιου στοιχείου στο διάλυμα ή για δεδομένο ρυθμό αντίδρασης δύο διαλυμένων ουσιών του στοιχείου παράγουν διαγράμματα Δυναμικού – Οξύτητας (E-pH). Η αναπαράσταση της ισορροπίας σε σχέση με την οξύτητα για αντιδράσεις οξέος – βάσης δίνει κάθετες γραμμές. Όλες αυτές οι γραμμές οριοθετούν τις σταθερές περιοχές Ε – pH για τις διάφορες μορφές κάποιου στοιχείου δηλαδή μέταλλο, ιόντα, οξείδια, και υδροξείδια.

Τα διαγράμματα Pourbaix δίνουν σημαντικές πληροφορίες που επιτρέπουν :

- Την πρόβλεψη της αυθόρμητης κατεύθυνσης της αντίδρασης
- Την εκτίμηση της σύνθεσης των προϊόντων διάβρωσης
- Τη μεταβολή των περιβαλλοντικών συνθηκών ώστε να αναστέλλεται η διάβρωση.

Σχετικά με το διάγραμμα Pourbaix για την περίπτωση σιδήρου σε νερό η ηλεκτροχημική αντίδραση περιγράφεται ως εξής:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Εξιέωση 6

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. Το δυναμικό ισορροπίας για το ζεύγος Fe²⁺/Fe μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Nernst:

$$E_{\rm Fe}^{2+}/{\rm Fe} = {\rm E}_{\rm Fe}^{\rm o}/{\rm Fe} + \frac{RT}{2F} ln\alpha_{Fe}^{2+}$$

Εξιέωση 7

Όπου :

- $E_{Fe^{2+}/Fe}^{0}$ είναι η στάνταρ τιμή δυναμικού του ζεύγους
- *R* είναι σταθερά αερίου
- Τ η απόλυτη θερμοκρασία
- *F* είναι η σταθερά του Faraday και
- $\alpha_{Fe^{2+}}$ η δραστικότητα των διαλυμένων ιόντων σιδήρου







3.2 Δυναμικό Ηλεκτροδίων

Βασικό χαρακτηριστικό της διεπιφάνειας μετάλλου ηλεκτρολύτη στην υγρή διάβρωση είναι η ύπαρξη διαφοράς δυναμικού. Αυτή η διαφορά καθορίζει το δυναμικό ηλεκτροδίων που παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στη θερμοδυναμική όσο και στην κινητική του φαινομένου.

Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα

Όπως αναφέρθηκε, στην υγρή διάβρωση οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στα όρια του μετάλλου – ηλεκτροδίου. Η διεπιφάνεια ρευστού – ηλεκτροδίου είναι σύνθετη όπως και τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα εκεί. Τα μόρια ύδατος πολώνονται και δημιουργούν μία στοίβα κατά την έκταση της φορτισμένης επιφάνειας του μετάλλου. Τα μόρια αυτά δημιουργούν ένα 'φράγμα' πέρα από το οποία τα ιόντα του διαλύματος δεν μπορούν να πλησιάσουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα τελευταία επίσης περιβάλλονται από διατεταγμένα - πολωμένα μόρια διαλύτη, κάτι που οριοθετεί επίσης την ελάχιστη απόσταση που μπορεί να υπάρχει μεταξύ των ιόντων και του μετάλλου. Αυτή η διάταξη δημιουργεί μία διπλή στοιβάδα η οποία καλείται στοιβάδα Helmholtz (OHP).

Η περιοχή που ορίζεται από αυτή τη διεπιφάνεια αποτελεί ένα μηχανικό ανάλογο με αυτό του πυκνωτή. Η πτώση του δυναμικού κατά την έκταση αυτής της διεπιφάνειας μπορεί να απλοποιηθεί ως γραμμικά μεταβαλλόμενη από την πλευρά του ηλεκτροδίου προς την OHP. (G. S. Frankel, 2003)





Σχηματική Απεικονίση Φορτισμένης Διεπιφανείας και Περιοχές κατιοντών



Εικονα 10 Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα (OHP)

Στα περισσότερα μέταλλα, τα οποία διαβρώνονται, συμβαίνουν αντιδράσεις με μεταφορά ηλεκτρονίων δηλαδή υπάρχει ηλεκτρικό ρεύμα. Η ΟΗΡ δρα ως εμπόδιο σε αυτή τη μεταφορά ηλεκτρονίων από και προς το ηλεκτρόδιο και συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ως αντίσταση, το μέτρο της οποίας εξαρτάται από το υπάρχον δυναμικό. Προκύπτει επομένως ένα ηλεκτρικό ισοδύναμο όπου το μεταφερόμενο φορτίο μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη προσομοιάζεται ως ένα κύκλωμα παράλληλης σύνδεσης ενός πυκνωτή και μιας αντίστασης. Στην περίπτωση που υπάρχει κάποιο παραπάνω στοιχείο στη διεπιφάνεια, όπως στρώμα οξειδίου το ηλεκτρικό ισοδύναμο είναι διαφορετικό.

3.7 Κινητική Της Υγρής Διάβρωσης

Όπως προαναφέρθηκε η θερμοδυναμική δεν είναι σε θέση να υπολογίσει το ρυθμό της διάβρωσης. Όταν δύο μέταλλα έρχονται σε αγώγιμη επαφή είναι δυνατό να δημιουργήσουν ένα δυναμικό, όπως συμβαίνει σε μια μπαταρία. Τα υλικά που βρίσκονται πιο χαμηλά στη γαλβανική σειρά, έχουν την τάση να δρουν ως άνοδοι και συνεπώς να διαβρώνονται, ενώ αυτά που βρίσκονται ψηλότερα υποστηρίζουν την καθοδική αντίδραση. Το ερώτημα στο οποίο απαντάει η κινητική της διάβρωσης είναι στο πόσο γρήγορα θα γίνει αυτή η διεργασία και συνεπώς πόσο γρήγορα θα διαβρωθεί η άνοδος.

Το δυναμικό που προέρχεται από αυτή τη σύζευξη των μετάλλων που αναφέρθηκε παραπάνω καλείται δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}). Αυτό το δυναμικό εξαρτάται από το ρυθμό που η καθοδική και ανοδική αντίδραση πραγματοποιούνται και τη συγκέντρωση διαλυμένων κατιόντων. Ο συνδυασμός του υπό διάβρωση μετάλλου και του διαλύματος μπορεί να θεωρηθεί, ως ένα γαλβανικό κελί, στο οποίο η ενέργεια διαχέεται μέσω της κατανάλωσης του καθοδικού αντιδραστηρίου, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



EIKONA 11

Σχηματική αναπαράσταση Γαλβανικού Κελιού Κατά τη Διαβρώση

Για να διατηρείται ισορροπία, είναι απαραίτητο η καταναλισκόμενη ποσότητα του καθοδικού αντιδραστηρίου να είναι ίση με την ποσότητα του προϊόντος της διάβρωσης. Κατά τη διεργασία αυτή, ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από την ανοδική αντίδραση και δεσμεύονται από την καθοδική και μάλιστα η ισορροπία που περιγράφεται παραπάνω οδηγεί σε ροή ρεύματος ίσου μέτρου και αντίθετου πρόσημου. Με τον τρόπο αυτό ορίζεται το ρεύμα διάβρωσης που ισούται με το ρεύμα στην άνοδο και την απόλυτη τιμή του ρεύματος στην άνοδο, δηλαδή:

$$I_{corr} = |I_c| = I_a$$

SXESH 2

Το ρεύμα διάβρωσης συσχετίζεται με την ποσότητα του υλικού που υπέστη διάβρωση μέσω του νόμου του Faraday, ως εξής :

$$I_{corr}t = \frac{nFw}{M}$$

Σχέση 3

Όπου:

Icorr εκφρασμένο σε amps,

t ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον σε sec,

 ${\bf nF}$ είναι ο αριθμός Coulomb (C) που απαιτούνται για τη μετατροπή ενός mol~του εξεταζόμενου υλικού σε προϊόν διάβρωσης,

n ο αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

 \mathbf{F} η σταθερά Faraday (96,482C/mol)

Μ το μοριακό βάρος του υλικού σε γραμμάρια και

W η μάζα του διαβρωμένου υλικού σε γραμμάρια.

3.8 Διαφορετικές μορφές διάβρωσης

Υπάρχουν διαφορετικά είδη διάβρωσης που κατηγοριοποιούνται από την άποψη της μορφής που παρουσιάζουν αλλά και τα αποτελέσματα πάνω στο αντικείμενο που δρουν. Με βάση τα παραπάνω υπάρχουν διάφορα είδη διάβρωσης, κάποια από τα οποία θα αναλυθούν στη συνέχεια με έμφαση αυτά που απαντώνται πιο συχνά στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Ομοιόμορφη ή **Γενική Διάβρωση** καλείται η διάβρωση, ενός μετάλλου ή κράματος στου οποίο την επιφάνεια δημιουργείται ένα ομοιόμορφο – περίπου ισόπαχο - στρώμα προϊόντος διάβρωσης, ή όταν παρατηρείται μια περίπου ομοιόμορφη κατανάλωση της επιφάνειας αυτής. (Π.Βασιλείου, 2007)

Ο ρυθμός διάβρωσης, όταν αυτή είναι ομοιόμορφη, είναι σύνηθες να εκφράζεται σε απώλεια πάχους του μετάλλου ανά μονάδα χρόνου. Η πιο συνηθισμένη μονάδα είναι τα (mpy) που αντιστοιχούν σε μείωση χιλιοστών για ένα χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Διάβρωση με Βελονισμούς : Μακροσκοπική Τοπική Διάβρωση: Πρόκειται για εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης – ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα είναι καλυμμένο με προϊόντα διάβρωσης ή προστατευτική επίστρωση. (Π.Βασιλείου, 2007)

Η διάβρωση με βελονισμούς μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία μιας κατασκευής, ενώ έχει επέλθει μικρή απώλεια μάζας και το μεγαλύτερο μέρος του υλικού παραμένει ανεπηρέαστο. Η έναρξη ενός βελονισμού σχετίζεται συνήθως με την αστοχία του προστατευτικού στρώματος της επιφάνειας. Ο κύριος λόγος που προκαλεί και επιταχύνει τη διάβρωση με βελονισμούς, είναι η ηλεκτρικά αγωγή μεταξύ δύο ανόμοιων μετάλλων ή μεταξύ περιοχών του ίδιου μετάλλου όπου η ποσότητα οξυγόνου ή ηλεκτρική αγωγιμότητα διαφέρει λόγω συγκέντρωσης αλάτων. Αυτά τα ζεύγη οδηγούν στο σχηματισμό ηλεκτρικού δυναμικού, που με τη σειρά του δημιουργεί ροή ρεύματος μέσω του νερού ή του μετάλλου με υγρασία, με κατεύθυνση από την άνοδο του μετάλλου στην πλησιέστερη κάθοδο. Όταν η ανοδική επιφάνεια είναι σχετικά μεγάλη ως προς την καθοδική, η ζημιά είναι διασκορπισμένη και συχνά αμελητέα. Αντίθετα όταν η ανοδική επιφάνεια είναι σχετικά μικρή, η απώλεια μάζας είναι συγκεντρωμένη τοπικά και συνήθως πιο απειλητική για την κατασκευή. (Philip A. Schweitzer, 2003)

Ψαθυρή Θραύση από Διάβρωση με Μηχανική Καταπόνηση: Αυτό το είδος διάβρωσης είναι το πιο οδυνηρό από οικονομική άποψη αφού είναι δυνατό να προκληθούν μεγάλες καταστροφές με σχετικά μικρή απώλεια υλικού. Όταν από διάβρωση με βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις δημιουργηθεί εσοχή στην επιφάνεια ενός μηχανικού μέρους που δέχεται μηχανική καταπόνηση, μπορεί να επέλθει θραύση ακόμα και με τάσεις πολύ μικρότερες του φορτίου θραύσης.

Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση: Σε αυτό το είδος διάβρωσης δημιουργούνται εσοχές από τοπική εξάχνωση υλικού, εξαιτίας δημιουργίας υποπίεσης. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών ή στην έλικα του πλοίου. (Π.Βασιλείου, 2007)

3.9 Πειραματικός Έλεγχος Διάβρωσης

Οι μέθοδοι μελέτης και προσδιορισμού των φαινομένων της διάβρωσης διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ως προς τον τρόπο διεξαγωγής τους:

- Εργαστηριακός έλεγχος διάβρωσης: Υπάρχει πληθώρα εργαστηριακών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της αντοχής μετάλλων και κραμάτων έναντι διάβρωσης. Πια συχνά χρησιμοποιούνται μέθοδοι εμβάπτισης ωστόσο υπάρχουν και οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που μπορούν να δώσουν περαιτέρω πληροφορίες, ενώ το πιο σημαντικό πλεονέκτημά τους είναι η μεγάλη επιτάχυνση του φαινομένου. Η έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης είναι μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για να ληφθούν αποτελέσματα σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα αφού πρόκειται για ιδιαίτερα «επιθετικό» περιβάλλον
- Δοκιμές διάβρωσης με προσομοίωση συνθηκών λειτουργίας: Οι δοκιμές αυτές έχουν ως στόχο την κατά το δυνατόν πιστή προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών διάβρωσης. Τα αποτελέσματά τους, κρίνονται δεύτερα σε αξιοπιστία μετά τα πειράματα που γίνονται στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας.
- Δοκιμές σε συνθήκες λειτουργίας. Αυτές οι δοκιμές λαμβάνουν χώρα σε πραγματικές συνθήκες, στο πεδίο λειτουργίας και όχι σε εργαστήριο. (G. S. Frankel, 2003)

Η συμπεριφορά σε διάβρωση ενός συγκεκριμένου υλικού είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων, που καθορίζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του περιβάλλοντος. Τις περισσότερες φορές αυτοί οι παράγοντες μεταβάλλονται με το χρόνο και συντελούν σε συνθήκες άλλοτε πιο επιθετικές και άλλοτε λιγότερο. Για το λόγο αυτό είναι ιδιαίτερα δύσκολο να προσομοιωθούν σε ικανοποιητικό βαθμό στα πλαίσια ενός πειράματος.

4. Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις εμβάπτισης είναι χρήσιμες στον προσδιορισμό της αντίστασης ενός μετάλλου ή κράματος έναντι διάβρωσης. Μπορούν επίσης να δώσουν πληροφορίες για το πως συνεργάζονται δύο μέταλλα όταν μεταξύ τους υπάρχει αγώγιμη σύνδεση. Όταν το ζητούμενο είναι ο προσδιορισμός της διαδικασίας υπό την οποία εξελίσσεται το φαινόμενο της διάβρωσης σε πραγματικές συνθήκες όπου επιδρούν παράγοντες όπως μικροβιολογικοί, η δημιουργία στρώματος, η μεταβολή ή όχι, του περιβάλλοντος από την ίδια διαδικασία κ.α. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν μπορούν πάντα να δώσουν πλήρη εικόνα. Για το λόγο αυτό πολλές φορές χρησιμοποιούνται και άλλες πειραματικές μέθοδοι όπως η έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης και στη συνέχεια γίνεται αξιολόγηση λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα δεδομένα για να γίνει αξιολόγηση.(G. S. Frankel, 2003)

Οι περισσότερες ηλεκτροχημικές μετρήσεις γίνονται με τη χρήση ποτενσιοστάτη. Ο ποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτρονική συσκευή που ελέγχει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του εξεταζόμενου ηλεκτροδίου. Τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται σε κοινό ηλεκτρολυτικό κελί. Η λειτουργία του ποτενσιοστάτη γίνεται μέσω της επιβολής ρεύματος με χρήση ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου. (Roberge and Pierre, 1999)

4.1 Μέτρηση Δυναμικού με Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Για την πρόληψη της διάβρωσης αλλά και την εκτίμησή της εκ των προτέρων, είναι ιδιαίτερα σημαντική η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να προβλεφθεί σε ένα βαθμό η προδιάθεση για διάβρωση καθώς και ο καθορισμός της επάρκειας των μεθόδων ανοδικής ή καθοδικής προστασίας. Το ηλεκτροδιακό δυναμικό μετριέται έμμεσα μέσω της τάσης μεταξύ αυτού και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς που έχει σταθερό δυναμικό. Κάθε διαφορετικός τύπος ηλεκτροδίου αναφοράς συνοδεύεται από μια χαρακτηριστική τιμή δυναμικού, που λαμβάνεται υπόψιν στη μετατροπή της σχετικής διαφοράς δυναμικού σε απόλυτη.

4.2 Ηλεκτρόδιο Αργύρου – Χλωριούχου Αργύρου (Ag/AgCl)

Ένα κοινού τύπου ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι αυτό του Αργύρου / Χλωριούχου Αργύρου, το οποίο κατασκευάζεται με ηλεκτρολυτική οξείδωση του αργύρου προς χλωριούχο άργυρο σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Η αντίδραση του ημιστοιχείου είναι

$$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

ΕΞΙΣΩΣΗ 8

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου δίνεται από την εξίσωση του Nerst :

$$E_{Ag/AgCl} = 0.222 - 0.059 \, pH$$

Елемен 9

Αυτό το ηλεκτρόδιο είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο σε περιβάλλον όπου υπάρχουν χλωριόντα, όπως είναι το θαλάσσιο διαβρωτικό περιβάλλον.





ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΑΡΓΥΡΟΥ – ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ (AG/AGCL)
4.3 Μέθοδος ποτενσιοδυναμικής πόλωσης – Καμπύλη Tafel

Στην αρχή της μέτρησης καταγράφεται το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, μέχρι να επέλθει ισορροπία του δοκιμίου μέσα στον ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια γίνεται γραμμική πόλωση του δοκιμίου σε ένα εύρος από -250 mV έως +250 mV ως προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, με κατεύθυνση από την καθοδική προς την ανοδική περιοχή.

Από αυτή την μέθοδο επιταχυνόμενης διάβρωσης, μετά από κατάλληλους υπολογισμούς, είναι δυνατό να προκύψει μία εκτίμηση του αναμενόμενου ρυθμού διάβρωσης ενός μετάλλου, εκφρασμένος σε μονάδες μείωσης πάχους ανά μονάδα χρόνου. Αυτό γίνεται με χρήση του νόμου του Faraday, αφού προηγουμένως υπολογιστεί το ρεύμα διάβρωσης Ι_{corr}. Οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης και ρεύματος διάβρωσης (E_{corr} και Ι_{corr} αντίστοιχα), προσδιορίζονται γραφικά, φέροντας τις εφαπτόμενες στην καθοδική και την ανοδική περιοχή της καμπύλης Tafel. Οι καμπύλες που προσαρμόζονται (Tafel fitting) στην πειραματική καμπύλη που έχει καταγραφεί, δίνονται από την εξίσωση:

$$\eta = \beta \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \Rightarrow \eta = \beta \cdot (\log i - \log i_{corr})$$

EEIEQEH 10

Όπου:

η: η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δοκιμίου και του δυναμικού διάβρωσης

β: σταθερά tafel (mV/decade)

Icorr: το ρεύμα που αντιστοιχή στο η (σε mA)

Το σημείο τομής των δύο εφαπτόμενων αντιστοιχεί στο E_{corr} . Η τιμή του I_{corr} προκύπτει από την **εξίσωση 8**, αντικαθιστώντας τις κλίσεις των εφαπτόμενων (σταθερές Tafel β_A και β_C).



Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται μια τυπική καμπύλη Tafel. Ο κατακόρυφος άξονας αναπαριστά το δυναμικό, ενώ ο οριζόντιος τις λογαριθμικές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Οι διακεκομμένες κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις θεωρητικές τιμές ρεύματος της ανοδικής (θετική κλίση) και καθοδικής (αρνητική κλίση) αντίδρασης. Η μπλε καμπύλη που προκύπτει πειραματικά, σχεδόν συμπίπτει σε ένα τμήμα της με την θεωρητική ανοδική αντίδραση και με την καθοδική αντίδραση σε ένα άλλο τμήμα της.

Ο ρυθμός διάβρωσης δίνεται σύμφωνα με το νόμο του Faraday ως εξής:

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot W}{M} \Rightarrow W = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

Εξιέωση 11

Όπου

Q : to fortío pou metaféretai se Coulomb

 ${\bf n}$: αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική δράση

F : σταθερά Faraday

Μ : μοριακό βάρος μετάλλου

Όμως το ισοδύναμο βάρος : EqW = $\frac{M}{n}$ και το φορτίου ισούται με Q = i·t , έχουμε :

$$W = \frac{\mathbf{i} \cdot t \cdot EqW}{F}$$

Σχέση 4

Επομένως

$$CorrRate(cm/s) = \frac{i \cdot EqW}{d \cdot F \cdot A}$$

Σχέση 5

 Opou : d se g/cm^3 kai A se cm^2

Ή

$$\operatorname{CorrRate(mm/year)} = \frac{3.3 \cdot I \cdot EqW}{d}$$

Σχέση 6

5. Διάβρωση Από Υγρασία Πορώδους Μέσου

Μια σημαντική πηγή σιδήρου είναι τα σφαιρίδια τακονίτη (taconite pellets). Κυρίως αποτελείται από αιματίτη (Fe2O3) και μαγνητίτη (Fe3O4). Επίσης μπορεί να υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες οξείδιο του αλουμινίου (Al2O3) και οξείδιο καλίου αλουμινίου (K₂Al₂₀O₃₀). Τα σφαιρίδια τακονίτη είναι στις περισσότερες περιπτώσεις σχετικά ξηρά, χαρακτηρίζονται όμως από το μεγάλο πορώδες και αν βρεθούν σε ανάλογες συνθήκες είναι πιθανό να απορροφήσουν μεγάλα ποσά υγρασίας με τιμές που ξεπερνούν το 1% του βάρους τους.

Συγκεκριμένα σύμφωνα με τον διεθνή κανονισμό για θαλάσσια μεταφορά χύδην στερεών φορτίων (IMSBC Code), το εν λόγο φορτίο περιγράφεται να περιέχει 2% υγρασία με πυκνότητα από 599 ως 654 kg/m3 και συντελεστή στοιβασίας από 1.53 ως 1.67 m3/t. (IMO, 2011)

Taconite Pellets

DESCRIPTION

Ore. Grey, round steel pellets. Moisture: 2%.

ANGLE OF REPOSE	BULK DENSITY (kg/m ³)	STOWAGE FACTOR (m ³ /t)			
Not applicable	599 to 654	1.53 to 1.67			
SIZE	CLASS	GROUP			
Pellets to 15 mm diameter	Not applicable	С			
HAZARD	PRECAUTIONS				
No special hazards.	No special requirements.				
This cargo is non-combustible or has a low	VENTILATION				
fire-risk.	No special requirements.				
STOWAGE & SEGREGATION	CARRIAGE				
No special requirements.	No special requirements.				
HOLD CLEANLINESS	DISCHARGE				
No special requirements.	No special requirements.				
WEATHER PRECAUTIONS	CLEAN-UP				
No special requirements.	No special requirements.				
LOADING					

CHARACTERISTICS

Trim in accordance with the relevant provisions required under sections 4 and 5 of the Code.

EIKONA 13

ΑΠΟΣΠΑΣΜΑ ΤΟΥ IMSBC CODE



Εικονά 14 Σφαιριδιά Τακονιτή

Από τις μετρήσεις πάχους των ελασμάτων bulk carrier που μεταφέρουν το παραπάνω μετάλλευμα, έχει παρατηρηθεί έντονος ρυθμός μείωσης που οφείλεται σε διάβρωση. Η χημική σύσταση του μεταλλεύματος δε δικαιολογεί την ταχύτητα του φαινομένου καθώς το μόνο συστατικό που μπορεί να θεωρηθεί επιθετικό είναι το θείο και η συγκέντρωσή του στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ξεπερνά το 0,1%. Πρέπει να σημειωθεί ότι το σιδηρομετάλλευμα μπορεί να επιταχύνει τη διάβρωση λόγω της δημιουργίας κελιών διαφορικού αερισμού στα σημεία επαφής με το έλασμα του αμπαριού. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα οι περιοχές με περιορισμένο οξυγόνο να είναι πιο ανοδικές σε σχέση με άλλες που αερίζονται περισσότερο.

Επίσης το μετάλλευμα σε μορφή σφαιριδίων είναι αποξεστικό λόγω της μεγάλης πυκνότητας και σκληρότητάς του. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω η απόξεση λειτουργεί επιβαρυντικά λόγω της απομάκρυνσης του στρώματος οξειδίων που μπορεί να είναι προστατευτικό. Παράλληλα προκαλεί φθορές και εσοχές που συγκρατούν υγρασία αφού λόγω της μορφολογίας του είναι δύσκολο να απομακρυνθεί όλο το νερό, όπως για παράδειγμα μετά τον καθαρισμό του κύτους ή σε άλλες περιπτώσεις.

Από μελέτες που έχουν γίνει πάνω στο ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με την ύπαρξη υγρασίας σε πορώδη μέσα διαπιστώθηκε πως για λεπτόκοκκο μετάλλευμα σιδήρου με διάμετρο ως 1180 μm οι τιμές που αντιστοιχούν στους μεγαλύτερους ρυθμούς διάβρωσης είναι μεταξύ 60-90% της μέγιστης ποσότητας υγρασίας που μπορούν να συγκρατήσουν (Gardiner and Melchers, 2002). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει μια αναλογία αέριας και υγρής φάσης στην περιοχή που μεγιστοποιεί το φαινόμενο καθώς από τη μια εξασφαλίζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα μέσω του υγρού, ενώ από την άλλη υπάρχει επαρκής αερισμός που εξασφαλίζει

την ύπαρξη οξυγόνου. Σε υψηλότερες τιμές υγρασίας η κινητική του φαινομένου περιορίζεται από την κατανάλωση του διαθέσιμου οξυγόνου. Η ύπαρξη ιόντων χλωρίου και θείου είναι στις πιο πολλές περιπτώσεις αμελητέα.

Παρόλο που τα σφαιρίδια τακονίτη είναι συγκριτικά πολύ μεγαλύτερα από το μετάλλευμα που εξετάζει η μελέτη που προαναφέρθηκε μπορεί να θεωρηθεί ότι ισχύει και στην περίπτωση των σφαιριδίων τακονίτη. Αυτή η παραδοχή είναι αποδεκτή γιατί στη μεταφερόμενη μάζα υπάρχουν τρήματα τα οποία προέρχονται από την τριβή μεταξύ των σφαιριδίων. Τα σωματίδια μικρότερης διαμέτρου είναι φυσικό να μετακινούνται προς τον πυθμένα καθώς κυλούν ανάμεσα στα κενά που αφήνουν μεταξύ τους τα σφαιρίδια. Επιπλέον η ταλάντωση της μεταλλικής κατασκευής από τη λειτουργία της προωστήριας εγκατάστασης συμβάλει στη μετακίνηση του λεπτόκοκκου υλικού προς τα κάτω.



ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΠΙΚΑΘΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΠΑΝΩ ΣΤΟ ΕΛΑΣΜΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΥΘΜΕΝΑ

Οι μελέτες πάνω στην επίδραση που έχουν τα πορώδη μέσα, ως προς τη διάβρωση σε κοινό ναυπηγικό χάλυβα είναι εκτενείς. Ωστόσο δεν υπάρχουν τόσο πολλά δεδομένα αναφορικά με τους ναυπηγικούς χάλυβες υψηλής αντοχής, που τις τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιούνται πολύ περισσότερο, ειδικά για τα πλοία μεταφοράς ξηρού φορτίου χύδην. Αυτό συμβαίνει επειδή ειδικά για αυτόν τον τύπο πλοίων, η χρήση του χάλυβα υψηλής αντοχής μπορεί να μειώσει το πάχος ελασμάτων κατά 4 έως 9 mm χωρίς να μειώνεται η αντοχή.(Hua and Cheng, 2013)

5.1 Bulk Carrier Operation

Η διάβρωση των πλοίων μεταφοράς εμπορευμάτων χύδην, είναι ένα ζήτημα που απασχολεί ιδιαίτερα τόσο από την πλευρά της Ναυπήγησης, όσο και από την πλευρά της ασφαλούς λειτουργίας και βιωσιμότητας τους. Οι επιπλέον παράγοντες, πέραν του θαλάσσιου περιβάλλοντος και των συνθηκών λειτουργίας που ισχύουν σε όλους τους τύπους πλοίων, καθιστούν το σχεδιασμό και τη συντήρηση της μεταλλικής κατασκευής τους ιδιαίτερα σύνθετη. Αναφέρεται χαρακτηριστικά, η εναλλαγή του τύπου φορτίου με διαφορετική πυκνότητα, ποσότητα υγρασίας και χημικής σύστασης που επιδρούν ποικιλοτρόπως ως προς το χάλυβα από τον οποίο έχουν κατασκευαστεί τα ελάσματα των κοιτών.



Σχηματική αναπαράσταση μέση τομή πλοιού μεταφοράς ξήρου φορτιού χυδην

Τα υλικά κατασκευής της γάστρας των bulk carrier είναι ο κοινός ναυπηγικός χάλυβας και ο ναυπηγικός χάλυβας υψηλής αντοχής. Η χρήση του τελευταίου σε αρκετά τμήματα της μεταλλικής κατασκευής συνοδεύεται από πολλά πλεονεκτήματα. Λόγο της αυξημένης αντοχής του ως προς το βάρος του, επιτρέπει την εκλέπτυνση των κατασκευαστικών μερών και τη μείωση του συνολικού βάρους του άφορτου σκάφους, συντελώντας θετικά στη μεταφορική ικανότητα του πλοίου. Επιπλέον, τα λεπτότερα ελάσματα συγκολλούνται πολύ πιο εύκολα και οικονομικά από τα παχιά, λόγω μικρότερης απαίτησης σε διαμόρφωση των υπό συγκόλληση επιφανειών και των απαιτούμενων πάσων συγκόλλησης. Οι παραπάνω παράγοντες οδηγούν σε πιο γρήγορη και οικονομικότερη κατασκευή γάστρας παρά το αυξημένο κόστος του χάλυβα υψηλής αντοχής. Από την άλλη πλευρά η χρήση του καθιστά το φαινόμενο της διάβρωσης πιο επικίνδυνο αφού για ίδια μείωση του πάχους ελάσματος προκύπτει μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση της αντοχής. (Καρύδης Π., 2000) Για το λόγο αυτό πρέπει να εκτιμάται στο μέτρο του δυνατού η έκταση της διάβρωσης που θα προκύψει στη διάρκεια ζωής του πλοίου ώστε να σχεδιαστεί με κατάλληλο περιθώριο. Παράλληλα τα μέτρα προστασίας έναντι διάβρωσης μπορούν να μειώσουν την ταχύτητα της απώλειας μάζας εντός κάποιων ορίων.

5.2 Παράγοντες διάβρωσης των Bulk Carrier

Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν το ρυθμό διάβρωσης των πλοίων μεταφοράς χύδην φορτίου πέρα από τις συνθήκες της θάλασσας, θεωρούνται ο τύπος του φορτίου, ο χρόνος ερματισμού, η αποτελεσματικότητα των μέσων προστασίας, η πιθανότητα εγκλωβισμού θαλασσινού νερού, το επίπεδο οξυγόνου και η θερμοκρασία. Στην Εικόνα 17 φαίνονται τα κατασκευαστικά στοιχεία των κοιτών που διαβρώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό.

Τα ελάσματα που βρίσκονται πάνω από το 40% του ύψους του κύτους φέρουν προστατευτικές επιστρώσεις που στις περισσότερες περιπτώσεις εξασφαλίζουν ικανοποιητική προστασία. Οι υπόλοιπες όμως περιοχές δεν είναι δυνατό να συγκρατήσουν το επίστρωμα διότι το ίδιο το φορτίο, καθώς και τα φορτωεκφορτωτικά μέσα προκαλούν την απόξεση του από το χάλυβα ο οποίος εκτίθεται απευθείας στις συνθήκες του αμπαριού. Οι δεξαμενές έρματος και το ύφαλα εξωτερικά τμήματα προστατεύονται με συνδυασμό προστατευτικών επιστρωμάτων και ανοδίων ενώ τα έξαλα μόνο με επιστρώματα. (Gardiner and Melchers, 2003)



EIKONA 17

Περιοχές υψηλού ρύθμου διαβρώσης σε bulk carrier κai obo

Παραπάνω φαίνοτναι οι περιοχές της μεταλλικής κατασκευής που παρουδιάζουν πιο έντονα φαινόμενα διάβρωσης, για τα πλοία μεταφοράς ξηρού φορτίου χύδην και OBO. Οι επισημασμένες περιοχές αναφέρονται ακολούθως:

α) ενισχυτικά κεκλιμένου ελάσματος, άνω πλευρικής δεξαμενής

- β) κορμός νομέων στις άνω πλευρικές δεξαμενές (συγκολήσεις)
- γ) διαμήκη ενισχυτικά καταστρώματος
- δ) οπές αποστράγγισης και εγκοπές στους νομείς
- ε) συγκολλήσεις κατά συμβολή σε κορμούς νομέων
- στ) ένωση σταυρωτών συνδέσμων
- ζ) έλασμα φρακτής στα άνω άκρα διπύθμενων

η) νομείς, ιδιαίτερα στο κατώτερο, ανώτερο μέρος και στην απόληξη της βάσης του μπρακέτου στη θερμικά επηρεασμένη ζώνη

θ) περίπου στο 40% του ύψους των αμπαριών και των φρακτών (σύνηθες ύψος του φορτίου) (Καρύδης Π. , 2002)

Η διάβρωση στα bulk carrier συνήθως εμφανίζεται παρουσία μη όξινου ηλεκτρολύτη. Όταν δεν υπάρχει απόξεση της περιοχής, τα παραγόμενα υδροξείδια που παράγονται από την αντίδραση της διάβρωσης παραμένουν προσκολλημένα στην επιφάνεια. Το στρώμα των προϊόντων είναι πιθανό να περιορίσει την πρόσβαση του οξυγόνου στην περιοχή και με αυτόν τον τρόπο ο ρυθμός της διάβρωσης πέφτει. Ο ρυθμός διάβρωσης λοιπόν, είναι τις περισσότερες φορές μη γραμμικός λόγω της ποιότητας και του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης αλλά και λόγω της αλλαγής των συνθηκών του συστήματος.

Το έλασμα εσωτερικού πυθμένα είναι ίσως το πιο σημαντικό μέρος του κύτους ως προς τη διάβρωση καθώς όπως προαναφέρθηκε δεν δύναται να συγκρατήσει προστατευτικό επίστρωμα, ενώ η κάτω πλευρά του ορίζει τη δεξαμενή έρματος πυθμένα με ειδικές συνθήκες λειτουργίας. Η απόξεση από το φορτίο, της επάνω πλευράς του ελάσματος είναι επιβαρυντική, επειδή επιπροσθέτως δεν επιτρέπει τη διατήρηση προστατευτικού στρώματος οξειδίων. Επίσης λόγω του βάρους του μεταφερόμενου φορτίου το ανυποστήρικτο μήκος μεταξύ του ελάσματος μεταξύ των ενισχυτικών καμπυλώνεται, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις προκαλούνται πλαστικές παραμορφώσεις πχ λακκούβες από τη ρίψη σωμάτων μεγάλου βάρους από μεγάλο ύψος ή από φθορές των φορτωτικών μέσων. Αυτό έχει πολλές φορές ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται ρωγμές ή αποκόλληση στην προστατευτική επίστρωση που βρίσκεται στην κάτω πλευρά του ελάσματος που ορίζει τη δεξαμενή έρματος του διπύθμενου. Αν δεν αποκατασταθεί αυτή η φθορά η κάτω πλευρά του ελάσματος θα μείνει εκτεθειμένη στην κλειστή ατμόσφαιρα της δεξαμενής, όταν αυτή είναι άδεια ενώ όταν το πλοίο είναι ερματισμένο θα εκτίθεται σε στάσιμο θαλασσινό νερό.

Το κεκλιμένο έλασμα της κάτω πλευρικής δεξαμενής παρόλο που δε συγκρατεί προστατευτική επίστρωση δεν επιβαρύνεται το ίδιο με το έλασμα εσωτερικού πυθμένα. Από δεδομένα πλοίων 15 και 20 χρονών υπολογίστηκε ότι ο ρυθμός διάβρωσης είναι αντίστοιχα για έλασμα πυθμένα / κεκλιμένο έλασμα 0,14mm/year / 0,13mm/year και 0,13mm/year / 0,08mm/year. Η μέση μείωση του ρυθμού διάβρωσης των κεκλιμένων ελασμάτων συνοδευόταν από την παρουσία μαγνητίτη στο στρώμα οξειδίων ενώ στο έλασμα πυθμένα αυτό το στρώμα δεν υπήρχε

(Gardiner and Melchers, 2003). Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μικρότερη επιβάρυνση των ελασμάτων αυτών κατά την φόρτωση και εκφόρτωση.

5.3 Προέλευση Υγρασίας Στα Αμπάρια

Στο χώρου του φορτίου αυτής της κατηγορίας πλοίων υπάρχει ένα σχετικά υψηλό ποσοστό υγρασίας για μια σειρά από λόγους. Κατά την φόρτωση-εκφόρτωση του πλοίου εγκλωβίζεται θαλασσινός αέρας πλούσιος σε υγρασία. Όταν το φορτίο έχει μεγάλο ειδικό βάρος σημαντικό τμήμα του όγκου δεν καταλαμβάνεται από το φορτίο αλλά από αέρα με υγρασία. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει στο χώρο μια σημαντική μάζα ύδατος υπό την μορφή ατμών.



EIKONA 18

ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ "CARGO SWEAT" & "SHIP SWEAT"

Η πιο βασική πηγή υγρασίας στα κοίτη των πλοίων είναι το φορτίο. Ο όρος "cargo sweat" χρησιμοποιείται για να περιγραφεί το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης θερμού αέρα με υγρασία όταν έρθει σε επαφή με το κρύο φορτίο. Προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι το σημείο δρόσου του αέρα στα αμπάρια να είναι υψηλότερο από τη θερμοκρασία του φορτίου. Αυτό είναι πιθανότερο να συμβεί όταν το πλοίο έχει φορτώσει σε ψυχρό σχετικά κλίμα και ταξιδεύει σε πιο θερμό μέρος.

Αντίστοιχο φαινόμενο μπορεί να προκληθεί όταν θερμός αέρας έρθει σε επαφή με ψυχρά τμήματα της μεταλλικής κατασκευής στο εσωτερικό των κοιτών. Τα πιθανότερα σημεία για εμφάνιση "ship sweat" είναι στο εσωτερικό των πλευρικών ελασμάτων μεταξύ των top side tanks και στην κάτω πλευρά του καλύμματος στομίου. Στην περίπτωση που το πλοίο έχει φορτώσει σε θερμό κλίμα και εν πλω συναντήσει ψυχρά ρεύματα αέρα οι παραπάνω περιοχές θα κρυώσουν πιο γρήγορα από τις υπόλοιπες που "προστατεύονται" από απότομη μεταβολή θερμοκρασίας λόγο των top side tanks και του διπλού πυθμένα. (Cpt.Isbester, 2012)

Άλλη πηγή υγρασίας στο χώρο του φορτίου είναι η είσοδος σταγονιδίων θαλασσινού ύδατος από ανοίγματα των στομίων και τα ανοίγματα των συστημάτων αερισμού του φορτίου. Υγρασία επίσης μπορεί να έχει μείνει στα αμπάρια από ατελές στέγνωμα του χώρου μετά τον καθαρισμό και πλύσιμό του. Τέλος τα φορτία που μεταφέρονται δεν είναι απαλλαγμένα από υγρασία καθώς μπορεί να έχουν μορφολογία που ευνοεί τη συγκράτηση της.

Β. Πειραματικό Μέρος

6. Επιλογή Υλικού Και Προετοιμασία Δοκιμίων

Όπως προαναφέρθηκε το υλικό που επιλέχθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο ναυπηγικός χάλυβας υψηλής αντοχής AH36. Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού δικαιολογείται από τη χρήση για την οποία προορίζεται. Συγκεκριμένα, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η συμπεριφορά του έπειτα από παρατηρήσεις σε επίπεδο βιομηχανίας, όπου σε περιοχές της μεταλλικής κατασκευής όπου δεν είναι δυνατή η εφαρμογή προστατευτικών επιστρώσεων, το συγκεκριμένο υλικό παρουσίαζε γρήγορη διάβρωση. Από την άλλη οι χάλυβες υψηλής αντοχής είναι σήμερα από τα πιο διαδεδομένα υλικά για τη ναυπήγηση συμβατικών πλοίων μεταφοράς εμπορευμάτων. Η συμπεριφορά τους στη διάβρωση είναι σημείο διαφωνίας μεταξύ των εμπλεκομένων μερών που σχετίζονται με τη ναυπηγική και τη ναυτιλία.



ЕІКОМА 19

Ела
емата халува AH36 поу прооріzontai гіа наупнгікн хрн
ен

Τα δοκίμια κόπηκαν από μία μεταλλική πλάκα διαστάσεων 1000 X 1000 X 6 mm. Η πλάκα αρχικά είχε προστατευτική επίστρωση. Η κατεργασία κοπής που επιλέχθηκε είναι η υδροκοπή, η οποία πέρα από την ικανοποιητική ακρίβεια στις διαστάσεις είναι κατάλληλη για δοκιμές διάβρωσης διότι δεν επηρεάζει θερμικά την επιφάνεια κοπής. Οι διαστάσεις ήταν κοινές για όλα τα δοκίμια και ίση με 60 X 60 X 6 mm.

Το αρχικό έλασμα ήταν βαμμένο με προστατευτική επίστρωση. Τα πειράματα που ακολούθησαν αποσκοπούσαν στη μελέτη και χαρακτηρισμού του χάλυβα AH36 και όχι της προστατευτικής επίστρωσης. Για τον λόγο αυτό τα κομμένα δοκίμια πέρασαν στη συνέχεια από κατεργασία ψηγματοβολής. Με τον τρόπο αυτό, πέρα από την απομάκρυνση της επίστρωσης, επιτεύχθηκε σχετικά μεγαλύτερη ομοιομορφία μεταξύ της επιφάνειας των δοκιμίων αφού εξαλείφθηκαν διαφοροποιήσεις που υπήρχαν λόγω χτυπημάτων ή ατμοσφαιρικής διάβρωσης σε σημεία αστοχίας της επίστρωσης.



EIKONA 20

Στην Εικόνα 20 παρατηρείται εύκολα η μεταλλική λάμψη. Τα δοκίμια που έμειναν για ένα χρονικό διάστημα μετά την ψηγματοβολή αναξιοποίητα υπέστησαν ελαφρά ατμοσφαιρική διάβρωση, η οποία έγινε αντιληπτή από τη δημιουργία μικρών διάσπαρτων μαύρων στιγμάτων πάνω στην επιφάνεια. Για το λόγο αυτό κάποια από το δοκίμια πέρασαν εκ νέου από επιφανειακή κατεργασία. Πάνω αριστερά η αρίθμηση στη φωτογραφία διακρίνεται η αρίθμηση. Οι παράμετροι της ψηγατοβολής οδήγησαν σε δημιουργία μικρών κρατήρων στα σημεία πρόσπτωσης των κόκκων, που ήταν ορατοί με το μάτι. Έγιναν μετρήσεις τραχύτητας, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο παράρτημα.

7. Πείραμα Αλατονέφωσης

Σκοπός του πειράματος αλατονέφωσης είναι να προσδιοριστεί η συμπεριφορά ενός υλικού έναντι διάβρωσης. Η δοκιμή γίνεται μέσω τις έκθεσης του υπό μελέτη υλικού σε σταθερές επιθετικές συνθήκες διάβρωσης που εξασφαλίζονται από τη συσκευή. Η τοποθέτηση των δοκιμίων εντός του θαλάμου καθώς η προετοιμασία και ο καθαρισμός τους έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-B117. Το πρότυπο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως βάση για το σύνολο της πειραματικής διαδικασίας.

Κάποιες από τις πειραματικές διατάξεις που αξιοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν προτυποποιημένες κατά ASTM όπως και οι διαδικασίες μετρήσεων και αξιολόγησης αυτών. Μία από αυτές, ήταν η διάταξη της αλατονέφωσης, με εξοπλισμό του εργαστηρίου. Έγινε επίσης χρήση αυτοσχέδιων πειραματικών διατάξεων που στόχο είχαν την προσομοίωση των βιομηχανικών συνθηκών και επέτρεψαν να αξιολογηθούν πειραματικά υποθέσεις για τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στις σχετικές θαλάσσιες μεταφορές. Επίσης έδωσαν μία πρώτη εκτίμηση της αποτελεσματικότητας μεθόδων προστασίας της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου έναντι διάβρωσης σε ειδικές συνθήκες.

7.1 Διάταξη αλατονέφωσης

Η συσκευή αλατονέφωσης είναι μοντέλο 606/400-Ι, μονού θαλάμου και έχει κατασκευαστεί από την εταιρία Erichsen. Στην **Εικόνα 21** φαίνεται η εν λόγω διάταξη που αποτελείται από διαφορετικές συνεργαζόμενες συσκευές. Πιο αναλυτικά υπάρχει μία μηχανή με αεροσυμπιεστή και αεριοφυλάκιο που εξασφαλίζει την παροχή αέρα υψηλής πίεσης, καταναλώνοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Επιπλέον υπάρχει η κεντρική μονάδα με τη δεξαμενή, τα πλήκτρα ελέγχου η οποία συνδέει τα διάφορα μέρη και ρυθμίζει τις παραμέτρους λειτουργίας. Στη δεξαμενή τοποθετείται το διάλυμα νερού χλωριούχου νατρίου. Η κεντρική μονάδα τροφοδοτεί το θάλαμο, όπου τοποθετούνται με συγκεκριμένο τρόπο τα προς διάβρωση δοκίμια. Σκοπός του θαλάμου είναι να διατηρεί σταθερές συνθήκες διάβρωσης. Η κεντρική μονάδα τροφοδοτεί πεπιεσμένο αέρα και διάλυμα χλωριούχου νατρίου σε ακροφύσιο που βρίσκεται εντός του θαλάμου, σε αναλογία που ρυθμίζει ο χειριστής. Η παροχή του νέφους γίνεται με συνεχή τρόπο ώστε να υπάρχει συνεχόμενη ροή γύρω από τα δοκίμια. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να εκτονώνεται μέρος του νέφους μέσω ελεύθερου αγωγού. Επίσης για να μην υπάρχει υπερχείλιση αλατόνερου, ο θάλαμος διαθέτει αγωγό απομάκρυνσης της ποσότητας που λιμνάζει στο κάτω μέρος του.



Εικονά 21 Πειραματική διάταξη αλατονέφωσης

7.2 Σχεδιασμός Και Εκτέλεση Πειράματος Αλατονέφωσης

Σε πρώτη φάση καθορίζεται η περιεκτικότητα σε Χλωριούχο Νάτριο του διαλύματος με το οποίο τροφοδοτείται η δεξαμενή της αλατονέφωσης. Η τιμή είναι 5% NaCl (w/v) που αντιστοιχεί σε 1 kg NaCl σε 20 lt απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια τα δοκίμια που είχαν ζυγιστεί και αριθμηθεί τοποθετήθηκαν με κατάλληλο τρόπο εντός του θαλάμου αλατονέφωσης ώστε το σύνολο σχεδόν της επιφάνειας τους να είναι εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον, χωρίς όμως να υπάρχει επαφή μεταξύ τους, για αποφυγή γαλβανικών φαινομένων και αλληλεπίδρασης.



EIKONA 22

Topooetheh Jokimion eth Jiataeh ethpiehe the Ajatoneqqehe

Τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από το θάλαμο αλατονέφωσης ανά ομάδες των τριών για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης. Συγκεκριμένα οι χρόνοι που επιλέχθηκαν ήταν στις 17, 35, 53, 70 και 89 ημέρες. Από τις καμπύλες απώλειας βάρους όμως που παράχθηκαν στη συνέχεια έγινε αντιληπτό ότι τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις πρώτες ώρες έκθεσης και ο ρυθμός διάβρωσης δεν αποτυπώνονται ικανοποιητικά, επομένως κρίθηκε σκόπιμο να προστεθούν άλλα δύο σημεία στην καμπύλη που προέκυψαν από δύο επιπλέον ζευγάρια που παρέμειναν στο θάλαμο αλατονέφωσης για 8 και 12 ημέρες αντίστοιχα.

Τα δοκιμίων, κατά την απομάκρυνσή τους από το θάλαμο, εμβαπτίζοντας σε απιονισμένο νερό ώστε να καθαρίσουν από το διάλυμα χλωριούχου νατρίου και στη συνέχεια στεγνώθηκαν ώστε να επιβραδυνθεί το φαινόμενο της διάβρωσης. Τα δοκίμια με τα προϊόντα διάβρωσης ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας και στη συνέχεια καθαρίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-G1, για προετοιμασία καθαρισμό και αξιολόγηση δοκιμίων υπό διάβρωση.

Το πρότυπο ASTM-G1 αναφέρεται στη μεταχείριση μεταλλικών δοκιμίων χωρίς προστατευτικές επιστρώσεις και την αφαίρεση από αυτά των προϊόντων της διάβρωσης. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην αξιολόγηση της απώλειας μάζας και τις μετρήσεις σχετικές με τη διάβρωση με βελονισμούς.

Το ζητούμενο σε αυτή τη φάση είναι η αφαίρεση των στρωμάτων οξειδίων, χωρίς όμως να συμβαίνει σημαντική απώλεια μετάλλου βάσης (καθαρό μέταλλο που βρίσκεται μέσα από τη σκουριά). Αυτό είναι εφικτό με μηχανικές, χημικές, ηλεκτρολυτικές μεθόδους καθώς και με συνδυασμό τους. Στην παρούσα διπλωματική έγινε συνδυασμός μηχανικών και χημικής μεθόδου. Για το λόγο αυτό έγινε χρήση οξέος με αναστολέα που είναι ικανό να προσβάλει τα οξείδια χωρίς όμως να οδηγεί σε σημαντική απώλεια μάζας του μετάλλου βάσης. Αναλόγως με το χρόνο έκθεσης κάποια από τα δοκίμια είχαν διαβρωθεί σε μικρό βάθος με δημιουργία λεπτού επιφανειακού στρώματος οξειδίου ενώ άλλα με μεγαλύτερους χρόνους πέρα από λεπτό επιφανειακό στρώμα είχαν οξείδια σε μορφή κελυφώδους περιβλήματος. Στις τελευταίες περιπτώσεις, ο καθαρισμός ξεκινούσε με αφαίρεση με μηχανικό τρόπο των εξωτερικών στρωμάτων που ήταν ψαθυρά και έφευγαν εύκολα κατά τμήματα. Στη συνέχεια η διαδικασία ήταν όπως και στα υπόλοιπα δοκίμια δηλαδή με διαδοχική εμβάπτιση τους για δεδομένο χρονικό διάστημα και τρίψιμο με μαλακή βούρτσα κάτω από ρέον νερό. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν τρεις φορές διότι σύμφωνα με την πρόταση του προτύπου μετά την τρίτη επανάληψη της διαδικασίας και ζύγιση, υπολογίστηκε ότι η απώλεια μάζας είναι πολύ μικρότερη.



Number of Cleaning Cycles

EIKONA 23

ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΔΙΑΒΡΩΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΚΥΚΛΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Στην προκειμένη περίπτωση η τρίτη επανάληψη αντιστοιχεί ποιοτικά στο σημείο B. (ASTM, 2011)

7.3 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων Αλατονέφωσης

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων. Η ζύγιση των δοκιμίων έγινε αμέσως πριν εισαχθούν στον θάλαμο αλατονέφωσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη δεύτερη στήλη (Αρχική Μάζα). Στη συνέχεια ζυγίστηκαν αφού απομακρύνθηκαν από το θάλαμο και μετά την αφαίρεση της περισσότερης υγρασίας. Η τέταρτη στήλη προέκυψε από τη ζύγιση μετά τον καθαρισμό των οξειδίων. Με αφαίρεση της μάζας χωρίς προϊόντα από τη μάζα με προϊόντα προέκυψε η στήλη με τα βάρη των προϊόντων οξείδωσης. Η απώλεια μάζας προκύπτει προφανώς με αφαίρεση της μάζας χωρίς προϊόντα από την αρχική μάζα. Τέλος παρουσιάζεται η ποσοστιαία απώλεια μάζας και οι ώρες έκθεσης του κάθε δοκιμίου. Όλες οι τιμές μάζας είναι μετρημένες σε γραμμάρια.

Αριθμός Δοκιμίου	Αρχική Μάζα	Μάζα Με Προϊόντα	Μάζα Χωρίς Προϊόντα	Βάρος Προϊόντων	Απώλεια Μάζας	Ποσοστιαία Απώλεια	Ώρες Έκθεσης
15	175.738	175.720	174.967	0.753	0.771	0.439	192
58	172.936	173.690	172.192	1.498	0.744	0.430	192
59	178.943	179.985	178.010	1.975	0.933	0.521	288
60	176.772	178.220	175.640	2.580	1.132	0.640	288
16	176.540	179.050	173.040	6.010	3.500	1.983	408
17	171.600	173.940	168.470	5.470	3.130	1.824	408
20	174.220	176.250	171.050	5.200	3.170	1.820	408
18	174.740	177.130	170.440	6.690	4.300	2.461	840
19	175.400	177.880	171.880	6.000	3.520	2.007	840
21	174.060	176.510	168.970	7.540	5.090	2.924	840
22	174.520	180.350	164.990	15.360	9.530	5.461	1272
23	173.560	178.430	164.850	13.580	8.710	5.018	1272
24	176.280	181.700	167.250	14.450	9.030	5.123	1272
25	171.770	178.360	162.330	16.030	9.440	5.496	1680
26	176.870	183.500	166.890	16.610	9.980	5.643	1680
27	178.590	186.040	168.360	17.680	10.230	5.728	1680
28	175.000	180.750	164.220	14.820	11.290	6.451	2136
29	173.840	178.530	163.710	16.020	10.060	5.787	2136
30	174.140	179.800	163.780	16.530	9.920	5.697	2136

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΑΖΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ

Από τον παραπάνω πίνακα μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό ότι τα δοκίμια με προϊόντα διάβρωσης είχαν μεγαλύτερη συνολική μάζα από την αρχική. Αυτή η φαινομενική αύξηση μάζας οφείλεται προφανώς στη δημιουργία προϊόντων διάβρωσης, που δεν ξεπλένονται και προσφύονται στις εκτεθειμένες επιφάνειες. Η συσσώρευσή τους για μεγάλους χρόνους προκαλεί και διόγκωση των δοκιμίων. Αυτή η εικόνα αλλάζει μετά τον καθαρισμό των στρωμάτων οξειδίων όπου αποκαλύπτεται το αποτέλεσμα της διάβρωσης τόσο στο πάχος όσο και στην ωφέλιμη μάζα των δοκιμίων, μιας και είναι αυτή η οποία συμβάλει στη μηχανική αντοχή και τη γενικότερη λειτουργία ενός ελάσματος.

Ένα δεύτερο συμπέρασμα είναι όσο μεγαλώνουν οι χρόνοι έκθεσης τόσο μεγαλώνει και η απώλεια μάζας και αυξάνεται το βάρος οξειδίων όπως ήταν αναμενόμενο.

Ο αναλυτικός τρόπος παρουσίασης των τιμών όμως δε βοηθάει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την ποιοτική εξέλιξη του φαινομένου, την πιθανή εναλλαγή των μηχανισμών διάβρωσης και την εκτίμηση του ρυθμού της. Για το λόγο αυτό γίνεται προσεγγιστικός υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης για τους διάφορους χρόνους έκθεσης σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-G1. Ο ρυθμός διάβρωσης υπολογίζεται σε δεδομένη φάση, λαμβάνοντας υπόψιν τη συνολική διάβρωση που έχει λάβει χώρα μέχρι στιγμής. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωση για όλους τους διαφορετικούς χρόνους που βγήκαν δοκίμια από το θάλαμο αλατονέφωσης. Συγκεκριμένα ο ρυθμός δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$Corrosion Rate = \frac{K * W}{A * T * D}$$

Εξιέωση 12

Όπου,

- K=8.76* 10⁴, σταθερά που χρησιμοποιείται όταν το ζητούμενο αποτελέσματα είναι σε (mm/year)
- Τ ο χρόνος έκθεσης σε ώρες,
- A h epigáneia se cm^2 (upologísthke gewmetriká $A{=}220.820 cm^2)$
- W η απώλεια μάζας σε gr που θεωρήθηκε ίση με το μέσο όρο της απώλειας μάζας των δοκιμίων που βγήκαν σε ίδιο χρόνο
- D η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm³ που υπολογίστηκε 7.973 gr/cm³ διαιρώντας το μέσο βάρος με τις μέσες διαστάσεις των δοκιμίων, τιμή που αντιστοιχεί στις τιμές αναφοράς της βιβλιογραφίας.)

Ώρες Έκθεσης	192	288	408	840	1272	1680	2136
Ρυθμός Διάβρωσης	0.507	0.461	1.030	0.659	0.919	0.756	0.627

Πινακάς 4

Pyomos alabrashs se monases meigshs fiaxoys and xpono

Από τον πίνακα 4 γίνεται φανερό ότι παρόλο που οι συνθήκες έκθεσης είναι σταθερές δε συμβαίνει το ίδιο και με το φαινόμενο της διάβρωσης που δεν έχει σταθερό ρυθμό αλλά έχει σημαντικές διακυμάνσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο ξεκινά με σχετικά χαμηλό ρυθμό, της τάξης των 0.5 mm/year για τις πρώτες 288 ώρες ενώ αυξάνεται σημαντικά το επόμενο διάστημα ως 1.030 mm/year. Τελικά ο ρυθμός έχει τάση μείωσης για τους ακόμα μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης γεγονός που αποδίδεται στο μεγάλο πάχος οξειδίου που φαίνεται να λειτουργεί προστατευτικά για το μέταλλο βάσης. Από την άλλη, το οξείδιο αυτό δεν ήταν καθόλου ανθεκτικό κατά τον καθαρισμό πράγμα που δείχνει πως σε βιομηχανικές εφαρμογές και μάλιστα σε κύτος πλοίου δε θα μπορούσε να διατηρηθεί ώστε να λειτουργήσει προστατευτικά.

Σχετικά με την πορεία εξέλιξης του φαινομένου είναι απαραίτητο να λάβει κανείς υπόψη τη γραφική αναπαράσταση των καμπυλών απώλειας μάζας που προκύπτουν από τον πίνακα 1.

Μια πρώτη προσέγγιση μπορεί να γίνει αν λάβει κανείς το μέσο όρο απώλειας μάζας για κάθε χρόνο έκθεσης των δοκιμίων. Ωστόσο κρίνεται απαραίτητο να γίνει αναγωγή της απώλειας μάζας ως προς της εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων. Η ποσοστιαία μεταβολή μάζας ως προς το χρόνο δε δίνει επαρκείς πληροφορίες που να μπορούν να αξιοποιηθούν σε επόμενη έρευνα για σύγκριση της συμπεριφοράς έναντι διάβρωσης άλλου υλικού όταν τα δοκίμια έχουν διαφορετική μάζα και γεωμετρία. Αυτό συμβαίνει διότι το φαινόμενο της διάβρωσης δρα επιφανειακά. Τα δοκίμια της παρούσας εργασίας έχουν σχήμα παραλληλεπίπεδου με μέση μάζα ίση με 176,039 gr και μέση εξωτερική επιφάνεια ίση με 86,4 cm². Αν μια υποτιθέμενη μελλοντική έρευνα αποσκοπούσε να μελετήσει τη συμπεριφορά σε διάβρωση άλλου κράματος και χρησιμοποιούσε διαφορετικό δοκίμιο από αυτό με διαφορετικό λόγο μάζας προς επιφάνεια, δε θα μπορούσε να καταλήξει σε ασφαλή συμπεράσματα. Για το λόγο αυτό δίνονται τα σημεία της μέσης μεταβολής μάζας δια την μέση επιφάνεια, για κάθε χρόνο έκθεσης.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2

Mesh metaboah mazas fia aiaqopoys xponoys ekqeshs se aaatoneqqsh

Τα σημεία του παραπάνω διαγράμματος παρέχουν μία επακριβή και ποσοτικοποιημένη εικόνα για διάφορα στιγμιότυπα της έκθεσης του χάλυβα AH36 σε θάλαμο αλατονέφωσης και συνεπώς τη συμπεριφορά του σε διαβρωτικό θαλάσσιο περιβάλλον. Η συνένωση των παραπάνω σημείων με ευθύγραμμα τμήματα δεν παρέχει κάποια παραπάνω πληροφορία για την εξέλιξη του φαινομένου. Ακόμα κι αν γίνει χρήση πολυωνύμου τρίτου ή μεγαλύτερου βαθμού που περάνει από τα σημεία δε μας δίνει μια ικανοποιητική προσέγγιση για την πορεία εξέλιξης του φαινομένου και δεν έχει κάποια φυσική σημασία. Το ίδιο συμβαίνει και με τις παραμετρικές καμπύλες Splines. Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να προσεγγιστούν μέσω των εξισώσεων power, που στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε με χρήση του λογισμικού "Table Curves". Από το διάγραμμα 2 φαίνεται ότι η καμπύλη μεταβολής χρόνου μπορεί να διαχωρισθεί σε τρεις επιμέρους καμπύλες. Η πρώτη για χρόνους έκθεσης από 0 ως 288 ώρες, η δεύτερη από 288 ως 840 και η επόμενη από 840 ώρες μέχρι το τέλος του πειράματος.



$$\Delta$$
IAГРАММА 3



Στο διάγραμμα 3 φαίνεται η έναρξη του φαινομένου. Η εξίσωση από την οποία προκύπτει η καμπύλη είναι η power με παραμέτρους a=0.0137 και b=0.7639 όπως φαίνεται παραπάνω.

$$y = a x^b$$

Επίσης η τιμή της απόκλισης που δίνει το λογισμικό είναι πολύ μικρή αφού,

$$r^2 = 0.9827$$

Δηλαδή κοντά στη μονάδα. Ακολουθεί ο πίνακας με τα τις τιμές για το τμήμα (1) του διαγράμματος

Δοκίμιο	Δm (gr)	Ώρες				
-	0	0				
15	0.771	192				
58	0.744	192				
59	0.933	288				
60	1.132	288				
Harrison 5						

ΠΙΝΑΚΑΣ 5

Aπωλεία μαζάς δοκιμιών αλατονέφωσης (0 - 288 ωρes)

Για το δεύτερο τμήμα του διαγράμματος έγινε χρήση των στοιχείων του παρακάτω πίνακα.

Δοκίμιο	Δm (gr)	Ώρες
59	0.933	288
60	1.132	288
16	3.500	408
17	3.130	408
20	3.170	408
18	4.300	840
19	3.520	840
21	5.090	840
	П	

ΠΙΝΑΚΑΣ 6

Απωλεία μαζάς δοκιμιών αλατονέφωσης (288 - 840 ωρές)

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι το παρακάτω.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4

Καμπύλη απωλείας μαζάς για χρόνους εκθέσης 288 - 840 ώρες

Η καμπύλη που αναπαρίσταται παραπάνω είναι η Power(a,b) με a=0.676 και b=0.250. Η προσέγγιση είναι και σε αυτή την περίπτωση αποδεκτή με r^2 =0.927.

Για το τελευταίο τμήμα του διαγράμματος έγινε χρήση των στοιχείων του παρακάτω πίνακα.

Δοκίμιο	Δm (gr)	Ώρες
18	4.300	840
19	3.520	840
21	5.090	840
22	9.530	1272
23	8.710	1272
24	9.030	1272
25	9.440	1680
26	9.980	1680
27	10.230	1680
28	11.290	2136
29	10.060	2136

ΠΙΝΑΚΑΣ 7

ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ	(840 - 213	6 ΩΡΕΣ)
-------------------------------------	------------	----------------

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα.



Kamiiyah ahqaeias mazas fia xponoys ekoesh
s840 - 2136
 \mbox{spec}

Η καμπύλη που αναπαρίσταται παραπάνω είναι η Power(a,b) με a=1.235 και b=0.224.

Η προσέγγιση είναι πολύ καλή με r²=0.975.

Οι παραπάνω επιμέρους καμπύλες παρουσιάζονται σε μία κοινή στο διάγραμμα 6. Σε αυτό τα τμήματα (1), (2) και (3) είναι διακριτά μεταξύ τους και έχουν να κάνουν με την εναλλαγή των μηχανισμών διάβρωσης.



ΔІАГРАММА 6

καμπυλή απωλείας μαζάς αλατονέφωσης, με σύνενωση επιμέρους καμπυλών

Ακολουθούν φωτογραφίες από τα δοκίμια του πειράματος και σχετικός σχολιασμός με βάση την οπτική παρατήρηση των οξειδίων αλλά και της μορφολογίας της καθαρισμένης επιφάνειας μετά τον καθαρισμό τους.



EIKONA 24

ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΕΝΟ ΔΟΚΙΜΙΟ 15, ΔΟΚΙΜΙΟ 58 ΠΡΙΝ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΔΕΞΙΑ

Σε αυτή τη φωτογραφία φαίνονται δύο δοκίμια που αντιστοιχούν στο τμήμα (1) της καμπύλης και μάλιστα στο μικρότερο χρόνο έκθεσης. Αριστερά, το δοκίμιο 15, έχει καθαριστεί από τα προϊόντα οξείδωσης και έχει αποκατασταθεί σε μεγάλο βαθμό η μεταλλική λάμψη. Παρόλο που η διάβρωση δεν ήταν εκτεταμένη, το στρώμα οξειδίου ήταν αρκετά ανθεκτικό και απομακρύνθηκε με σχετική δυσκολία, ενώ μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί μακροσκοπικά ότι υπάρχουν περιοχές πιο λείες και πιο τραχείες. Η διάβρωση συνεπώς, δεν είναι ομοιόμορφη κατά την έκταση της επιφάνειας. Σχετικά με το δοκίμιο 58 που βρίσκεται στα δεξιά, είναι ορατό ότι υπάρχουν τμήματα που μέχρι αυτή τη φάση δεν έχουν οξειδωθεί άρα μέχρι στιγμής, μπορεί να υποτεθεί ότι αυτά τα τμήματα έχουν λειτουργήσει μόνο ως κάθοδοι. Το πιο σκούρο καφέ οξείδιο είναι κυρίαρχο ενώ υπάρχουν και τμήματα που το χρώμα είναι πιο ανοιχτό. Αντίστοιχη είναι η εικόνα για τα επόμενα δοκίμια του τμήματος (1) δηλαδή τα 59 και 60, με τη διαφορά ότι η φάση της πορτοκαλί σκουριάς που αναπτύσσεται όχι στο μέταλλο βάσης αλλά πάνω από το πιο σκούρο στρώμα σκουριάς είναι πιο εκτεταμένη σε σχέση με πριν. Είναι πιθανό η εναλλαγή του μηχανισμού διάβρωσης να συνδέεται με την ανάπτυξη αυτού του οξειδίου και ο δεύτερος μηχανισμός να δρα ήδη. Επίσης το μέταλλο βάσης έχει σχεδόν καλυφθεί από οξείδιο οπότε σε αυτή τη φάση το φαινόμενο της διάβρωσης έχει επιφέρει εναλλαγή ανόδου καθόδου στο σύνολο της ελεύθερης επιφάνειας των δοκιμίων. Η μορφολογία του μετάλλου βάσης μετά τον καθαρισμό ομοίαζε με αυτή των δύο προηγούμενων.



EIKONA 25

ΔΟΚΙΜΙΑ 59, 60 ΜΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Ακολουθούν φωτογραφίες των δοκιμίων που αντιστοιχούν στο τμήμα (2) της καμπύλης.



Εικονά 26 Δοκιμία από αριστερά 16, 17, 20 (408 ώρες εκθέσης)



ЕІКОМА 27

ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ 18, 19, 21 (840 ΩΡΕΣ ΕΚΘΕΣΗΣ)

Σε αυτούς τους χρόνους τα δοκίμια είναι καλυμμένα από στρώματα οξειδίου στο σύνολο της επιφάνειας τους. Το εξωτερικό στρώμα οξειδίου δεν είναι ανθεκτικό και αφαιρείται εύκολα ανά φύλλα με μηχανικές μεθόδους. Η διαφορά μεταξύ των δύο τελευταίων ομάδων που παρουσιάστηκαν, είναι ότι στη δεύτερη παρατηρείται λιγότερη ανοιχτή πορτοκαλί φάση πράγμα που ενδεχομένως οφείλεται στο ότι μέρος των οξειδίων που δεν είναι πλέον σταθερά και ανθεκτικά παρασύρεται λόγω βαρύτητας με το υγροποιημένο νέφος και ένα μέρος του μαζί με άλατα σχηματίζει διαμορφώσεις τύπου σταλακτίτη στο κάτω μέρος των δοκιμίων. Αυτή η τάση συνεχίζεται και στα δοκίμια που αντιστοιχούν στο τμήμα (3) της καμπύλης, κάποια από τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια.



Εικονά 28 δοκιμία από αριστέρα 22, 23, 24 (1272 ωρές εκθέσμς)



EIKONA 29

δοκιμία από αριστέρα 25, 26, 27 (1680 ωρές εκθέσης)

7.4 Μέτρηση γαλβανικού ρεύματος μεταξύ καθαρού μετάλλου και εκτεθειμένου σε αλατονέφωση

Στα πλαίσια αυτής της ηλεκτροχημικής δοκιμής έγινε χρήση δύο διαφορετικών δοκιμίων. Το #13 δεν είχε εκτεθεί σε διαβρωτικό περιβάλλον και η επιφάνειά του ήταν καθαρή όπως είχε διαμορφωθεί από την ψηγματοβολή. Το δοκίμιο #19 είχε εκτεθεί για 35 ημέρες στο θάλαμο αλατονέφωσης. Η πειραματική διάταξη αποτελούταν από τα δύο δοκίμια, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl), καλώδια, δοχείο με διάλυμα 3,5% NaCl(w/w), ποτενσιοστάτη και λογισμικό.

Ένα τμήμα των δοκιμίων βυθίστηκε στο διάλυμα ενώ το υπόλοιπο βρισκόταν πάνω από τη στάθμη ώστε να μπορεί να γίνει η στερέωσή του και να επιτευχθεί η συνδεσμολογία. Η επιφάνεια που εμβαπτίστηκε ήταν περίπου ίση και για τα δύο δοκίμια. Αυτό έγινε με εφαρμογή μονωτικής επίστρωσης σε συγκεκριμένο ύψος και περιέλιξη μονωτικής ταινίας. Ακολούθησε μέτρηση της επιφάνειας που εμβαπτίστηκε και υπολογισμός της πυκνότητας του χάλυβα.

Το δοκίμιο #19 καθαρίστηκε από οξείδια στο πάνω μέρος του ώστε να δημιουργηθεί ηλεκτρική επαφή. Συγκεκριμένα συνδέθηκε με το πράσινο άκρο του κύριου ζεύγους ακροδεκτών και με το μπλε άκρο του βοηθητικού ζεύγους ακροδεκτών. Το δοκίμιο #13 συνδέθηκε με το κόκκινο άκρο του κύριου ζεύγους και το άσπρο άκρο του βοηθητικού. Αυτή η συνδεσμολογία εξασφαλίζει τη γαλβανική σύνδεση, σε συνδυασμό με το λογισμικό που αφαιρεί την αντίσταση των καλωδίων. Το πράσινο και το κόκκινο άκρο μετράνε το ρεύμα που διαρρέει το ζεύγος, ενώ το μπλε με το άσπρο εξασφαλίζουν τη γαλβανική επαφή του ζεύγους μετάλλων, μηδενίζοντας τις ηλεκτρικές αντιστάσεις που παρεμβάλλονται μεταξύ τους. Το κοινό δυναμικό του γαλβανικού ζεύγους μετράται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl) συνδέοντας το ένα εκ των δύο δοκιμίων και το ηλεκτρόδιο αναφοράς με ένα επιπρόσθετο ζεύγος ακροδεκτών συνδεδεμένο με τον ποτενσιοστάτη.

Η επιφάνεια των δοκιμίων ήταν 49.8 cm² και η πυκνότητα υπολογίστηκε 7.8 gr/cm³. Η δοκιμή διήρκησε μία ώρα και ανά 2 δευτερόλεπτα καταγράφονταν οι τιμές ρεύματος και δυναμικού. Παρακάτω παρουσιάζεται το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του γαλβανικού ζεύγους.

Μία σημαντική πληροφορία που δίνει το διάγραμμα είναι το μεταφερόμενο ηλεκτρικό φορτίο που υπολογίζεται από το εμβαδό που ορίζει η καμπύλη του ρεύματος με τον άξονα του χρόνου. Η τιμή υπολογίζεται από το λογισμικό ίση με 1.198 C/cm².

Σχετικά με τη μορφή της καμπύλης μετά τα πρώτα δέκα λεπτά είναι ομαλή με ελαφρά τάση σταθεροποίησης της τιμής.

Το ρεύμα που καταγράφεται δείχνει πως όταν ένα κομμάτι καθαρού χάλυβα έρθει σε απεθείας ηλεκτρική επαφή - παρουσία υγρασίας - με ένα διαβρωμένο, θα αναπτυχθεί γαλβανικό ρεύμα μεταξύ τους. Θα αναπτυχθεί ροή ρεύματος από την άνοδο, δηλαδή το μέταλλο που είναι πιο ενεργό (μη εκτεθειμένο μέταλλο) προς την κάθοδο, που είναι το πιο ευγενές ή λιγότερο ενεργό μέταλλο (διαβρωμένο με συμπαγή οξείδια μέταλλο). Η ταχύτητα του φαινομένου εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων όπως ο λόγος των επιφανειών ανόδου – καθόδου και η συγκέντρωση ιόντων στον ηλεκτρολύτη που εξασφαλίζει τη ροή ρεύματος.



Galvanic Couple 13-19 // Unexposed -35 days Saltspray

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ, ΓΑΛΒΑΝΙΚΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΜΕΤΑΞΥ ΚΑΘΑΡΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΚΑΙ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟΥ ΣΕ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ

7.5 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Αλατονέφωσης

Όπως προαναφέρθηκε η καμπύλη αποτελείται από τρία διακριτά τμήματα, καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε διαφορετικό μηχανισμό διάβρωσης. Στην πραγματικότητα η εναλλαγή του μηχανισμού δε συμβαίνει σημειακά ως προς το χρόνο -δηλαδή ακαριαία- αλλά υπάρχει ένα χρονικό εύρος στο οποίο οι δύο μηχανισμοί συνυπάρχουν με τον προγενέστερο να αποσβένεται όσο ο μεταγενέστερος κερδίζει έδαφος. Συνεπώς τα δύο σημεία καμπής θα έπρεπε να αντικατασταθούν με καμπύλες ομαλής μετάβασης από τη μία καμπύλη στην άλλη. Ωστόσο δεν υπάρχει δυνατότητα να υπολογιστεί αυτό το τμήμα δεδομένου ότι δεν είναι δυνατό να λαμβάνονται μετρήσεις ανά πολύ μικρά χρονικά διαστήματα. Μια πιο ρεαλιστική εκδοχή της καμπύλης είναι αυτή που παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 8**.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8

καμπύλη απωλείας μαζάς αλατονέφως
ής, με εξομαλύνς
ή στα σημεία σύνενως
ής πωνεπιμέρους καμπύλων

Μια ακόμα παρατήρηση σχετίζεται με τις πρώτες ώρες του διαγράμματος, όπου θα ήταν αναμενόμενο να υπάρξει πιο απότομη έναρξη του φαινομένου. Η συγκεκριμένη φάση θα αποτυπωνόταν πολύ πιο αποτελεσματικά, αν το διάστημα 0 ως 190 ώρες είχε διαμεριστεί σε δύο ή τρία ίσα τμήματα, πράγμα που δεν έχει λόγω περιορισμένου πλήθους δοκιμίων.

Σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων, μετά τον καθαρισμό από τα προϊόντα της διάβρωσης, υπήρχε μεγάλη διαφορά σε σχέση με την αρχική κατάσταση προ έκθεσης. Παρατηρείται έντονη ανομοιομορφία με περιοχές όπου η διάβρωση έχει δημιουργήσει βαθουλώματα και το πάχος των δοκιμίων είναι τοπικά μειωμένο. Αυτές οι περιοχές πληθαίνουν για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης και έχουν μεγαλύτερο βάθος. Είναι προφανές από αυτή την περιγραφή ότι πρόκειται για διάβρωση με βελονισμούς. Όταν πρόκειται για πρακτική εφαρμογή αυτή η μορφή διάβρωσης είναι πιο επιζήμια σε σχέση με την ομοιόμορφη. Ο υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης σε μονάδες μείωσης πάχους ανά διαστάσεις. Η πρόβλεψη της μείωσης πάχους ενδέχεται να είναι εντός ορίων, όμως σε κάποιο σημείο όπου το πάχος

είναι μικρότερο λόγω βελονισμών, μπορεί να υπάρχει συγκέντρωση τάσεων που να οδηγήσει σε αστοχία.

Τέλος παρατηρείται ότι το φαινόμενο δεν είναι ομαλό αλλά υπάρχει εναλλαγή φάσεων όπου η διάβρωση είναι πιο επιθετική και άλλων στα οποία είναι λιγότερο. Σε μεγάλους χρόνους έκθεσης ο ρυθμός απώλειας μειώνεται αφού το οξείδιο παρεμβάλλεται μεταξύ μετάλλου βάσης και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Από την άλλη αυτό το στρώμα οξειδίου, δεν είναι αρκετά στιβαρό ώστε να θεωρηθεί ότι λειτουργεί προστατευτικά. Αντιθέτως με μικρής ενέργειας μηχανική καταπόνηση το στρώμα αποσπάται ανά μεγάλα τμήματα, αποκαλύπτοντας εσωτερικά στρώματα οξειδίου (καφέ ή μαύρο χρώμα) ή ακόμα και μέταλλο βάσης (μεταλλική λάμψη).

8. Πείραμα Εμβάπτισης Σε Λουτρό NaCl

Το πείραμα εμβάπτισης σε λουτρό γλωριούγου νατρίου γαρακτηρίζεται από απλότητα. Έχει ως σκοπό τη μελέτη της διάβρωσης του υλικού όταν αυτό βρίσκεται σε περιβάλλον θαλασσινού νερού. Είναι λιγότερο επιθετική μορφή διάβρωσης και το αναμενόμενο αποτέλεσμα είναι η παραγωγή καμπυλών απώλειας μάζας ως προς χρόνο με πολύ μικρότερες σχετικές τιμές. Το παρόν πείραμα δεν προσομοιάζει επακριβώς τη λειτουργία των ελασμάτων ενός πλοίου στη θάλασσα για μία σειρά από λόγους, όμως είναι απαραίτητο να γίνει για να δώσει αποτελέσματα που θα μπορούν να συγκριθούν με άλλες συνθήκες έκθεσης και τη συμπεριφορά του υλικού σε αυτές. Πιο συγκεκριμένα τα κατασκευαστικά μέρη του πλοίου που βρίσκονται κάτω από τη στάθμη της θάλασσας προστατεύονται με συνδυασμό μεθόδων. Για παράδειγμα τα εξωτερικά ελάσματα της γάστρας είναι πάντοτε προστατευμένα με ισχυρές επιστρώσεις ώστε ο χάλυβας να μην έρχεται σε άμεση επαφή με το θαλασσινό νερό, ενώ υπάρχουν και θυσιαζόμενα ανόδια. Το ίδιο συμβαίνει και σε εσωτερικά ελάσματα, όπως οι δεξαμενές έρματος που περιστασιακά γεμίζουν με θαλασσινό νερό. Η έλικα συνήθως προστατεύεται με σύστημα καθοδικής προστασίας όπως και διάφοροι αγωγοί θαλασσινού ύδατος. Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο το πείραμα της εμβάπτισης δεν προσομοιάζει επακριβώς τις συνθήκες λειτουργίας ελασμάτων του πλοίου είναι ότι το διάλυμα του πειράματος είναι αφενός στάσιμο και αφετέρου πεπερασμένης μάζας σε αντίθεση με το θαλασσινό νερό. Για το λόγο αυτό υπάρχει διαφορά στους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται όπως και στην οξύτητα αφού από την ίδια διεργασία ανεβαίνει η περιεκτικότητα σε ιόντα.

8.1 Διάταξη Πειράματος Εμβάπτισης

Για το πείραμα της εμβάπτισης χρησιμοποιήθηκαν αυτοσχέδια μέσα. Ένα ορθογώνιο δοχείο και ράβδοι από στις οποίες αναρτήθηκαν τα δοκίμια. Οι ράβδοι στερεώθηκαν στα τοιχώματα του δοχείου και πάνω τους τα δοκίμια δέθηκαν με σπάγκο με τέτοιο τρόπο ώστε να μην ακουμπούν στον πυθμένα. Στη συνέχεια το δοχείο γέμισε με διάλυμα 3,5% NaCl μέχρι το σημείο όπου τα δοκίμια ήταν πλήρως βυθισμένα σε αυτό. Για την εξασφάλιση σταθερών συνθηκών θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του πειράματος έγινε χρήση συσκευής που θέρμαινε απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία 30°C. Αυτό κυκλοφορεί μέσω σωληνώσεων και θερμαίνει το νερό μέσα σε μεγάλο δοχείο όπου τοποθετήθηκε το δοχείο που περιέχει το διάλυμα και τα δοκίμια.



EIKONA 30

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ

8.2 Σχεδιασμός Και Εκτέλεση Πειράματος Εμβάπτισης

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες των τριών. Επειδή η μάζα τους είναι σχετικά μεγάλη ενώ ο αναμενόμενος ρυθμός διάβρωσης μικρός, κρίθηκε σκόπιμο να εκτεθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα. Συνεπώς, απομακρύνθηκαν από το λουτρό στις 29, 59, 90, 120 ημέρες έκθεσης. Η θερμοκρασία του διαλύματος ελεγχόταν τακτικά και οι απώλειες από εξάτμιση αναπληρώνονταν όποτε ήταν απαραίτητο.

Στο πείραμα αυτό όπως και στο προηγούμενο τα δοκίμια εμβαπτίζονταν σε απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί το χλωριούχο νάτριο και στη συνέχεια απομακρυνόταν η υγρασία με χρήση διηθητικού χαρτιού. Κατά τη διαδικασία αυτή, μεγάλο μέρος των προϊόντων οξείδωσης απομακρύνονταν επομένως δεν υπήρχε τρόπος να μετρηθεί το βάρος τους. Για το λόγο αυτό η απώλεια μάζας υπολογίστηκε με αφαίρεση του βάρους μετά τη διάβρωση και τον καθαρισμό, από την αρχική μάζα των δοκιμίων

Ακολουθεί αναλυτικός πίνακας όπου παρουσιάζεται η αρχική μάζα, η μάζα μετά την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον και τον καθαρισμό των οξειδίων, η απώλεια μάζας εκφρασμένη απόλυτα, καθώς και η ποσοστιαία απώλεια, η απώλεια μάζας ως προς την ελεύθερη επιφάνεια και ο χρόνος έκθεσης σε μέρες. Οι τιμές μάζας είναι εκφρασμένες σε γραμμάρια. Η απώλεια μάζας ως προς την επιφάνεια είναι εκφρασμένη σε (gr/cm²)*10⁻³.

Αριθμός Δοκιμίου	Αρχική Μάζα	Μάζα Χωρίς Προϊόντα	Απώλεια Μάζας	Ποσοστιαία Απώλεια	Απώλ.Μάζ. /Επιφάνεια	Ημέρες Έκθεσης
1	179.16	178.68	0.48	0.268	5.556	29
2	176.65	176.27	0.38	0.215	4.398	29
3	174.06	173.69	0.37	0.213	4.282	29
4	175.11	174.38	0.73	0.417	8.449	59
5	177.67	176.51	1.16	0.653	13.426	59
6	181.11	180.36	0.75	0.414	8.681	59
7	176.44	175.29	1.15	0.652	13.310	90
8	173.77	172.72	1.05	0.604	12.153	90
9	172.3	171.21	1.09	0.633	12.616	90
10	174.05	172.56	1.49	0.856	17.245	120
11	177.17	175.66	1.51	0.852	17.477	120
12	174.02	172.51	1.51	0.868	17.477	120

Πινακάς 8

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΑΖΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ

Για την κατανόηση της εξέλιξης του φαινομένου και του ρυθμού της απώλειας μάζας, είναι απαραίτητη η γραφική αναπαράσταση της απώλειας μάζας ως προς το χρόνο. Και σε αυτήν την περίπτωση γίνεται αναγωγή ως προς την επιφάνεια των δοκιμίων.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9

ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ

Η διεργασία προσεγγίζεται μέσω της εξίσωσης:

 $y = \alpha x^b$

Όπου a = 0.0193 και b = 0.8536

Η προσέγγιση είναι αποδεκτή αφού $r^2 = 0.9436$

Από το διάγραμμα αλλά και από τις τιμές του πίνακα μπορεί να παρατηρηθεί ότι το δοκίμιο #5 παρουσιάζεται να έχει μεγάλη απώλεια μάζας σε σχέση με τα δοκίμια #4, #6 που αντιστοιχούν στον ίδιο χρόνο έκθεσης δηλαδή στις 59 ημέρες. Η απόκλιση αυτή μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή για τους λόγους που θα αναφερθούν στην ενότητα των συμπερασμάτων.

Μία άλλη παρατήρηση είναι ότι η καμπύλη δεν απέχει πολύ από ευθεία και ότι για τους υπόλοιπους χρόνους έκθεσης δεν υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη διασπορά των αποτελεσμάτων.

Ακολουθεί πίνακας με όπου παρουσιάζεται η απώλεια μάζας λόγω διάβρωσης σε mm μείωσης πάχους για χρονικό διάστημα ενός έτους.

Χρόνος Έκθεσης (ώρες)	696	1416	2160	2880
Ρυθμός Διάβρωσης (mm/year)	0.062	0.080	0.064	0.067

Πινακάς 9

Pyomos alabrashs se monases meigshs fiaxoys and xpono

Στη συνέχεια παρατίθεται φωτογραφικό υλικό με τα δοκίμια του πειράματος εμβάπτισης, στην κατάσταση που ήταν αμέσως πριν καθαριστούν από τα οξείδια.





ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΔΟΚΙΜΙΑ 2 ΚΑΙ 3 ΜΕΤΑ ΑΠΟ 29 ΗΜΕΡΕΣ ΕΚΘΕΣΗΣ ΠΡΙΝ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ

Οι φωτογραφίες είναι από τα δοκίμια #2 και #3 που εκτέθηκαν 29 ημέρες στο λουτρό χλωριούχου νατρίου. Η επιφάνεια τους έχει καλυφθεί πλήρως και ομοιόμορφα από λεπτό στρώμα οξειδίου μαύρου στρώματος. Μακροσκοπικά το οξείδιο αυτό μοιάζει με μαγνητίτη (Fe₃O₄). Το στρώμα οξειδίου δεν είναι καθόλου σταθερό, λόγω των συνθηκών κάτω από τις οποίες δημιουργήθηκε και μεγάλο του μέρος παρασύρεται εύκολα από το νερό κατά το ξέπλυμα. Πέρα από αυτό παρατηρείται και πορτοκαλί προϊόν οξείδωσης το οποίο δεν είναι σε στερεή φάση αλλά ως υγρή αδιάλυτη. Το μεγαλύτερο μέρος της συσσωρεύεται στον πυθμένα του δοχείου που περιέχει το λουτρό και τα δοκίμια, ενώ αυτό που φαίνεται στην **Εικόνα 31**
έχει συγκρατηθεί εκεί λόγω του σπάγκου που ήταν δεμένο το δοκίμιο, αφού δεν συγκρατείται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια.

Στην Εικόνα 32 φαίνονται οι δύο όψεις του δοκιμίου #3 αφού ξεπλύθηκε, χωρίς να γίνει χρήση χημικής μεθόδου για τον καθαρισμό των προϊόντων οξείδωσης. Σε μεγάλο μέρος της επιφάνειας έχει αποκατασταθεί το χρώμα που είχε ο χάλυβας πριν την οξείδωση. Φαίνεται επίσης ότι τα σημεία που ήταν σε επαφή με το σπάγκο να έχουν λιγότερα οξείδια και να οριοθετούν τέσσερις περιοχές σε κάθε πλευρά. Η περιοχή πάνω αριστερά στην αριστερή όψη είχε πιο σταθερό οξείδιο που εξηγείται από το γεγονός ότι η διάβρωση έχει προχωρήσει περισσότερο. Αυτό επιβεβαιώνεται από την παρατήρηση των δοκιμίων που έχουν εκτεθεί για περισσότερες ημέρες τα οποία είχαν μεγαλύτερη επιφάνεια με πιο σταθερό οξείδιο.



EIKONA 32

ΟΨΕΙΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 3 ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΜΕ ΝΕΡΟ

Ο καθαρισμός των δοκιμίων του πειράματος αυτού έγινε με εμβάπτιση σε οξύ με αναστολέα, μία φορά για το καθένα και στη συνέχεια με χρήση μαλακής βούρτσας και νερό. Η διαδικασία ήταν πολύ πιο σύντομη και εύκολη σε σχέση με αυτή του προηγούμενου πειράματος.

Η επιφάνεια στο τέλος του καθαρισμού δεν παρουσίαζε ανωμαλίες πέρα από τις αρχικές. Το χρώμα της επιφάνειας αποκαθίσταται λιγότερο μετά τον καθαρισμό όσο ο χρόνος έκθεσης μεγαλώνει. Από την παραπάνω περιγραφή προκύπτει το συμπέρασμα ότι πρόκειται για ομοιόμορφη διάβρωση, χωρίς να παρατηρείται για αυτούς τους χρόνους, ανάπτυξη βελονισμών.

Στην Εικόνα 33 παρουσιάζονται τα δοκίμια #7, #8 και #9 τα οποία αντιστοιχούν σε χρόνο έκθεσης ίσο με 90 ημέρες. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το στρώμα οξειδίου είναι πιο σταθερό και καθαρίζει πιο δύσκολα. Επίσης η καθαρισμένη επιφάνεια δεν έχει μεταλλική λάμψη αλλά το χρώμα της είναι πιο σκούρο και παρατηρούνται αχνές σκιές πάνω στο μέταλλο βάσης.



EIKONA 33

από αριστερά δοκιμία 7, 8 και 9 μετά από 90 ημέρες εκθέσης

8.3 Καμπύλη Tafel Καθαρού Χάλυβα AH36



```
ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ
```

Στην Εικόνα 34 (Xie et al., 2017) παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις από όπου προέκυψε η καμπύλη Tafel για το δοκίμιο #45,

χάλυβα υψηλής αντοχής AH36. Το ηλεκτρόδιο εργασίας συνεπώς, είναι ένα δοκίμιο αυτού του τύπου χάλυβα. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι αργύρου – χλωριούχου αργύρου, ενώ υπάρχει και ηλεκτρόδιο πλατίνας.

Η καμπύλη Tafel παρουσιάζεται σε αυτό το κεφάλαιο, διότι ο υπολογιζόμενος ρυθμός διάβρωσης αναμένεται να είναι συγκρίσιμος με το ρυθμό διάβρωσης που υπολογίστηκε από το πείραμα έκθεσης σε λουτρό NaCl. Ο ρυθμός διάβρωσης που υπολογίζεται αυτόματα από το λογισμικό, με τον τρόπο που περιγράφεται στο σχετικό κεφάλαιο, είναι ίσος με 0,038 mm/year. Ο αντίστοιχος ρυθμός που υπολογίστηκε από τη μεταβολή μάζας στο πείραμα υπολογίστηκε για τις διάφορες φάσεις από 0,062 έως 0,080 mm/year. Τα αποτελέσματα κυμαίνονται στην ίδια τάξη μεγέθους όμως ο ρυθμός που υπολογίστηκε από την έκθεση σε λουτρό NaCl είναι αρκετά μεγαλύτερος. Όπως είναι γνωστό η ηλεκτροχημική μέτρηση, η οποία είναι μία επιταχυνόμενη μέθοδος, δεν είναι ποτέ δυνατό να δώσει ακριβείς τιμές που να επαληθεύονται από έκθεση σε πραγματικό χρόνο, παρά μόνο δίνουν μια αρχική πρόβλεψη για το πώς αναμένεται να συμπεριφερθεί το κάθε υλικό ως προς τη διάβρωση. Αυτό συμβαίνει για μια σειρά παραγόντων οι οποίοι ισχύουν και σε αυτή την περίπτωση. Για παράδειγμα στην έκθεση σε πραγματικό χρόνο υπάρχει δημιουργία οξειδίων με αυθόρμητο τρόπο τα οποία υπό συνθήκες μπορεί να λειτουργούν προστατευτικά. Επίσης η περιεκτικότητα σε οξυγόνο μπορεί να είναι διαφορετική στις δύο περιπτώσεις μιας και καταναλώνεται, μεταβάλλοντας έτσι το περιβάλλον.

Στην αρχή της δοκιμής, έγινε μέτρηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. η τιμή που μετρήθηκε είναι ίση με $E_{oc} = -0,6506V$. Συνεπώς η σάρωση έγινε για τιμές δυναμικού μεταξύ -878,8 και -488,4mV. Στο λογισμικό εισήχθησαν οι τιμές πυκνότητας και ελεύθερης επιφάνειας του δοκιμίου.

Η απότομη μεταβολή που παρουσιάζει η καμπύλη που ορίζουν τα σημεία των μετρήσεων, οφείλεται στη λογαριθμική κλίμακα, η οποία είναι αναπόφευκτη λόγω του μεγάλου εύρους τιμών ρεύματος που εξετάζονται. Σε αντίθετη περίπτωση δε θα ήταν λογική η απότομη – ακαριαία μεταβολή. Όπως φαίνεται από το σχήμα η κλίση του άνω κλάδου είναι πιο μικρή σε σχέση με τον κάτω για το λόγο αυτό η τιμή BetaA = 64,8 mV/Decade είναι μικρότερη από την αντίστοιχη BetaB = 163,3 mV/Decade.

Το ρεύμα διάβρωσης υπολογίστηκε έμμεσα $I_{corr} = 3,165 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Τέλος η αντίσταση έναντι πόλωσης που χαρακτηρίζει το υλικό, υπολογίστηκε $Rp = 6,366 \cdot 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$. Όσο πιο μεγάλη είναι αυτή η τιμή τόσο πιο μεγάλη είναι η αντίσταση έναντι διάβρωσης του υλικού.





Δ IAГРАММА 10



8.4 Συμπεράσματα Πειράματος Εμβάπτισης

Το πείραμα εμβάπτισης σε λουτρό χλωριούχου νατρίου συνιστά μια λιγότερο επιθετική και γρήγορη δοκιμή διάβρωσης. Επίσης ο ρυθμός απώλειας μάζας δείχνει ότι το φαινόμενο εξελίσσεται χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις. Από την άλλη από το χρώμα και τη σταθερότητα των οξειδίων στα διάφορα τμήματα που ορίζει ο σπάγκος πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων, διαχωρίζονται οι περιοχές που έχουν λειτουργήσει ανοδικότερα. Με την πάροδο του χρόνου οι περιοχές εναλλάσσονται και τελικά όλες οι περιοχές αποκτούν πιο σταθερό οξείδιο που αντιστοιχεί σε πιο προχωρημένη διάβρωση.

Σχετικά με τη διακύμανση τιμών γύρω από τη μέση τιμή έχει ήδη αναφερθεί η παρατήρηση του δοκιμίου #5. Αναφορικά με τις συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος πρέπει να ληφθούν υπόψη τα εξής :

a) Τα δοκίμια παρόλο που έχουν κοπεί με αυτοματοποιημένη διαδικασία υγροκοπής δεν είναι ίδια μεταξύ τους. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις μάζας όπου υπάρχουν διακυμάνσεις και οφείλεται πέρα από την πεπερασμένη ακρίβεια της προαναφερθείσας κατεργασίας και στη μορφολογία του ελάσματος που έχει διακυμάνσεις στο πάχος και στην καμπυλότητα. β) Η κατεργασία της κοκκοβολής δεν έγινε αυτοματοποιημένα αλλά χειροκίνητα. Επίσης κατά τη διάρκεια της κατεργασίας το μέγεθος των κόκκων δεν έμενε σταθερό αλλά συνεχώς μειούμενο μέχρι τη συμπλήρωση νέας ποσότητας. Επίσης ο προσανατολισμός και η απόσταση εκτόξευσης κόκκων από το ακροφύσιο δεν ήταν σταθερή παρά τις προσπάθειες του χειριστή. Συνεπώς η τραχύτητα και η απώλεια μάζας των δοκιμίων είχε και αυτή κάποια διακύμανση.

γ) Ο καθαρισμός των δοκιμίων παρά την τήρηση σταθερού χρόνου εμβάπτισης στο οξύ με αναστολέα δεν μπορεί να θεωρηθεί απόλυτα όμοια για όλα τα δοκίμια. Αυτό συμβαίνει διότι η δραστικότητα του διαλύματος μειώνεται όσο η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το σημείο όπου αυτό αντικαθίσταται με νέο.

Από τα **α** και **β** προκύπτει ότι η ελεύθερη επιφάνεια του κάθε δοκιμίου είναι διαφορετική λόγω τραχύτητας καμπυλότητας και διαστάσεων. Μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια από το μέσο όρο οδηγεί σε επιτάχυνση του φαινομένου και υπερτίμηση της τιμής απώλειας μάζας. Σε αντίθετη περίπτωση συμβαίνει υποτίμηση του φαινομένου. Από το γ προκύπτει ότι όταν το διάλυμα είναι πιο δραστικό οδηγεί σε αποτελεσματική απομάκρυνση των οξειδίων με τον κίνδυνο όμως αυτό να συνοδεύεται από αυξημένη προσβολή του μετάλλου βάσης και μεγάλη συνολική απώλεια μάζας. Όταν το διάλυμα είναι πιθανό να είναι λιγότερο αποτελεσματική απομάκρυνση των αριστικό σημαντική απομάκρυνση των σχειδίων με τον κίνδυνο όμως αυτό να συνοδεύεται από αυξημένη προσβολή του μετάλλου βάσης και μεγάλη συνολική απώλεια μάζας μετάλλου βάσης όμως είναι πιθανό να είναι λιγότερο αποτελεσματική η απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης.

Οι παραπάνω παράγοντες επιδρούν στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων αλλά μπορούμε να υποθέσουμε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις αλληλοαναιρούνται ενώ σε άλλες όπως στην περίπτωση του δοκιμίου #5 να επιδρούν αθροιστικά. Για το λόγο αυτό σε συνδυασμό με την τυπική αρίθμηση, ζύγιση και μεταχείριση των δοκιμίων δε θεωρείται πως έχει συμβεί κάποιο σφάλμα πέρα από αυτά που προαναφέρθηκαν.

9. Πείραμα Διάβρωσης Παρουσία Μεταλλεύματος

Το πείραμα αυτό αποσκοπεί στην εξειδικευμένη μελέτη του ζητήματος που εστιάζει η παρούσα διπλωματική και είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του χάλυβα υψηλής αντοχής έναντι διάβρωσης σε συνθήκες μεταφοράς μεταλλεύματος σε κύτος πλοίου. Οι συνθήκες του πειράματος πρέπει να είναι κατάλληλες ώστε να προσομοιάζουν αυτές των πραγματικών συνθηκών που επικρατούν στα αμπάρια ενός πλοίου μεταφοράς χύδην φορτίου. Παρόλο που δεν μπορούν να αντιγραφούν πιστά, το πείραμα μπορεί να δώσει μια ικανοποιητική εκτίμηση για το μέγεθος και την ταχύτητα της διάβρωσης που συμβαίνει στην πραγματικότητα. Πέρα από το πρότυπο ASTM-G1 δε γίνεται χρήση κάποιου άλλου προτύπου, και η πειραματική διάταξη είναι αυτοσχέδια. Στόχος και σε αυτή την περίπτωση είναι πέρα από την οστική παρατήρηση των οξειδίων και της μορφολογίας που αποκτά το μέταλλο βάσης μετά τη διάβρωση, να παραχθεί η καμπύλη απώλειας μάζας – χρόνου και να προκύψει μια συνολική αξιολόγηση.

Οι βασικοί παράμετροι που ελήφθησαν υπόψη σχετικά με το σχεδιασμό του πειράματος είναι ότι κατά τη μεταφορά μεταλλεύματος ισχύουν τα παρακάτω:

- Το έλασμα εσωτερικού πυθμένα για λόγους που προαναφέρθηκαν δεν είναι δυνατό να διατηρήσει πάνω του καμία προστατευτική επίστρωση, συνεπώς εκτίθεται άμεσα στο διαβρωτικό περιβάλλον του αμπαριού.
- 2. Μέσα στο αμπάρι και ειδικά προς τον πυθμένα επικρατούν σε γενικές γραμμές σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και η σχετική υγρασία ακόμα και με χρήση του εξοπλισμού δεν μπορεί να πάρει χαμηλές τιμές. Επίσης είναι σε μεγάλο βαθμό κλειστό σύστημα χωρίς ιδιαίτερη ανανέωση αέρα και επίσης δεν υπάρχει φως.
- 3. Το έλασμα εσωτερικού πυθμένα δεν είναι λείο ούτε επίπεδο αλλά από τις υπηρεσιακές λειτουργίες του πλοίου πέρα από καμπυλότητα αποκτά και εσοχές (λακκούβες) ακόμα και βαθιές χαραγές από όπου το νερό είναι δύσκολο να απομακρυνθεί.

9.1 Διάταξη Πειράματος Διάβρωσης Παρουσία Μεταλλεύματος

Η διάταξη του πειράματος ήταν ιδιαίτερα απλή και λειτουργική. Μέσα σε δοχείο από πολυμερές υλικό τοποθετήθηκαν με δεδομένη διάταξη τα δοκίμια του χάλυβα, ώστε να είναι αναγνωρίσιμα ακόμα κι αν σβηστεί από τη διάβρωση ο αριθμός που είχε χαραχθεί πάνω τους. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στο να μην υπάρχει επαφή μεταξύ των δοκιμίων ώστε να μην ευνοηθεί η ανάπτυξη γαλβανικών φαινομένων μεταξύ τους.

Στη συνέχεια το δοχείο εμπλουτίστηκε με υγρασία με άμεσο ψεκασμό του μεταλλεύματος με νερό βρύσης. Επί της ουσίας στις πραγματικές συνθήκες τα υπολείμματα υγρασίας στα αμπάρια αυτών των πλοίων προέρχεται από το ξέπλυμα με γλυκό νερό αφού πρώτα έχει γίνει καθαρισμός με θαλασσινό. Επομένως το εσωτερικό περιβάλλον του κύτους δεν είναι απόλυτα απαλλαγμένο από την ύπαρξη αλάτων. Για το λόγο αυτό δε χρησιμοποιήθηκε θαλασσινό νερό. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το μετάλλευμα σε μορφή μικρών σφαιρών (pellets) απορροφά μεγάλη ποσότητα υγρασίας. Όταν ψεκάζεται αρχικά, οι σφαίρες γυαλίζουν, ενώ μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα αυτή η εμφανής στρώση νερού απορροφάται προς το εσωτερικό και το μετάλλευμα παραμένει νωπό. Τέλος το δοχείο κλείνει με τέτοιο τρόπο που δεν είναι δυνατή η συνεχής ανανέωση ατμοσφαιρικού αέρα και η γρήγορη απώλεια υγρασίας, όπως επίσης και η διέλευση του φωτός.

Τα δοκίμια και σε αυτήν την περίπτωση έχουν χωριστεί σε τέσσερις ομάδες των τριών. Οι χρόνοι έκθεσής τους είναι οι 31, 61, 91 και 144 ημέρες δηλαδή εξάγονται περίπου ανά ένα μήνα.

Στη φωτογραφία που ακολουθεί φαίνεται το δοχείο με το μετάλλευμα αμέσως μετά τον ψεκασμό με νερό. Κάτω από το μετάλλευμα υπάρχουν τα χαλύβδινα δοκίμια.



EIKONA 35

ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΜΕ ΥΓΡΑΣΙΑ

9.2 Εκτέλεση Και Αποτελέσματα Πειράματος Διάβρωσης Με Μετάλλευμα

Στο πείραμα αυτό όπως και στο προηγούμενο τα δοκίμια μετά την εξαγωγή τους από την πειραματική διάταξη εμβαπτίζονταν σε απιονισμένο νερό ώστε να ανακοπεί η διάβρωση και στη συνέχεια απομακρυνόταν η υγρασία με χρήση διηθητικού χαρτιού.

Ο καθαρισμός τους έγινε με τον τρόπο που αναφέρθηκε στο πείραμα της αλατονέφωσης. Δηλαδή τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν για δεδομένο χρόνο στο οξύ με αναστολέα και έπειτα καθαρίστηκαν με βούρτσα. Η διαδικασία επαναλήφθηκε έως ότου τα δοκίμια καθαρίσουν ικανοποιητικά.

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις βάρους των δοκιμίων πριν την έκθεσή τους, αμέσως μετά, καθώς επίσης και μετά την απομάκρυνση των προϊόντων οξείδωσης.

Χρόνος Έκθεσης (ώρες)	744	1464	2184	3456
Ρυθμός Διάβρωσης (mm/year)	0.144	0.118	0.126	0.106

Αριθμός Δοκιμίου	Αρχική Μάζα	Μάζα Με Προϊόντα	Μάζα Χωρίς Προϊόντα	Απώλεια Μάζας	Ποσοστιαία Απώλεια	Ημέρες Έκθεσης
57	176.67	177.67	175.64	1.03	0.583	31
56	179.27	180.03	178.42	0.85	0.474	31
55	174.4	175.13	173.7	0.7	0.401	31
54	173.83	175.52	172.71	1.12	0.644	61
53	176.87	178.44	175.53	1.34	0.758	61
52	175.21	176.91	173.55	1.66	0.947	61
51	179.93	181.14	177.73	2.2	1.223	91
50	176.25	177.84	173.97	2.28	1.294	91
49	181.48	183.06	179.26	2.22	1.223	91
48	174.33	174.16	171.65	2.68	1.537	144
47	181.51	180.64	178.27	3.24	1.785	144
46	174.66	175.34	171.77	2.89	1.655	144

Πινακάς 10

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΑΖΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ

Είναι φανερό από τα στοιχεία του πίνακα ότι πρόκειται για ποιο επιθετική μορφή διάβρωσης σε σχέση με αυτή της έκθεσης σε λουτρό χλωριούχου νατρίου. Μια πρώτη εικόνα μπορεί να δοθεί από την τοποθέτηση των σημείων σε ένα διάγραμμα μέσης απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο έκθεσης.

Από το Διάγραμμα 10 φαίνεται ότι η προσέγγιση όλης της χρονικής ιστορία του φαινομένου με μία μόνο καμπύλη Power δεν μπορεί να είναι ικανοποιητική. Για τους χρόνους και το πλήθος των ομάδων δοκιμίων που δίνονται, η προσέγγιση μπορεί να γίνει με δύο εξισώσεις power. Η μία για χρόνους από 0 ως 61 ημέρες και η επόμενη για χρόνους από 61 έως το τέλος δηλαδή 144 ημέρες.

Ακολουθούν τα διαγράμματα 11, 12 και 13 που περιέχουν με τη σειρά το σύνολο των σημείων, την πρώτη και δεύτερη power καμπύλη.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11

ΜΈΣΕΣ ΤΙΜΈΣ ΑΠΩΛΕΊΑΣ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΊΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Δοκίμιο	Δm (gr)	Ώρες
-	0	0
57	1.03	744
56	0.85	744
55	0.7	744
54	1.12	1464
53	1.34	1464
52	1.66	1464

Πινακάς 11

APPAREAR MAZAS AOKIMION FIA XPONOYS EKOESHS (0 - 1464 $\mbox{spec})$



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12

καμπυλή απωλείας μαζάς (0 - 1464 ωρές)

Δοκίμιο	Δm (gr)	Ώρες
54	1.12	1464
53	1.34	1464
52	1.66	1464
51	2.20	2184
50	2.28	2184
49	2.22	2184
48	2.68	3456
47	3.24	3456

Πινακάς 12

ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΕΚΘΕΣΗΣ (1464 - 3456 ΩΡΕΣ)



καμπύλη απώλειας μαζάς (1464 - 3456 ωρές)

Η προσέγγιση στα δύο παραπάνω τμήματα της καμπύλης με εξισώσεις Power είναι πολύ καλή όπως αναμενόταν αφού αποτελούνται από τρεις ομάδες σημείων.

Και σε αυτήν την περίπτωση επισημαίνεται πως το φαινόμενο στην πράξη δεν είναι δυνατό να έχει τέτοια ακαριαία μεταβολή στο ρυθμό της. Επί της ουσία στην περιοχή που τελειώνει το πρώτο και ξεκινάει το δεύτερο τμήμα της καμπύλης υπάρχει συνδυασμός των δύο μηχανικών και ο δεύτερος κερδίζει έδαφος σταδιακά όσο ο πρώτος υποχωρεί.

9.3 Οπτική Παρατήρηση Και Συμπεράσματα Πειράματος Διάβρωσης Με Μετάλλευμα

Τα δοκίμια που φαίνονται στην **Εικόνα 36** έχουν εκτεθεί 744 ώρες και αντιστοιχούν στο πρώτο τμήμα της καμπύλης. Είναι με τη σειρά από αριστερά τα #57, #56 και #57.



EIKONA 36

and apistepa 57, 56, 55 mpin ton kaqapismo (744 \mbox{mpes} ekqeshs)

Κατά την εξαγωγή τους από την πειραματική διάταξη έγινε αντιληπτό ότι οι σφαίρες μεταλλεύματος είχαν κολλήσει πάνω στα δοκίμια και απομακρύνθηκαν με σχετική δυσκολία. Μαζί τους αποσπάστηκε και ένα τμήμα στρώματος οξειδίου που είχε αναπτυχθεί μεταξύ του μεταλλεύματος και του δοκιμίου, αποκαλύπτοντας το μέταλλο βάσης. Το ίδιο συνέβη σε όλες τις ομάδες δοκιμίων όπως και σε αυτά που παρουσιάζονται στην Εικόνα 37



EIKONA 37

and apistepa 51, 50, 49 mpin ton ka@apismo (2184 $\mbox{$\Omega$Pes}$ ek@eshs)

Τα παραπάνω είναι με τη σειρά από τα αριστερά τα #51, #50 και #49 που αντιστοιχούν σε 2184 ώρες έκθεσης. Και στις δύο εικόνες πέρα από τα σημεία πάνω στα οποία είχαν «κάτσει» οι σφαίρες μεταλλεύματος, παρατηρείται ένα σχετικά παχύ σκουρόχρωμο στρώμα. Από το μέγεθος του, καθώς και από το γεγονός ότι δε μεταβάλλεται αισθητά όσο ο χρόνος έκθεσης μεγαλώνει μπορούμε να συμπεράνουμε ότι δεν αποτελείται εξολοκλήρου από οξείδια που παρήχθησαν κατά την πειραματική διαδικασία, αλλά επίσης και από σκόνη μεταλλεύματος που έχει παρασυρθεί προς την επιφάνεια. Πρόκειται επίσης για προϊόν οξείδωσης αφού αυτή η σκόνη προέρχεται από τις σφαίρες μεταλλεύματος που είναι σίδηρος σε οξειδωμένη μορφή.

Από την άλλη δεν ισχύει ότι η επιφάνεια του μετάλλου βάσης είναι η ίδια επειδή το οξείδιο φαινόταν να έχει την ίδια μορφή για τους διάφορους χρόνος έκθεσης. Μετά την απομάκρυνση του στρώματος οξειδίων η επιφάνεια των δοκιμίων #56 και #53 είναι όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα από αριστερά προς τα δεξιά με τη σειρά που αναφέρθηκαν.



EIKONA 38

ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ 56 (744 ΩΡΕΣ) ΚΑΙ 53 (1464 ΩΡΕΣ) ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ

Η μορφή της διάβρωσης είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις και δεν είναι άλλη από διάβρωση με βελονισμούς. Τα όρια των βελονισμών φαίνονται από τα κατάλοιπα οξειδίων που δεν ήταν δυνατό να απομακρυνθούν, καθώς και από την εναλλαγή των αντανακλάσεων που οφείλεται στα βαθουλώματα που οι βελονισμοί έχουν δημιουργήσει.

Η διαφορά μεταξύ των δύο δοκιμίων έγκειται στο πλήθος των βαθουλωμάτων και στο ποσοστό της επιφάνειας που έχει επηρεασθεί από αυτά. Το δοκίμιο #56 αντιστοιχεί στο πρώτο τμήμα της καμπύλης, με χρόνο έκθεσης 744 ώρες. Οι βελονισμοί σε αυτό το στάδιο έχουν αναπτυχθεί γύρω από τα σημεία επαφής με το μετάλλευμα ενώ υπάρχουν περιοχές που δε φαίνονται να έχουν διαβρωθεί. Αντίθετα το δοκίμιο #53 που αντιστοιχεί σε 1464 ώρες έκθεσης έχει σχηματισμένους βελονισμούς στο σύνολο σχεδόν της επιφάνειάς του. Το δοκίμιο αυτό αποτυπώνει το σημείο όπου ο μηχανισμός διάβρωσης αλλάζει. Πλέον οι βελονισμοί έχουν

αρχίσει να αναπτύσσονται όχι μόνο στα σημεία επαφής με το μετάλλευμα αλλά στο σύνολο της επιφάνειας και οι περιοχές που δρούσαν ως άνοδοι μετατρέπονται σε καθόδους και το αντίστροφο. Με αυτόν τον τρόπο εξηγείται και η αλλαγή στο ρυθμό απώλειας μάζας που παρατηρείται στο διάγραμμα.

Τα δοκίμια με μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης, είχαν επιφάνεια που οι βελονισμοί ήταν ακόμα πιο έντονοι και βαθιοί. Όπως προαναφέρθηκε και στα συμπεράσματα για το πείραμα της αλατονέφωσης, όσο πιο έντονοι είναι οι βελονισμοί τόσο πιο επικίνδυνο γίνεται τι φαινόμενο.

Από το ρυθμό απώλειας μάζας φαίνεται ότι αυτή η μορφή διάβρωσης είναι πιο επιθετική από την εμβάπτιση σε λουτρό NaCl και λιγότερο επιθετική από την αλατονέφωση. Η αλατονέφωση βέβαια συνιστά ιδιαίτερα επιταχυμένη μορφή διάβρωσης που δεν ανταποκρίνεται στις συνθήκες του θαλάσσιου περιβάλλοντος, ενώ το πείραμα διάβρωσης με μετάλλευμα είναι προσομοίωση πραγματικών συνθηκών. Επομένως, η μεταξύ τους σύγκριση δεν υποδεικνύει ότι οι συνθήκες διάβρωσης με υγρασία και μετάλλευμα είναι ήπια, αντιθέτως πέρα από τους υψηλούς ρυθμούς απώλειας μάζας είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη επειδή δρα με βελονισμούς.

9.4 Μέτρηση γαλβανικού ρεύματος μεταξύ καθαρού μετάλλου και διαβρωμένου από μετάλλευμα με υγρασία

Στα πλαίσια αυτής της ηλεκτροχημικής δοκιμής έγινε χρήση δύο διαφορετικών δοκιμίων. Το #14 δεν είχε εκτεθεί σε διαβρωτικό περιβάλλον και η επιφάνειά του ήταν καθαρή όπως είχε διαμορφωθεί από την ψηγματοβολή. Το δοκίμιο #57 είχε εκτεθεί για 31 ημέρες σε περιβάλλον μεταλλεύματος με υγρασία. Η πειραματική διάταξη αποτελούταν από τα δύο δοκίμια, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl), καλώδια, δοχείο με διάλυμα 3,5% NaCl(w/w), ποτενσιοστάτη και λογισμικό.

Ένα τμήμα των δοκιμίων βυθίστηκε στο διάλυμα ενώ το υπόλοιπο βρισκόταν πάνω από τη στάθμη ώστε να μπορεί να γίνει η στερέωσή του και να επιτευχθεί η συνδεσμολογία. Η επιφάνεια που εμβαπτίστηκε ήταν περίπου ίση και για τα δύο δοκίμια. Αυτό έγινε με εφαρμογή μονωτικής επίστρωσης σε συγκεκριμένο ύψος και περιέλιξη μονωτικής ταινίας. Ακολούθησε μέτρηση της επιφάνειας που εμβαπτίστηκε και υπολογισμός της πυκνότητας του χάλυβα.

Το δοκίμιο #57 καθαρίστηκε από οξείδια στο πάνω μέρος του ώστε να δημιουργηθεί ηλεκτρική επαφή. Συγκεκριμένα συνδέθηκε με το πράσινο άκρο του κύριου ζεύγους ακροδεκτών και με το μπλε άκρο του βοηθητικού ζεύγους ακροδεκτών. Το δοκίμιο #14 συνδέθηκε με το κόκκινο άκρο του κύριου ζεύγους ακροδεκτών και το άσπρο άκρο του βοηθητικού. Αυτή η συνδεσμολογία εξασφαλίζει τη γαλβανική σύνδεση, σε συνδυασμό με το λογισμικό που αφαιρεί την αντίσταση των καλωδίων. Το πράσινο και το κόκκινο άκρο μετράνε το ρεύμα που διαρρέει το ζεύγος, ενώ το μπλε με το άσπρο εξασφαλίζουν τη γαλβανική επαφή του ζεύγους μετάλλων, μηδενίζοντας τις ηλεκτρικές αντιστάσεις που παρεμβάλλονται μεταξύ των δύο μετάλλων του ζεύγους. Το κοινό δυναμικό του γαλβανικού ζεύγους μετράται ως προς ένα

ηλεκτρόδιο αναφοράς(Ag/AgCl) συνδέοντας το ένα εκ των δύο δοκιμίων και το ηλεκτρόδιο αναφοράς με ένα επιπρόσθετο ζεύγος ακροδεκτών συνδεδεμένο με τον ποτενσιοστάτη.

Η επιφάνεια των δοκιμίων ήταν 49.8 cm² και η πυκνότητα υπολογίστηκε 7.8 gr/cm³. Η δοκιμή διήρκησε μία ώρα και ανά 2 δευτερόλεπτα καταγράφονταν οι τιμές ρεύματος και δυναμικού. Παρακάτω παρουσιάζεται το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του γαλβανικού ζεύγους.

Μία σημαντική πληροφορία που δίνει το διάγραμμα είναι το μεταφερόμενο ηλεκτρικό φορτίο που υπολογίζεται από το εμβαδό που ορίζει η καμπύλη του ρεύματος με τον άξονα του χρόνου. Η τιμή υπολογίζεται από το λογισμικό ίση με 0,1885 C/cm².

Σχετικά με τη μορφή της καμπύλης μετά τα πρώτα δέκα λεπτά είναι ομαλή με ελαφρά τάση σταθεροποίησης της τιμής, λίγο κάτω από τα 4·10-5 A/cm2. Αν γίνει σύγκριση των τιμών γαλβανικού ρεύματος, μεταξύ της περίπτωσης αυτής και του προηγούμενου γαλβανικού ζεύγους που εξετάστηκε (δοκίμιο αλατονέφωσης με καθαρό), συμπεραίνουμε ότι το γαλβανικό ρεύμα είναι μικρότερο κατά μία τάξη μεγέθους συγκριτικά με αυτό που καταγράφηκε στο προηγούμενο πείραμα. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να θεωρηθεί αναμενόμενο, καθώς ο θάλαμος αλατονέφωσης είναι πολύ πιο επιθετικό περιβάλλον διάβρωσης και το δοκίμιο #19 πολύ πιο διαβρωμένο από το δοκίμιο #57.



Galvanic Couple14-57 // Unexposed-31 days in contact with Taconite pellets

Διαγραμμα 14

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ, ΓΑΛΒΑΝΙΚΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ ΜΕΤΑΞΥ ΚΑΘΑΡΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΚΑΙ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΜΕ ΥΓΡΑΣΙΑ

10. Διερεύνηση Προστασίας Με Θυσιαζόμενη Άνοδο Έναντι Διάβρωσης Παρουσία Μεταλλεύματος

Η χρήση θυσιαζόμενων ανόδων στη ναυπηγική είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Ωστόσο η χρήση τους θεωρείται αποτελεσματική όταν το σύστημα ανόδου – προστατευόμενου μετάλλου είναι πλήρως βυθισμένο μέσα στο νερό. Στη γάστρα του πλοίου για παράδειγμα τοποθετούνται άνοδοι οι οποίες προστατεύουν τα ελάσματα, κυρίως στις ύφαλες περιοχές όπου το προστατευτικό επίστρωμα έχει αστοχήσει.

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, το κατώτερο τμήμα των αμπαριών σε πλοία μεταφοράς ξηρού φορτίου χύδην, αποτελείται από ελάσματα που είναι απροστάτευτα από την πλευρά προς το εσωτερικό του κύτους. Σε αυτές τις περιοχές δε χρησιμοποιούνται ανόδια ως μέσο προστασίας επειδή δεν περιέχουν νερό, παρά μόνο ξηρό φορτίο. Από την άλλη, όσον αφορά το μετάλλευμα σε σφαίρες, η διαβρωτικότητά του δεν οφείλεται στην χημική του σύνθεση αλλά στο πορώδες του. Δημιουργείται μια αγώγιμη επιφάνεια στην επαφή μεταξύ μεταλλεύματος και ελάσματος. Σε αυτά τα σημεία υπάρχουν ευνοϊκές συνθήκες για δημιουργία βελονισμών, όπως επίσης και για την ανάπτυξή τους αφού υπάρχει αρκετό οξυγόνο. Αυτό το γεγονός έχει διαπιστωθεί από προηγούμενες έρευνες και από το πείραμα της προηγούμενης ενότητας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Για μεγάλες τιμές της υγρασίας του μεταλλεύματος, το φαινόμενο είναι λιγότερο επιθετικό ενώ η δυσμενέστερη περιοχή είναι αυτή στο 85-90% της υγρασίας μεταλλεύματος. Με βάση αυτό το δεδομένο προέκυψε το ερώτημα αν στις προαναφερθείσες τιμές υγρασίας του μεταλεύματος, είναι δυνατή η χρήση ανοδίων, αφού αναπτύσσονται αγώγιμες περιοχές πάνω στο έλασμα.

Το πείραμα που ακολουθεί είναι αυτοσχέδιο και αποσκοπεί στη διερεύνηση του παραπάνω ερωτήματος. Οι συνθήκες που πρέπει να προσεγγισθούν είναι οι εξής:

- Μετάλλευμα με σταθερή υγρασία για ένα βάθος χρόνου
- Επαφή μεταλλεύματος με τον υπό μελέτη χάλυβα
- Παρουσία υλικού κατάλληλου να ενεργήσει ως άνοδος
- Σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας

Για τον υπολογισμό της απαιτούμενης μάζας και τύπου ανοδίων θα ακολουθήσουν μαθηματικοί υπολογισμοί και συγκεκριμένες παραδοχές που παρουσιάζονται αναλυτικά.

10.1 Πειραματική Διάταξη Δοκιμής Προστασίας

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκαν συνολικά έξι δοκίμια. Τα δοκίμια αυτά εκτέθηκαν σε υγρασία παρουσία μεταλλεύματος και πάρθηκαν μετρήσεις μάζας στις 14 και 28 ημέρες. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες δοκιμές η παρούσα δεν αποσκοπεί στη δημιουργία καμπυλών απώλειας μάζας.

Τα δοκίμια εγκιβωτίστηκαν σε παραφίνη και μόνο η πάνω πλευρά τους διαστάσεων 6 x 0.6 cm έμεινε εκτεθειμένη. Κατασκευάστηκε ξεχωριστή διάταξη για κάθε δοκίμιο, η οποία επέτρεπε την τοποθέτηση μεταλλεύματος πάνω στην επιφάνεια, ενώ ταυτόχρονα ήταν ικανή να συγκρατήσει την υγρασία στο εσωτερικό της.



Εικονά 39 Εγκιβωτισμένα δοκιμία

Τα δοκίμια δεν ήταν όλα όμοια μεταξύ τους, όμως πάνω σε όλα τοποθετήθηκε μετάλλευμα. Συγκεκριμένα στα δοκίμια #34, 36, 39, 40 τοποθετήθηκαν ανόδια, σε αντίθεση με τα δοκίμια #41, 42. Επίσης τα ανόδια των #34 και 36 είχαν τοποθετηθεί στέρεα πάνω στο μέταλλο βάσης και είχαν πρόσφυση, ενώ τα άλλα δύο #39 και 40 ήταν απλά τοποθετημένα πάνω στο χάλυβα. Επίσης τα δοκίμια #34, 39 και 42 είχαν περίσσεια υγρασίας που οδήγησε σε δημιουργία υδάτινου φιλμ πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου βάσης, όπως και στα ανόδια και το μετάλλευμα. Αντίθετα τα δοκίμια #36, 40, 41 είχαν λιγότερη υγρασία, που δεν οδήγησε σε δημιουργία φιλμ ύδατος πάνω στο μέταλλο βάσης. Τέλος, όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στην ίδια διάταξη με αυτή της εμβάπτισης ώστε η θερμοκρασία του πειράματος να παραμείνει σταθερή στου 30°C. Τα δοκίμια #36 και 39 εκτέθηκαν συνολικά για 14 ημέρες. Έπειτα ζυγίστηκαν μετά τον καθαρισμό από τα προϊόντα οξείδωσης. Μετρήσεις μάζας έγιναν και για τα ανόδια που είχαν ζυγιστεί και πριν την τοποθέτησή τους, ώστε να διαπιστωθεί αν λειτούργησαν και έχασαν μάζα. Τέλος ζυγίστηκαν και τα σφαιρίδια αμέσως μετά την απομάκρυνσή τους, για να διαπιστωθεί στη συνέχεια το σχετικό ποσοστό της υγρασίας που είχαν τραβήξει.

Τα υπόλοιπα δοκίμια εκτέθηκαν για διάστημα 28 ημερών και ακολούθησε η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι τα #41, 42 δεν είχαν ανόδια. Η έκθεση απουσία ανοδίων αποσκοπεί στο να δώσει μια συγκριτική τιμή απώλειας μάζας για το μέταλλο βάσης, όταν αυτό βρίσκεται σε συνθήκες έκθεσης με μετάλλευμα και φιλμ νερού στη μία περίπτωση και υψηλή υγρασία μεταλλεύματος χωρίς σχηματισμό φιλμ, στην άλλη.

Στην Εικόνα 40 παρουσιάζεται η διάταξη με τα εγκιβωτισμένα όπου παρατηρούνται τα δοκίμια με το μετάλλευμα από πάνω τους. Σε κάποια από αυτά διακρίνονται και τα ανόδια.



EIKONA 40

πειραματική διατάξη, Εγκιβωτισμένα δοκιμία με μεταλλευμα και ανόδια

Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί ο τρόπος υπολογισμού της απαιτούμενης μάζας ανοδίου με βάση εμπειρικούς τύπους καθώς και ο υπολογισμός της υγρασίας του μεταλλεύματος.

Σύμφωνα με τις αρχές της καθοδικής προστασίας η κατάλληλη μάζα ανοδίων προσδιορίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να διαρκέσουν για το απαιτούμενο χρονικό διάστημα, χωρίς από την άλλη να είναι υπερβολικά μεγάλη η ποσότητά τους που να επιταχύνει τη διαδικασία και να υπάρξει υπερπροστασία. Πέρα από την απαιτούμενη διάρκεια ζωής, η μάζα τους προσδιορίζεται με βάση τον τύπο των υλικών που συμμετέχουν και τις ιδιότητές τους.

Ο αναλυτικός τύπος υπολογισμού δίνεται παρακάτω:

$$W = \frac{I_{cm} \times t_f \times 8760}{\varepsilon \times u}$$

$$\Sigma XE\Sigma H 7$$

(DNV, 2010)

Όπου:

 I_{cm} είναι η απαίτηση του ρεύματος προστασίας και υπολογίστηκε ίσο με 36*10⁻⁵ Α σύμφωνα με τη Σχέση 5

 t_f η σχεδιαζόμενη διάρκεια ζωής σε χρόνια, που λήφθηκε ίσο με 0.1667

ε ηλεκτροχημική σταθερά που παίρνει την τιμή 780 (Ah/kg) για ανόδιο ψευδαργύρου που λειτουργεί σε θαλασσινό νερό

u συντελεστής λειτουργίας ανόδου ίσο με 0.8

$$I_{cm} = \frac{i \times A}{1000}$$

$$\Sigma XE\Sigma H 8$$

Όπου:

 \pmb{i} η πυκνότητα ρεύματος που θεωρήθηκε από σχετικές εφαρμογές ίσο με $100~{\rm mA/m^2}$

 ${\pmb A}$ η επιφάνεια που πρέπει να προστατευτεί και υπολογίστηκε ίση με $0.0036~{\rm m}^2$

Τελικά η μάζα κάθε ανοδίου υπολογίστηκε ίση με 0.842 gr. Επομένως κόπηκαν κομμάτια προσεγγιστικά αυτής της τάξης μεγέθους, οι μάζες των οποίων θα παρουσιάζονται παρακάτω.

Σχετικά με την υγρασία του μεταλλεύματος έγινε έλεγχος σύμφωνα με την εξής διαδικασία. Αριθμός σφαιριδίων λαμβάνονταν από την πειραματική διάταξη και ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας M_{act} . Στη συνέχεια οι ίδιες σφαίρες εμβαπτίζονταν σε νερό και ζυγίζονταν ώστε να διαπιστωθεί η τιμή μάζας τους που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα σχετικής υγρασίας $M_{100\%}$. Τέλος ξηραίνονταν για μακρύ χρονικό διάστημα και ζυγίζονταν τακτικά έως ότου αποκτήσουν μια σταθερή τιμή που αντιστοιχεί στη μάζα του μεταλλεύματος με μηδενική υγρασία $M_{0\%}$. Από τις τιμές

 $m_{act}=M_{act}$ - $M_{0\%}$ που αντιστοιχεί στη μάζα υγρασίας που περιέχεται στο μετάλλευμα όταν αποσπάστηκε από τη διάταξη και

 $m_{100\%} = M_{100\%}$ - $M_{0\%}$ που αντιστοιχεί στη μέγιστη μάζα που μπορεί να απορροφήσει το μετάλλευμα υπολογίζεται η σχετική υγρασία rh με την παρακάτω σχέση :

$rh=100 * m_{act} / m_{100\%}$

Σχέση 9

Οι τιμές που υπολογίστηκαν για το μετάλλευμα των δοκιμίων #36, 40, 41 κυμαίνονταν γύρω στο 90%.

10.2 Εκτέλεση Και Αποτελέσματα Δοκιμής Προστασίας

Τα δοκίμια ταξινομήθηκαν και βγήκαν από την πειραματική διάταξη με τρόπο που να επιτρέπει τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών. Για το λόγο αυτό 14 μέρες μετά την έναρξη του πειράματος βγήκαν τα δοκίμια #36 και 39. Ο καθαρισμός τους έγινε όπως και στα προηγούμενα πειράματα με συνδυασμό χημικής και μηχανικής μεθόδου. Στον Πίνακα 13 φαίνονται τα αποτελέσματα μετρήσεων για τα δύο αυτά δοκίμια.

Αριθμός Δοκιμίου	36	39
Αρχική μάζα δοκιμίου	180.775	173.473
Τελική μάζα δοκιμίου	180.645	173.467
Απώλεια μάζας δοκιμίου	0.130	0.006
Ποσοστιαία απώλεια δοκιμίου	0.072	0.003
Αρχική μάζα ανοδίου	0.778	0.835
Τελική μάζα ανοδίου	0.749	0.607
Απώλεια μάζας ανοδίου	0.029	0.229
Ποσοστιαία απώλεια ανοδίου	3.766	27.364

Πινακάς 13

μετρήσεις μαζάς δοκιμιών 36, 39

Το δοκίμιο 39 που διαβρώθηκε παρουσία μεταλλεύματος, με φιλμ ύδατος έχει μικρότερη ποσοστιαία απώλεια μάζας, συγκριτικά με το δοκίμιο 36 που είχε απλή υγρασία. Επίσης το ανόδιο του 39 είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με του 36 που αποτελεί μια θετική ένδειξη ότι λειτούργησε προστατευτικά.

Αριθμός Δοκιμίου	40	34	41	42
Αρχική μάζα δοκιμίου	172.863	175.649	181.001	175.850
Τελική μάζα δοκιμίου	172.687	175.642	180.596	175.530
Απώλεια μάζας δοκιμίου	0.166	0.007	0.405	0.320
Ποσοστιαία απώλεια δοκιμίου	0.096	0.004	0.224	0.182
Αρχική μάζα ανοδίου	0.797	0.657		
Τελική μάζα ανοδίου	0.616	0.219		
Απώλεια μάζας ανοδίου	0.181	0.438		
Ποσοστιαία απώλεια ανοδίου	22.757	66.697		

Πινακάς 14

Metphyeix mazas α okimi Ω n 34, 40, 41, 42

Τα δοκίμια του Πίνακα 14 εκτέθηκαν για συνολικά 28 ημέρες. Από αυτά τα #41 και 42 δεν είχαν τοποθετημένο ανόδιο πάνω τους με σκοπό να γίνει σύγκριση με τα δύο άλλα που

εκτέθηκαν τον ίδιο χρόνο αλλά είχαν ανόδιο. Επίσης τα δοκίμια #34 και 42 είχαν φιλμ νερού σε αντίθεση με τα άλλα δύο που είχαν σκέτη υγρασία. Στην περίπτωση απλής υγρασίας φαίνεται πως η ποσοστιαία απώλεια μάζας είναι διπλάσια για το δοκίμιο χωρίς προστασία. Στην περίπτωση ύπαρξη φιλμ νερού το ποσοστό απώλειας μάζας είναι κοντά στο μηδέν για το δοκίμιο με προστασία (περίπου 0.004%) ενώ στο απροστάτευτο υπάρχει σημαντική απώλεια μάζας (της τάξης του 0.182%) κάτι που υποδηλώνει ότι το ανόδιο λειτούργησε ικανοποιητικά στις συνθήκες του πειράματος.

Επίσης, για το δοκίμιο #34, που είχε φιλμ νερού το ανόδιο καταναλώθηκε κατά 66.7% της μάζας του ενώ το αντίστοιχο για το #40 που είχε απλή υγρασία, καταναλώθηκε κατά 25.8% και δεν απέτρεψε στον ίδιο βαθμό τη διάβρωση του μετάλλου βάσης.

10.3 Οπτική Παρατήρηση Και Συμπεράσματα Δοκιμής Προστασίας

Σχετικά με τα δοκίμια #41 και 42 που δε διέθεταν ανόδια, τόσο η μορφολογία των οξειδίων, όσο και της επιφάνειας του μετάλλου βάσης που αποκαλύφθηκε μετά τον καθαρισμό, ομοίαζε με τα δοκίμια του προηγούμενου πειράματος, που εκτέθηκαν για τον ίδιο χρόνο. Πρόκειται δηλαδή για διάβρωση με βελονισμούς από την έναρξη του φαινομένου.

Τα υπόλοιπα δοκίμια είχαν διαφοροποιήσεις μεταξύ τους.



Εικονά 41 Δοκιμίο 34 πριν και μετά τον καθαρισμο

Στην Εικόνα 41 αριστερά, φαίνεται το δοκίμιο #34 μετά το πέρας 28 μερών έκθεσης παρουσία φιλμ νερού. Με λευκό χρώμα φαίνεται το οξείδιο του ανοδίου (οξείδιο του ψευδαργύρου) που έχει εξαπλωθεί γύρω από τοις σφαίρες μεταλλεύματος. Αυτά τα προιόντα οξείδωσης φανερώνουν σε πρώτη φάση ότι το ανόδιο διαβρώθηκε, όμως δεν επαρκεί για να βγει το συμπέρασμα ότι το μέταλλο βάσης προστατεύτηκε. Δεξιά φαίνεται το μέταλλο βάσης μετά τον καθαρισμό. Από τη μορφολογία και το χρώμα, η επιφάνεια μπορεί να χωριστεί σε δύο περιοχές. Αυτές οι δύο περιοχές οριοθετούνται από τη λευκή γραμμή που αποτελείται από υπολείμματα οξειδίου του ψευδαργύρου. Στο εσωτερικό της το μέταλλο βάσης έχει πιο ανοιχτό και λαμπερό χρώμα ενώ δεν παρατηρούνται καθόλου κρατήρες. Αντίθετα στην υπόλοιπη περιοχή, η επιφάνεια είναι ελαφρώς πιο σκούρα, με γραμμές που οριοθετούν την αγώγιμη περιοχή που δημιουργούσε η κάθε σφαίρα. Επίσης, τα στίγματα με πιο σκούρο χρώμα είναι υπολείμματα οξειδωμένου μετάλλου βάσης, πράγμα που σημαίνει ότι σε ένα βαθμό το μέταλλο έχει διαβρωθεί. Από την άλλη, δεν είναι σωστό να θεωρηθεί ότι η περιοχή έζω από τη λευκή γραμμή

πολύ μικρότερη συγκριτικά με αυτή που μετρήθηκε για το δοκίμιο #42 που εκτέθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες, για τον ίδιο χρόνο, χωρίς όμως προστασία. Η απώλεια μάζας για την περίπτωση ύπαρξης ανόδου είναι κατά δύο τάξης μεγέθους μικρότερη.



Εικονά 42 Δοκιμίο 39 πριν και μετά την απομακρύνση του μεταλλευμάτος

Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζει το δοκίμιο #39 που εκτέθηκε παρουσία μεταλλεύματος με φιλμ υγρασίας για 14 ημέρες. Σε αυτήν την περίπτωση το δοκίμιο φαίνεται να λειτούργησε διαφορετικά για λόγο που δεν έχει προσδιοριστεί επακριβώς. Το λευκό οξείδιο του ανοδίου έχει πολύ περιορισμένη εξάπλωση γύρω του, ωστόσο στο σύνολο σχεδόν της επιφάνειας έχει δημιουργηθεί μια ρευστή επίστρωση σε μορφή που ομοιάζει με πήκτωμα. Οι περιοχές με μαύρα στίγματα είναι πιο περιορισμένες σε σχέση με το #34 που εκτέθηκε για διπλάσιο χρόνο. Επίσης τόσο η κατανάλωση του ανοδίου όσο και η απώλεια μάζας είναι περίπου η μισή στο #39.

Συγκρίνοντας τα δύο παραπάνω δοκίμια μπορούμε να πούμε ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις μεταξύ τους και η δράση των ανοδίων είναι κατά τόπους διαφορετική. Υπάρχουν περιοχές όπου η προστασία ήταν λιγότερο ή περισσότερη αποτελεσματική. Το βασικό συμπέρασμα όμως είναι ότι και στις δύο περιπτώσεις, δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη βελονισμών κάθετα στην επιφάνεια, κατά το πάχος του χάλυβα. Επίσης η απώλεια μάζας δοκιμίου ήταν πολύ μικρή σε σχέση με την περίπτωση που δεν υπήρχε προστασία. Συνεπώς, οι θυσιαζόμενες άνοδοι προστάτευσαν ικανοποιητικά το μέταλλο βάσης σε συνθήκες ύπαρξης φιλμ νερού.



EIKONA 43

ΔΟΚΙΜΙΟ 36 ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ

Στην Εικόνα 43 παρουσιάζεται μια εντελώς διαφορετική εικόνα από τις προηγούμενες. Το δοκίμιο #36 εκτέθηκε για 14 ημέρες παρουσία μεταλλεύματος, που περιείχε υψηλή υγρασία, κοντά στο 90%. Αριστερά παρατηρούνται τόσο οξείδια του σιδήρου όσο και οξείδιο ψευδαργύρου. Τόσο οπτικά όσο και από τις μετρήσεις βάσης φαίνεται ότι η απώλεια μάζας στην περίπτωση απλής υγρασίας είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την περίπτωση ύπαρξης φιλμ νερού πάνω στο μέταλλο βάσης. Συνεπώς φαίνεται πως η μέθοδος προστασίας είναι λιγότερο αποτελεσματική σε αυτές τις συνθήκες. Μετά την απομάκρυνση των προϊόντων της διάβρωσης αποκαλύφθηκαν εστίες έναρξης βελονισμών στα σημεία επαφής με το μετάλλευμα που όμως δεν είχαν επεκταθεί κατά το βάθος του χάλυβα.

Αντίστοιχη εικόνα παρουσίασε και το δοκίμιο #40 που εκτέθηκε σε απλή υγρασία με επαφή με το μετάλλευμα για 28 ημέρες. Η διαφορά σε αυτό τον χρόνο έκθεσης είναι ότι κάποιοι από τους βελονισμούς είχαν επεκταθεί κατά το πάχος. Το αντίστοιχο δοκίμιο που εκτέθηκε για τον ίδιο χρόνο με το #40 και υπό τις ίδιες συνθήκες αλλά χωρίς προστασία είναι το #41. Στην περίπτωση του απροστάτευτου δοκιμίου υπήρξε απώλεια μάζας ίση με 0.22% της αρχικής μαζας, πολύ μεγαλύτερη δηλαδή σε σχέση με την περίπτωση ύπαρξης ανοδίου όπου η ποσοστιαία απώλεια μάζας είναι 0.05% για το μέταλλο βάσης.

Συνεπώς, τόσο από το οπτικό αποτέλεσμα όσο και από τις μετρήσεις μάζας φαίνεται πως το ανόδιο σε περίπτωση απλής υγρασίας, λειτούργησε, αλλά ήταν λιγότερο αποτελεσματικό σε σχέση με την περίπτωση ύπαρξης φιλμ νερού.

Μία ακόμα παρατήρηση σχετικά με τα δοκίμια #36 και 40 είναι ότι το ανόδιο προστάτευσε πιο αποτελεσματικά το μέταλλο βάσης στην περιοχή γύρω του, ενώ στις πιο απομακρυσμένες περιοχές από το ανόδιο υπήρχαν περισσότεροι βελονισμοί. Είναι χρήσιμο στη συνέχεια να γίνει

σύγκριση μεταξύ του μηχανισμού διάβρωσης παρουσία μεταλλεύματος με απλή υγρασία στη μια περίπτωση και με φιλμ νερού στην άλλη. Στην Εικόνα 44 φαίνονται τα δοκίμια που εκτέθηκαν χωρίς προστασία αφού καθαρίστηκαν από τα προϊόντα οξείδωσης.



Εικονά 44 Δοκιμία 41, 42 μετά τον καθαρισμό των προιοντών οξειδώσης

Από τη μορφολογία της επιφάνειας φαίνεται ότι στο αριστερά δοκίμιο που είναι το #41 και είχε απλή υγρασία, η διάβρωση ξεκίνησε και εξελίχθηκε μέσω βελονισμών. Αυτό φαίνεται επειδή στα σημεία επαφής με σφαιρίδια μεταλλεύματος υπάρχουν βαθουλώματα που σε κάποια σημεία έχουν μεγαλύτερο βάθος. Από την άλλη πλευρά, το δοκίμιο #42 που διαβρώθηκε παρουσία φιλμ νερού, παρουσιάζει απώλεια μάζας σε συνεχόμενες ζώνες πάνω στην επιφάνειά του μετάλλου βάσης, ως περιοχές μειωμένου πάχους. Αυτές οι ζώνες διαμορφώθηκαν από τη συγκράτηση φιλμ νερού από το μετάλλευμα και καλύπτει σχεδόν το σύνολο της επιφάνειας. Από την άλλη η μείωση πάχους, δεν ήταν τόσο σημαντική όσο στο δοκίμιο #41.

Από τις μετρήσεις απώλειας μάζας φαίνεται ότι η διάβρωση με απλή υγρασία είναι ελάχιστα πιο επιθετική για αυτό το χρόνο έκθεσης. Το δοκίμιο #41 έχει ποσοστιαία απώλεια μάζας 0.22% ενώ το δοκίμιο #42 έχει 0.18%. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο διότι στην περίπτωση απλής υγρασίας υπάρχει περίσσεια οξυγόνου που επιτρέπει τη γρήγορη εξέλιξη του φαινομένου σε αντίθεση με την περίπτωση που υπάρχει φιλμ νερού όπου το διαθέσιμο στο νερό οξυγόνο καταναλώνεται. Σε μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης ενδέχεται η ποσοστιαία απώλεια μάζας να έχει μεγαλύτερη διαφορά για τις δύο περιπτώσεις λόγω της κατανάλωσης του οξυγόνου. Συμπερασματικά, τα ανόδια μπορούμε να πούμε ότι λειτούργησαν προστατευτικά επί του μετάλλου βάσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν μεγάλη διαφορά ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις, αυτής της απλής υγρασίας και αυτής της ύπαρξης φιλμ νερού. Ακόμα και στη δυσμενή περίπτωση όπου το ανόδιο λόγω περιορισμένης αγωγιμότητας δεν προστάτευσε ικανοποιητικά το μέταλλο βάσης, η απώλεια μάζας του τελευταίου ήταν η μισή σε σχέση με την περίπτωση όπου δεν υπήρχε καθόλου προστασία.

Για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου σημαντική είναι επίσης η παρατήρηση ότι για τα δοκίμια με απλή υγρασία, το μέταλλο βάσης ήταν λιγότερο διαβρωμένο τοπικά γύρω από το ανόδιο, ενώ η υπόλοιπες περιοχές ήταν περισσότερο. Συνεπώς προκύπτει τι ερώτημα αν σε συνθήκες απλής υγρασίας, σε βιομηχανικό επίπεδο είναι δυνατή η προστασία του ελάσματος με ανόδιο ή αυτό θα συμβεί τοπικά για λίγα εκατοστά.

Σε πρώτο επίπεδο ωστόσο τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά.

11. Σύγκριση Και Αξιολόγηση Πειραματικών Αποτελεσμάτων

11.1 Μικροσκοπική Παρατήρηση Επιφανειών Δοκιμίων

Οι φωτογραφίες που ακολουθούν αφορούν την επιφάνεια των δοκιμίων ναυπηγικού χάλυβα υψηλής αντοχής. Έχουν τραβηχτεί από οπτικό μικροσκόπιο με μεγέθυνση από 100 μέχρι 200 φορές. Κάποιες είναι με πολωμένο φακό ενώ άλλες όχι. Επίσης όλες αφορούν την επιφάνεια όπως προέκυψε από την έκθεση στα διάφορα πειράματα αλλά και την αρχική έναρξη της ατμοσφαιρικής διάβρωσης πάνω στον απροστάτευτο χάλυβα.



Εικονά 45 λήψη με πολωμένο φάκο (x200)



EIKONA 46

ΛΗΨΗ ΜΕ ΠΟΛΩΜΕΝΟ ΦΑΚΟ (X100)

Στις εικόνες 45 και 46 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση και πολωμένο φακό η επιφάνεια δοκιμίου όπου μετά τον καθαρισμό του με ψηγματοβολή και έκθεση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα με υψηλή υγρασία. Στην Εικόνα 45 φαίνεται η μεταλλική λάμψη με ασημί χρώμα, καθώς επίσης και η έναρξη της διάβρωσης με πορτοκαλί χρώμα. Στην Εικόνα 46 που έχει μικρότερη μεγέθυνση διακρίνεται αριστερά με σκούρο χρώμα το αποτύπωμα που άφησε πίσω του το σφαιρίδιο της ψηγματοβολής κατά την πρόσκρουσή του στο μέταλλο.

Ακολουθούν φωτογραφίες από δοκίμιο αλατονέφωσης, μετά τον καθαρισμό των οξειδίων του. Στις φωτογραφίες αυτές παρατηρείται έντονη ανομοιομορφία της επιφάνειας. Στην Εικόνα 47 που πρόκειται για λήψη με εστίαση Χ 200 φαίνεται με σκούρο μαύρο χρώμα η επιφανειακή έκταση ενός βελονισμού – ή συνένωση περισσότερων. Οι περιοχές περιμετρικά του βελονισμού έχουν πιο ανοιχτό χρώμα και φαίνονται θολά διότι είναι σε επίπεδο πλησιέστερο στο φακό και για το λόγο αυτό χάνεται η ευκρίνεια της εστίασης



EIKONA 47

ΔΟΚΙΜΙΟ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ (Χ200)

Στις Εικόνες 48, 49 παρουσιάζονται σε μεγέθυνση X100 δύο λήψεις από το ίδιο δοκίμιο. Στην Εικόνα 48 οι βελονισμοί φαίνονται ευκρινώς με μαύρο χρώμα, ενώ οι υπόλοιπες περιοχές φαίνονται πιο θολά με πορτοκαλί και καφέ χρώμα. Η Εικόνα 49 έχει εστίαση στο επίπεδο που είναι πιο κοντά στον φακό. Ανά περιοχές έχουν απομακρυνθεί πιο καλά τα οξείδια και έχει αποκατασταθεί η μεταλλική λάμψη. Φαίνονται επίσης περιοχές όπου έχουν παραμείνει προϊόντα διάβρωσης και είναι αυτά με το πιο ερυθρό χρώμα. Κατά τη σάρωση της επιφάνειας υπάρχει εναλλαγή στο χρωματισμό των οξειδίων και στην έκταση και το βάθος των βελονισμών. Αυτή η ανομοιομορφία οφείλεται στις διαφορετική σύσταση του κράματος κατά τόπους αλλά και τη διαφορετική ποιότητα καθαρισμού που έγινε. Επίσης πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα ή διάβρωση δεν προχωράει παντού με τον ίδιο ρυθμό, συνεπώς υπάρχουν διαφορετικοί τύπο οξειδίων με διαφορετική ανθεκτικότητα στον καθαρισμό και διαφορετικές αποχρώσεις.



Εικονά 48 δοκιμίο αλατονέφωσης (x100)



Εικονά 49 δοκιμίο αλατονέφωσης (x100)



Eikona 50

ΔOKIMIO embailtiene meta ton ka@apiemo (x100)



EIKONA 51

Δ OKIMIO EMBAIITISHS META TON KA Θ APISMO (X200)

Στις Εικόνες 50, 51 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η επιφάνεια δοκιμίου που έχει εκτεθεί σε λουτρό NaCl. Η επιφάνεια είναι πιο ομαλή σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων πειραμάτων. επίσης τα διαφορετικά είδη οξειδίων που παραμένουν πάνω στην επιφάνεια έχουν συχνή εναλλαγή μεταξύ τους κι έτσι δεν ορίζονται περιοχές που κυριαρχεί ο ένας ή ο άλλος τύπος οξειδίου. Αυτό οφείλεται στις σταθερές συνθήκες του περιβάλλοντος όπου a) η ποσότητα διαθέσιμου οξυγόνου είναι σχεδόν η ίδια σε όλη την επιφάνεια έκθεσης και γ) το πάχος οξειδίου αναπτύσσεται πιο ομοιόμορφα κατά την επιφάνεια .

Τέλος μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι φωτογραφίες της Εικόνας 52 και 53 που απεικονίζει επιφάνεια δοκιμίου από πείραμα έκθεσης σε πορώδες μέσο με υγρασία. Στην πρώτη από τις δύο, φαίνονται ευδιάκριτα τα όριο των βελονισμών. Το ασημί χρώμα είναι η αντανάκλαση του φωτισμού από το μικροσκόπιο πάνω σε περιοχές που έχουν καθαριστεί από οξείδια και έχει αποκαλυφθεί το καθαρό μέταλλο. Πρόκειται προφανώς για τη μεταλλική λάμψη του χάλυβα που οριοθετεί τους βελονισμούς, οι οποίοι φαίνονται με πιο σκούρο χρώμα. Στα σημεία με πιο μεγάλο βάθος κοντά στο κέντρο των βελονισμών, η απεικόνιση θολώνει διότι υπάρχει πιο μεγάλη απόσταση από το επίπεδο εστίασης.



EIKONA 52

Δοκιμίο από έκθεση σε πορώδες μέσο με υγράσια (x100 με προσπτώση φώτος)



EIKONA 53

Δ okimio ano ekoesh se nopales meso me yγpasia (x100 me πολωmeno φako)

Στην τελευταία Εικόνα 53 οι βελονισμοί οροθετούνται με σκούρο γκρίζο χρώμα του μετάλλου βάσης. Ενδιάμεσα φαίνεται το φυσικό χρώμα των οξειδίων με γκρίζο καφέ και πορτοκαλί χρώμα.

11.2 Συγκεντρωτική Παρουσίαση Απώλειας Μάζας Πειραμάτων

Στο διάγραμμα 15 φαίνονται σε κοινούς άξονες οι καμπύλες απώλειας μάζας ως προς το χρόνο έκθεσης. Όπως ήταν αναμενόμενο η πιο μεγάλη απώλεια μάζας παρατηρείται για το πείραμα της αλατονέφωσης που είναι η πιο επιθετική μορφή έκθεσης. Επίσης η εμβάπτιση σε λουτρό χλωριούχου νατρίου είναι η λιγότερο επιθετική ενώ η έκθεση σε μετάλλευμα με υγρασία βρίσκεται ενδιάμεσα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 15

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα σημεία από τα οποία προήλθαν οι καμπύλες. Προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα η απώλεια μάζας κάθε δοκιμίου διαιρέθηκε με την επιφάνεια έκθεσης. Για τα πειράματα της αλατονέφωσης και της εμβάπτισης η επιφάνεια ήταν ίση με την επιφάνεια των δοκιμίων και ίση με A=86.4cm², ενώ για την έκθεση σε μετάλλευμα με υγρασία, ήταν ίση με α=50.4cm². αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το μετάλλευμα στερεώνεται πάνω και γύρω από το κάθε δοκίμιο.

Έκθεση (μέρες)	Απώλεια Μάζας/ Επιφάνεια (gr/cm²)			Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
0	0	0	-	0.000	0.000
8	0.089	0.086	-	0.088	0.002
12	0.108	0.131	-	0.120	0.012
17	0.405	0.362	0.367	0.378	0.019
35	0.498	0.407	0.589	0.498	0.074
53	1.103	1.008	1.045	1.052	0.039
70	1.093	1.155	1.184	1.144	0.038
89	1.307	1.164	1.148	1.206	0.071

Πινακάς 15

ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗ

Έκθεση (μέρες)	Απώλεια Μάζας/ Επιφάνεια (gr/cm²)			Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
0	0	-	-	0	0
31	0.139	0.169	0.204	0.171	0.027
61	0.329	0.266	0.222	0.272	0.044
91	0.440	0.452	0.437	0.443	0.007
144	0.573	0.643	0.532	0.583	0.046

Πινακάς 16

ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΜΕ ΥΓΡΑΣΙΑ

Έκθεση	Απώλεια Μάζας/ Επιφάνεια			Μέση	Τυπική
(μέρες)	(gr/cm^2)			Τιμή	Απόκλιση
0	0	-	-	0	0
29	0.047	0.032	0.036	0.039	0.006
59	0.084	0.134	0.087	0.102	0.023
90	0.130	0.120	0.126	0.125	0.004
120	0.172	0.175	0.175	0.174	0.001

Πινακάς 17

ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΛΟΥΤΡΟ
11.3 Σύγκριση Καμπυλών Από Δοκιμές Ανοιχτού Κυκλώματος

Στο τέλος κάθε πειράματος έκθεσης έγινε ηλεκτροχημική μέτρηση δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. Για τη μέτρηση αυτή έγινε χρήση του ίδιου σχεδόν εξοπλισμού με τις προηγούμενες ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Συγκεκριμένα το κάθε δοκίμιο στερεώθηκε με κατάλληλο τρόπο ώστε το μεγαλύτερο μέρος του να είναι βυθισμένο σε λουτρό 3.5%(w/w) NaCl. Στο ίδιο διάλυμα ήταν ημιβυθισμένο ηλεκτρόδιο αναφοράς, αργύρου-χλωριούχου αργύρου. Χωρίς να υπάρχει εξωτερική επιβολή ρεύματος, γίνεται συνεχής καταγραφή του δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, διάρκειας μίας ώρας. Τα πειραματικά σημεία καμπυλών λαμβάνονται ανά 2 sec. Μέτρηση ανοιχτού κυκλώματος έγινε και για ένα δοκίμιο μη εκτεθειμένο σε διαβρωτικό περιβάλλον. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 16

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΟΚΙΜΙΑ

Όπως ήταν αναμενόμενο η καμπύλη του μη εκτεθειμένου δοκιμίου, που είναι πιο ενεργό ηλεκτροχημικά και παρουσιάζει μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση, αντιστοιχεί σε πιο αρνητικά δυναμικά συγκριτικά με όλες τις άλλες και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος τείνει να ισορροπήσει σε μία τιμή ίση με -650 mV. Τα υπόλοιπα δοκίμια είχαν εκτεθεί για περίπου ένα μήνα, το καθένα σε διαφορετικό περιβάλλον. Πιο θετικές τιμές δυναμικού καταγράφονται για το δοκίμίο που είχε εκτεθεί σε θάλαμο αλατονέφωσης. Η καμπύλη των μετρήσεων έτεινε στην τιμή -520mV. Ακολουθεί με μεγάλη διαφορά, το δοκίμιο που είχε εκτεθεί σε μετάλλευμα

με υγρασία με τιμή δυναμικού που έτεινε λίγο κάτω από -600 mV και ακολουθεί το εκτεθειμένα σε λουτρό NaCl, με τιμή κοντά στα -630mV.

Πρακτικά όσο πιο χαμηλά βρίσκεται η κάθε καμπύλη τόσο το δοκίμιο έχει την τάση να διαβρωθεί. Η κατάταξη των καμπυλών δείχνει ότι ο μεγαλύτερος βαθμός διάβρωσης των δοκιμίων (λόγω έκθεσης σε πιο έντονα διαβρωτικές συνθήκες) σχετίζεται με πιο θετικά δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος και συνεπώς παρατηρείται μικρότερη τάση για ενεργή διάβρωση. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από τον σχηματισμό και τη συσσώρευση συμπαγών προϊόντων διάβρωσης πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες, τα οποία καθιστούν το μέταλλο λιγότερο ενεργό σε ηλεκτροχημικές δράσεις σε σύγκριση με την επιφάνεια του μη εκτεθειμένου μετάλλου.

Επίσης σε ενδεχόμενο όπου ένα τμήμα καθαρού χάλυβα, 'συνεργάζεται' σε μια ναυπηγική κατασκευή, με ένα τμήμα που έχει διαβρωθεί, κάτω από συνθήκες υγρασίας ΄μπορεί να δημιουργηθεί γαλβανική διάβρωση. Αυτό είναι πιθανό να συμβεί σε περιπτώσεις όπου αντικαθίσταται τμήμα της μεταλλικής κατασκευής με νέο έλασμα, σε περίπτωση μείωσης πάχους του παλιού. Όταν αυτό συμβαίνει σε τμήματα της κατασκευής που δεν προστατεύεται από κάποια επίστρωση, αλλά παρόλα αυτά είναι εκτεθειμένα σε υγρασία, όπως για παράδειγμα στα αμπάρια που μεταφέρουν πορώδες μέσο θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν, το ενδεχόμενο δημιουργίας γαλβανικού φαινομένου.

Τα αποτελέσματα τόσο των μετρήσεων ανοιχτού κυκλώματος όσο και του γαλβανικού ρεύματος είναι χρήσιμα σε περιπτώσεις όπου υπάρχει καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα. Παρόλα αυτά δεν επαρκούν για τον πλήρη προσδιορισμό του φαινομένου αφού δε λαμβάνεται υπόψιν η επίδραση των συγκολλήσεων που περιπλέκουν και επιδεινώνουν την κατάσταση. Αναφέρεται, για παράδειγμα η ύπαρξη θερμικά επηρεασμένης ζώνης κοντά στο όριο της συγκόλλησης που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πιο επιρρεπής σε διάβρωση.

12. Συμπεράσματα Και Ζητήματα Που Χρειάζονται Παραπάνω Διερεύνηση

Η χρήση του χάλυβα AH36, συνοδεύεται αναμφισβήτητα από μια σειρά πλεονεκτημάτων στην κατασκευή πλοίων. Ωστόσο για τους λόγους που αναφέρθηκαν και κυρίως λόγω του μικρότερου σχετικού πάχους ελασμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα από κοινό ναυπηγικό χάλυβα δεν υπάρχουν πολλά περιθώρια μείωσης πάχους από διάβρωση. Επίσης η ίδια μείωση πάχους αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη οικονομική ζημιά αφού το κόστος του χάλυβα υψηλής αντοχής είναι υψηλό. Συνεπώς σχετικά με την πρόληψη της διάβρωσης, το βάρος δε θα πρέπει να πέφτει στον αρχικό σχεδιασμό με μεγάλο περιθώριο πάχους που μπορεί να καταναλωθεί. Το πάχος των ελασμάτων εξάλλου σχεδόν πάντα καθορίζεται από την ελάχιστη απαίτηση των κανονισμών και η αύξηση του βάρους της μεταλλικής κατασκευής καθιστά την κατασκευή λιγότερο αποδοτική. Αντί αυτού είναι πιο συμφέρον να λαμβάνονται κατάλληλα μέτρα, ώστε κατά τη λειτουργεία του πλοίου να ελαχιστοποιείται η φθορά των ελασμάτων από την φορτοεκφόρτωση αλλά και τη διάβρωση.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αλατονέφωσης, εμβάπτισης σε λουτρό NaCl και έκθεσης σε μετάλλευμα με υγρασία έδωσαν λογικά αποτελέσματα. Η αλατονέφωση είναι φυσικά η πιο επιθετική μορφή έκθεσης και δεν ανταποκρίνεται σε συνήθεις βιομηχανικές συνθήκες. Τα άλλα δύο πειράματα είναι με μεγάλη διαφορά λιγότερο επιθετικά. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι δεν είναι ποτέ επιθυμητή μια κατάσταση όπου τα ναυπηγικά ελάσματα εκτίθενται σε θαλασσινό νερό χωρίς να υπάρχει μία ή περισσότερες μορφές προστασίας. Συνεπώς οι τιμές μείωσης του πάχους του ελάσματος που δίνει το πείραμα εμβάπτισης είναι υψηλό και επικίνδυνο για τη μεταλλική κατασκευή. Αν γίνει σύγκριση με το πείραμα έκθεσης σε μετάλλευμα με υγρασία που δίνει υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης, γίνεται αντιληπτό ότι οι συνθήκες μεταφοράς πορώδους μέσου μπορεί να έχει αρνητικές συνέπειες μεγάλης σημασίας, ειδικά όταν οι συνθήκες το ευνοούν. Επομένως το πρώτο και βασικότερο βήμα στον περιορισμό του προβλήματος δεν είναι άλλο από την τήρηση των κανονισμών και διαδικασιών για τον καθαρισμό και στέγνωση των χώρων αποθήκευσης του φορτίου. Ωστόσο το φορτίο πολλές φορές έχει το ίδιο ένα σημαντικό ποσότητα υγρασίας. Αυτό, σε συνδυασμό με τα υψηλά επίπεδα υγρασίας που υπάρχει κατά τη φόρτωση αλλά και τη συγκράτηση υγρασίας σε σημεία του ελάσματος εσωτερικού πυθμένα από προηγούμενες φθορές μπορεί να οδηγήσει σε υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης.

Η διερεύνηση της χρήσης θυσιαζόμενων ανόδων ως μέσου προστασίας του ελάσματος εσωτερικού πυθμένα, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας πορώδους μέσου, έδειξε ότι τα ανόδια δεν είναι πλήρως λειτουργικά. Από την άλλη είναι ικανά να αποτρέψουν ένα αρκετά μεγάλο μέρος της διάβρωσης. Το πείραμα αυτό ωστόσο δεν αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου επειδή εξετάζει τη δυνατότητα προστασίας του ελάσματος σε πολύ μικρή απόσταση από αυτό. Επομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ικανοποιητικό ενισχυτικό μέτρο προστασίας σε σημεία της κατασκευής που υποφέρουν από συγκέντρωση και συγκράτηση υγρασίας λόγω προηγούμενης φθοράς.

Με βάση τα παραπάνω μπορεί να διερευνηθεί αυτή η μέθοδος προστασίας σε επόμενο επίπεδο, με πραγματικές συνθήκες. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να διαπιστωθεί σε βιομηχανικό επίπεδο αν τα ανόδια είναι ικανά να προστατεύσουν ευρύτερες περιοχές μέσω της αγωγής ρεύματος λόγω της υψηλής υγρασίας του πορώδους μέσου. Επίσης είναι πιθανό να αποκαλυφθούν νέοι παράγοντες που δεν είχαν ληφθεί υπόψιν και δεν αποκαλύφθηκαν μέσω της εργαστηριακής πειραματικής διαδικασίας.

Τέλος μία ακόμα χρήσιμη πλευρά είναι η συγκριτική διερεύνηση διαφορετικών τύπων χαλύβων ως προς τη συμπεριφορά τους έναντι διάβρωσης. Αυτό έχει νόημα να γίνει ανάμεσα σε υλικά παρόμοιου κόστους που χρησιμοποιούνται σε ίδιες εφαρμογές. Στην προκειμένη περίπτωση ο AH36 θα μπορούσε να συγκριθεί με τον κοινό ναυπηγικό χάλυβα ή με κάποιον άλλο χάλυβα υψηλής αντοχής. Τα αποτελέσματα για τον AH36 είναι δοσμένα με τέτοιον τρόπο ώστε δεν είναι απαραίτητο να επαναληφθούν τα πειράματα με δοκίμια ίδια γεωμετρίας.

Bibliography

- Καρύδης, Π. (2000). Η Μεταλλική Κατασκευή του Πλοίου. Θέματα Τοπικής Αντοχής. Αθήνα.
- Καρύδης, Π. (2002). Επιθεώρηση, Συντήρηση Και Επισκευή Της Μεταλλικής Κατασκευής Του Πλοίου. Αθηνα: Πανεπιστημιακες Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Π.Βασιλείου. (2007). Διάβρωση Και Προστασία Υλικών. Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών.
- Παντελής. (2006). Διαβρωση Και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών. Αθηνα: ΕΜΠ.
- Χρυσουλάκης. (2007). Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών. Αθήνα: Παπασωτηρίου.
- Μανωλάκος, Δ., 2018. Jet Machining [WWW Document]. mycourses.ntua.gr.
- ASTM, S.P., 2011. B 0117 Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Astm 1–12. https://doi.org/10.1520/B0117-11.2
- Cardarelli, F., 1966. Materials Handbook. Spinger.
- Cpt.Isbester, 2012. Bulk Carrier Practice. Nautical Institute.
- DNV, 2010. Cathodic Protection Design, Rp-B401.
- G. S. Frankel, 2003. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Handb. 13A, 44073–2. https://doi.org/10.1021/la200122x
- Gardiner, C., Melchers, R., 2002. Corrosion of mild steel by coal and iron ore. Corros. Sci. 44, 2665–2673. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00063-X
- Gardiner, C.P., Melchers, R.E., 2003. Corrosion analysis of bulk carriers, Part 1: operational parameters influencing corrosion rates. Mar. Struct. 16, 547–566.
- Hua, J., Cheng, C.W., 2013. Corrosion of high tensile steel onboard bulk carrier loaded with coal of different origins. Ocean Eng. 69, 24–33. https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2013.05.020
- IMO, 2011. INTERNATIONAL MARITIME SOLID BULK CARGOES (IMSBC) CODE.
- Philip A. Schweitzer, P.E., 2003. METALLIC MATERIALS Physics, Mechanical and Corrosion Properties, World Wide Web Internet And Web Information Systems.
- Roberge, P.R., Pierre, R., 1999. Handbook of Corrosion Engineering Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. McGraw-Hill.
- Xie, Y., Ju, Y., Toku, Y., Morita, Y., 2017. Fabrication of Fe ₂ O ₃ nanowire arrays based on oxidation-assisted stress-induced atomic-diffusion and their photovoltaic properties for solar water splitting. RSC Adv. 7, 30548–30553. https://doi.org/10.1039/C7RA03298F

Παράρτημα

Μετρήσεις Τραχύτητας Δοκιμίων

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα της επιφανειακής τραχύτητας. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα αφορούν 9 τυχαία δοκίμια μετά την ψηγματοβολή. Η μέτρηση έγινε σε 4 διαφορετικά σημεία κάθε δοκιμίου.

	Ra(µm)	Rt (µm)	Rz (µm)	(Ra-x)^2	(Rt-x)^2	(Rz-x)^2
1A	5.760	35.100	26.000	0.492	7.245	0.185
1B	6.270	51.300	32.400	1.467	182.475	46.656
1Γ	3.610	25.800	19.300	2.098	143.800	39.306
1Δ	4.510	32.500	23.000	0.301	28.002	6.602
2A	5.890	48.700	30.600	0.691	118.992	25.306
2B	5.950	44.000	30.900	0.795	38.543	28.415
2Г	3.730	23.600	22.200	1.765	201.403	11.353
2Δ	5.580	56.800	28.400	0.272	361.317	8.012
3A	5.570	40.500	26.200	0.262	7.335	0.398
3B	3.530	22.600	19.800	2.337	230.787	33.286
3Г	6.670	55.500	33.700	2.597	313.585	66.106
3∆	4.960	35.000	23.800	0.010	7.793	3.131
4A	3.890	28.200	21.900	1.366	92.000	13.465
4B	5.130	39.700	27.100	0.005	3.642	2.343
4Γ	3.820	33.300	20.600	1.534	20.175	24.695
4∆	4.510	38.900	22.900	0.301	1.228	7.126
5A	4.850	33.100	25.100	0.044	22.012	0.220
5B	4.190	31.100	21.800	0.754	44.778	14.209
5Г	3.840	26.200	20.700	1.485	134.367	23.711
5∆	5.290	46.700	25.600	0.054	79.358	0.001
6A	4.590	36.700	27.600	0.220	1.192	4.123
6B	6.210	46.300	31.300	1.326	72.392	32.839
6Г	4.860	38.100	26.400	0.039	0.095	0.690
6Δ	4.400	30.100	23.000	0.434	59.162	6.602
7A	3.380	27.400	15.900	2.818	107.987	93.498
7B	4.370	37.700	25.600	0.474	0.008	0.001
7Г	3.030	22.500	16.100	4.115	233.835	89.670
7Δ	3.400	32.300	19.200	2.751	30.158	40.570
8A	5.300	36.700	24.600	0.058	1.192	0.940
8B	6.680	39.100	28.200	2.629	1.712	6.920

8Г	6.960	43.800	32.900	3.615	36.100	53.737
Δ8	6.190	40.300	26.200	1.280	6.292	0.398
9A	5.600	47.900	29.500	0.293	102.178	15.449
9B	7.180	50.300	32.600	4.500	156.458	49.429
9Г	5.460	41.500	29.000	0.161	13.752	11.769
9Δ	6.950	41.200	30.400	3.577	11.617	23.334

Μέση τιμή	5.059	37.792	25.569
Διασπορά	1.303	79.805	21.792
Εύρος	4.15	34.3	17.8