

Wojciech JURCZAK¹

KOMPUTEROWE MONITOROWANIE KOROZJI JAKO NATURALNEGO CZYNNIKA OBNIŻAJĄCEGO BEZPIECZEŃSTWO EKSPLOATACYJNE MORSKICH OBIEKTÓW TECHNICZNYCH

W artykule przedstawiono wybrane zagadnienia związane z bezpieczeństwem eksploatacji morskich konstrukcji obiektów technicznych w odniesieniu do destrukcyjnego, korozyjnego oddziaływania środowiska morskiego oraz możliwości stosowania technik komputerowych do monitorowania tego zjawiska. Każdy obiekt techniczny eksploatowany, nie tylko w środowisku morskim, ale każdym naturalnym środowisku ulega stopniowemu niszczeniu korozyjnemu. Konsekwencją oddziaływania korozji są ubytki materiałowe powodujące zmniejszenie pierwotnych przekrojów elementów nośnych konstrukcji i wzrost zagrożenia bezpieczeństwa dla zdrowia i życia ludzi. Monitorowanie procesów korozyjnych może zapobiegać awariom, które z reguły są kosztowne (przestoje itp.) a przede wszystkim mogą być groźne dla zdrowia i życia ludzi oraz środowiska.

COMPUTER CORROSION MONITORING AS A NATURAL FACTOR LOWERING OPERATIONAL SAFETY OF SEA CONSTRUCTIONS

The paper presents selected problems connected with safety of exploitation of sea constructions concerning destructive, corrosion interactions with a marine environment. Each technical object in the marine environment is subjected to gradual destruction due to corrosion. Material losses leading to a decrease in cross-section of particular construction elements are the consequence of such interaction. This in turn creates a hazard for people's health and life. Monitoring of corrosive processes can prevent breakdowns which as a rule are expensive (standstills etc.) and first of all they can be dangerous for men health and life as well as for environment.

1.WPROWADZENIE

Każdego roku na morskich akwenach świata dochodzi do awarii jednostek pływających oraz obiektów i budowli oceanotechnicznych. Bardzo często skutkiem takich sytuacji jest skażenie środowiska morskiego przewożonym ładunkiem lub śmierć ludzi. Przyczyna

¹ Akademia Marynarki Wojennej, Wydział Mechaniczno-Elektryczny, 81-103 Gdynia, ul. Śmidowicza 69
Tel. +48 58 626-26-16, fax +48 58 626-26-35

takich sytuacji jest zazwyczaj błąd ludzki w postaci niewłaściwego nadzoru konstrukcji tych obiektów i/lub/ niewłaściwe działanie układu napędowego lub sterującego. Przeciwdziałanie podobny tragediom (wypadkom) ma swój początek projektowaniu. Bezpieczeństwo to największa troska konstruktorów obiektów technicznych (OT) we wszystkich dziedzinach życia. Ochrona zdrowia i życia personelu obsługującego lub użytkowników OT ma najwyższy priorytet podczas projektowania budowli, konstrukcji, maszyny i urządzeń w tym również jednostek pływających. Projektant, konstruktor takich obiektów musi uwzględnić właściwości zastosowanego materiału konstrukcyjnego, zakładając eksperymentalnie warunki pracy, oddziaływanie środowiska, w którym będzie eksploatowany dany obiekt itp.

Korozja jest procesem roztwarzania materiałów konstrukcyjnych. Jest to proces zachodzący w ciągły sposób, powodujący stopniowe obniżanie właściwości mechanicznych, technologicznych i użytkowych materiałów konstrukcyjnych pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska naturalnego. Ubytki korozyjne stali szacuje się na poziomie ok. 5 ton/s w ujęciu globalnym a koszt w niektórych krajach uprzemysłowionych z powodu szkód korozyjnych i konieczności stosowania ochrony antykorozyjnej oraz kosztów awarii i przedwczesnych remontów przekracza 6% produktu narodowego brutto (279 mld \$ rocznie) [1]. Szacuje się, że w Polsce nakłady te mogą sięgać nawet poziomu 10%.

Przebieg procesów korozyjnych zależy od wielu czynników, które możemy podzielić na dwie zasadnicze grupy: czynniki wewnętrzne i zewnętrzne. Czynniki wewnętrzne odniesiono do właściwości materiału konstrukcyjnego natomiast czynnikom zewnętrznym przyporządkowano właściwości naturalnego ośrodka korozyjnego [2]. Środowisko może być stałe, ciekłe i gazowe. Tym ośrodkiem jest woda, gleba i atmosfera, których właściwości destrukcyjnego, korozyjnego oddziaływania zależą od składu chemicznego, stopnia napowietrzenia i zanieczyszczenia. Czynniki wewnętrzne opisują wpływ składu chemicznego i obróbki cieplnej (z tym związanej struktury i naprężeń materiału konstrukcyjnego) materiału konstrukcyjnego na stopień podatności do naturalnego niszczenia korozyjnego (degradacji środowiskowej). To właśnie typ środowiska korozyjnego decyduje o rodzaju korozji i sposobie przebiegu procesów korozyjnych na powierzchni materiałów konstrukcyjnych. W suchych gazach zachodzi korozja chemiczna często zwana gazową, szczególnie intensywna w podwyższonych temperaturach, w której dwutlenek siarki i siarkowodor atakują srebro, miedź i nikiel. Ten rodzaj korozji charakterystyczny dla wyrobów hutniczych (zendra- warstewka zgorzeliny) jest także znana eksploatatorom silników spalinowych gdzie powietrze i gazy spalinowe mogą wywoływać odwęglanie stali i jej korozję (gniazda i zawory wydechowe, dysze silników odrzutowych). Korozja chemiczna zachodząca przy wilgotności powietrza powyżej 70% (powoduje kondensację pary wodnej) oraz dużym stopniu zanieczyszczenia powietrza (np. SO₂, sadze, pył węglowy) zmienia proces utleniania na korozję elektrochemiczną. Woda zawarta w powietrzu lub w glebie wraz z solami mineralnymi i zanieczyszczeniami stanowi elektrolit składający się z agresywnie korozyjnych jonów wodorowych, dodatkowo zawierających kwasy humusowe i bakterie mogące rozkładać ochronne warstwy izolacyjne. Najważniejszą przyczyną korozji elektrochemicznej metalicznych materiałów konstrukcyjnych a wynikających z praw przyrody jest dążenie metali do ich formy naturalnej. Ta cecha przechodzenia ze stanu wolnego w stan jonowy jest miarą odporności korozyjnej metali uwarunkowana rozmiarem hydratacji (uwodnienia).

Wspomniany typ korozji elektrochemicznej jest powszechny i typowy dla środowiska morskiego, której podlegają jednostki pływające i platformy a także infrastruktura portowo-stoczniowa. Atmosfera i woda morska jest klasycznym elektrolitem przewodzącym prąd korozyjny, którego gęstość jest głównym parametrem intensywności korozyjnej.

Konstrukcje podziemne (rurociągi, gazociągi, rury kanalizacyjne i zbiorniki) w bezpośrednim kontakcie z wodą gruntową i związkami mineralnymi gleby lub nawozami także ulegają korozji elektrochemicznej.

Reasumując, korozja w większości elektrochemiczna, zachodzi na powierzchni każdego materiału konstrukcyjnego bez względu na to, w jakim ośrodku naturalnym się on znajduje. Przeciwdziałaniem dla korozji są wszelkie zabiegi mające na celu minimalizowanie skutków jej destrukcyjnego działania np. przez stosowanie ochrony antykorozyjnej (czynnej, biernej).

Wykorzystując posiadaną wiedzę z zakresu korozji elektrochemicznej jesteśmy w stanie ograniczyć obecne straty korozyjne, bez dodatkowych inwestycji, nawet o 40%. Stosując wiedzę z zakresu chemii i ochrony środowiska możemy wielokrotnie zmniejszyć zagrożenie środowiska powodowane przez korozję i przez zastawanie metod ochrony antykorozyjnej[3].

Opisując problematykę korozji obiektów technicznych należy podkreślić, że oprócz sfery ekonomicznej musimy pamiętać o aspekcie bezpieczeństwa. Korozja zbiorników paliwa prowadzi do poważnego skażenia gleby, korozja gazociągów stwarza niebezpieczeństwo wybuchu, korozja układu sterowania lub hamulcowego w samochodzie, samolocie czy jednostce pływającej może spowodować awarię i w rezultacie zagrożenie zdrowia lub życia ludzkiego, itd..

2.WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁU KONSTRUKCYJNEGO NA PROCESY KOROZYJNE

Każdy rodzaj materiału konstrukcyjnego metaliczny i niemetaliczny podlega procesowi naturalnej korozji. Największe zagrożenie, korozja stanowi dla materiałów metalicznych. Większość metali występujących w przyrodzie, w swoich rudach to postać utleniona (stan naturalny). Natomiast stan wolny (metaliczny) w warunkach eksploatacyjnych to stan nietrwały, ciągle dążący do powrotu w stan utlenienia (korozji). Im więcej energii włożymy w przekształcenie metalu z postaci związanej (rudy) w stan wolny (metaliczny) tym łatwiej będzie ulegał on korozji w warunkach naturalnych.

Przebieg procesów korozyjnych zachodzących na powierzchni materiałów konstrukcyjnych uwarunkowany jest istnieniem elektrolitu (wody, wilgoci wraz z rozpuszczonymi związkami chemicznymi i gazami) i tlenu jako depolaryzatora. Są to tzw. zewnętrzne podstawowe czynniki korozyjne. Jednak na wartość ubytków korozyjnych wpływ mają także czynniki wewnętrzne, odniesione do składu chemicznego, jego struktury związanej z obróbką cieplną i powstałymi naprężeniami oraz stan powierzchni. To mikrostruktura materiału konstrukcyjnego a więc typ sieci krystalicznej zawierająca atomy określonych pierwiastków o konkretnych właściwościach, opisanych ilością elektronów walencyjnych stanowi o jego właściwościach korozyjnych.

Im materiał konstrukcyjny posiada większy stopień czystości tym bardziej odporny jest na korozję. Większość materiałów konstrukcyjnych stosowanych do budowy obiektów technicznych to materiały metaliczne głównie stopy (np. stal), których zasadniczy skład

chemiczny (osnowę) stanowią metale (pierwiastki) o niskim potencjale elektrochemicznym (poniżej trzech elektronów walencyjnych) z dużym stopniem zanieczyszczenia związkami i fazami międzymetalicznymi (wielofazowe) oraz wtrąceniami. To czynnik ekonomiczny i wytrzymałościowy decyduje o wyborze materiału na konstrukcję OT. Zadaniem projektanta jest dobór materiału taniego (dostępny w kraju w postaci rud z taną technologią przerobu hutniczego) spełniającego wymogi wytrzymałościowo-eksploatacyjne wynikające z przeznaczenia konstrukcji.

Modyfikację struktury tych materiałów celem podwyższenia ich wytrzymałości i odporności na korozję przeprowadza się pierwiastkami o wyższym potencjale elektrochemicznym tj. chrom, nikiel, wanad, tytan, itp. Dodatek powyżej 13% Cr czyni stal odporną na korozję. Jednak są i takie materiały konstrukcyjne dla których śladowe ilości pierwiastków stopowych wyraźnie zwiększa odporność na korozję [4].

Ze względów ekonomicznych rzadko stosowane są w technice metale szlachetne (Au, Ag, Pt a także platynowce, tj. Ru, Rh, Pd, Os i Ir.) czy stopy szlachetne (stopy, w których średnia zawartość metali szlachetnych jest większa niż 10%). Układ elektronowy (6 -8 elektronów walencyjnych) tych pierwiastków zapewnia wysoki potencjał elektrochemiczny a tym samym minimalną podatność do korozji. Znane są jednak przykłady korozji metali szlachetnych jak czernienie srebra czy korozja złota w „wodzie królewskiej” lub korozja metali półszlachetnych jak śnienie miedzi.

Powszechnie do budowy obiektów technicznych stosuje się stopy żelaza, aluminium, miedzi i rzadziej tytanu, których technologia wytwórstwa ma także wpływ na ich podatność korozyjną. Obróbka cieplna jest zabiegiem technologicznym mającą na celu nadanie materiałowi odpowiednich właściwości wytrzymałościowych i korozyjnych przy ustalonym składzie chemicznym. Struktura materiału konstrukcyjnego powstająca w wyniku wyżarzania, hartowania, ulepszania cieplnego posiada cechy jednorodności zmniejszającą możliwości powstawania mikroogniw korozyjnych. Poprawnie dobrane parametry obróbki cieplnej stopów (materiałów wielofazowych) może zapobiec powstawaniu korozji międzykrystalicznej przez równomierne rozłożenie małych faz anodowych w osnowie kryształu. Podatność metali i stopów na korozję elektrochemiczną jest zależna od składu chemicznego i struktury fazowej stopu. Odpowiedni dobór składu chemicznego może spowodować przesunięcie standardowego potencjału elektrodowego stopu do dodatnich wartości, zapewniając wysoką odporność na korozję.

Wysoką odporność na korozję elektrochemiczną wykazują stopy lub metale jednofazowe, gdyż nie występują na ich powierzchni mikroogniwa pomiędzy dwiema fazami. Dążenie do uzyskania struktury jednofazowej stanowi więc jedną z zasad komponowania składów chemicznych stopów odpornych na korozję elektrochemiczną.

Ostatnim czynnikiem decydującym o przebiegu korozji jest stan powierzchni materiału konstrukcyjnego. Im mniejsza chropowatość powierzchni uzyskana w wyniku np. szlifowania uniemożliwia zatrzymywanie się na jej powierzchni pyłów, osadów, kropli wody a więc eliminują się warunki do powstania korozji [5]. Ponadto każdy obiekt techniczny po finalnym wykonaniu jest malowany, lakierowany (zapewnia to gładkość powierzchni) co w dwojaki sposób zapobiega korozji ze względu na właściwości przeciwkorozyjne tych powłoki malarskich.

Właściwości niektórych metali nieszlachetnych jak Al, Cr, Ni, czy Zn tworzą w środowisku obojętnym na swojej powierzchni trudno rozpuszczalną (zwarłe i mocno związane z powierzchnią) warstwę pasywną odporną na korozję. To między innymi

skład warstwy korozyjnej (zasadowe węglany miedzi, siarczki srebra czy $\text{Al}(\text{OOH})$) warunkuje nie tylko przebieg korozji, ale także wymusza stosowanie dodatkowych zabiegów technologicznych związanych z wytworzeniem obiektu technicznego (np. oczyszczanie mechaniczne lub chemiczne krawędzi aluminiowych blach przed spawaniem itp.).

Każda konstrukcja wytworzona w określonej technologii łączy w sposób trwały (spajanie) lub rozłączny (np. połączenia kształtowe) kilka rodzajów materiałów, tworząc w obecności elektrolitu (powietrze, woda, gleba) typowy przykład galwanicznego ogniwa korozyjnego. To makroogniwo korozyjne stanowią połączone elektrycznie (styk metaliczny) materiały o różnym potencjale elektrochemicznym (własnym). Potencjał własny tworzą lokalne ogniwa powstające w rezultacie niejednorodności chemicznej lub fizycznej fazy metalicznej (niejednorodność różnych faz krystalicznych stopu, wtrącania faz obcych, lokalne różnice naprężeń odkształceń i stanu gładkości powierzchni) albo na skutek różnic w stężeniu elektrolitu. Efektem tego są korozyjne ubytki materiału konstrukcyjnego (plamy, wżery) w strefach anodowych co obniża wytrzymałość elementu lub całości konstrukcji obiektu technicznego.

W materiałach niemetalicznych (np. szkło) procesy korozyjne przebiegają w innych warunkach i w znacznie mniejszym stopniu niż dla metali. Pęcznienie i solwatacja to procesy korozyjne charakterystyczne dla tworzyw sztucznych.

Szersze zagadnienia odporności korozyjnej dotyczą łączonych (spajanych) metalicznych materiałów konstrukcyjnych. Oddziaływanie temperatury (przy spawaniu), skupionej wiązki elektronów (spawanie elektronowe) czy tarcia (zgrzewania tarciove Friction Stir Welding – FSW) powoduje powstawanie obszaru o innej strukturze i składzie chemicznym niż łączone materiały. Konsekwencją tego jest powstawanie kolejnej elektrody w galwanicznym ogniwie korozyjnym. W połączeniach spajanych kategorię przestrzega się zasady by obszar spoiwa posiadał wyższy potencjał elektrochemiczny niż spawane materiały.

Zbudowanie obiektu technicznego przez zastosowanie połączeń rozłącznych (np. nitowych, śrubowych) prawidłowego pod względem korozyjnym wymaga by materiał łącznika (nit, śruba) miał wyższy potencjał elektrochemiczny od łączonych materiałów. Korozja zachodzi także przy połączeniach klejonych, w których zastosowana substancja klejowa (spolimeryzowany związek epoksydowy lub poliuretanowy) wchodząc w reakcję z metalami łączonymi tworzy najczęściej związki kwasowe. Dobór kleju i technologia łączenia pod względem korozyjnym uwarunkowana jest stanem i rodzajem powierzchni łączonych elementów. Powierzchnie materiałów łączonych są najczęściej zabezpieczone różnego rodzaju powłokami (obróbka chemiczna, elektrochemiczne, elektrolityczne nakładanie powłok), których rodzaj decyduje o szczelności połączenia klejowego a tym samym zapobiega to przenikaniu czynnika korozyjnego. Struktura kleju nie może być porowata, gąbczasta oraz podatna na gromadzenie wilgoci oraz tlenu z powietrza.

3. ŚRODOWISKO MORSKIE JAKO NATURALNY CZYNNIK KOROZYJNY

Woda, jest najpowszechniej występującym na naszej planecie związkiem chemicznym. Ilość wody morskiej i oceanicznej na Ziemi szacuje się na około $2,2 \times 10^{18}$ ton co zajmuje powierzchnie ok. 1370,4 mln. km^2 . To właśnie woda morska kształtuje warunki korozyjne w glebie i powietrzu. Woda jest doskonałym rozpuszczalnikiem różnych substancji. Z tego

też powodu wszystkie występujące naturalnie wody to mniej lub bardziej stężone roztwory.

Skład chemiczny i właściwości wody morskiej decydują o stopniu oddziaływania na powierzchnie metalicznych materiałów konstrukcyjnych zastosowanych na budowle morskie. Jakościowa mineralizacja wody morskiej jest określona obecnością w niej anionów (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}) i kationów (Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , Sr^+). Te jony stanowią 99,9% wszystkich rozpuszczonych w wodzie morskiej związków mineralnych, które decydują o dobrej przewodności elektrycznej wody morskiej. Ilościowo stopień mineralizacji charakteryzuje się zasoleniem i chlorowatością. Te dwa parametry mają inne wartości dla takich mórz jak m.in. M. Bałtyckie (nawet dla różnych jego rejonów) gdzie średni stopień zasolenia wynosi 0,7% NaCl. Od stopnia zasolenia zależy ilość gazów (tlen, dwutlenek węgla, azot, siarkowodór) rozpuszczonych w wodzie morskiej gdzie zasadniczo O_2 i CO_2 (kształtujący wartość pH) biorą bezpośredni udział w procesach korozyjnych. Ilość H^+ decyduje o wartości pH, które dla południowego Bałtyku wynosi 7,06-7,64. Stężenie tlenu w wodzie to nie tylko czynnik decydujący o szybkości - kinetyce procesów korozyjnych ale także czynnik który decyduje o życiu biologicznym a mający wpływ na korozję [6].

4. PROPONOWANA KONCEPCJA DIAGNOSTYKI KOROZYJNEJ ALUMINOWYCH KONSTRUKCJI MORSKICH

Monitoring korozyjny (MK) konstrukcji morskich jest sporadycznie stosowany w porównaniu do często stosowanego monitoringu rurociągów (gazo-, ropociągów) oraz konstrukcji mostowych. W przeszłości droga technika monitoringu wykorzystywana była jedynie dla zagrożeń związanych z oddziaływaniem agresywnego środowiska i konstrukcji o ekstremalnych gabarytach np. konstrukcje wież wiertniczych pracujących na akwenach morskich. Obecnie w monitoring, który służy do oceny stanu konstrukcji i stopnia jej obciążenia oraz planowania zabiegów utrzymania ruchu, wyposaża się również konstrukcje o średniej i małej odpowiedzialności a wszystko po to by ekonomicznie i bezpiecznie eksploatować konstrukcje morskie, nawet te podstawowe jakimi są jednostki pływające. Tych konstrukcji okrętowych jest znacznie więcej niż pojedynczych dużych konstrukcji, na których skupia się obecnie technika monitoringu. Stąd by zadbać o bezpieczeństwo należy wprowadzić obiektywny system wyboru stosowania monitoringu opartym na ocenie stanu technicznego, stopniu ryzyka i możliwych skutków awarii. Awaria holownika jako najmniejszej konstrukcji morskiej w pewnych ekstremalnych warunkach może spowodować poważniejsze straty niż awaria dużych obiektów technicznych (OT). Logicznym wydaje się stworzenie np. portowego systemu informacyjnego, który wyznacza niebezpieczne konstrukcje i OT oraz planuje ich monitoring w odniesieniu do jego stanu technicznego i roli jaką pełni w tym globalnym systemie portowym.

Każdy rodzaj monitoringu ma zapobiegać awariom i prognozować okres bezpiecznej eksploatacji konstrukcji, na których jest montowany. Rozwój techniczny oraz nacisk na wymogi ochrony środowiska i bezpieczeństwo pracy ludzi spowodowało iż od wielu lat w krajach wysoko uprzemysłowionych stosuje się wszelkiego rodzaju monitoring. Te wzorce wprowadzane są obecnie także w krajowym przemyśle i technice eksploatacji konstrukcji inżynierskich.

W Polsce monitoring konstrukcji okrętowych jest praktycznie niestosowany. Wyjątek stanowią specjalne jednostki pływające, do których zaliczamy gazowce, tankowce,

chemikaliowce. Postęp techniczny w dziedzinie przyrządów i metod pomiarowych oraz technik komputerowych pozwala obecnie na wnikliwą ocenę stanu technicznego np. konstrukcji w każdej chwili jej eksploatacji (system „on line”).

Poniżej przedstawiono wstępną koncepcję monitoringu konstrukcji okrętowych wykonanych ze stopów aluminium.

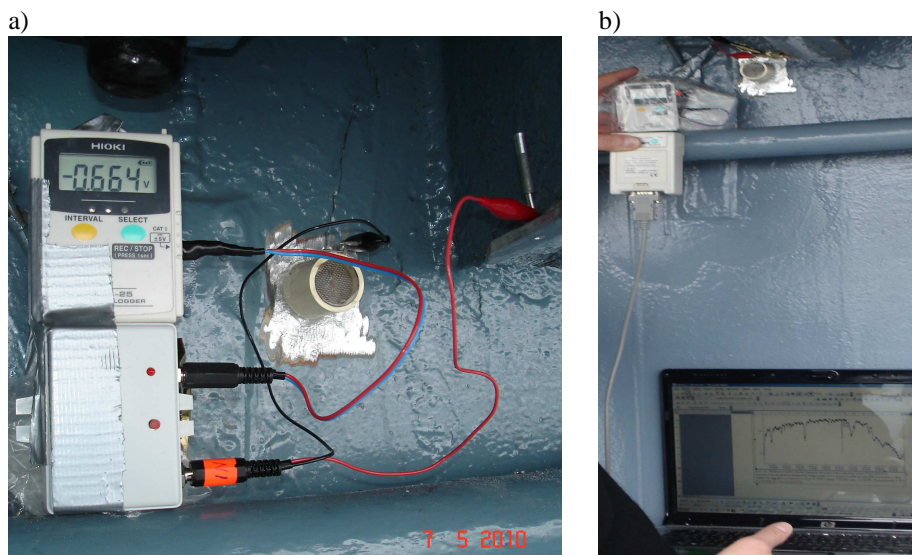
Aluminium i jego stopy, podobnie jak i inne metale reaktywne (np. Cr, Ni, Ti) w sposób naturalny tworzą na swojej powierzchni warstwę barierową, zazwyczaj o charakterze tlenkowym Al_2O_3 , która szczelnie przylegając do powierzchni podłoża chroni jej warstwę przed dalszym utlenianiem.

Istotną cechą warstewki, która odgrywa ważną rolę przy materiałach eksploatowanych w środowisku morskim jest fakt ograniczenia przez nią procesu anodowego roztwarzania materiału (ograniczenie korozji materiału w środowisku morskim). Wiąże się to z potencjałem korozyjnym warstewki tzn. bardziej anodowym w stosunku do materiału rodzimego. Powstała warstewka pasywna zabezpiecza podłoże metaliczne przed niekorzystnym oddziaływaniem elektrolitu (wody morskiej), a jej naruszenie powoduje odkształcenie podłoża (np. wystąpienie korozji wżerowej). Stan warstewki zależy ściśle od środowiska, w którym jest ekspozycja. Jakakolwiek zmiana środowiska powoduje natychmiastową implikację w strukturze i właściwościach.

Ten stan równowagi elektrochemicznej pozwala na wyznaczenie (własnego) potencjału elektrochemicznego materiału bez naprężenia w stosunku do elektrody odniesienia (np. AgCl lub Pt). Potencjał ten mierzony będzie w tych obszarach konstrukcji okrętowej, które są najbardziej obciążone podczas eksploatacji. Wzrost stacjonarnego (własnego) potencjału elektrochemicznego stopu aluminium, z którego wykonano konstrukcję okrętową mierzony w celce elektrochemicznej (rys.1) montowany w ww. obszarach związany jest z pęknięciem naturalnej, pasywnej warstewki tlenkowej.

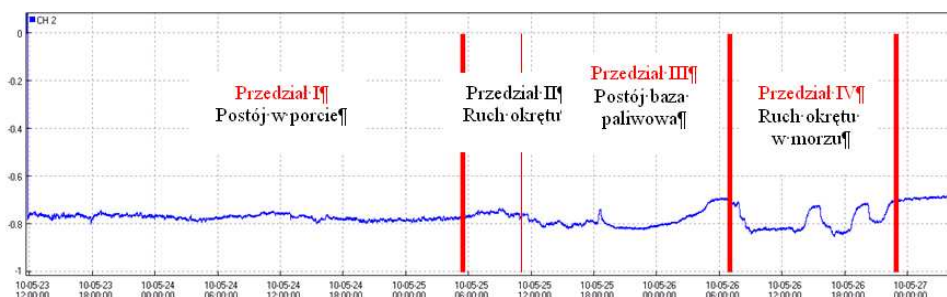
Wyniki kilkuletnich laboratoryjnych badań mechaniczno-elektrochemicznych okrętowych stopów aluminium wykonywanych we współpracy z Katedrą Elektrochemii, Korozji, i Inżynierii Materiałowej (KE, EiIM) Politechniki Gdańskiej dały podstawę do opracowania wstępnej koncepcji monitorowania pracy aluminiowych konstrukcji okrętowych w czasie eksploatacji. Wstępna koncepcja związana jest z dążeniem do stworzenia prostego systemu elektrochemicznego, który pozwoli załogom okrętowym na natychmiastowe reagowanie w przypadku przekroczenia naprężeń dopuszczalnych konstrukcji aluminiowych spowodowanych przeciążeniami spowodowanymi np. zbyt dużą prędkością pływania odniesionym do stanu morza. Prosta koncepcja monitoringu oparta jest na wyznaczaniu i monitorowaniu w sposób ciągły potencjału stacjonarnego jaki występuje między oczyszczoną powierzchnią konstrukcji wykonaną ze stopu aluminium a elektrodą odniesienia celki elektrochemicznej mocowanej na wybranym obszarze konstrukcji.

Pęknięcie warstewki tlenkowej pod obszarem celki elektrochemicznej spowodowane odkształceniem miejscowych podłoża materiału powoduje obniżenie potencjału elektrochemicznego w kierunku anodowym (bardziej elektroujemnym) co pokazano rys.2 w obszarze IV.



Rys.1 Zestaw okrętowej diagnostyki korozyjnej (ZODK) zamontowana w wybranym (pęknięcia eksploatacyjne) obszarze dużej aluminiowej nadbudówki okrętu 620.

- a) zestaw pomiarowy w składzie: 1-celka elektrochemiczna z elektrodą odniesienia i elektrolitem, 2-Data Logger (DL) rejestratory potencjału, 3-separator
- b) sposób komputerowego szczytowania wartości potencjału z DL i ich natychmiastowa analiza



Rys.2. Przebieg rejestrowanego elektrochemicznego potencjału stacjonarnego mierzonego na obszarze 4LBPA (4 punkt lewej burty pokład artyleryjski) okrętu w warunkach: temp w nocy do 10 °C w dzień 24 °C przy 55-65%RH

Ten spadek potencjału poniżej stacjonarnego (własnego) spowoduje uruchomienie sygnalizacji (akustycznej lub optycznej) która poinformuje załogę nie tylko o inicjacji procesów korozyjnych ale także o przekroczenia odkształceń eksploatacyjnych.

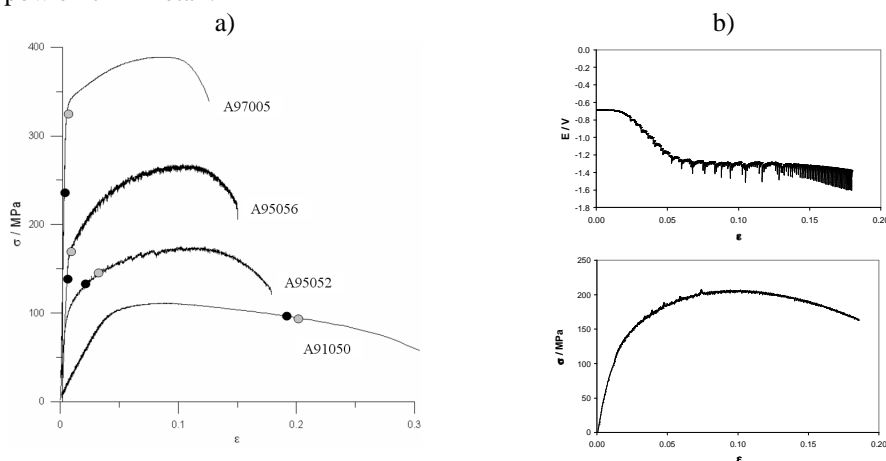
Badania wykazały, że podczas statycznego rozciągania stopów aluminium pęknięcie ich twardej i jednocześnie kruchej warstewki tlenkowej (wzrost potencjału elektrochemicznego) odbywa się po odkształceniu podłoża. Odkształceniu podłoża towarzyszy wzrost

naprężenia i zależnie od rodzaju stopu aluminium pęknięcie warstwy może odbywać się w zakresie eksploatacyjnym (zakres sprężystości) lub poza nim (rys.3a). W badaniach laboratoryjnych przyjęto skrajnie ekstremalne warunki eksploatacyjne przyjmując: obciążenia od min. aż do zerwania próbki a stężenie NaCl w roztworze wodnym wyniosło 3,5% co wg. [7] jest najagresywniejszym korozyjnym

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań laboratoryjnych stopu aluminium określamy jego potencjał pod wpływem naprężenia wyznaczając poziomy naprężenie przy których pęka warstewka ochronna (rys.3b).

Ekstremalnie niebezpieczna sytuacja jest poprzedzona pęknięciem warstewki tlenkowej w zakresie eksploatacyjnym (sprężystym). Z rys.3 wynika, że tylko dla czystego aluminium (A91050) i stopu z zawartością do 2%Mg (np.A95251) inicjacja procesów korozyjnych odbywa się daleko poza naprężeniami eksploatacyjnymi. Pozostałe stopy ulegają korozji w zakresie eksploatacyjnym a to wymaga monitorowania, które zapobiega degradacji konstrukcji wykonanej z tego stopu.

Opisane powyżej modele niszczenia warstewki pasywnej odgrywają ważną rolę przy badaniu odporności materiałów na korozję, jednak poza nimi istnieje również szereg metod badawczych, które uzupełniają wiedzę związaną z charakterem warstewki pasywnej na powierzchni metali.



Rys.3. Wykresy statycznego rozciągania: a) okrętach stopów aluminium z zaznaczonymi poziomami naprężeń przy których pęka ochronna warstewka tlenkowa, b) stopu 5251 z zmianą (obniżeniem) potencjału stacjonarnego [8]

Do technik badawczych, które w ostatnich latach odgrywają coraz większą rolę, oraz ciągle ewoluują należy zaliczyć Elektrochemiczną Spektroskopię Impedancyjną (EIS). Badania wskazują, że na podstawie pomiarów techniką EIS można określić szybkość rozwoju wżerów przy korozji wżerowej, a korozja wżerowa stopów aluminium jest doskonale widoczna na wykresach widm impedancyjnych (charakterystyczna zmiana widm) [9]. Techniki związane z spektroskopią impedancyjną stosowane są obecnie w przemyśle oraz jednostkach badawczych do monitorowania warstewek tlenkowych na powierzchniach materiałów.

Przeprowadzone w AMW badania okrętowych stopów aluminium z wykorzystaniem EIS lub DEIS (tylko specjaliści z Wydziału Chemii PG) pozwala na określenie nie tylko stanu 0/1 (0-stan pasywny, 1-stan aktywny) jak to przedstawiono powyżej ale także określenie stanu przejściowego między 0-1. Stan przejściowy to zmiana właściwości parametrów elektrochemicznych (parametrów elektrycznego układu zastępczego) warstewki Al_2O_3 mówiąca o jej właściwościach ochronnych a tym samym na wyznaczenie stanu zagrożenia procesem korozyjnym.

5. PODSUMOWANIE

Korozja jest naturalnym, ciągłym procesem niszczenia materiałów konstrukcyjnych z których wytwarza się OT w tym jednostki pływające. Stopień obniżenia właściwości wytrzymałościowych nośnych konstrukcji OT jest uwzględniony przez konstruktorów. Jednak doraźny nadzór i monitoring procesów korozyjnych zachodzących na konstrukcjach OT podziemnych, naziemnych, powietrznych a szczególnie morskich winien być okresowo wykonany jako podstawowy warunek bezpiecznej ich eksploatacji.

Wyznaczenie w warunkach laboratoryjnych właściwości mechaniczno-elektrochemiczne stopów aluminium mogą być podstawą do tworzenia monogramów eksploatacyjnych użytecznych do inżynierów okrętowych. Pomiar potencjału elektrochemicznego w konkretnym miejscu konstrukcji aluminiowej daje informację o stanie odkształcenia (wytężenia), podatności do korozji a co ważniejsze weryfikuje na bieżąco („online”) stan obciążenia konstrukcji dla konkretnych warunków pływania.

Badania stopu aluminium prowadzone na jednostce pływającej pr.620 są częścią badań realizowanych w ramach projektu badawczego własnego nr. N N509 482438

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. Report opracowany w 2001 roku i opublikowany na stronie www.corrosioncost.com
- [2] Z. Miszewski: *Zarys teorii korozji i ochrony metali w środowisku morskim*
- [3] Szczygieł B.: "Korozja i jej wpływ na środowisko" wykład szkoła chemii.
- [4] W. Karliński M, W. Szachowski M.: „*Testing of material resistance on effect of stress corrosion cracking*”
- [5] J. Zawadzki J.: *Analiza skutków korozji samochodów a badania korozyjne*, Eksploatacja Maszyn nr 9,1998r.
- [6] S. Morel, J. Machnicki: „*Uodparnianie na korozję i ścieranie stalowych urządzeń eksploatowanych w wodzie morskiej*”.
- [7] Wranglen G. :*Podstawy korozji i ochrony metali*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; Warszawa 1985].
- [8] Darowicki K., Orlikowski J. Arutunow A. Jurczak W.: *The effect of tensile stresses on aluminim passive layer durability*. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6091-6096
- [9] Mansfeld F. „*Elektrochim. Acta.*, 35” 1990