تآكل أبدان السفن بتأثير عوامل البيئة البحرية

influence of Environmental Factors on Corrosion of Ship Structures in Marine Atmosphere

مقدمة:

لم يعد التآكل مشكلة تعاني منها الصناعات بأنواعها كافة فحسب، وإنما تعدى الأمر ذلك بكثير، ليصبح مشكلة تهدد حياتنا العملية، وبيئتنا التي نعيش فيها أيضاً. وتشير الدراسات الإحصائية إلى أن الخسائر المادية، التي تتكبدها الدول الصناعية بسبب التآكل، تقدر بمليارات الدولارات سنوياً. كيف لا، وما لا يقل عن (10%) من المعادن المستخرجة في كل عام تستهلك لتعويض الضياع الناتج بسبب التآكل. ولكن ما المقصود بمفهوم التآكل؟ وماهي العوامل المسببة له؟

مفهوم التآكل: يعتبر التآكل ظاهرة طبيعية يتعرض لها أي معدن في ظروف معينة للرجوع إلى حالته الأصلية أي حالة التوازن. كما عرفه العلماء بأنه ظاهرة معقدة درست علمياً عام 1830 في جميع المجالات سواء الفيزيائية أو الكيميائية أو الإلكترونية أو الحركية أو الترموديناميكية، وأثبت أنها تعتمد اعتماداً كلياً على الخصائص الميكانيكية للمعدن إلا أن صورة التآكل عند معظم الناس تتمثل بالصدأ الذي يخص الحديد، وكأن الحديد هو المعدن الوحيد الذي يتأثر بهذه الظاهرة إلا أن التآكل يفسد ويتلف كل المعادن الطبيعية أو المصنعة، فيتأثر الزجاج بفعل البكتريا، والإسمنت يتفكك ويتبخر، والبلاستيك يتحلل بفعل الشوائب الجوية. وعُرِّف التآكل بأنه تفاعل سطحي غير عكوس لمادة مع محيطها والذي يؤدي إلى تلف المادة وخسارتها وذلك بتشردها داخل المحيط.

تآكل المعدن في السفن

أنواع التآكل: يوجد ثلاثة أنواع مختلفة وهي:

التآكل الفيزيائي: ينتج عن تأثير سطح المادة بالعوامل الفيزيائية، مثل الحرارة والرطوبة والضغوط المرتفعة والإجهادات الميكانيكية وغير ذلك.

التآكل الكيميائي (الجاف): ينتج تحت تأثير الأوساط الكيميائية الفعالة، السائلة أو الغازية، المخرشة لسطح المادة مثل الهواء الجوي والأحماض والأسس وغيرها. وهذا النوع من التآكل موجود بكثرة في المنشآت الصناعية التي تنتج أو تستعمل الأوساط الحمضية، فمثلاً الحديد في حمض كلور الماء:

$$2Fe + 6Hcl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2$$

التآكل البيولوجي (البكتيري): ينجم عن تأثير الكائنات الدقيقة، مثل البكتريا والفطور على سطح المادة. في وسط خالٍ من الأوكسجين والتي تستعمل المعدن كوسط مغذي أو وسط لإفراز نواتج تفسد وتتلف المعدن، بيو تآكل هي عادة متبوعة بتآكل الإلكتروكيمياوي للبكتريا ديسلفارلام (Desulfarame) المرجعة للسلفات التي تلغي استقطابية التفاعل الكانودي وترجع أيونات سلفير وفقاً للتفاعلين التاليتين:

$$SO_4^{-2} + 4H_2 \longrightarrow S^{-2} + 4H_2O$$

$$4Fe + SO_4^{-2} + 4H_2O \longrightarrow FeS + 3Fe(OH)_2 + 2OH^{-2}$$

البكتريا الناشطة في **(O_2)** عندها فعل أو تأثير على تفاعل التآكل مثل بكتيريا الحديد التي ترجع أيونات الحديد Fe^{+2} إلى **(Fe^{+3})**.

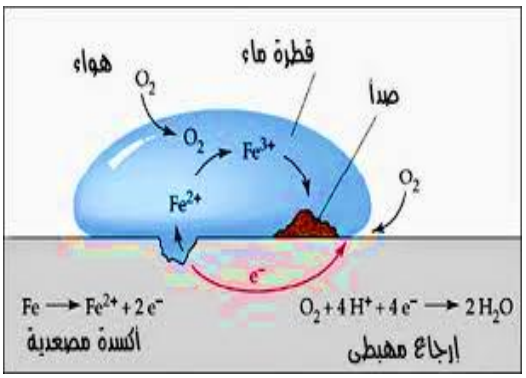
$$4Fe^{++} + 4H^{+} + O_2 \longrightarrow 4Fe^{+++} + 2H_2O$$

هذه المجموعة كثيرة الانتشار في الطبيعة وتتكون من خمسين نوعاً، ودراستها صعبة جداً .

يعتبر تآكل المعادن أحد صور التآكل الكيميائي، حيث تُظهر معظم المعادن في أثناء استخدامها عيباً أساسياً، يتمثل في قابليتها للاهتراء والتآكل، فهي تتفاعل مع الأوساط التآكلية المحيطة بها غازية كانت أم سائلة ويتوقف تفاعله على نوعية المعدن، من حيث قابليته للتآكل أو مقاومته له. فهنالك عدد من المعادن المقاومة للتآكل، مثل الكروم والنيكل، وهي تستخدم في عمليات الطلاء المعدني. وبالمقابل هنالك معادن ذات قابلية شديدة لحدوث التآكل، كصدأ الحديد.

تآكل الحديد بالصدأ (Rusting of Iron):

تحتاج عملية تصدؤ (Rusting) الحديد (تآكله بالصدأ) إلى توفر الهواء الرطب، أي إلى وجود كل من الماء والأكسجين في الوسط المحيط بالمعدن. ويرجح أن تكون آلية تكوين الصدأ هي آلية كهروكيميائية، عبر خلية غلفانية موضعية، تظهر في الشكل على هيئة قطرة ماء ملامسة لسطح الحديد. فالجزء الأكثر تعرضاً للهواء يعمل بمثابة مهبط ، والجزء المغطى بالماء يعمل بمثابة مصعد.



خلية تكون صدأ الحديد

وتفسير ذلك أنه نتيجة اختلاف كمية الأوكسجين (أو الهواء) على منطقة من سطح المعدن أكثر من منطقة أخرى يتولد فرق كمون كهربائي بين المنطقيتين، ينتج عنه تآكل كهروكيميائي، بحيث تعد المنطقة الغنية بالأكسجين

مهبطاً، والمنطقة الفقيرة بالأكسجين مصعداً. وفي الخلية المبينة في الشكل السابق يقوم الماء بدور الكهرليت، والتفاعل الخلوي الحاصل هو:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (\text{على الصعد}) \qquad (14)$$

$$H_2O + 0.5O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \quad (\text{على المهبط}) \qquad (15)$$

$$Fe + 0.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)2 \quad (\text{التفاعل الخلوي}) \qquad (16)$$

وبدوره يتأكسد $Fe(OH)2$ بوجود الهواء والماء مكوناً صدأ الحديد:

$$2Fe(OH)2 + 0.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)3 \qquad (17)$$

وتؤكد كثير من التجارب العملية أن الحديد لا يتآكل في درجات الحرارة العادية، إذا وجد في ظروف جافة بعيداً عن الرطوبة، كما أنه لا يتآكل إذا كان مغموراً في ماء مقطر لأنه لا يحتوي على أوكسجين منحل فيه.

العوامل المؤثرة في عملية تكوين الصدأ، من حيث السرعة أو زيادة الكمية:

الرطوبة: وهي من العوامل الفعالة جداً في حدوث الصدأ، وكما يلاحظ عملياً فإن زيادة نسبة الرطوبة في الهواء الجوي تعمل على تسريع الصدأ وزيادة كميته.

طبيعة السطح: تختلف سرعة تشكل الصدأ تبعاً لطبيعة سطح الحديد المعرض لحدوث الصدأ، ووجود طبقة على السطح قد يسهم سلباً أو إيجابياً في عملية تكوين الصدأ، ويضاف إلى ذلك أن تعرض السطح للضغوط أو الإجهادات الميكانيكية يساعد في حدوث الصدأ وزيادة سرعته.

وجود غازات في الهواء الجوي: إن وجود الغازات الملوثة للهواء الجوي، مثل ثاني أكسيد الكربون CO_2 وثنائي وثلاثي أكسيد الكبريت SO_3, SO_2 وأحادي وثنائي أكسيد الآزوت NO_3, NO_2 وكبريتيد الهدروجين H_2S وغاز الأمونيا $NH3$ وغيرها. في المناطق الصناعية ومحطات الكهرباء والمدن المزدحمة بوسائط النقل، يسهم بصورة فاعلة ومباشرة في زيادة سرعة تشكل الصدأ وزيادة كميته.

الندى: ينتج عن تكثيف الماء الموجود في الهواء الجوي على الأسطح عند أدنى درجة حرارة، وعادة ما تكون هذه الدرجة عند الفجر. وهذا الماء المكثف (الندى) يحتوي على كل ما يتواجد من غازات أو ملوثات، لذلك يمكن اعتبار الندى من أكثر العوامل المسببة لحدوث التآكل بالصدأ.

المطر: يؤثر المطر أيضاً على تكون الصدأ، فقد يزيد منه أو يعمل على التقليل من حدوثه، وذلك تبعاً لطبيعة المطر الساقط وظروف تساقطه. فإذا كان المطر يحتوي على شوائب أو غازات ذات تأثير تآكلي، مثل الغازات الحمضية ففي هذه الحالة سيعمل على زيادة حدوث الصدأ، أما اذا كان المطر في حالة نقية، وأزال الرواسب أو الطبقات ذات التأثير التآكلي من على السطح المعدني، في هذه الحالة فسيعمل على التقليل من حدوث التآكل بالصدأ

الضباب والأتربة: يتجلى تأثير الضباب والأتربة على عملية الصدأ من خلال تسريع حدوث هذه العملية، ويعتمد ذلك على ما تحمله هذه المؤثرات من ملوثات.

درجة الحرارة: تعمل درجة الحرارة على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي، وبذلك تزيد من حدة الصدأ والتآكل، كما أن ارتفاع درجة الحرارة قليلاً يؤدي في بعض الحالات، إلى التقليل من حدوث الصدأ، إذ تعمل درجة الحرارة على تبخير المياه المتراكمة على السطح المعدني.

واخيراً لا بد من التذكير أن الهواء البحري الرطب أشد فتكاً من الهواء الجوي العادي (الصحراوي مثلاً)، وهو يفعل فعل مياه البحر في سبائك الحديد التي تدخل في تركيب المنشآت البحرية.

أشكال التآكل: يوجد نوعان لأشكال التآكل وهما: التآكل الممركز أو الموضعي والتآكل المنتظم.

التآكل الممركز أو الموضعي: يحدث في مركز خاص أنودي على سطح البنية المعدنية ونلاحظ فيه بوضوح الجوانب الكانودية والأنودية، ينتج هذا النوع من عدم مجانسة سطح المعدن أو المحيط. وهو يقسم إلى عدة أصناف تدخل تحت نطاق الميكروسكوبيك. وتتمثل في:

- **تآكل بين الحبيبات:** هو تآكل يحدث بحدود الحبيبات حيث أنها تكون في حاجة إلى عنصر غير فعال وبالتالي حدود الحبيبات تصبح أنودية مقارنة بالحبيبات الزائدة بالعنصر الفعال ويصبح السطح أنودي وكاتودي وينتج تآكل غلفاني لسطح الحبيبات.
- **تآكل انتقالي:** هي أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة والمكونة لمزيج على سطح معين منشئاً بذلك بنية معدنية مسامية.
- **تآكل تحت الضغط أو التوتر:** يتعلق بهجوم الوسط الأكال للمعدن تحت الضغط، هذه الضغوط تنشأ من منبعين إما بالشحنات المطبقة والضغوط المطبقة المتبقية المسببة للالتحام التي تعمل تحت درجة حرارة منخفضة أو إلى هجوم الوسط غير منتظم على كامل السطح ويعني ظهور تصدعات وشقوق على سطح المعدن.
- **تآكل بالإجهاد:** هو عبارة عن ظاهرة معدن يتحطم بشقوق رقيقة ومرئية داخل الثقوب لا يمكن رؤيتها بالعدسة ويمكن أن تصبح مرئية بالترشيح أو بجزئيات مغناطيسية وهذه ناتجة عن تحطم المعدن.
- **التآكل المجوف:** هو نوع من التلف الميكانيكي يتحول من خلاله سطح المعدن إلى شبه مثقوب وينتج هذا الأخير بفعل الانشطار الميكانيكي للفقاعات الغازية على سطح المعدن حيث إن هذه الأخيرة تتأثر بدرجة الحرارة كما أنها تميل إلى تشكيل سائل عندما ينخفض الضغط لكن مع ارتفاع الضغط هذه الفقاعات تتكاثف وتنفجر حيث انفجار الفقاعة، يمكن أن يعطي ضغط قوة يصل إلى (41000Pa).
- **التآكل بالنقر:** هو عبارة عن هجوم بعض الأيونات أو الكاتيونات المتواجدة في الوسط على سطح المعدن مؤدية به ثقوباً ممركزة للغاية وفي اتجاه الجاذبية وتزيد في اتجاه محوري ونادراً ما تمتد نحو الأعلى، هذه الثقوب يمكن أن تأخذ أياماً أو عدة أشهر وعدة أعوام لتظهر على السطح وفي بعض الأحيان تخترق المعدن بسرعة.

التآكل المنتظم : يحدث هذا على سطح المعدن كله حيث يستغل كل السطح للأكسدة والإرجاع بدون تمييز أي أن المراكز الأنودية والكانودية تكون على سطح واحد وخاصة في الأوساط الحامضية. وتتمثل في :

- **التآكل الغلفاني:** ويسمى كذلك بالتآكل ثنائي المعدن وهو ناتج من تشكيل بطارية إلكتروكيميائية بين معدنين إما مرتبطين كهربائياً في محلول أيوني يؤدي إلى إتلاف المعدن الأقل مقاومة.
- **تآكل بالتعرية:** وينتج عن فعل ميكانيكي مقترن بتفاعل الكتروكيميائي ذي اتجاهات متميزة يعتمد على السرعة النسبية للسائل على سطح المعدن والتي تزيد سرعة الإتلاف، وذلك بحذف من سطح المعدن إما شوارد وأيونات أو في هيئة ناتج صلب يمسح ميكانيكياً كل السطح.
- **التآكل بالقوة أو بالاحتكاك:** سببه تلامس سطحين معدنيين في حركة معينة ومواد للتآكل عبارة عن أكاسيد محصل عليها بعد التلف.

أضرار التآكل: يسبب التآكل مجموعة من الأضرار ومنها:

١. **تغير الأبعاد وفقدان الخواص الميكانيكية:** يؤدي التآكل إلى فقدان الوزن بسبب انحلال المعدن وبالتالي إلى تغير أبعاده، لذلك تعطى في الغالب بعض المساحات للتآكل (Corrosion Allowance) عند وجوده وعند التصميم وتكون هذه المساحات أكبر سمكاً في الأوساط التي يكون فيها معدلات التآكل عالية مقارنة مع الأوساط التي يكون فيها معدلات التآكل مخفضة.

٢. **المظهر:** يتأثر مظهر المعدن بدرجة كبيرة عند إصابتها بالتآكل حيث يظهر المعدن دائماً بمظهر سيئ. لذا يجب استخدام معادن مقاومة للتآكل الجوي مثل الألمنيوم أو الفولاذ المقاوم للصدأ بدلاً من الفولاذ الكربوني.

٣. **الأضرار الاقتصادية بسبب الإجراءات الوقائية:** إن الأضرار الاقتصادية الناتجة عن التآكل عديدة ومهمة، حيث يسبب هذا الفشل في كثير من الأحيان توقف المنشآت الإنتاجية عن العمل توقفاً غير مبرمج، وما يوافق ذلك من كلف اقتصادية إضافية غير متوقعة. كذلك فإن حصول التآكل يؤدي إلى ارتفاع كلف الصيانة الدورية حيث يتطلب في كثير من الحالات تبديل الجزء المعدني التالف بجزء جديد آخر، وبهذا الخصوص يكون بالإمكان أحياناً توفير بعض المبالغ عند اختيار مادة معدنية ذات مقاومة تآكل أعلى لتصنيع هذا الجزء التالف.

وتتوفر العديد من الأمثلة التي تشير إلى أن اختيار مادة عالية التكاليف نسبياً ولكنها ذات مقاومة جيدة للتآكل من الناحية الاقتصادية أفضل من مادة معينة أرخص ثمناً ولكنها تتعرض للتلف السريع بسبب التآكل، مما يتطلب عندئذ تغييره بصورة دورية، وفي كلتا الحالتين يلاحظ بأن التآكل يسبب أضراراً اقتصادية بسبب زيادة التكاليف. كما أن الإجراءات الوقائية للحد من التآكل تدخل ضمن كلف التشغيل والصيانة.

٤. **فقدان السلامة:** يؤدي التآكل أحياناً أو في كثير من الأحيان إلى حصول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافه أو الحد منه؛ فمثلاً التعامل مع المواد الخطرة مثل الغازات السامة كغاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) والأحماض المركزة مثل حامض الكبريتيك والنيتريك، والمواد القابلة للاشتعال، والمواد المشعة، والمواد الكيميائية في درجات حرارة عالية وعند ضغط عالي يتطلب استعمال مواد معدنية

معينة لا تتآكل بدرجة كبيرة في مثل هذه الظروف. فمثلاً قد يؤدي حصول التآكل بين الغازات والأحماض المتكونة نتيجة التفاعلات مع سطوح الخزانات إلى انهيار تلك الخزانات وبالتالي تحرر الغازات كغاز كبرتيد الهيدروجين مما يؤدي إلى خسائر اقتصادية وبشرية.

لمحة عن بعض الدراسات السابقة:

يعتبر التآكل (الأكسدة الجوية) والمشاكل المتعلقة به من أكثر العوامل المؤثرة في التحلل البنيوي المتعلق بعمر السفن. إن للتآكل عاقبة ضارة من ناحية السلامة ويمكن أن يسبب اختراقاً في السماكات، وشقوقاً ناجمةً عن الإجهاد والتعب، وتصدعات ونقاط ضعف تشكل خطراً على الأرواح البشرية، وبالإضافة إلى تلوث البيئة حسب نوع السفينة.

في مرحلة تصميم السفينة، ووفقاً للاعتبارات المتعلقة بالصدأ والتآكل تضاف سماكات إضافية للسماكات الصافية المطلوبة للعناصر الإنشائية للبدن وذلك للتعويض عن النقص المتوقع في السماكة خلال عمر السفينة. وبعد البناء تفحص السفينة بشكل دوري للتأكد من حالتها، ويبدل أي عنصر بنيوي أو إنشائي رث.

شرح العالم شاما ((Shama (2002) آثار التحلل الناشئ عن الأكسدة الجوية على صلاحية صفائح ناقلة نفط لها بدن مضاعف ومعرضة لظروف تحميل مختلفة. حيث تمت مراقبة نمو التآكل خلال عمر السفينة من خلال إجراء قياسات السماكة عند الفحوصات المنتظمة للصيانة والتقييم تبعاً لمتطلبات المجتمع الدولي لهيئات التصنيف ((International Association of Classification Societies)(IACS)). وتدل قياسات السماكة على كمية الفقد في المعدن كتابع لعمر العناصر الإنشائية وتستعمل تلك البيانات لتطوير العلاقات التي تربط زيادة الفقد الناجم عن التآكل مع الزمن.

درس العالم ميلكرز ((Melcherse)(2003)) تآكل الفولاذ وقدم النماذج التي تشرح آليات التآكل المتنوعة بشكل أساسي، مشيرة إلى أن المراحل الأولى تتميز بنمو سريع جداً للتآكل، والتي تميل للتوقف لاحقاً. حيث تمت معايرة ذلك النموذج لبيانات من ناقلات نفط ومن ناقلات الحمولات السائبة مظهرة إحكاماً عالي الدقة. وأظهرت البيانات أن السفن المتشابهة يمكن أن تختبر مستويات مختلفة من التآكل، مظهرة أن تطبيق نماذج كتلك يقدم المتوسط من الحالات ولكن يمكن أن يكون له انحرافات مهمة عندما يطبق على سفينة واحدة معينة. علاوة على ذلك، أظهرت التجربة أنه حتى في السفينة الواحدة تتغير مستويات التآكل بشكل واضح من موقع لآخر في السفينة، والسبب هو اختلاف الظروف البيئية في مختلف أرجاء السفينة على اختلاف أنواع تلك السفن.

أظهرغروسمان ((Grossman)(1978)) معدل التآكل في يوم من الرطوبة وشرح الأثر التسريعي لدرجة الحرارة على معدل التآكل في ستة مواقع اختبار. فكلوريد الصوديوم ملوث رئيسي ورذاذ الملح مسؤول بشكل رئيسي عن تآكل المعدن في البيئات البحرية.

قام أمبلر ((Ambler)(1955)) بسلسلة من الاختبارات في نيجيريا لتوضيح هذه الأثار. فقد تم تعريض عينات من الفولاذ للجو على مسافات من المحيط تتراوح من بضعة ياردات إلى أكثر من ((100 mile)). توضح كمية لأملاح البحر المقاسة على بعد من شاطئ نيجيريا العلاقة بين الملوحة ومعدل التآكل.

درس أيلور ((Ailor)(1982)) أثر مستويات So2 على معدل التآكل في الفولاذ الكربوني، مستعملاً بيانات من ثلاثة مواقع اختبار نرويجية. تظهر البيانات أنه بتزايد تراكيز So2 ، فإن معدل التآكل المقاس على أساس تناقص الوزن يزداد.

توصل العالمان غارديز وميلكلرز من خلال دراسة لهما إلى أن معدلات التآكل تتأثر أساساً بثلاثة معايير وهي زمن الترطيب، وترسب الملح، والحرارة. وأكدت البيانات الناتجة عن تجاربهما أن معدل التآكل يتناسب خطياً مع كل من درجة الحرارة وكمية الملح المترسبة.

نموذج تآكل مرجعي (Reference Corrosion Model): تم تقديم سلوك تآكل جوي مرجعي معتمد على الزمن عن طريق نموذج غير خطي متغير مع الزمن.

$$\frac{\partial d_n(t)}{\partial t} = \begin{cases} \frac{d_\infty}{\tau t} e^{-\frac{t-\tau_c}{\tau_t}} & t > \tau_c \\ 0 & t \le \tau_c \end{cases} \quad (1)$$

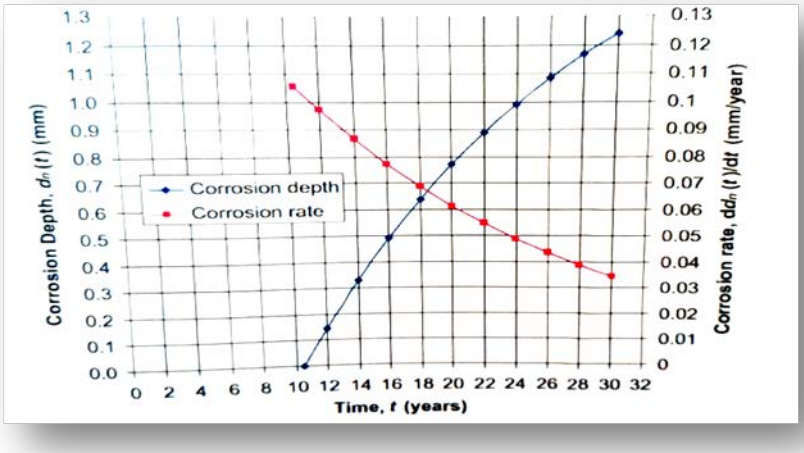
$$d_n(t) = \begin{cases} d_\infty \left[1 - e^{-\frac{t-\tau_c}{\tau_t}}\right] & t > \tau_c \\ 0 & t \le \tau_c \end{cases} \quad (2)$$

هذا النموذج محكوم بمعايير متنوعة تمثل الوصف الطويل المدى وغير الخطي للتحلل الناجم عن التآكل تحت الشروط البيئية المتوسطة.

τt : هو الوقت الانتقالي

τc : هو عمر الطلاء(الطبقة الخارجية)

$d\infty$: هي السماكة طويلة المدى للهدر الذي يسببه التآكل.



الشكل(1): العلاقة بين التآكل والزمن وفق النموذج المرجعي

المعايير الحاكمة لنموذج التآكل تحت تأثير الشروط البيئية، تشتق بشكل طبيعي بالاعتماد على بيانات القياس خلال فترة زمنية طويلة.

ناسب العالم غارباتوف مسبقاً هذا النموذج مع مجموعتين من بيانات التآكل الحاصلة على سطح خزانات التوازن وصهاريج الحمولات لناقلات النفط مزوداً بالمعلومات من هيئة التصنيف (ABS). المجموعة الأولى تتضمن (1168) قياساً لصفائح السطح من خزانات التوازن والسماكات الأساسية الأسمية والتي تتراوح ما بين (13.5 – 35mm) . المجموعة الثانية من البيانات تتضمن (4665) قياس لصفائح الحمولات مع السماكات الأسمية الأساسية والتي تتراوح ما بين 35)mm -12,7).

الشكل (2) الموضح بالجدول (1) باستخدام تحليل الانحسار فإن الانحراف القياسي لهدر التآكل (Corrosion Wastage) كتابع للزمن عنه بالمعادلة (3):

$$\mathbf{stdev}[dn(t)] = 0.384 \ \ln t - 0.710 \qquad \textbf{(3)}$$

طور هذا النموذج ليصف تغير الزمن على سماكة ألواح السفينة آخذاً بعين الاعتبار فقط المتغيرات التي تظهر عند دراسة سماكة الألواح والزمن في السفينة.

لذلك فإن هذا النموذج يعبر عن النزعة الأساسية في التآكل طويل الأمد ولا يهدف إلى وصف أوجه الاختلاف والتغيير التي تمر خلالها عملية التآكل بصورة دقيقة وخاصة خلال فترة قصيرة، التي سعى إلى وصفها العالم ميلكرز((Melchers)(2003)).

الشكل(2): علاقة التآكل مع الزمن في صفائح السطح وخزانات التوازن

الجدول (1): بارامترات نموذج التآكل

	τc	τt	$d\infty$
Ballast	**10.54**	**17.54**	**1.85**
Cargo	**11.494**	**11.23**	**1.91**

نعلم أن الظروف البيئية تؤثر على معدل التآكل لذلك إذا أردنا نموذجاً قابلاً للتطبيق فإننا نحتاج إلى نموذج أكثر تفصيلاً في طبقة معينة من السفينة تمتلك خصائص نوعية، بالإضافة إلى ذلك فإن هذا النموذج يعطي جواباً عن كيفية تغير التآكل عند تغير خطوط سير السفينة وبالتالي تغير الظروف البيئية المحيطة بها.

تم افتراض هذا النموذج من قبل غوديس سواريز وهو يعتمد على افتراض أن النموذج المعطى بالمعادلة (2)، ووفقاً للبيانات الموضحة في الجدول (1)، والذي سيتم تعديله عن طريق مضاعفة العوامل المحرضة للأكسدة والتي ستزيد أو تنقص معدل التآكل وذلك حسن تأثيرات الظروف البيئية وتغيراتها على التآكل. ولجعل هذا النموذج قابلاً للتطبيق من الضروري أن تحدد الشروط البيئية المتوسطة التي تجعل النموذج ملائماً لتلك المعطيات أو البيانات والتي تم عرضها والإشارة إليها. وذلك عن طريق تسجيل التغيرات البيئية المحيطة بالسفينة وتحديد معدلاتها المتوسطة.

جمعت بيانات التآكل من العديد من ناقلات النفط خلال فترات زمنية مختلفة. هذا يعني أن هذه البيانات تمثل وتعبر عن التآكل الحاصل خلال حياة السفينة تحت الشروط البيئية الطويلة الأمد والتي تتغير تبعاً لتغير خطوط سير السفينة وتعاقب الفصول. العوامل البيئية الأكثر أهمية المؤثرة على التآكل في البيئة البحرية هي الرطوبة النسبية والكلوريدات ودرجة الحرارة. هنالك العديد من الأبحاث التي قادها العلماء لقياس محتوى الكلوريد في الغلاف البحري، ولكن القيم المتوسطة التي قيست في المواقع القريبة من الساحل أخذت بالاعتبار تأثير البيئة البحرية فقط. الجدول(2) يوضح المراجع ومواقع الاختبار لتخمين القيم المتوسطة للكلوريد خلال هذه الدراسة، مع العلم أن تراكيز الكلوريدات تم قياسها من قبل (Ambler) في نيجيريا وتم أخذ متوسط لها.

الجدول (2)

المرجع (Reference\Location)	Chlorides (Cl) mg\m^2\day
Ambler and Bain ,Nigeria(average)	131.8
Cook et al. ,Gulf of Mexico,Campeche,Mx,4m form the Gulf	170
Cook et al. ,Gulf of Mexico, Kure Beach,NC,25m form the Gulf	311
Cook et al. ,Gulf of Mexico, Kure Beach,NC,250m form the Gulf	110
Mean	180.7

البيانات المزودة من قبل COOK لخليج المكسيك في كل مكسيكو وAUS على مسافة من الخليج لا تزيد عن (250m) هي التي تم اعتمادها، أما القياسات المأخوذة على مسافات بعيدة في عرض البحر لم تؤخذ بعين الاعتبار لضمان ظواهر جوية بحرية أكثر دقة. القيم المتوسطة لكل من درجة الحرارة والرطوبة النسبية المقاسة خلال فترة زمنية طويلة يتم تقديرها بالاعتماد على مخططات بيانية تمثل القيم المتوسطة (ذات الأمد الطويل) الموزعة على كل من درجة الحرارة ومعدل الرطوبة النسبية خلال فترة زمنية من كانون الثاني حتى كانون الأول (سنة). تم أخذ متوسط حسابي موافق لكل القيم في كافة المناطق الملاحية الجدول(3) في الفقرة التالية.

نموذج التآكل طويل الأمد:(Long-term Corrosion Model)

أعطيت درجة التآكل (Corrosion Degradation) بالمعادلة (1)، وبينما تعطي المعادلة (2) عمق التآكل الحاصل تحت الشروط الاسمية والتي يجب أن تضبط بشكل دقيق من أجل القيم الفعلية للمتغيرات التي تتعرض لها السفن، وبإهمال تأثير الارتفاع والتوجه نحو الشرق وضوء الشمس على تآكل أبدان السفن فإن تأثير المتغيرات الجوية على مستوى التآكل يعدل عن طريق مضاعفة العوامل الناظمة التي تزيد أو تنقص معدله الذي يتم التنبؤ به من خلال نموذج التآكل المرجعي مع القيم المتوسطة أو الأسمية للمتغيرات البيئية.

هذا التأثير يستمد بشكل أساسي من حقول البيانات التجريبية ومن عمليات المراقبة والتسجيل للملاحظات الخاصة بدراسة الصدأ والتآكل التي قام بها العديد من الباحثين، بالإضافة إلى تقدير عوامل تصحيح التآكل من النماذج التي سيتم ذكرها في المقطع التالي. إن تغير تركيز ثاني أوكسيد الكبريت لا يؤخذ بعين الاعتبار والنموذج المفترض سوف يأخذ بعين الاعتبار التصحيحات الموافقة للرطوبة النسبية والكلوريدات ودرجة الحرارة لذلك يمكن تمثيل التآكل في أي شروط بيئية على النحو التالي:

$$\frac{\partial d_{c,k}(t)}{\partial t} = f(Rh_r)f(Ch_r)f(T_r)\frac{\partial d_n(t)}{\partial t} = \prod_{j=1}^{3} f(x_j)\frac{\partial d_n(t)}{\partial t} \quad (4)$$

$$d_{c,k}(t) = f(Rh_r)f(Ch_r)f(T_r)d_n(t) = \prod_{j=1}^{3} f(x_j)d_n(t)$$

حيث: $\frac{\partial d_{c,k}(t)}{\partial t}$ و $d_{c,k}(t)$ تمثلان مستوى التآكل الصحيح وسماكة التآكل على التوالي خلال فاصل k من مسار السفينة.

$d_n(t)$ و $\frac{\partial d_n(t)}{\partial t}$: يعبران عن معدل التآكل الاسمي وسماكة التآكل على التوالي.

$f(x_j)$: عامل التصحيح الذي يؤثر بشكل متوافق مع البارامتر البيئي (x_j).

يفترض هذا النموذج عدم وجود ترابط بين المؤثرات ويدل ذلك ضمناً على أن التغيرات في كل منهم لها تأثيرات متراكمة. حيث إن تأثير التفاعل بين هذه المتغيرات سيكون صغيراً بالمقارنة مع تأثير كل بارامتر على حده.

الجدول (3): يوضح الشروط الجوية القياسية.

Factor	Value	Units
Chlorides	**180.7**	**mg/m^2/day**
Temperature	**16.2(289.3)**	**(K^a) C^0**
Relative humidity	**81.9**	**%**

تواجه السفينة نطاقاً واسعاً من الظروف البيئية خلال حياة عملها حيث إن امتداد هذا الوقت يمكن اعتباره كعدد كبير من الفترات القصيرة والتي كانت خلالها الظروف البيئية ثابتة. التآكل الإجمالي الناتج يعتبر عندها هو حاصل جمع تآكل السماكات في كل فترة من تلك الفترات. وتعتبر الضياعات في التآكل على المدى الطويل $d_L(t)$ هي

حاصل جمع هدر التآكل خلال الفترات القصيرة المختلفة ويمكن حسابها نسبة إلى الوقت الذي تقضيه السفينة في كل بيئة كما نرى في المعادلة (5):

$$\mathbf{d}_L(t) = \sum_{k=1}^{n} P_k \, \mathbf{d}_{c,k}(t) = \sum_{k=1}^{n} P_k \prod_{j=1}^{m} f_k(\mathbf{x}_j)\mathbf{d}_n(t) \qquad \textbf{(5)}$$

حيث: P_k:عامل الوزن يمثل فترة زمنية لـK والتي هي فترة قصيرة المدى.

$f_k(\mathbf{x}_j)$:عامل تصحيح الهدر التآكلي خلال الفترة K.

$\mathbf{x}_j$: العامل البيئي.

n :الرقم الإجمالي لفترات التآكل.

m :الرقم الإجمالي للبارامترات البيئية المسببة.

بافتراض أن كل العوامل البيئية مستقلة عن بعضها البعض فإن حساسية الهدر التآكلي على المدى الطويل يتمكن حسابها كالتالي:

$$\frac{\partial d_L(t)}{\partial \mathbf{x}_i} = \sum_{k=1}^{n} P_k \left[\frac{\mathbf{d}}{\mathbf{dx}_i} f_k(\mathbf{x}_j) \prod_{j=1}^{m=1} f_k(\mathbf{x}_j) \right] \mathbf{d}_n(t) \qquad \textbf{(6)}$$

الطريقة الشائعة والنظامية لإثبات نماذج التآكل المفترضة عن طريق استخدام نتائج قياسات تآكل واقعية يمكن الحصول عليها في حالة النماذج ذات المدى القصير والتي تتعامل مع تأثير بارامتر واحد ومراقبة تأثيره ضمن ظروف مخبرية. إن عدم توافر قياسات التآكل الضرورية والمناسبة لدراسة أو تشخيص نموذج التآكل المعتمد على الوقت (على المدى الطويل) كونه عند الفحوصات الدورية تقاس فقط سماكات العناصر الإنشائية، لن يجعل من تطوير هذه النماذج أمراً ذو أهمية، ولكن يمكنها أن تستخدم كمرشدات لجمع البيانات بشكل منظم في السفن.

في الحقيقية هناك حاجة كبيرة لامتلاك نماذج رياضية قادرة على تخمين درجة التآكل (Corrosion degradation) تحت شروط مختلفة ومتداخلة من شروط الخدمة وبذلك نصبح قادرين على تخمين الاختلافات النسبية المتوقعة بين السفن حيث أن نموذج التآكل المستخدم في هذه الدراسة يعتمد على ملائمة (مطابقة) التوابع الرياضية للمعادلة (1) و(2) لمجموعات التآكل المقاس من خلال قياسات السماكة لصفائح السطح في ناقلات النفط.

نمذجة العوامل المختلفة المؤثرة على التآكل في الغلاف الجوي:

من الطبيعي أنه ليس بالأمر السهل أن نطور نموذجاً للتآكل بالاعتماد فقط على الناحية النظرية لأن التآكل تابع للعديد من المتغيرات وغير قابل للتحديد بدقة حيث إن السفن تعمل ضمن بيئات معقدة. وأن خصائص البيئة البحرية مثل الرطوبة النسبية ودرجة الحرارة وضوء الشمس والأوكسجين والكلوريدات وأوكسيدات الكبريت وكثيراً من المركبات الكيميائية الأخرى يمكن أن تتغير تبعاً للمنطقة الملاحية وحتى أنها يمكن أن تتغير في أرجاء السفينة المختلفة.

يؤثر ضوء الشمس على درجة الرطوبة وعلى مظهر الطبقة الخارجية (سواء كانت طلاءً أو غيره) هذه يمكن أن يحدث تفاعلات وخاصة بوجود الأشعة فوق البنفسجية، قد تؤدي إلى هشاشة وتشققات في سطح البوليمر (Polymers) ويمكن تجنب ذلك بإضافة (أجهزة حفظ) أو حافظات توازن الأشعة فوق البنفسجية (UVstabilizers) على سبيل المثال فحم الكربون (Carbon Black).

درست بشكل تجريبي خسارة الوزن في الفولاذ الكربوني الخالص كتابع للزمن لعينة من الفولاذ مكشوفة أو معرضة عند زوايا مختلفة في المستوى الأفقي. وهنالك عدة عوامل لها تأثير على ظاهرة التآكل مثل نوع الحمولة (Cargo type) وغسيل الخزان (tank washing) ومواقع العناصر وفعالية نظام حماية التآكل. ففي خزانات النفط الخام المركب التآكلي الأكثر أهمية هو كبريتيد الهيدروجين والموجود ضمن تلك الخزانات بالإضافة إلى ذلك فإن احتواء النفط الخام على نسبة عالية من الكبريت يساهم أيضاً في تآكل تلك الخزانات. ومركبات الكبريت الموجودة يمكن أن تتفاعل مع بخار الماء والأوكسجين لينتج حمض الكبريت الذي يؤثر بشدة على تآكل الفولاذ.

لا بد من الإشارة إلى أن الطقس الدافئ والرطب الذي يحمل ملوحة (الذي يلي طقساً حاراً ومياه مالحة) يكون مثالياً لحدوث التآكل. حيث تبين إن الماء البارد يسبب تآكل أقل من الماء الساخن. وكما أن نظام الغاز الخامل -وبالاعتماد على نوعه وتطبيقه- يمكن أن يفاقم شروط التآكل أو يقلل منها. ويمكن تخفيض التآكل في الخزان بتخفيض محتوى الأوكسجين فيه، على أي حال عند خفض محتوى الأوكسجين ليصبح أقل من (5%) فإن الغاز الخامل يمكن أن يصبح عنصراً تآكلياً في الخزان. ثاني أوكسيد الكبريت (So2) وثالث أوكسيد الكبريت (SO3) الموجود في الغاز الخامل يمكن أن يتفاعل مع الجو الرطب الدافئ داخل الخزان (الصهريج) ليشكل حمض الكبريت الذي يلعب دوراً هاماً في تسريع التآكل في كل من أسطح الخزان المكشوفة والمغطاة.

زمن التعرض للرطوبة والرطوبة النسبية:

يحدد زمن الترطيب زمن العملية الكهروكيماوية أو هو النسبة المئوية للزمن اللازم لتجاوز الرطوبة الحرجة. الرطوبة النسبية الحدية هي انخفاض الرطوبة بحيث لا يتشكل الماء على سطوح المعادن النظيفة وبذلك لا يحدث التآكل الكهروكيماوي أو الرطب، إن الرطوبة النسبية تؤثر على التآكل من خلال تأثيرها على مدة الترطيب ويمكن أن يتم تحديدها كنسبة مئوية من ضغط بخار الماء في الجو مقارنة مع ضغط البخار المشبع عند نفس درجة الحرارة.

تقود تغيرات درجة الحرارة والرطوبة النسبية إلى أطوار دورية من التجفيف والترطيب والتي تدعى الدارة الرطبة – الجافة (Wet – Dry Cycle) والتي هي خواص حدية من التآكل الجوي حيث أن التناوب بين فترات الترطيب والتجفيف يغير بشكل حاد آليات الصدأ الذي تم الحصول عليه من خلال التآكل الناتج عن الترطيب. بينت الدراسات أنه من خلال الدارة الرطبة- الجافة يمكن تقسيم التآكل الجوي لخلائط الفولاذ (المنخفض) إلى ثلاث مراحل:

مرحلة الترطيب والمرحلة الرطبة ومرحلة التجفيف.

وهكذا فإن تعديل درجة التآكل وطبقة الصدأ ترتبط مع عدد وتردد الدارات الرطبة- الجافة الذي يعطي وصفاً تفصيلياً ونمذجةً لميكانيكية التآكل خلال كل مرحلة.

أوضح العالم (Vernon) أن التآكل يهمل في حال وجود الرطوبة النسبية الحرجة. ففي الهواء النقي يكون الصدأ قليلاً جداً عند رطوبة نسبية أقل من (100%) أما عند وجود تراكيز صغيرة من الشوائب مثل ثاني أوكسيد الكبريت سوف يحدث صدأ كبيراً عند ارتفاع الرطوبة النسبية للهواء فوق الرطوبة الحرجة. وأظهرت نتائجه التجريبية أن الرطوبة النسبية الحرجة تكون عادة بين %(50-70) من أجل الفولاذ، والنحاس، والنيكل، والزنك، مع العلم أن الرطوبة النسبية تتغير تقريباً ضمن المجال (60-100)% في البيئة البحرية.

وكما أن طبيعة الشوائب الموجودة في الجو تلعب دوراً كبيراً في تحديد درجة الرطوبة النسبية التي يحدث عندها الصدأ مثلاً: يمكن أن يحدث الصدأ عندما يوجد ثاني أوكسيد الكبريت بنسبة %(65-75) من الرطوبة النسبية وفي حال وجدت الكلوريدات ربما يحدث الصدأ عند رطوبة نسبية منخفضة إلى (40%).

واعتماداً على مراقبة الرطوبة الحرجة في الجو البحري وجد أن الرطوبة النسبية تكون عادةً فوق الرطوبة الحرجة وهذا يعني أن سطح الفولاذ في ظروف الجو البحري سيكون رطباً وستحدث ظاهرة التآكل الكهركيميائية بشكل طبيعي، إذاً خلال عملية الصدأ في ظروف الجو البحري لن تكون الدارة الرطبة- الجافة موجودة لذلك فلن يتم تضمينها في نمذجة التآكل المخصصة لبنى السفن في مجال رطوبة نسبية بحدود %(60-100).

البيانات التي أعطاها ((Davis)(1987)) مناسبة لتوابع خطية تعطي علاقة بين الرطوبة النسبية ومعدل التآكل (انظر الشكل 3) حيث $(\mathrm{R}^2 = 0.92)$ ورطوبة نسبية بحدود (60-100%).

تم الدلالة من قبل ((Graedel and Frankenthal)(1990)) أن التآكل الجوي للكربون والفولاذ يبدأ بتركيز (60%) للرطوبة النسبية مع درجة بطيئة جداً وتزداد بشكل حاد عند تركيز للرطوبة (80-100%) والتي تكون ثابتة مع البيانات المعطاة من قبل (Davis)، وهكذا نجد أن التآكل في البيئة البحرية بتركيز للرطوبة النسبية أقل من (60%) سيتم تجاهله في هذا النموذج كما التالي:

$$d^0 = 0.3765[Rh] - 21.943, \qquad [60 \le Rh \le 100\%]$$
$$d^0 = 0.0 \qquad [Rh < 60\%] \qquad (7)$$

حيث: d^0 : درجة التآكل الجوي مقدرة بـ $mg/dm^2/\mathrm{day}$

Rh: الرطوبة النسبية مأخوذة كنسبة مئوية.

R^2: مقياس لمدى نجاح الملائمة في شرح وتوضيح تغير البيانات وبتعبير آخر هي مربع العلاقة المتبادلة بين قيم الاستجابة (response value) وقيم الاستجابة التي يتم التنبؤ بها. ويؤخذ قيم بين (0-1) حيث تدل القيم الأقرب للـ1 على وجود ملائمة أفضل.

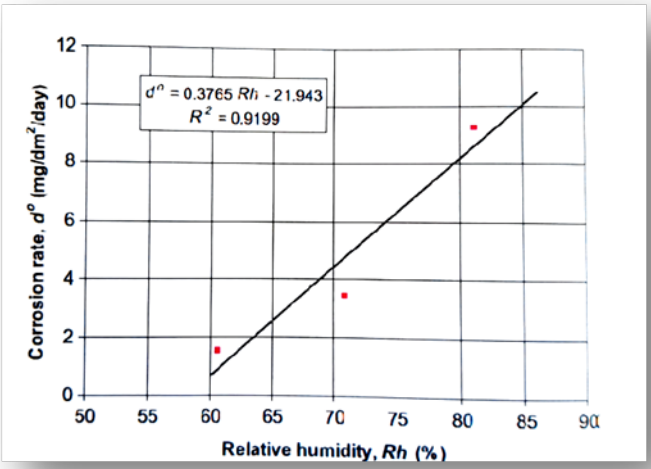
نسبة الرطوبة النسبية Rh_r يتم تحديدها كنسبة بين الرطوبة النسبية الفعلية الحقيقة Rh والرطوبة النسبية الاسمية Rh_n وتعطى بالمعادلة (8):

$$Rh_r = \frac{\mathrm{Rh}}{Rh_n} = \frac{Rh}{81.9} \qquad (8)$$

عند الرطوبة النسبية الاسمية (Rh_n) درجة التآكل الاسمي(d_n^0) يتم تقديرها من المعادلة (7) وتساوي إلى ($8.9mg/dm^2/day$) وبتعويض ($Rh = 81.9Rh_r$) من المعادلة (8) بالمعادلة وبقسمة طرفي المساواة على درجة التآكل المرجعي(d_n^0) وتضمين المجالات في (7) نحصل على العلاقة (9).

$$\mathbf{f(Rh_r) = 3.467[Rh_n] - 2.467} \qquad \mathbf{[0.733 \le Rh_r \le 1.221]}$$
$$\mathbf{f(Rh_r) = 0.0} \qquad \mathbf{[Rh_r < 0.733]} \qquad \textbf{(9)}$$

حيث $\mathbf{f(Rh_r)}$:عامل تصحيح درجة التآكل من أجل الرطوبة النسبية (درجة التآكل عند الرطوبة النسبية الفعلية مقسوماً على درجة التآكل عند الشروط المرجعية)



الشكل(2-3): يعطي علاقة بين الرطوبة النسبية كنسبة مئوية ومعدل التآكل.

عندما تكون قيمة (Rh_r) أصغر من (0.733) فإن التصحيح سيكون مساوياً الصفر حيث يكون التآكل مهملاً عند تركيز الرطوبة النسبية وأقل من (60%) كما أوضحنا سابقاً. وتعطى هنا حساسية عامل تصحيح معدل التآكل للرطوبة النسبية($f(Rh_r)$) كمشتق أول من(Rh_r) مع الأخذ بالاعتبار النسبة المئوية للرطوبة النسبية. والعلاقة بين ($f(Rh_r)$ و Rh_r)هي علاقة خطية. إن حساسية عامل تصحيح معدل التآكل للرطوبة النسبية ($f(Rh_r)$) مع الأخذ يعين الاعتبار الرطوبة النسبية (Rh_r) هو ثابت يساوي إلى ميل هذه العلاقة (3.467). وتتراوح الرطوبة النسبية بين (0.73-1.22) الموافقة لرطوبة نسبية بين (60-100%) وهو مجال تغيرها في ظروف الجو البحري.

الكلوريدات (Chlorides):

يعتبر الصوديوم والكلوريد من العناصر الملوثة الشديدة الفعالية في عملية التآكل، الكلوريد في الرذاذ المالح وهو المسؤول بالدرجة الأولى عن تآكل المعدن في بيئات المحيطات، ولقد أثبت ذلك في دراسات عديدة، على سبيل

المثال وضح العالمان ((Ambler and Bain)(1955)) العلاقة بين الملوحة ودرجة التآكل بالاعتماد على قياس ملوحة البحر في شواطئ نيجيريا.

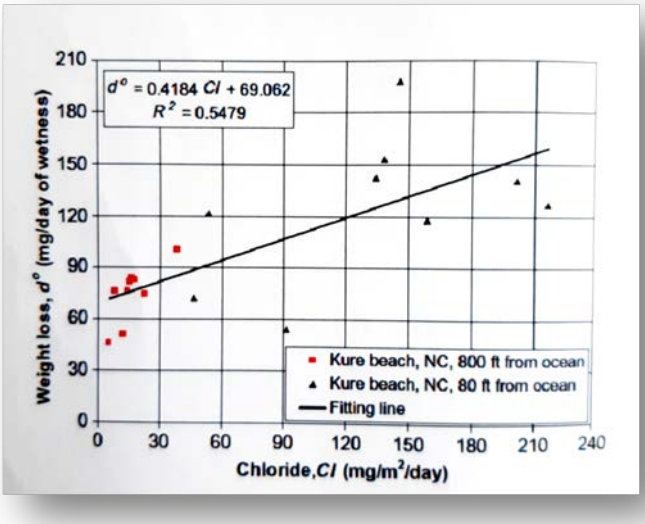
تم انجاز دراسة مشابهة في موقع اختبار التآكل في (Kure Beach) شمال كارولينا والتي أنتجت معادلات وتوابع هامة. حيث لوحظ أن هنالك تناقصاً شديداً في معدل التآكل ضمن الغلاف الجوي آخذين بعين الاعتبار التركيز المنخفض للملح المنقول لمسافة (800 ft) قدم تقريباً بعيداً عن الشاطئ مقارنة مع مسافة (80 ft). حيث تم جمع بيانات التآكل من مواقع الاختبارات المنجزة في شاطئ كور عند (80ft) و(800ft) لكي يتم اقتراح نموذج رياضي لدرجة التآكل لتركيز الكلوريد الجوي ومن أجل هذه الدراسة تم وضع البيانات الخاصة بشاطئ كور على شكل تابع خطي، انظر الشكل (4) لتعطي العلاقة الخطية التالية (10) بيد درجة التآكل وتركيز الكلوريد مع ($R^2 = 0.55$)

$$d^0 = 0.4184(Cl) + 69.062 \qquad (10)$$

حيث: d^0 : درجة التآكل الجوي مقدرة بـ mg/day من الترطيب.

Cl: يمثل محتوى الكلور مقدر بـ $mg/dm^2/\text{day}$

إن نسبة تركيز الكلوريد (Cl_r) تحدد كنسبة بين التركيز الفعلي للكلوريد (Cl) والتركيز الاسمي (Cl_n) له كما في العلاقة (11).



الشكل(2-4): البيانات في شاطئ كور.

عند التركيز الاسمي للكلوريد يتم تقدير درجة التآكل المرجعي من المعادلة ($144.7mg/\text{day}$)، نعوض ($Cl = 180.7(Cl_r)$) من (10) في (11) ونقسم الطرفين على درجة التآكل المرجعي فنحصل على المعادلة التالية (12).

$$\mathbf{f}(Cl_r) = 0.523\,(Cl_r) + 0.477 \qquad (12)$$

حيث $f(Cl_r)$ عامل تصحيح درجة التآكل لتركيز الكلوريد (درجة التآكل عند التركيز الفعلي للكلوريد مقسوماً على درجة التآكل في الشروط المرجعية).

درجة الحرارة (Temperature):

تؤثر درجة الحرارة على الرطوبة النسبية ونقطة الندى ومدة الترطيب وعلى فعالية عملية التآكل، وتعد الرطوبة التي تُحدد عن طريق زمن الترطيب العامل الأكثر أهمية في التأثير على عملية التآكل في الظروف الجوية. حيث تنشط عملية التآكل في الظروف المرافقة لدرجات حرارة عالية. تعد درجة الحرارة السطحية (Surface Temperature) عاملاً حدياً والتي بزيادتها تزداد درجة التآكل بشكل حاد إلى النقطة التي يبدأ عندها الإلكتروليت (Electrolyte) بالتبخر وعندها تبدأ درجة التآكل بالتناقص بشكل سريع.

أوضح العالم ((Grossman)(1978)) بيانات معدل التآكل، المجموعة من ستة مواقع مختلفة كتابع لدرجة الحرارة وتم وضعها كتوابع خطية توضح العلاقة بين معدل التآكل ودرجة الحرارة. البيانات الوحيدة المستخدمة في هذا التحليل هي التي أنجزت في شاطئ كور عل مسافة (24m) من المحيط كونه الموقع الأقرب وله خاصيات وميزات تمكن من دراسة ووصف التآكل في ظروف البيئة البحرية. أما البيانات المأخوذة في شاطئ كور على مسافة (250m) من المحيط فقد تم رفضها لبعدها الكبير عن المحيط وملائمتها المنخفضة لدراسة التآكل وهكذا فإن مجموعات البيانات الأخرى مرفوضة أيضاً لأنها متوافقة مع الشروط الجوية الداخلية.

بيانات التآكل المأخوذة في شاطئ كور على مسافة (24m) من المحيط وضحت كتابع خطي وتم الحصول على علاقة تصف تأثير درجة حرارة على معدل التآكل بأخذ ($R^2 = 0.38$) العلاقة (13-2) تصف ذلك. انظر الشكل (5):

$$d^0 = 3.7493(T) + 85.689 \qquad T(C^0) \qquad \textbf{(13-2)}$$

حيث: d^0 : درجة التآكل الجوي مقدرة بـ mg/day من الترطيب.

T: درجة الحرارة.

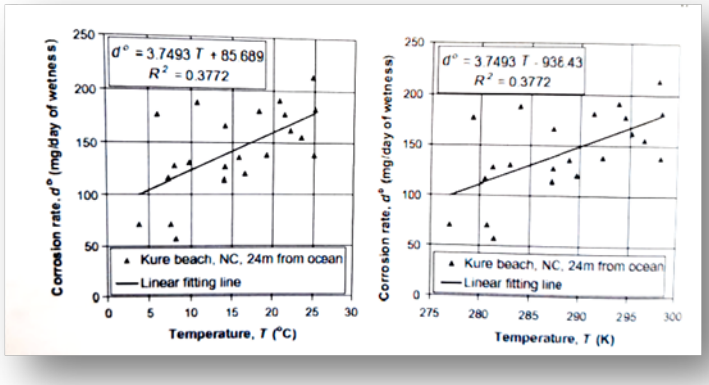
درجة الحرارة النسبية (T_r): هي النسبة بين درجة الحرارة الفعلية (T) ودرجة الحرارة الاسمية (T_n)، كما توضح العلاقة (13).

$$T_r = \frac{T}{T_n} = \frac{T}{16.2} \qquad T, T_n[C^0]$$
$$T_r = \frac{T}{T_n} = \frac{T}{289.3} \qquad T, T_n[K^0] \qquad \textbf{(14)}$$

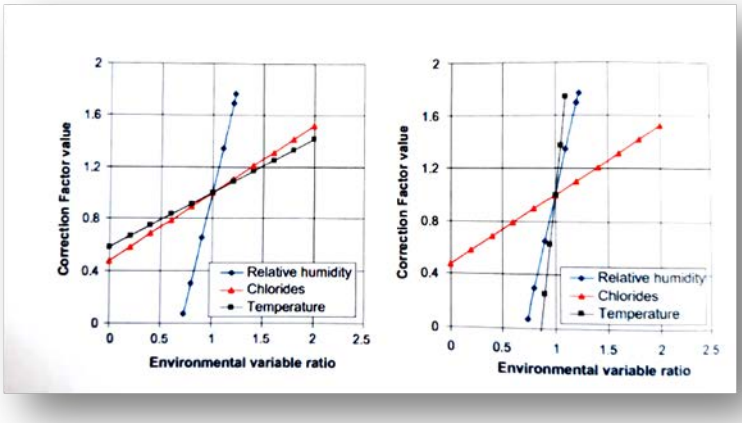
عند درجة الحرارة الاسمية (T_n)، يتم الحصول على معدل التآكل الاسمي (d_n^0) من المعادلة (13) ويساوي ($146.347 mg/\text{day}$) من الترطيب. وبتعويض (T) من المعادلة (14) في(13) وقسمة طرفي المعادلة على التآكل الاسمي فإننا نحصل على العلاقة التالية (15):

$$f(T_r) = 7.412(T_r) - 6.412 \qquad T, T_n[K^0] \qquad (15)$$

حيث: ($f(T_r)$):عامل تصحيح معدل التآكل وفقاً لدرجة الحرارة وحيث إن نسبة درجة الحرارة (T_r) تعتبر كاشتقاق أولي من ($f(T_r)$). وهكذا تكون حساسية معدل التصحيح ثابتة وتساوي (0.415) من أجل (T_r) التي تقدر عند أخذ ($T, T_n[C^0]$) وتساوي (7.412) من أجل (T_r) التي تقدر عند أخذ ($T, T_n[K^0]$).



الشكل(5): يعبر عن البيانات المأخوذة في شاطئ كور على بعد (24m).



الشكل(6): يوضح قيم عوامل التصحيح من أجل البارامترات البيئية المختلفة.

نلاحظ من المعادلة (15) أن تابع تصحيح درجة الحرارة مع الأخذ بعين الاعتبار (T_r) التي يتم تقديرها عند أخذ ($T, T_n[K^0]$)، نلاحظ أنه سيمتلك ميلاً أكبر وبالتالي حساسية أكبر لنسبة درجة الحرارة (درجة الحرارة النسبية) من تابع تصحيح درجة الحرارة عندما ($T, T_n[C^0]$). يظهر الشكل (6) عوامل التصحيح للعديد من البارامترات البيئية.

نلاحظ من الشكل (6 اليساري) أن معامل تصحيح معدل التآكل أكثر حساسية نوعاً ما لنسبة الكلوريد من حساسيته لدرجة الحرارة عندما ($T, T_n[C^0]$)، حيث الحساسية لنسبة الرطوبة النسبية أعلى من نسبة الكلوريد ونسبة درجة الحرارة.

من الشكل (6 اليميني) نلاحظ أن حساسية معامل تصحيح معدل التآكل لنسبة الكلوريدات يكون الأقل بينما الحساسية لدرجة الحرارة عندما ($T, T_n[K^0]$) تكون هي الأعلى.

يمكن القول: إن التآكل يتأثر بالدرجة الأولى بالرطوبة، مع التأكيد على الملوثات مثل كلوريد الصوديوم، ولوحظ أيضاً أن زمن التعرض للرطوبة هو العامل الأكثر أهمية بالإضافة إلى التركيب الكيميائي للمياه الذي يعتبر مؤثراً هاماً أيضاً مع درجة الحرارة المحتسبة حيث ميزنا حالتين:

الحالة الأولى: في حال الأولى: في حال تم قياس الحرارة بالدرجة المئوية، وجدنا أن درجة تصحيح التآكل تظهر حساسية عالية جداً لنسبة الرطوبة النسبية أكثر من أي عامل آخر، في حين كانت الحساسية لدرجة الحرارة الجوية هي الأدنى.

الحالة الثانية: في حال أخذت درجة الحرارة بالكلفن، فإن الحساسية لدرجة حرارة الهواء تكون الأعلى، وبالنسبة للكلوريدات تكون الأدنى.

أظهر المثال الموضح كيف أن القياسات المحددة في دراسة التآكل يمكن أن تتغير بتأثير الظروف البيئية والأضرار الناجمة عنها خلال الطريق الذي تسلكه السفينة. وأما بالنسبة للمعادلات التي اقترحت، فيمكن اعتبارها كدليل بالنسبة لمالكي السفن وهيئات التصنيف وتتعلق بالمتغيرات التي تحتاج إلى مراقبة من أجل الوصول إلى تخمين أكثر دقة لهدر التآكل في ظروف البيئة البحرية. اذاً لا بد من وضع الخطط والبرامج لتطويرها بحيث تنتج البيانات المطلوبة للتأكد من صحة النموذج المقترح الطويل الأمد.

طرق الحماية من التآكل:

هناك العديد من الطرق والأساليب المتبعة لتلافي حدوث التآكل والتقليل من آثاره الضارة وفيما يلي بعض هذه الطرق والتي تلعب دوراً إيجابياً في الحماية من التآكل والحد من انتشاره، ومن أهم هذه الطرق:

إجراء تصميم وتصنيع مناسب: يمكن منع التآكل أو تقليله باتباع إجراءات تصميم وتصنيع مناسب للإنشاءات من خلال:

- منع الاتصال بين المعادن المتباينة، فهذا يمنع الصدأ الغلفاني، وإذا كان استخدام المعادن المتباينة ضرورياً فإن المعادن المختارة يجب أن تكون ذات جهد الكتروني متقارب قدر الإمكان.
- يجب تجنب وجود شقوق في إجراء تصميم.
- يجب تجنب الزوايا الحادة التي تزيد من تجمع المواد الصلبة.
- تفضيل الوصلات اللحامية على الوصلات البرشمية لمنع الصدأ بواسطة الإجهاد.

استخدام موانع التفاعل الكيماوي: هي مواد تضاف بكمية صغيرة للمحلول الكهربائي (الأكاسيد، مياه التبريد، البخار) لتقليل معدن الصدأ يمكن أن تكون الموانع مواد عضوية أو غير عضوية. لكنها يجب أن تكون قابلة للانحلال بالوسط المصدئ، ويجب أن تكون قادرة على تشكيل طبقة حماية على مناطق المصعد أو المهبط. فالكرومات والفوسفات هي موانع مصعدية بينما أملاح الكالسيوم والمنغنيزيوم هي موانع مهبطية. فالموانع المصعدية تستخدم لمنع الصدأ في المشعات، والمراجل البخارية وأوعية أخرى.

تعديل الوسط المصدئ: يمكن تقليل معدل التآكل بشكل كبير بإجراء تغييرات صغيرة في الوسط المصدئ كالتغيير في تركيب وطبيعة ودرجة حرارة الوسط المسبب للصدأ. فمعدل الصدأ عادة هو تابع أسي لدرجة الحرارة، لذلك فإن أي نقص صغير في درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض معتبر لمعدل الصدأ. وكما أن تقليل الرطوبة وإزالة الغازات تساعد على تقليل معدل الصدأ.

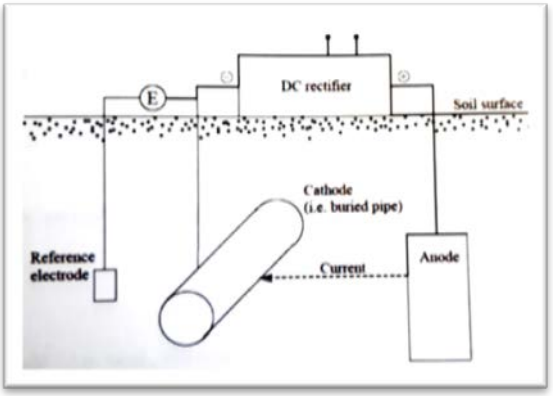
استخدام الحماية المهبطية: في الصدأ الكهروكيمياوي يمر التيار من المصعد إلى المهبط. فعندما يتصل معدنان مع بعضهما كهربائياً ضمن محلول كهربائي كماء البحر، فإن الإلكترونات تسير من المعدن الأكثر فعالية إلى المعدن الآخر بسبب الفرق في الجهد الكهربائي. فالمعدن الأقل نشاطاً يدعى بالمهبط والمعدن الأكثر فعالية يدعى بالمصعد. عندما يقوم المصعد بتقديم التيار، فإنه يتحلل تدريجياً إلى شوارد في المحلول الكهربائي، وينتج إلكترونات في الوقت نفسه، حيث يقوم المهبط باستقبال هذه الإلكترونات من خلال الاتصال مع المصعد لذلك سيكون المهبط ذا قطبية سالبة ويحمى ضد الصدأ، فالمعدن الذي يعمل كمهبط يربح بعض الوزن (يكون محمي) بينما المعدن الذي يعمل كمصعد يخسر بعض الوزن (يتآكل). لذلك يمكن التحكم بالصدأ بجعل كامل السطح كمهبط بالنسبة لمعدن خارجي آخر يعمل كمصعد، تعرف هذه التقنية بالحماية المهبطية. المبدأ الأساسي في الحماية المهبطية هو منع أو وقف تفاعلات الصدأ بتطبيق تيار معاكس، يدخل هذا التيار الكهربائي المضاف إلى المعدن عند كل نقطة مخفضاً جهد معدن المصعد لخلايا الصدأ الموضعية وهكذا تصبح مهبطياً. تتم هذه الطريقة بتقنيتين أساسيتين هما: أنظمة المصعد المضحي (Sacrificial Anode Systems) وأنظمة التيار المعاكس (Impressed Current Systems).

استخدام أغطية واقية: أول وسائل حماية المعدن من التآكل هو منع وصول الأوكسجين لسطح المعدن (لكي لا يتسبب في أكسدته) وذلك بتطبيق سطح عازل بين الأوكسجين واللوح الحديدي. ويمكن تصنيف الأغطية الواقية ضمن مجموعتين:

المجموعة الأولى: أغطية معدنية: تستخدم هذه الأغطية للمعدن الأساسي وهنالك عدة أنواع لهذه الأغطية:

اولاً: التصفح الكهربائي: تتم هذه الأغطية بترسيب طبقة رقيقة جداً بالتغطية المعدنية عن طريق إمرار تيار كهربائي عبر محلول الكتروليتي يحوي بعض الملح المعدني. يعتبر التصفيح الكهربائي الآن أحد الطرق المفضلة للإنتاج التجاري في مجال التغطية المعدنية. فالمعدن الأساسي يعمل كمهبط بينما معدن التغطية يعمل كمصعد في المحلول الحاوي بعض الملح لمعدن التغطية، وعملية التغطية تتم كما في الشكل(7) يمر تيار مباشر لزمن معلوم للحصول على تغطية بالسماكة المطلوبة. فالمعادن المستخدمة في الحماية هي النحاس، النيكل، الفضة، الذهب،

الكروم والتنغستين....الخ. فعملية التصفيح الكهربائي هي عملية معاكسة للصدأ لأن المعدن يترسب فيها من المحلول، بينما في الصدأ يتحلل المعدن في المحلول.



الشكل(7):يبين التصفح الكهربائي

ثانياً: التغطيس بمعدن مصهور: ينظف المعدن المراد تغطيته، ثم يغطس في محلول يحوي المعدن المصهور، بعدئذ يتم إخراج المعدن من الحمام وإجراء الإنهاء المناسب. والعمليات الأكثر انتشاراً لهذه الطريقة هي:

- **الغلفنة (Galvanizing):** هي عملية تغطية الحديد أو الفولاذ بطبقة رقيقة من الزنك بالتغطيس في حمام يحوي الزنك المصهور، فهذه الطريقة تحسن المقاومة من الصدأ.
- **القصدرة (Tinning):** هي عملية تغطيس أجزاء الفولاذ بطبقة رقيقة من القصدير بالتغطيس في حمام يحوي القصدير المصهور. عادةً تجرى هذه العملية للصفائح المعدنية لصنع الأوعية من أجل تخزين الزيت أو بعض المواد الكيماوية.
- **التذرير (Spraying):** هي عملية تغطية سطح المعدن برشه برذاذ معدني. يتم في هذه الطريقة تغطية منتظمة لسطح المعدن وسرعة في عملية التغطية مقارنة بالطرق الأخرى.
- **التغليف (Cladding):** هي عملية تغطية سطح المعدن بطبقة سميكة بعملية الدرفلة على الساخن والغاية منها مقاومة سطح المعدن للصدأ.
- **السمنتة (Cementation):** هي عملية التغطية بمسحوق معدني من خلال تسخين أجزاء المعدن لدرجة حرارة أعلى من درجة انصهار معدن التغطية، والطرق المستعملة في ذلك هي طلاء الأجزاء الفولاذية بالزنك لتحسين مقاومته للصدأ الذي يسببه الهواء الجوي، أو بالكروم لتحسين المقاومة ضد الأكسدة أو الطلاء بالألمنيوم لتحسين مقاومته للأكسدة في درجات الحرارة العالية.

المجموعة الثانية: أغطية لا معدنية: تعتبر الدهانات (Paints) حتى الآن من أهم هذه الأغطية، والدهانات مركبات تنتج من خلط الزيوت العضوية (Organic Oils) مع مسحوق الرصاص الأحمر أو الزنك الأبيض. ويعتبر الدهان وسيلة حماية لأسطح السفن حيث يؤمن عملية عزل هذه السطح. ولكي يتم تقييم أي نظام للدهان يجب الأخذ بعين الأعتبار عاملين هامين وهما:

١. **التكلفة المبدئية:** تشمل تكاليف إعداد البدن، تنظم ألواح السقالات حول البدن (Scaffolding)، تكلفة التنفيذ، أجور العمالة وثمن الخامات.

٢. **عمر نظام الدهان:** إن تكلفة إعداد البدن تصل إلى ستة أضعاف تكلفة الدهان، ومن هنا تتضح أهمية إعداد البدن جيداً قبل تنفيذ عملية الدهان، ويعتمد عمر نظام الدهان على إعداد البدن ونوع الدهان المستعمل ومناسبته للدهان السابق في حالات الصيانة وكيفية تطبيقه بشكل مناسب، ويعتمد أيضاً على سمك طبقة الدهان والإجهادات الواقعة على الدهان.

تصنيف الدهانات بحسب طبيعة تجفافها إلى:

١. **دهانات تجف بالهواء(Air Drying Paints):** ومثال لهذا النوع من الدهانات (Alkyd) المصنعة من مركبات البترول وتخفف بالكحول الأبيض والتي تعد تطويراً للزيوت الطبيعية. يقوم فيها أوكسجين الهواء بربط مكوناتها ببعضها أثناء تبخير المذيب (Solvent). يجب تطبيق طبقة الدهان بعناية لأنه إذا زاد سمك هذه الطبقة فإن المذيب سيتبخر ويقوم الأكسجين بربط طبقة الدهان، بينما إذا لم يتم جفاف طبقات الدهان الداخلية، سيجد الأوكسجين سهولة في التغلغل إلى داخل الدهان، وبالتالي يصبح الدهان هشاً من الداخل، وهذا النوع مناسب لدهان المناطق فوق خط الماء في السفن، ويمكن تطبيقه فوق دهان آخر. كما أنه لا يحتاج إلى معالجة خاصة للأسطح وبالتالي يمكن استخدام أي من الطرق الميكانيكية في إعداد البدن.

٢. **دهانات تجف عن طريق تبخر المذيب (Physically Drying Paints):** هناك عدة أنواع من هذه الدهانات:

١) **دهانات المطاط المكلور (Chlorilated Rubber):** وهي دهانات معقدة تحتاج إلى مخفف خاص وتطبيقها فوق دهانات أخرى يحتاج إلى احتياطات خاصة لأن وجود مذيب قوي يمكن أن يتسبب في انهيار الدهانات القديمة، حيث إن مقاومتها للزيوت ضعيفة. يحتاج هذا النوع من الدهانات إلى إعداد جيد جداً للسطح. وتطبق هذه الأنواع في ألواح القاع ومنطقة الحمولة والجزء الظاهر من الجانب (Topside) ولها مقاومة عالية للماء والرطوبة والإجهادات الميكانيكية (Mechanical Stresses).

٢) **البيتومين (Bituminous Paints):** هي دهانات تقليدية تجف بتبخر المذيب وتتطلب تهوية لسطح الدهان من أجل السرعة في تجفافه، ويمكن تطبيقها فوق سطح معظم الدهانات الأخرى وتتميز بسهولتها عند إعادة دهانها وذلك لأن المذيب يحلل الطبقة القديمة ويسمح للطبقتين بالامتزاج، ولا ينصح بأي دهان فوقها إلا مضادات الحشف (Anti - foulinfs). يتم استخدام البيتومين كدهان أولي (Primer) تحت خط الماء بعد إضافة الألمنيوم له كصباغ وكدهان ضد الصدأ في صهاريج الاتزان (Tanks Ballast) وبيت الجنزير (Chain Locker). تحتاج هذه الدهانات إلى مذيبات قوية وتتميز بأنها لا تتأثر بالحرارة ولكن تساعد درجة الحرارة على زيادة معدل الجفاف، لذلك فهي مناسبة للمناطق الباردة أو للتطبيق في أثناء الشتاء.

كما يمكن تطبيقها فوق سطح آخر قديم من النوع نفسه، حيث يقوم مذيبه القوي بحل الطبقة القديمة والتغلغل بداخلها مما يساعد على امتزاج الطبقتين معاً ليصبحا كتلةً متجانسةً. وهناك أنواع أخرى للدهانات التي تجف عن طريق تبخر المذيب كالفينيل (Vinyl Paint).

٣) **دهانات تجف كيميائياً (Chemically Drying Paints):** هي دهانات معقدة وتسمى الدهانات ذات العبوتين، فالعبوة الأولى تحوي المركب الأساسي والثانية تحوي مساعدات إتمام التفاعل الكيميائي. فعند دمج العبوتين معاً يجب تطبيق الدهانات خلال زمن قصير. ويصب الدهان فوقه بطبقة أخرى بعد جفافه وبعد تخشين السطح لأن المذيبات القوية لا تؤثر فيه. ودهانات الإيبوكسي هي مثال لهذه الدهانات ويجب ألا تطبق فوق سطح دهان قديم حتى لا تحلها. لقد استحدثت نوعية أخرى تدعى (Polyurethan) لها قابلية للدهان فوقها أكثر من الإيبوكسي. فهذا النوع من الدهان يمتاز بمقاومته العالية جداً للماء والمذيبات والبترول والإجهادات الميكانيكية، لذا فهو يناسب دهان حاويات المواد الكيميائية والبترولية (تستخدم كطبقات حماية للصهاريج) ولكن لا يناسب عموماُ دهان بدن السفينة ومناطق الإعاشة من الداخل لصعوبة صيانته. تعتمد هذه الدهانات في تطبيقها على درجات الحرارة الأقل من (10^{c}).

أهم أجزاء السفينة الواجب حمايتها:

<u>خزان الصابورة (التوازن):</u> تحمى للأسباب التالية:

١. الوقاية من التآكل.

٢. الاستجابة للمتطلبات التنظيمية (.....,SOLAS,IACS,IMO).

طلاء خزانات الموازنة: تم طلاء خزانات الصابورة في الماضي باستخدام عدة أنواع مختلفة من المنتجات، منتجات البيتومين، القار(القطران الحامي)، راتينجات (قطران الفحم الحجري)، زيوت الخضراوات المجففة....الخ. ويعتبر (CTE) الطلاء الأكثر شيوعاً في الستينات والسبعينات وحتى نهاية الثمانيات. وفي نهاية الثمانينات وبداية التسعينات كان الميل باتجاه استخدام منتجات راتينجات إيبوكسية معدلة هيدروكربونياً ذات اللون الفاتح. وفي السنوات الأخيرة، الميل باتجاه استخدام منتجات راتينجات إيبوكسية أكثر نقاءً. الأسباب الرئيسية لطلاء هذه الأماكن هو ضبط التآكل والاستجابة للهيئات المنظمة. وغالباً ما تحدد السلامة الإنشائية لخزانات الموازنة فترة حياة السفن، حيث يؤدي التآكل المبكر وغير المضبوط إلى فترة حياة أقصر. جعلت (IACS) في نهاية التسعينات، وفقاُ لبرنامج الفحص المعزز(ESP) طلاء خزنات الصابورة على متن السفن إلزامياً وذا جودة معينة. وقد أوصت (IMO) في قرارها (A798) لاحقاً (SOLAS) في فقرتها (3-2) أن يتم سفع الخزنات وأن يتم استخدام طلاء صلب فاتح اللون. وينبغي لنظام الطلاء هذا المطبق وفق توصيات المصنع والمصان وفق جدولة صيانة متفق عليه، وأن يؤدي وظيفته للفترة الزمنية التي يذكرها الملاك. وقد ألزمت أيضاً أن تكون كافة الخصائص وإجراءات التطبيق والوثائق المطلوبة الأخرى متوفرة وجاهزة، كذلك ينبغي لوكيل دولة العلم التأكد منها وفق قرار (IMO A798).

في عام 2001 كانت المتطلبات شديدة لتأمين حالة جيدة للطلاء. حيث تم رفض سفن الشحن بسبب عدم استجابة طلاء الخزنات للمتطلبات (حالة جيدة) كما يفهمها فاحص التصنيف حتى لو كان الإنشاء متيناً بالكامل. في الواقع كانت هنالك حالة رفضت فيها سفينة لأن خزان واحد فقط وقع تصنيفه تحت درجة (حالة جيدة)، الآن حالة طلاء خزانات التوازن لها تأثير مباشر على عمل السفينة.

البدن المغمور(تحت الماء): أسباب الطلاء:

١. الخصائص المضادة للتآكل.

٢. ضبط التلف، الروائح الكريهة (المعوقات).

كانت مناطق البدن المغمور تطلى بأنظمة اللدائن المضاد للتآكل في الولايات المتحدة في فترة الستينات والسبعينات، بينما في أوربا كانت تطلى بمواد من المطاط المكلور، لاحقاً أصبح راتينج قار الفحم مع طلاء لدن من القطران هو نظام الطلاء الشائع عالمياً لأبدان السفن المغمورة في مرحلة الإنشاء الجديدة، كما أصبحت أنظمة القطران اللدن هي المنتجات المسيطرة عالمياً من أجل البدن المغمور الملامس في التحويض الجاف. في الولايات المتحدة تغير الاتجاه إلى أنظمة الراتينج حتى لإصلاحات التحويض الجاف، والآن بقية الدول كلها تقريباً حذت حذوها.

الأسباب الرئيسية لطلاء الجزء المغمور من البدن هي منع التآكل والتفكك. ولا بد من الإشارة إلى أن المناطق أسفل سطح الماء والتي حدث فيها ثقوب، لن يجدي معها أعمال دهان أو نظافة، خاصة إذا كانت السفينة مبحرة في بحر مفتوح. وفي مثل هذه الحالات يجب عمل صندوق من الإسمنت البحري في موضع الثقوب حتى الوصول إلى أقرب ميناء لإجراء عمليات الإصلاح، وتغيير ما يلزم واستبداله بألواح جديدة بدلاً من تلك المثقوبة والمعطوبة.

المراجع العلمية:

١. إنشاء السفن، د. إبراهيم شيبون، قسم الهندسة البحرية، مطبوعات جامعة تشرين،2008-2009.

٢. تكنولوجيا بناء السفن، د. إبراهيم شيبون، قسم الهندسة البحرية، مطبوعات جامعة تشرين،2005 -2006 .

References

[1] C. Guedes Soares, Y. Garbatov, Reliability of maintained ship hulls subjected to corrosion, Journal of Ship Research 40 (3) (1996) 235–243.

[2] P.H. Wirsching, J. Ferensic, A. Thayamballi, Reliability with respect to ultimate strength of a corroding ship hull, Marine Structures 10 (7) (1998) 501–518.

[3] M.A. Shama, H.W. Leheta, Y. Abd El Nasser, A.S. Zayed, Reliability of double hull tanker plates subjected to different loads with corrosion effects, Alexandria Engineering Journal 41 (4) (2002) 587–597.

[4] IACS (International Association of Classification Societies), Unified Requirements Group Z, International Association of Classification Societies,2005.

[5] R.E. Melchers, Probabilistic models for corrosion in structural reliability assessment – Part 2: models based on mechanics, Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering 125 (4) (2003) 272–280.

[6] TSCF (Tanker Structure Co-operative Forum), Condition Evaluation and Maintenance of Tanker Structures, Witherby & Co., London, 1992.